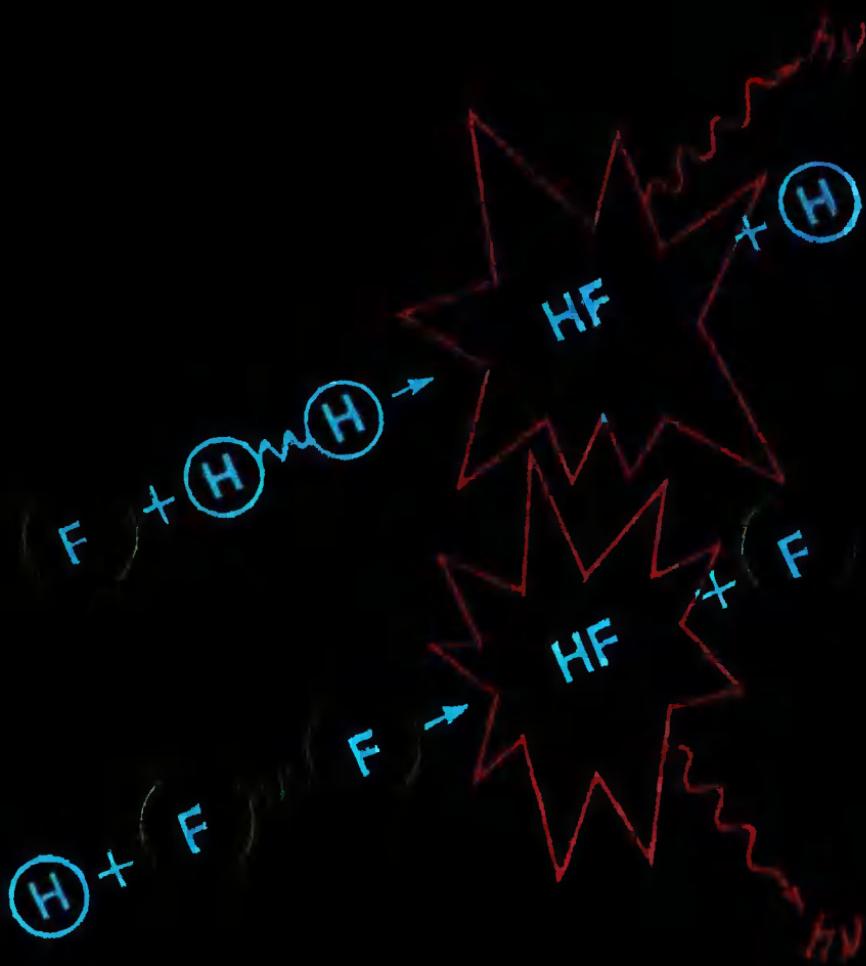


ХИМИЧЕСКИЕ ЛАЗЕРЫ



ХИМИЧЕСКИЕ ЛАЗЕРЫ

Под редакцией Н. Г. БАСОВА



МОСКВА «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
1982

Авторы:
БАШКИН А. С., ИГОШИН В. И., ОРАЕВСКИЙ А. Н.,
ЩЕГЛОВ В. А.

Химические лазеры. / Под редакцией Н. Г. Басова.— М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1982.—400 с.

Изложены принципы работы химических лазеров, и модели их теоретического описания; дан анализ особенностей конструкций химических лазеров импульсного и непрерывного действия, приведены их основные характеристики; обсуждаются перспективы применения и дальнейшего развития химических лазеров. Монография содержит сведения из ряда смежных областей, таких, как химическая кинетика, газовая динамика, техника электронных пучков, электрических разрядов и источников ультрафиолетового излучения.

Рис. 85, табл. 39, библ. 860 назв.

*Башкин Анатолий Сергеевич, Игошин Валерий Иванович,
Ораевский Анатолий Николаевич, Щеглов Владимир Афанасьевич*

ХИМИЧЕСКИЕ ЛАЗЕРЫ

Редактор Г. М. Каравеев.
Технический редактор С. Я. Шкляр. Корректор Н. Б. Румянцева.

ИБ № 2495

Сдано в набор 14.09.81. Подписано к печати 10.02.82. Т-05568.
Формат 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 1. Обыкновенная гарнитура.
Высокая печать. Условн. печ. л. 25. Уч.-изд. л. 28,1.
Тираж 4000 экз. Заказ № 913. Цена 4 р. 20 к.

Издательство «Наука»
Главная редакция физико-математической литературы
117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., 10

X 1704060000—033
053(02)-82 101-82

© Издательство «Наука».
Главная редакция
физико-математической литературы, 1982.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Г л а в а 1. Основы кинетики химических лазеров	11
§ 1. Качественный анализ работы химических лазеров	12
§ 2. Неравновесное возбуждение при химических реакциях	30
§ 3. Инверсия населенностей и усиление излучения при колебательно-вращательных переходах	46
§ 4. Элементарные процессы колебательной релаксации	54
§ 5. Основные уравнения, описывающие физико-химические процессы в лазерной среде	99
§ 6. Расчет генерации и усиления излучения в многоуровневых химических лазерах в квазистационарном приближении.	110
Г л а в а 2. Кинетика и численный анализ химических лазеров на цепных реакциях (импульсное действие)	124
§ 1. Краткий обзор теоретических раб. г.	124
§ 2. Система $H_2 - F_2$	126
§ 3. Система $D_2 - F_2 - CO_2$	162
Г л а в а 3. Химические лазеры импульсного действия (ИХЛ)	189
§ 1. Требования к параметрам систем импульсного действия с химической накачкой	189
§ 2. Инициирование импульсных химических лазеров	192
§ 3. Проблемы приготовления рабочей смеси	215
§ 4. Импульсные химические фтороводородные лазеры на основе цепных реакций	222
§ 5. $H_2 (D_2) - F_2$ -лазеры	228
§ 6. $D_2 - F_2 - CO_2$ -лазер	248
§ 7. Влияние добавок, ускоряющих цепную реакцию фторирования водорода	253
§ 8. Расходимость излучения фтороводородных лазеров	256
§ 9. Импульсные химические лазеры на обертонах молекул HF и DF	257
§ 10. Работа импульсных фтороводородных лазеров в режиме усилителя	260
§ 11. Работа химических лазеров в импульсно-периодическом режиме	266
§ 12. Импульсные химические лазеры на основе других цепных реакций	268

Г л а в а 4. Химические лазеры непрерывного действия	274
§ 1. Физические принципы работы непрерывных химических лазеров (НХЛ)	274
§ 2. Чисто химический дозвуковой DF — CO ₂ -лазер	277
§ 3. Сверхзвуковые HF (DF)-лазеры. Обзор экспериментальных работ	298
§ 4. Принципиальные особенности в мощностных характеристиках сверхзвуковых НХЛ на фотористом водороде	308
§ 5. Перспективы развития химических непрерывных DF — CO ₂ - и HF-лазеров	323
§ 6. Другие типы химических лазеров непрерывного действия	333
Г л а в а 5. Перспективы развития химических лазеров	347
§ 1. О фотонном разветвлении в цепных реакциях и химических лазерах, инициируемых ИК излучением	347
§ 2. Химические лазеры и возможность их применения для термоядерного синтеза	356
Литература	376

ПРЕДИСЛОВИЕ

Поиски путей создания химических лазеров восходят к самому началу 60-х годов. Основная идея создания химических лазеров состояла в том, чтобы найти пути прямого преобразования энергии, выделяющейся в процессе химической реакции, в энергию когерентного излучения, минуя другие формы. При этом можно было надеяться на создание автономного источника излучения, не требующего подвода дополнительной энергии.

Химические лазеры в своем развитии прошли через несколько этапов.

Первая работа [1] по химическим лазерам относится к 1961 г. В этой работе было указано на возможность использования колебательно-возбужденных молекул для создания химических лазеров в инфракрасном диапазоне, введено понятие полной и частичной инверсии. В работе [2] указывалось, что быстропротекающие химические процессы могут привести к инверсии за счет различных скоростей релаксации подсистем энергетических уровней в молекулах. В статье [3] отмечен ряд кинетических преимуществ цепных процессов для создания химических лазеров. Фундаментальный анализ кинетических аспектов, связанных с проблемой создания химических лазеров, дан в работе [4]. В этой работе, в частности, отмечены преимущества цепных и цепных разветвленных химических процессов. Некоторые итоги теоретических поисков в области химических лазеров в период 1960—65 г.г. были подведены в специальном выпуске журнала «Applied Optics» [5].

Новый этап в развитии химических лазеров начался с успешного эксперимента по запуску лазера на смеси молекулярных водорода и хлора [6]. За этой работой последовала целая серия исследований, в результате которых была получена генерация в реакциях атомов фтора с молекулярным водородом и другими молекулами [7, 8]. Авторы [9] впервые сообщили об усилении в непрерывном режиме за счет химической реакции в потоке газов низкого давления.

Поиски в области создания инверсной заселенности в химических лазерах за счет энергопередачи от «горячих» молекул, возникающих в процессе химических реакций, к «холодным» [10]

привели к обнаружению эффективной передачи энергии от галогеноводородов к молекуле CO_2 [11, 12] и созданию лазеров на основе энергопередачи от DF к CO_2 [11, 13], от HCl к CO_2 [12] и от N_2 к CO_2 [14].

В 1969 г. были созданы первые модели химических лазеров непрерывного действия [15, 16]. Эти лазеры работали на основе реакции атомарного фтора с молекулой водорода [15] или хлористого водорода [16], возникающей при смешении реагентов в сверхзвуковом потоке. Атомарный фтор получался за счет тепловой диссоциации либо молекул SF_6 в дуговом разряде [15], либо молекул F_2 за фронтом ударной волны [16].

Несмотря на заметные успехи, достигнутые в этот период, было ясно, что это лишь первые шаги в создании химических лазеров. Хотя в созданных химических лазерах в энергию генерируемого излучения действительно преобразовывалась энергия химической реакции, на инициирование самой реакции затрачивалось намного больше энергии, чем излучалось. Стало ясно, что обойти эту трудность в химических лазерах импульсного действия можно лишь путем использования цепных процессов [17]. Однако, как было показано в работе [17], не всякая химическая реакция, имеющая длинную цепь по отношению к наработке химического продукта, является цепной и с точки зрения генерации когерентного излучения. Поэтому следующим существенным шагом явилось получение генерации в смеси молекулярных водорода и фтора [18, 19]. В работе [18] впервые экспериментально была получена генерация с помощью этой смеси реагентов. Авторами [19] была изучена возможность различных способов инициирования такой смеси и детально исследован спектральный состав излучения, указавший на существование лазерной цепи. Используя возбуждение фтор-водородной смеси гармоникой рубинового лазера, авторы [20] прямым экспериментом показали, что лазерная цепь в этой смеси имеет большую длину.

Дальнейшее развитие работ в этом направлении привело в начале 1970 г. к получению генерации на смесь $\text{D}_2 + \text{F}_2 + \text{CO}_2 + \text{He}$ при атмосферном давлении [21], что обеспечивало большое значение энергии когерентного излучения с единицы объема. Реакция инициировалась ультрафиолетовым излучением открытого разряда. В дальнейшем удалось получить генерацию при атмосферном давлении в смеси $\text{H}_2 + \text{F}_2$ и $\text{D}_2 + \text{F}_2$. Наличие длинной лазерной цепи в смесях $\text{H}_2 + \text{F}_2$; $\text{D}_2 + \text{F}_2$ и $\text{D}_2 + \text{F}_2 + \text{CO}_2$ привело к тому, что с помощью фтор-водородных лазеров импульсного действия удалось получить заметно большую энергию в виде когерентного излучения, чем ее вводилось в смесь для инициирования реакции.

Проблема создания чисто химического лазера непрерывного действия принципиально проще. Еще в 1967 г. авторами [22] был

предложен химический поджиг хлор-водородных и фтор-водородных смесей с помощью легко испаряемых атомов щелочных металлов или радикала NO, находящегося при нормальных условиях в свободном состоянии. Экспериментально этот метод был впервые реализован в работах [13, 23], где смесь D₂ + F₂ + CO₂ «поджигалась» радикалом NO путем дозвукового смешения реагентов.

Метод получения атомов фтора путем тепловой диссоциации удалось сделать тоже чисто химическим. Для этого дуговой разряд или ударную трубу заменили камерой сгорания, в которой использовалась горючая смесь, содержащая избыток молекул фтора [24]. За счет тепла химической реакции фтор разлагался на атомы, и в дальнейшем сверхзвуковая струя, содержащая свободные атомы фтора, смешивалась с водородом или дейтерием.

Получение импульсной генерации с использованием фтор-водородных смесей высокого давления, доказательство высокой эффективности возбуждения фтор-водородных лазеров с помощью электронного пучка [25], успехи в создании чисто химических лазеров непрерывного действия поставили химические лазеры в ряд самых мощных лазерных систем.

Развитие химических лазеров выдвинуло ряд более общих задач. Оно более остро поставило проблему релаксации и переноса энергии в молекулярных системах, потребовало углубления наших представлений в области кинетики химических реакций, поставило новые проблемы в области газовой динамики и т. д.

Были разработаны методы измерения сечений различных химико-кинетических процессов с использованием химических лазеров. Эти методы основаны на использовании как излучения химических лазеров для возбуждения изучаемого объекта, так и особенностей их спектрально-временных характеристик. В этом последнем случае изучаются скорости процессов в среде химического лазера.

Одно из достоинств химических лазеров — богатый спектр генерируемых ими длин волн: от 1,3 мкм до 26 мкм. Излучение некоторых длин волн из указанного диапазона не удается получить с помощью других типов лазеров. Спектральный диапазон когерентного излучения, генерируемого химическими лазерами, лежит в области колебательных частот многих молекул, что дает возможность использовать химические лазеры для нетеплового стимулирования химических реакций путем резонансного воздействия на определенные колебательные степени свободы молекул. В этом отношении особенно интересны лазеры, излучателями в которых являются галогеноводороды: HF, DF, HCl; спектр излучения этих молекул совпадает со спектральной областью поглощения, обусловленного различными водородными связями в молекулях.

Эти и ряд других вопросов являются предметом обсуждения в предлагаемой монографии.

В первой главе книги излагаются основы кинетики химических лазеров. Эта глава вводит читателя в сущность проблем, связанных с реализацией самой идеи химического лазера, дает представление о наиболее перспективных типах химических процессов. Наиболее естественным аккумулятором энергии, выделяющейся в результате химической реакции, являются колебательные степени свободы образующихся молекул. Поэтому генерация излучения в химических лазерах осуществляется главным образом на колебательно-вращательных переходах. В этой же главе систематизирован имеющийся в различных публикациях обширный экспериментальный материал по неравновесному колебательному химическому возбуждению и процессам колебательной релаксации молекул, использующихся в химических лазерах. Достаточное место отведено обсуждению новых теоретических результатов по механизмам превращения (релаксации) колебательной энергии при молекулярных столкновениях. И, наконец, в этой главе дана общая методика численного расчета лазерного химико-кинетического процесса.

Во второй главе книги проанализированы конкретно наиболее перспективные лазерохимические системы с цепной накачивающей реакцией в смесях $H_2 + F_2$ и $D_2 + F_2 + CO_2$. Сформулирована кинетическая модель химического лазера на цепной реакции, систематизированы экспериментальные данные по константам скорости элементарных процессов и детально представлены результаты численного расчета энергетических и временных характеристик излучения. Анализ, проведенный в этой главе, ограничен системами импульсного действия. Лазеры непрерывного действия, имеющие ту же химико-кинетическую основу, рассмотрены в четвертой главе.

Третья глава посвящена описанию экспериментальных исследований химических лазеров импульсного действия. Проанализированы особенности различных методов инициирования химических лазеров и описаны способы их практического осуществления. Дано описание химических процессов, протекающих при подготовлении рабочих смесей химического лазера. Эти процессы определяют особенности методов приготовления смесей для химических лазеров импульсного действия. В этой главе обрисован уровень достижений сегодняшнего дня в области импульсных химических лазеров и анализируются тенденции их дальнейшего развития.

В четвертой главе рассматриваются основные схемы, конструктивные и физические особенности, анализируются принципы и режимы работы, обсуждаются пути развития химических лазеров непрерывного действия.

Особое внимание уделено двум типам проточных лазеров, получивших в настоящее время наиболее интенсивное развитие:

чисто химическому DF—CO₂ и сверхзвуковому HF-лазеру. Здесь содержится информация о различных конкретных моделях таких лазерных систем и, в первую очередь, информация об их конструктивных особенностях и энергетических параметрах. Подробно проанализирована специфика работы DF—CO₂-лазера с инициирующим реагентом и HF-лазера на «холодной» реакции (в последнем случае рассмотрение касается плазмотронного и чисто химического вариантов). Обсуждаются перспективы развития непрерывных химических DF—CO₂ и HF-лазеров, связанные с созданием чисто химической сверхзвуковой модели в первом случае, и реализацией цепного механизма возбуждения — во втором. Приведены результаты экспериментальных исследований и по лазерам других типов — с различными методами инициирования и различными реагирующими компонентами.

Завершается книга изложением перспективных направлений дальнейшего развития химических лазеров и их применений (гл. 5). Обсуждается возможность создания многоакадных чисто химических импульсных лазеров — усилителей на основе реакций нового типа, и именно, реакций с фотонным разветвлением. В таких усилителях лазерные光子 принимают непосредственное участие в химическом процессе, инициируя саму реакцию, приводящую к испусканию фотонов.

Создание лазера, генерирующего мощные короткие импульсы излучения для осуществления термоядерного реактора с лазерным инициированием процесса является в настоящее время одной из самых актуальных проблем. Материал, изложенный в последней главе, показывает, что химические лазеры перспективны для решения и этой задачи.

Химические лазеры в настоящее время достигли такого уровня, когда стала возможной инженерно-конструкторская разработка систем для конкретных применений. Но фундаментальные идеи в области химических лазеров еще далеко не исчерпаны. Одним из наиболее интересных последних достижений в области химических лазеров является создание лазера на атомарном иоде за счет передачи энергии от синглетного кислорода [26]. Синглетный кислород получается за счет химической реакции хлорирования перекиси водорода.

Интересным как с точки зрения кинетики, так и с практической точки зрения, является лазер, основанный на передаче энергии от колебательно-возбужденного радикала OH молекулам CO₂ [27].

До самого последнего времени не удавалось найти разветвленный химический процесс, приводящий к генерации когерентного излучения в импульсном режиме. Между тем, было известно, что реакция окисления сероуглерода носит разветвленный характер, и еще в 1971 г. была получена генерация в свободном пламени

сероуглерода [28]. Совсем недавно удалось найти способ получения генерации в смеси сероуглерода с кислородом в импульсном режиме за счет процесса разветвления в этой реакции [29], а не за счет мощного инициирования смеси, как это делалось раньше.

За годы развития химических лазеров накоплен достаточно большой идейный задел, реализация которого обещает дальнейший прогресс в этой области.

Химический лазер — комплексное устройство, базирующееся на достижениях квантовой электроники, химической кинетики, газовой динамики, спектроскопии и т. д. Следует отметить также, что проблема «взаимоотношений» лазеров с химией очень широка. Большое распространение в настоящее время получили фотодиссоциационные [30] и эксимерные [31] лазеры. Эти лазеры не относятся к разряду химических, поскольку в них энергия излучения в конечном итоге получается за счет энергии внешнего источника накачки, а не за счет экзотермики химического процесса. Однако кинетически эти лазеры очень близки к химическим.

По динамике и кинетике процессов энергообмена к проблемам химических лазеров очень близко примыкает проблема стимулирования химических реакций лазерным излучением [32], а также энергией несамостоятельного (электроионизационного, фотоионизационного) разряда [33]. И хотя настоящая монография адресована прежде всего исследователям и инженерам, работающим в области химических лазеров, различные разделы книги могут представлять интерес для широкого круга научных работников и инженеров, а также аспирантов и студентов старших курсов.

Н. Г. Басов

ГЛАВА 1

ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ ЛАЗЕРОВ

Исследования в области химических лазеров лежат на стыке различных направлений: квантовой электроники, химической и физической кинетики, химии высоких энергий, спектроскопии, газовой динамики. Изучение процессов в активной среде химического лазера включает два главных аспекта — динамику элементарных процессов и макроскопическую кинетику совокупности элементарных процессов. Оба эти аспекта важны для прогнозирования рабочих характеристик химических лазеров. В кинетике химических лазеров принципиальную роль играют три типа элементарных процессов: поглощение и излучение фотонов (спектроскопия), собственно химические превращения, в число которых входят ключевые элементарные реакции, сопровождающиеся неравновесным возбуждением образующихся фрагментов (химическая кинетика), и процессы релаксации, в которых перераспределение энергии осуществляется без перестройки химических связей.

В § 1 на основе простейших математических моделей, учитывающих наиболее существенные взаимодействия в реагирующей среде, анализируются основные особенности кинетики химических лазеров. Этот анализ дает представление о возникающем круге проблем и основных идея. В § 2 представлена классификация реакций с химической активацией продуктов и систематизированы данные по колебательному химическому возбуждению ряда молекул. Материал, изложенный в первых двух параграфах позволяет выяснить, почему обменные реакции, протекающие с колебательным химическим возбуждением продукта, оказались наиболее приемлемыми при создании химических лазеров. Не случайно успехи эксперимента связаны с использованием реакций этого типа. Круг вопросов, рассмотренных при последующем изложении, естественно обусловлен этим обстоятельством. В § 3 обобщается ряд важных спектроскопических соотношений, определяющих усиление излучения при колебательно-вращательных переходах. В § 4 обсуждаются результаты исследований по колебательной релаксации наиболее важных молекулярных систем, используемых в химических лазерах. §§ 5—7 посвящены анализу вопросов макроскопической кинетики химических лазеров. В § 5 формулируются уравнения, лежащие в основе современных математических моделей химических лазеров. В §§ 6, 7 обсуждается ряд важных общих выводов, вытекающих из этих уравнений относи-

тельно колебательной кинетики и индуцированного излучения в многоуровневых лазерах, работающих при колебательно-вращательных переходах молекул, формулируется эффективная методика расчета энергетических характеристик химических лазеров импульсного и непрерывного действия.

§ 1. Качественный анализ работы химических лазеров

Некоторые важные выводы относительно особенностей генерации когерентного излучения в химических реакциях могут быть получены без учета деталей конкретного механизма реакций. В данном параграфе на основании простейшей кинетической модели реакции рассмотрен ряд формально-кинетических вопросов теории химических лазеров. В частности, выявляются принципиальные эффекты релаксации при химической накачке, формулируются общие требования к химическому процессу, выполнение которых необходимо для возникновения генерации и эффективной работы лазера.

Хотя природа возбуждения (вращательное, колебательное, электронное) здесь не конкретизируется, необходимо отметить, что возникновение самой идеи химического лазера [1], первый успешный эксперимент [2] и последующее развитие химических лазеров существенно связаны с колебательным химическим возбуждением молекул.

1. Удельная мощность когерентного излучения. С кинетической точки зрения можно выделить две группы лазерных систем на основе химической накачки:

- с прямым образованием инверсии в элементарном «рабочем» акте реакции;
- с созданием инверсии населенностей путем передачи энергии от «горячих» молекул, возбуждаемых реакцией, к «холодным» молекулам, образующим лазерную среду.

При прямом возбуждении лазерных уровней существует вид распределения молекул по возбужденным уровням продукта реакции. Для достижения пороговой плотности инверсии необходимо, чтобы скорость накачки на верхний рабочий уровень превосходила скорость заселения нижнего уровня.

По мере накопления возбужденных молекул ускоряются процессы релаксации энергии. Поэтому независимо от соотношения между удельными скоростями каналов накачивающей реакции устанавливается распределение, исключающее возможность усиления излучения, хотя запас энергии возбужденных состояний может быть значительным. Во втором случае факт инверсного распределения продуктов по энергетическим уровням играет второстепенную роль; существенно лишь то, чтобы запас энергии был сверхравновесным. Возбужденные в реакции молекулы служат

«резервуаром» энергии. При надлежащем подборе рабочих молекул (высокая скорость передачи энергии удобна для создания инверсии системы уровней) возможно эффективное преобразование энергии резервуара в когерентное излучение. В частности, могут быть использованы реакции, сопровождающиеся возбуждением метастабильных уровней, излучательные переходы с которых запрещены.

По режиму работы химические лазеры делятся на лазеры импульсного и непрерывного действия. Они имеют общую химико-кинетическую основу.

Рассмотрим кинетику процессов в химически реагирующем газе, помещенном в оптический резонатор. В лазерах импульсного действия газ покоится и при однородном инициировании реакции все процессы зависят от времени, но не от положения в пространстве, тогда как в лазерах непрерывного действия газ находится

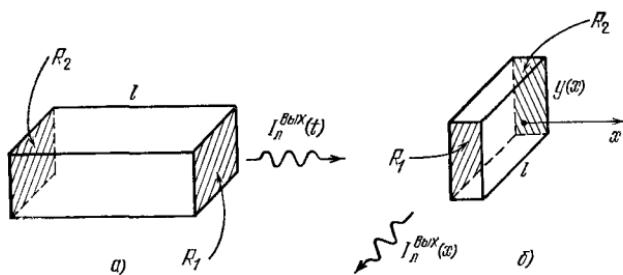


Рис. 1.1. а) Геометрия излучения в лазере импульсного действия; б) геометрия излучения из трубы тока в лазере непрерывного действия.

в движении, причем когерентное излучение направлено поперек потока (рис. 1.1). Основной величиной, определяющей энергетические характеристики лазера, является плотность мощности (удельная мощность) стимулированного излучения $P_{\text{л}}$ (Вт/см³). Для импульсных лазеров $P_{\text{л}}$ — функция времени: $P_{\text{л}} = P_{\text{л}}(t)$, для лазеров непрерывного действия $P_{\text{л}}$ — функция координаты вдоль потока: $P_{\text{л}} = P_{\text{л}}(x)$. Интенсивность выходного излучения лазера как в импульсном, так и в непрерывном режимах работы связана с $P_{\text{л}}$ соотношением (одно из зеркал резонатора — «глухое»)

$$I_{\text{л}}^{\text{вых}} = P_{\text{л}}l, \quad (1.1)$$

где l — длина активной среды в направлении излучения. Полная мощность $Q_{\text{л}}$, излучаемая импульсным лазером через два зеркала, равна

$$Q_{\text{л}} = P_{\text{л}}V,$$

где V — объем активной среды, а полная излученная энергия

определяется интегрированием $Q_{\text{л}}$ по времени:

$$E_{\text{л}} = \int_{t_0}^{t_1} Q_{\text{л}}(t) dt = V \varepsilon_{\text{л}}, \quad (1.2a)$$

здесь

$$\varepsilon_{\text{л}} = \int_{t_0}^{t_1} P_{\text{л}}(t) dt \quad (1.2b)$$

— энергия излучения с единицы объема, t_0 и t_1 — моменты возникновения и срыва генерации (усиления) соответственно. Мощность излучения лазера непрерывного действия можно определить, рассмотрев излучение из трубки тока с площадью поперечного сечения $A(x) = ly(x)$, где l — ширина трубки, которая считается постоянной, $y(x)$ — ее высота, изменяющаяся в общем случае из-за расширения газа. Выходная мощность излучения через два зеркала из слоя, изображенного на рис. 1.1, б, равна

$$dQ_{\text{л}} = P_{\text{л}}(x) A(x) dx. \quad (1.3)$$

Интегрируя (1.3) от x_0 — места возникновения генерации — до x_1 — места ее срыва, — получим полную мощность излучения

$$Q_{\text{л}} = \int_{x_0}^{x_1} P_{\text{л}}(x) A(x) dx = l \int_{x_0}^{x_1} P_{\text{л}}(x) y(x) dx. \quad (1.4)$$

Расчет функции $P_{\text{л}}(t)$ (или $P_{\text{л}}(x)$) и изучение влияния основных параметров (химического состава реагентов, давления и температуры смеси и т. д.) на энергетические характеристики лазера является центральной задачей теоретического анализа. В данном параграфе будет использована простейшая модель потока и физико-химической кинетики, позволяющая выявить наиболее важные особенности кинетики химических лазеров, обусловленные конкуренцией процессов возбуждения и релаксации.

Системы с прямым образованием инверсии. Модель включает следующие основные процессы: химическую накачку рабочих уровней, релаксацию, вынужденное излучение. Для простоты рассматривается двухуровневая схема, что не меняет существа сделанных выводов. Запишем уравнения баланса в виде

$$\begin{aligned} \frac{dn^*}{dt} &= \alpha^* W - \sigma_{21} n^* - \sigma c \rho_{\Phi} (n^* - n), \\ \frac{dn}{dt} &= \alpha W + \sigma_{21} n^* + \sigma c \rho_{\Phi} (n^* - n), \\ \frac{d\rho_{\Phi}}{dt} &= \sigma c \rho_{\Phi} (n^* - n) - \frac{\rho_{\Phi}}{\tau_{\Phi}} + \frac{\sigma c}{V} n^*. \end{aligned} \quad (1.5)$$

где n^* , n — плотности населеностей верхнего и нижнего рабочих уровней соответственно; α^* , α — вероятности образования продукта реакции на верхнем и нижнем рабочих уровнях соответственно; ρ_Φ — плотность фотонов в резонаторе; \dot{W} — скорость химической реакции; σ_{21} — вероятность релаксации; σ — сечение индуцированного перехода; c — скорость света; τ_Φ — время жизни фотона в резонаторе; V — объем резонатора.

Если в (1.5) под d/dt подразумевать лагранжеву производную, то система уравнений (1.5) будет описывать кинетику процессов в лазерах как импульсного, так и непрерывного действия. Действительно, для стационарного потока $dt = dx/u$ (u — скорость потока). Поэтому найденная из решения системы уравнений (1.5) зависимость любой физической величины от времени переходит в зависимость от координаты после замены переменной $t = x/u$. При этом считается, что плотность, температура и скорость потока постоянны. Более общая модель потока требует привлечения гидродинамических уравнений сохранения и сформулирована в § 7.

Следует также отметить, что в рассматриваемой простейшей модели химического лазера предполагается, что компоненты рабочей смеси предварительно смешаны. Однако в лазерных системах непрерывного действия вследствие высокой реакционной способности реагентов, часть которых находится в атомарной форме, они не могут как правило быть смешаны заранее, и смешение реагентов происходит непосредственно в потоке. Рассматриваемая здесь модель лазера описывает лишь системы, для которых время смешения короче длительности реакции. Если характерное время перемешивания сопоставимо или превышает характерное время реакции, то математическая модель процессов в таких лазерах должна учитывать явления переноса. Химические лазеры этого типа (диффузионные химические лазеры) будут рассмотрены в гл. 4.

Обратимся к анализу системы уравнений (1.5). Скорость рождения фотонов за счет стимулированного излучения описывается первым членом в уравнении для $d\rho_\Phi/dt$. Вклад спонтанного излучения в скорость рождения фотонов, равный $\sigma c n^*/V$, существен на начальном этапе процесса излучения. Член ρ_Φ/τ_Φ отвечает удельной скорости излучения фотонов через зеркала резонатора. Следовательно, плотность мощности излучения, отводимого из резонатора, равна

$$P_\text{л} = \hbar\omega_\text{л} \frac{\rho_\Phi}{\tau_\Phi}, \quad (1.6)$$

где $\hbar\omega_\text{л}$ — энергия лазерного фотона. Из соотношений (1.1) и (1.6) следует, что интенсивность излучения внутри резонатора $I_\text{л}$, равная $I_\text{л} = \hbar\omega_\text{л}\rho_\Phi c$, связана с интенсивностью выходного

излучения соотношением

$$I_{\text{л}} = I_{\text{л}}^{\text{вых}} \frac{c\tau_{\Phi}}{l}. \quad (1.7)$$

Система уравнений (1.5) нелинейна, и для нахождения $P_{\text{л}}(t)$ необходимо ее численное решение. Можно существенно упростить задачу нахождения $P_{\text{л}}(t)$, если сделать физически разумное допущение о том, что в процессе генерации скорость появления фотонов равна скорости увода их из резонатора. Это допущение лежит в основе так называемой квазистационарной модели лазера. Пренебрегая спонтанным излучением, получим из (1.5), что в квазистационарном приближении

$$n^* - n = \Delta = \frac{1}{\sigma c \tau_{\Phi}},$$

т. е. разность населенностей рабочих уровней остается постоянной и равной пороговому значению. Постоянство плотности инверсии за счет накачки компенсируется ее уменьшением за счет действия поля излучения. Поскольку Δ постоянна, то следует положить

$$\frac{dn^*}{dt} = \frac{dn}{dt},$$

и тогда из (1.5), (1.6) нетрудно найти, что в квазистационарном приближении плотность мощности лазерного излучения определяется выражением

$$P_{\text{л}}(t) = \frac{1}{2} \hbar \omega_{\text{л}} \left[(\alpha^* - \alpha) W - \sigma_{21} \left(\int_0^t W(t') dt' + \Delta_{\text{п}} \right) \right], \quad (1.8)$$

где $\Delta_{\text{п}} = 1/\sigma c \tau_{\Phi}$ — пороговая плотность инверсии; $n^* = \left(\int_0^t W dt' + \Delta_{\text{п}} \right)/2$ — плотность заселенности верхнего уровня в процессе генерации, причем учтено, что $n^* + n = \int_0^t W dt'$, $n^* = n + \Delta_{\text{п}}$.

Формула (1.8) означает, что мощность генерации следует квазистационарно за протеканием химико-кинетического процесса, и тем самым проблема вычисления мощности излучения сводится к расчету химической кинетики.

Соотношение (1.8) позволяет сделать ряд важных выводов об особенностях генерации при химической накачке. В частности, из (1.8) видно, что наличие релаксационных процессов приводит к появлению пороговой скорости химической реакции $W_{\text{п}}$, ниже которой генерация не возникает

$$(\alpha^* - \alpha) W_{\text{п}} = \frac{\sigma_{21}}{\sigma c \tau_{\Phi}}. \quad (1.9)$$

Время τ_Φ может быть представлено в виде

$$\tau_\Phi = \frac{2l}{c} \ln^{-1} \left(\frac{1}{R_1 R_2} \right), \quad (1.10)$$

где l — длина резонатора, R_1, R_2 — коэффициенты отражения зеркал.

Из (1.8) вытекает важная особенность лазерных систем с прямой химической накачкой рабочих молекул, отличающая их от нехимических лазеров. Эта особенность связана с тем, что в химическом лазере этого типа происходит непрерывное нарастание числа молекул, образующих лазерную среду, а следовательно, и непрерывный рост скорости релаксационных процессов, равной $\sigma_{21} n^*$. Поэтому принципиальным становится вопрос о скорости химической реакции. Для эффективной работы лазера требуется обеспечить либо возрастание скорости реакции по мере ее протекания, либо высокие исходные ее значения. Детальный анализ этого вопроса требует конкретизации механизма реакции и будет проведен ниже.

Системы с передачей энергии. Модель учитывает химическую накачку продукта реакции, передачу энергии, релаксацию и вынужденное излучение. Уравнения баланса запишем в виде

$$\begin{aligned} \frac{dN^*}{dt} &= W - (\sigma_1 + \sigma_3) N^*, \\ \frac{dn^*}{dt} &= \sigma_3 N^* - \sigma_2 n^* - \sigma c \rho_\Phi (n^* - n), \\ \frac{d\rho_\Phi}{dt} &= \sigma c \rho_\Phi (n^* - n) - \frac{\rho_\Phi}{\tau_\Phi}; \end{aligned} \quad (1.11)$$

здесь N^* — плотность возбужденных молекул, возникающих при реакции со скоростью W ; σ_1 — вероятность релаксации возбужденного продукта; σ_2 — вероятность релаксации верхнего рабочего уровня; σ_3 — вероятность передачи кванта возбуждения от продукта реакции к лазерным молекулам. Уравнение для скорости заселения нижнего лазерного уровня не конкретизируется.

В том же квазистационарном приближении для плотности мощности генерации получим

$$P_\Pi(t) = \hbar \omega_\Pi \left[\frac{\sigma_3}{\sigma_1 + \sigma_3} W - \sigma_2 (n + \Delta_\Pi) - \frac{dn}{dt} \right], \quad (1.12)$$

где учтено, что в процессе генерации $n^* = n + \Delta_\Pi$. Как следует из формулы (1.12), для возникновения генерации необходимо выполнить условие

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_1 + \sigma_3} W > \sigma_2 (n + \Delta_\Pi), \quad (1.13)$$

где n — равновесная заселенность нижнего рабочего уровня. Это условие определяет пороговую скорость реакции W_p . При выводе (1.13) мы пренебрегли в (1.12) членом dn/dt . Величина dn/dt определяется релаксационными процессами на нижнем уровне. Населенность нижнего уровня в принципе может возрастать из-за разогрева смеси. Поэтому условие порога (1.13) в общем случае является необходимым, но не достаточным.

Из формулы (1.12) следует, что для эффективной работы лазера с передачей энергии необходимо выполнить условие $\sigma_3 \gg \sigma_1$. Это условие накладывает ограничение на состав рабочей смеси, поскольку вероятности σ_i зависят от концентраций компонентов смеси. Из сравнения (1.8) и (1.12) видно существенное различие в кинетике химических лазеров с передачей и без передачи энергии, обусловленное тем, что в системах с передачей энергии суммарная концентрация лазерных молекул остается постоянной, тогда как в лазерах с прямым образованием инверсии она нарастает во времени. Если выполнено условие (1.13), то генерация в химическом лазере с передачей энергии может поддерживаться в течение времени, большего характерного времени релаксации, даже если химический процесс не является ускоряющимся во времени. Это означает также, что химические лазеры с передачей энергии должны обладать большей химической эффективностью по сравнению с лазерами без передачи энергии в области малых скоростей реакции. Однако, если существенно тепловое заселение нижнего уровня и в процессе реакции происходит сильный разогрев среды, приводящий к росту населенности нижнего уровня, то для поддержания генерации требуется прогрессивное увеличение скорости реакции W .

2. Закономерности развития инверсной населенности при химической накачке. 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 [3—19]. Отвлекаясь от некоторых деталей, можно получить ряд важных условий, накладываемых на скорости элементарных актов и обеспечивающих прогрессирующий рост инверсии при взрывном протекании реакции. Временной ход заселенности рабочих уровней без учета поля индуцированного излучения описывается уравнениями

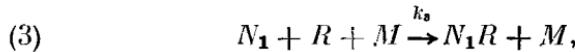
$$\frac{dn^*}{dt} = W_i - \sigma_{21}n^*, \quad (1.14)$$

$$\frac{dn}{dt} = \sigma_{21}n^*, \quad (1.15)$$

где n^* , n — населенности возбужденного и невозбужденного уровней; W — скорость реакции; σ_{21} — вероятность релаксации. Рассмотрим кинетику процессов при различных типах временной зависимости скорости реакции W .

Для создания химических лазеров первостепенный интерес представляют самоподдерживающиеся химические процессы, сопровождающиеся неравновесным возбуждением продуктов: цепные реакции [3], разветвленные цепные реакции [4] и тепловой взрыв [5]. В цитированных работах, а также в [6], впервые проделан весьма общий анализ кинетики процессов этого типа с точки зрения возможности создания инвертированных сред и указано на их перспективность.

Цепная разветвленная реакция. Рассмотрим одну из самых простых возможных цепных реакций, протекающую по схеме



где A и C — реагирующие вещества; P — молекула продукта реакции; N_1 и N_2 — две активные промежуточные частицы (активные центры); в качестве R могут выступать N_1 , N_2 или какой-либо другой компонент смеси, приводящий к гибели активных центров цепи; M — любой из компонентов смеси. Стадии (1) и (2) составляют звено цепи. Реакции галогенов с водородом представляют собой пример реакций, протекающих по такой схеме. Будем считать, что в начальный момент инициирующий импульс создает некоторую концентрацию активных центров. Из кинетики цепных реакций известно [20], что

$$W = 2k_{\Pi} [A] [N] \exp(-\sigma_{\text{обр}} t), \quad (1.16)$$

где k_{Π} — константа скорости продолжения цепи, равная константе скорости наиболее медленной стадии звена цепи; $[A]$ — концентрация реагента; $[N] = \int_0^\infty \gamma(t) dt$ — начальная концентрация активных центров, $\gamma(t)$ описывает временную зависимость инициирующего импульса; $\sigma_{\text{обр}}$ — вероятность гибели активных центров цепи. Обозначив через ξ_i относительное содержание i -го компонента,

можно написать

$$\begin{aligned} [A] &= \xi_A [M], \quad [N] = \xi_N [M], \quad [R] = \xi_R [M], \\ \sigma_{21} &= \left(\sum_i k_{21}^i \xi_i \right) [M], \quad \sigma_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} \xi_R [M]^2, \end{aligned} \quad (1.17)$$

где $[M]$ — полная концентрация смеси, k_{21}^i — константа скорости дезактивации рабочих молекул при соударении с i -м компонентом, $k_{\text{обр}}$ — константа скорости рекомбинации активных центров.

Простоты ради проанализируем два предельных случая.

Первый случай: $\sigma_{\text{обр}} \ll \sigma_{21}$, что выполняется при не слишком высоких давлениях смеси. После интегрирования (1.14) в линейном приближении, т. е. без учета выгорания вещества, получается, что

$$n^*(t) = \frac{2k_{\text{u}} [A] [N]}{\sigma_{21}} [1 - \exp(-\sigma_{21} t)], \quad (1.18)$$

$$n(t) = \sigma_{21} \int_0^t n^*(t') dt'. \quad (1.19)$$

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

$$(n^* - n)_m = (1 - \ln 2) \frac{2k_{\text{u}} [A]}{\sigma_{21}} \int_0^\infty \gamma(t) dt. \quad (1.20)$$

Из соотношения (1.20) видно, что максимум инверсии зависит от скорости развития цепи. Если последняя превышает скорость колебательной релаксации, то может быть достигнута существенная инверсия. Поскольку $[A] \sim [M]$, $[N] \sim [M]$ и $\sigma_{21} \sim [M]$, то максимум инверсии пропорционален давлению: $(n^* - n)_m \sim [M]$.

Второй случай: $\sigma_{\text{обр}} \gg \sigma_{21}$. Как видно из (1.17), реализуется он при достаточно высоких значениях $[M]$. Переходная область давлений $[M]^*$, разделяющая рассматриваемые случаи, определяется из условия: $\sigma_{\text{обр}} = \sigma_{21}$. Из этого условия получим

$$[M]^* = \frac{\sum_i k_{21}^i \xi_i}{k_{\text{обр}} \xi_R}. \quad (1.21)$$

Интегрирование (1.14) в области $[M] > [M]^*$ дает

$$n^*(t) = \frac{2k_{\text{u}} [A] [N]}{\sigma_{\text{обр}}} [1 - \exp(-\sigma_{\text{обр}} t)], \quad (1.22)$$

$$(n^* - n)_m = \frac{2k_{\text{u}} [A]}{\sigma_{\text{обр}}} \int_0^\infty \gamma(t) dt. \quad (1.23)$$

Поскольку $\sigma_{\text{обр}} \sim [M]$, в этой области давлений максимум инверсии не зависит от давления. Таким образом, рекомбинация активных центров в тройных соударениях является тем механизмом, с которым связаны принципиальные ограничения на возможность

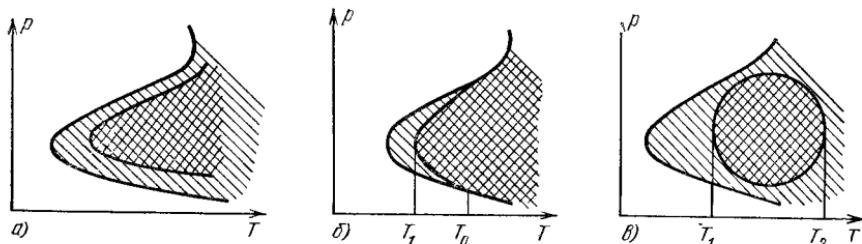


Рис. 1.2. Область самовоспламенения смеси в координатах давление — температура (P — T -диаграмма) для разветвленных цепных реакций. Область возникновения инверсии лежит внутри области самовоспламенения и заштрихована дважды.

роста удельного энергосъема в химических лазерах, основанных на цепных реакциях.

Разветвленная цепная реакция. Скорость химической накачки при разветвленных цепях может быть записана как [20]

$$W = W_0 e^{st},$$

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

$$n^*(t) = n_0^* e^{st}, \quad n(t) = \frac{\sigma_{21}}{ls} n_0^* e^{st}.$$

Если необходимо учесть релаксацию нижнего уровня, то

$$\frac{dn}{dt} = \sigma_{21} n^* - \sigma_{10} n,$$

где σ_{10} — вероятность релаксации нижнего уровня. В этом случае

$$n(t) = n_0^* \frac{\sigma_{21}}{\sigma_{10} + s} e^{st}.$$

Из этого решения видно, что инверсия населенностей нарастает со временем 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 проходит с образованием инверсии. Схематически это иллюстрируется рис. 1.2, 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 лю-

бых температурах. Если же, например, $\sigma_{21} < \sigma_{10}$ для $T > T_1$, то область инверсии может выглядеть так, как это показано на рис. 1.2, 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. 1.2, в). Когда область инверсии не совпадает с областью воспламенения, то, чтобы войти в область инверсии, необходимо затратить конечную энергию. 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.

Кинетика лазерных систем на основе разветвленных цепных реакций рассматривается в работах [4, 6, 8, 9, 16—19]. В частности, в [6] проанализировано уравнение области инверсии в координатах $p - T$ для ряда конкретных механизмов реакции и показано, что максимум инверсии в схеме разветвленных цепей слабо зависит от инициирующей энергии. Это обстоятельство означает, что при использовании разветвленных цепных реакций возможно создание генератора, близкого к идеальному химическому лаизеру, практически не потребляющему энергии извне. Ниже мы обсудим, в какой степени используются возможности разветвленных цепных реакций в реальных системах.

Т е п л о в о е с а м о в о с п л а м е н е и е. Тепловой взрыв является наиболее распространенным механизмом самовозгорания вещества. При наличии химической активации образующихся молекул тепловое ускорение реакции может быть обеспечено за счет поступательного и вращательного компонентов энерговыделения элементарного акта, а энергия возбужденных состояний могла бы быть использована для генерации когерентного излучения. Возможность сочетания химической накачки с тепловым взрывом для создания инвертированной среды проанализирована в [5]. Скорость заселения верхнего уровня зависит от температуры по закону Аррениуса:

$$W = k [A]^n \exp(-\epsilon/RT),$$

где n — кинетический порядок реакции; ϵ — энергия активации. Система уравнений (1.14), (1.15) должна быть дополнена уравнением для температуры смеси. Используя обычное в теории теплового взрыва разложение функции Аррениуса

$$\exp(-\epsilon/RT) = \exp(-\epsilon/RT_0) \exp(\theta),$$

где $\theta = (\epsilon/RT_0^2)(T - T_0)$, T_0 — температура стенок сосуда, и считая зависимость скорости релаксации слабой по сравнению с аррениусовской, запишем уравнение теплового баланса в виде

$$\frac{d\theta}{dt} = \sigma_3 e^\theta - \sigma_4 \theta + \sigma_5; \quad (1.24)$$

здесь σ_3 — начальная приведенная скорость тепловыделения, равная

$$\sigma_3 = (1 - \eta) \frac{Q}{C} \frac{\varepsilon}{RT_0^2} \frac{1}{[A]} \sigma_1;$$

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

$$\sigma_5 = \eta \frac{Q}{C} \frac{\varepsilon}{RT^2} \frac{1}{[A]} \sigma_{21}.$$

Анализ системы уравнений (1.14), (1.24) приводит к заключению [5], что прогрессирующий рост инверсии возможен при выполнении двух неравенств:

$$\sigma_3/\sigma_4 > e^{-1}, \quad (1.25)$$

$$\sigma_3/\sigma_{21} > v_{kp} \approx 0,45. \quad (1.26)$$

Формула (1.25) выражает условие тепловой неустойчивости. Физический смысл неравенства (1.26) можно пояснить следующим образом. Время релаксации лазерного перехода $\sim 1/\sigma_{21}$. Период индукции реакции (время достижения предвзрывных скоростей) есть величина $\sim 1/\sigma_3$. Условие (1.26) означает, что отношение этих величин должно быть больше некоторого критического значения; в противном случае гибель инверсии произойдет в начальной изотермической стадии реакции.

Соотношения (1.25), (1.26) могут быть приведены к виду, непосредственно включающему давление, температуру, кинетические константы и тепловой эффект реакции:

$$(1 - \eta) Q k' e^{-\frac{\varepsilon}{RT_0}} [A]^n \frac{\varepsilon}{RT_0^2} \frac{r^2}{\lambda} > \delta_{kp}, \quad (1.27)$$

$$(1 - \eta) \frac{Q}{C} \frac{\varepsilon}{RT_0^2} \frac{k e^{-\frac{\varepsilon}{RT_0}}}{k_R} [A]^{n-2} > v_{kp}, \quad (1.28)$$

где λ — теплопроводность среды; r — радиус сосуда; $\delta_{kp} = 2$ для цилиндра; $k_R [A] = \sigma_{21}$ — вероятность 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. 1.3, а); верхний предел, повышающийся

с ростом температуры, описывается неравенством (1.28); 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. 1.3, 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

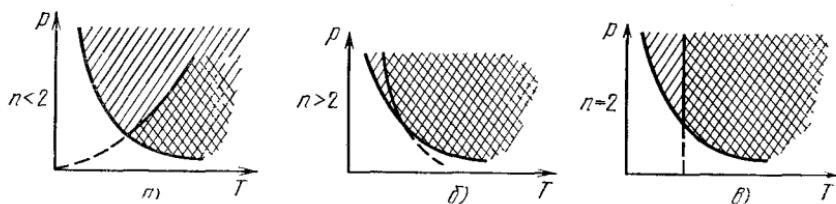


Рис. 1.3. Область самовоспламенения смеси в координатах давление — температура (p — T -диаграмма) для реакций, протекающих по механизму теплового взрыва. Область возникновения инверсии лежит внутри области самовоспламенения и запятрахована дважды.

к уменьшению скорости разогрева); 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 близко 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 перспективным использование теплового взрыва для создания химического лазера.

3. Энергетические характеристики и их зависимость от физико-химического механизма реакции. Помимо удельной энергии излучения $\varepsilon_{\text{л}}$, определяемой формулой (1.26), введем в рассмотрение химический и технический КПД лазера. Химический КПД равен отношению удельной энергии излучения к удельному запасу химической энергии

$$\eta_x = \frac{\varepsilon_{\text{л}}}{(-\Delta H)[A]_0}, \quad (1.29)$$

где $(-\Delta H)$ — тепловой эффект реакции; $[A]_0$ — исходная концентрация реагента A в смеси (предполагается, что $[A]_0 < [C]_0$; если $[A]_0 > [C]_0$, то в (1.29) вместо $[A]_0$ войдет $[C]_0$). Технический КПД лазера определяется как отношение энергии излучения к

затратам энергии на образование¹ атомов:

$$\eta_{\text{т}} = \frac{\varepsilon_{\text{п}} \eta_{\text{и}}}{\varepsilon_a [N]}, \quad (1.30)$$

где $\eta_{\text{и}}$ — КПД инициирующего источника. Помимо $\varepsilon_{\text{п}}$, η_{x} , $\eta_{\text{т}}$ большой интерес представляет эффективная длина цепи, определяемая как число молекул, вносящих вклад в когерентное излучение в расчете на один активный центр:

$$n_{\text{аф}} = \frac{\varepsilon_{\text{п}}}{\hbar \omega_{\text{п}}} \frac{1}{[N]}, \quad (1.31)$$

где $[N]$ — концентрация активных центров, зарождаемых инициирующим импульсом.

Рассмотрим выражение для удельной энергии излучения в системах с прямым образованием инверсии в процессе реакции. Используя формулы (1.2а) и (1.7), получим

$$\varepsilon_{\text{п}} = \frac{1}{2} \hbar \omega_{\text{п}} \int_{t_0}^{t_1} [(\alpha^* - \alpha) W(t) - \sigma_{21} \left(\int_{t_0}^t W(\tau) d\tau + \Delta_{\text{п}} \right)] dt. \quad (1.32)$$

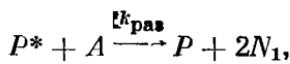
Из формул (1.8) и (1.32) следуют два важных вывода относительно динамики систем рассматриваемого типа. Во-первых, в отсутствие релаксационных процессов ($\sigma_{21} = 0$, $t_1 \rightarrow \infty$) энергия излучения и КПД не зависят от скорости реакции и достигают своих предельных значений, равных

$$\varepsilon_{\text{п}}^{\text{lim}} = \frac{1}{2} \hbar \omega_{\text{п}} (\alpha^* - \alpha) \int_0^{\infty} W(t) dt, \quad (1.33)$$

$$\eta_{\text{x}}^{\text{lim}} = \frac{1}{2} \hbar \omega_{\text{п}} (\alpha^* - \alpha) / (-\Delta H). \quad (1.34)$$

Во-вторых, при наличии релаксационных процессов существенна временная «развертка» процесса. Учет релаксации приводит к зависимости энергии излучения от времени протекания химической реакции. Величина $\sigma_{21} \int_{t_0}^{t_1} \left(\int_0^t W(\tau) d\tau + \Delta_{\text{п}} \right) dt$ в формуле (1.32) характеризует потери энергии за счет релаксационных процессов. Вследствие конечности $\int_0^t W(\tau) d\tau$ эти потери становятся пренебрежимо малыми при $t_1 \rightarrow 0$. Таким образом, при сокращении длительности реакции (и увеличении ее скорости) энергия излучения и КПД лазера возрастают, приближаясь к предельным значениям, определяемым по формулам (1.33) и (1.34). Анализ формулы (1.32) показывает, что $\varepsilon_{\text{п}} = \varepsilon_{\text{п}}^{\text{lim}}$, $\eta_{\text{x}} = \eta_{\text{x}}^{\text{lim}}$ при $t_0 < t_1 \ll (\alpha^* - \alpha) / \sigma_{21}$.

Таким образом, энергетические параметры лазера существенно зависят от механизма реакции и релаксационных процессов. Вычислим удельную энергию излучения лазера в зависимости от параметров системы для наиболее характерных случаев. Заметим, что вероятность релаксации σ_{21} , вообще говоря, зависит от времени через концентрацию компонентов смеси. Рассмотрим два характерных механизма релаксации: $\sigma_{21} = \text{const}$, что возможно тогда, когда разные компоненты смеси одинаково эффективны при тушении возбужденного продукта, или когда решающий вклад в вероятность релаксации вносит компонент, концентрация которого слабо изменяется в процессе реакций; $\sigma_{21} = k_{21}^{(P)}[P]$, т. е. основным механизмом релаксации является саморелаксация продукта. Для каждого из этих механизмов релаксации вычислим $\varepsilon_{\text{л}}$ при постоянной скорости цепной реакции и при самоускоряющемся химическом процессе, когда зависимость W от времени можно представить в виде $W = W_0 e^{st}$. Механизм увеличения скорости реакции во времени может быть двух типов — цепной взрыв и тепловая взрыв. В случае разветвленной цепной реакции величина s , называемая фактором разветвления, зависит от механизма разветвления. Так, если разветвление имеет энергетическую природу



где $k_{\text{рас}}$ — константа разветвления, то для фактора s глубоко внутри области воспламенения можно получить выражение [16]

$$s_{\text{цеп}} = \sqrt{2k_{\text{л}}k_{\text{рас}}}[A].$$

В случае теплового взрыва, как это следует из (1.24), $s_{\text{теп}} \approx \sigma_3$, т. е. для цепной реакции

$$s_{\text{теп}} = (1 - \eta) \frac{\sigma}{C} \frac{\epsilon}{RT_0^2} \frac{1}{[M]} W_0,$$

где

$$W_0 = 2k_{\text{л}}[N][A] = 4k_{\text{л}}f[A]^2,$$

f — доля молекул A , продиссоциировавших на атомы под действием инициирующего импульса.

Таким образом, имеем следующие четыре характерных случая, различающихся механизмами реакции и релаксации.

1. $\sigma_{21} = \text{const}$, $W = W_0$.

Пренебрегая в (1.8) величиной Δ_n и считая, что $t_0 = 0$, получим из (1.8), (1.31), (1.32) для длительности генерации, удельной энергии излучения и эффективной длины цепи соответственно соотношения

$$t_1 = \frac{\alpha^* - \alpha}{\sigma_{21}} = \frac{\alpha^* - \alpha}{k_{21}} \frac{1}{[M]}, \quad (1.35a)$$

$$\varepsilon_{\text{л}} = \frac{1}{4} \hbar \omega_{\text{л}} (\alpha^* - \alpha)^2 \frac{W_0}{\sigma_{21}} = \hbar \omega_{\text{л}} (\alpha^* - \alpha)^2 \frac{k_{\text{л}} f \xi_A^2}{k_{21}} [M], \quad (1.35\text{б})$$

$$v_{\text{эф}} = \frac{1}{2} \frac{k_{\text{л}}}{k_{21}} (\alpha^* - \alpha)^2 \xi_A. \quad (1.35\text{в})$$

Эти соотношения показывают, что в случае простой цепной реакции при независящей от времени вероятности релаксации длительность генерации не зависит от скорости реакции, энергия излучения пропорциональна давлению смеси и уровню инициирования f и обратно пропорциональна константе скорости релаксации; эффективная длина цепи не зависит от давления. Легко видеть, что в этом случае η_x и η_r не зависят от давления, поскольку при рассматриваемых условиях как химическая, так и инициирующая энергии пропорциональны давлению.

$$2. \sigma_{21} = \text{const}, W = W_0 e^{st}.$$

Из (1.8) следует, что если $s > \sigma_{21}/(\alpha^* - \alpha)$, то скорость реакции «обгоняет» скорость релаксации и длительность генерации в этом случае определяется запасом горючего. Величина t_1 может быть оценена из условия сохранения числа частиц:

$$\int_0^{t_1} W(t) dt = 2[A]_0 \quad (1.36)$$

(считается, что $[A]_0 \leq [C]_0$; в противном случае в (1.36) следует заменить $[A]_0$ на $[C]_0$), откуда

$$t_1 = \frac{1}{s} \ln \left(1 + \frac{2s[A]_0}{W_0} \right) = \frac{1}{s} \ln \left(1 + \frac{s}{2k_{\text{л}} f \xi_A} \frac{1}{[M]} \right). \quad (1.37\text{а})$$

Выполняя интегрирование в (1.32), получим

$$\varepsilon_{\text{л}} = \frac{1}{2} \hbar \omega_{\text{л}} W_0 \left\{ \frac{\alpha^* - \alpha}{s} \left[1 - \frac{\sigma_{21}}{(\alpha^* - \alpha)s} \right] (e^{st_1} - 1) + \frac{\sigma_{21}}{s} t_1 \right\}. \quad (1.37\text{б})$$

В предел $st_1 \rightarrow 0$ (1.37б) переходит в (1.35б). Основной вклад в величину $\varepsilon_{\text{л}}$ вносит первый член в фигурных скобках. С учётом (1.37а) можно записать в виде

$$\varepsilon_{\text{л}} = \hbar \omega_{\text{л}} (\alpha^* - \alpha) \left[1 - \frac{\sigma_{21}}{(\alpha^* - \alpha)s} \right] [A]_0. \quad (1.37\text{в})$$

Сравнивая (1.37в) и (1.33) находим, что

$$\frac{\varepsilon_{\text{л}}}{\varepsilon_{\text{л}}^{\text{лим}}} = \left[1 - \frac{\sigma_{21}}{(\alpha^* - \alpha)s} \right]. \quad (1.38)$$

Соотношение (1.38) показывает, что использование самоускоряющихся процессов особенно перспективно для создания химических лазеров, поскольку такие процессы позволяют наиболее близко подойти к предельным химическим КПД.

3. $\sigma_{21} = k^{(P)} [P]$, $W = W_0$.

Для ε_L получаем

$$\varepsilon_L = \frac{1}{2} \hbar \omega_L \left[(\alpha^* - \alpha) W_0 t_1 - k_{21}^{(P)} W_0^2 \frac{t_1^3}{3} \right]. \quad (1.39)$$

Длительность генерации в случае простой цепной реакции и саморелаксации возбужденного продукта реакции равна

$$t_1 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(\alpha^* - \alpha)}{k_{21}^{(P)} k_{11} f}} \frac{1}{\xi_A [M]}, \quad (1.40a)$$

т. е. зависит не только от скорости релаксации, как в случае 1, но и от скорости цепной реакции. С учетом (1.40a)

$$\varepsilon_L = \frac{1}{3} \hbar \omega_L \sqrt{\frac{(\alpha^* - \alpha) W_0}{k_{21}^{(P)}}} \quad (1.40b)$$

и, следовательно,

$$v_{\text{эф}} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{(\alpha^* - \alpha) k_{11}}{k_{21} f}}. \quad (1.40b)$$

Таким образом, при рассматриваемом механизме реакции эффективная длина цепи, а следовательно, и технический КПД обратно пропорциональны \sqrt{f} , тогда как ε_L и химический КПД прямо пропорциональны \sqrt{f} . Следовательно, степень диссоциации A_2 должна выбираться как компромисс между противоречивыми требованиями получения достаточно высоких значений ε_L и η_t . Если считать критерием истинно химического лазера условие $\eta_t > 1$, то оно может быть выполнено при

$$v_{\text{эф}} > \frac{\hbar \omega_L}{g_a} \eta_t.$$

При сильной релаксации может оказаться, что $v_{\text{эф}} < 1$. В этом случае соверенно не используется эффект самоподдержания процесса, и для достижения значительной плотности ионов и требуется большой вклад энергии, инициирующей реакцию.

4. $\sigma_{21} = k_{21}^{(P)} [P]$, $W = W_0 e^{st_1}$.

Интегрирование в (1.32) дает

$$\begin{aligned} \varepsilon_L = & \frac{1}{2} (\alpha^* - \alpha) \hbar \omega_L W_0 \left\{ \frac{1}{s} (e^{st_1} - 1) - \right. \\ & \left. - \frac{k_{21}^{(P)} W_0}{(\alpha^* - \alpha) s^2} \left[\frac{1}{2s} (e^{2st_1} - 1) - \frac{2}{s} (e^{st_1} - 1) + t_1 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (1.41)$$

В пределе $st_1 \rightarrow 0$ формула (1.41) переходит в (1.39).

Рассмотрим прежде всего случай умеренных значений фактора s :

$$\sqrt{\frac{k_{21}^{(P)} W_0}{\alpha^* - \alpha}} < s < \frac{2 [A]_0 k_{21}^{(P)}}{\alpha^* - \alpha}. \quad (1.42)$$

Если $s < \sqrt{k_{21}^{(P)} W_0 / (\alpha^* - \alpha)}$, то самоускорение процесса несущественно и этот случай рассматривается аналогично предыдущему. При значениях фактора s , удовлетворяющих неравенству (1.42), скорость релаксации в некоторый момент времени «обгоняет» скорость накачки, так что генерация срывается до полного израсходования вещества. Нетрудно найти, что

$$t_1 = \frac{1}{s} \ln \left[1 + \frac{(\alpha^* - \alpha) s^2}{k_{21}^{(P)} W_0} \right]. \quad (1.43a)$$

В таком случае

$$\varepsilon_{\text{л}} = \frac{1}{4} \hbar \omega_{\text{л}} (\alpha^* - \alpha) \frac{s}{k_{21}^{(P)}} \quad (1.43b)$$

и энергия излучения увеличивается пропорционально фактору s . Наконец, если

$$s > \frac{2 [A]_0 k_{21}^{(P)}}{\alpha^* - \alpha}, \quad (1.44)$$

то t_1 определяется временем выгорания вещества по формуле (1.37a) и

$$\varepsilon_{\text{л}} = \hbar \omega_{\text{л}} (\alpha^* - \alpha) [A]_0 \left[1 - \frac{k_{21}^{(P)} [A]_0}{(\alpha^* - \alpha) s} \right]. \quad (1.45)$$

Из (1.45) и (1.33) следует:

$$\frac{\varepsilon_{\text{л}}}{\varepsilon_{\text{лм}}} = \left[1 - \frac{k_{21}^{(P)} [A]_0}{(\alpha^* - \alpha) s} \right]. \quad (1.46)$$

Заметим, что выражение (1.46) является частным случаем формулы (1.38), когда лишь один компонент вносит вклад в релаксацию.

Условие (1.44) является довольно жестким. В настоящее время не найдено разветвленных цепных реакций, которые удовлетворяли бы этому требованию. Однако тепловое ускорение химического процесса существенно, например, для галогеноводородных лазеров, рассмотренных в гл. 2—4.

Итак, в данном пункте мы проанализировали зависимость энергетических характеристик от кинетических параметров и уста-

новили различные формальные критерии, которым должна удовлетворять реакционная система, чтобы ее можно было рассматривать как потенциально пригодную для создания химического лазера. В заключение сформулируем качественно основные требования.

Во-первых, нужны реакции с сильно экзотермическими актами, причем значительная доля энергии реакции должна проявляться в форме неравновесного возбуждения образующихся фрагментов. Во-вторых, отношение скорости реакции к скорости релаксации возбужденных состояний должно быть большим. В противном случае свободная энергия реагентов в основном будет растратчиваться на тепловой нагрев смеси. В-третьих, для того чтобы превзойти порог самовозбуждения и обеспечить приемлемую удельную мощность индуцированного излучения, необходима достаточно высокая абсолютная скорость реакции. И, наконец, в-четвертых, необходимо иметь самоподдерживающийся механизм реакции, дающий выигрыш в отношении энергии полезного излучения к энергетическим затратам на инициирование реакции, а в идеальном варианте позволяющий реализовать автономную лазерную систему, которая использовала бы лишь химическую энергию.

§ 2. Неравновесное возбуждение при химических реакциях

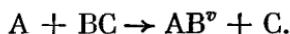
Основной отличительной особенностью химического лазера является возникновение инверсии населенностей рабочих уровней за счет неравновесного возбуждения внутренних степеней свободы молекул, образующихся в процессе реакции. В настоящее время известен широкий круг реакций, приводящих к образованию молекул с большим запасом внутренней энергии. В [21, 22] дан детальный обзор состояния исследований в этой области. Ниже представлена классификация типов реакций, сопровождающихся вращательным, колебательным и электронным возбуждением [22].

Вращательное возбуждение. Неравновесное вращательное возбуждение встречается несметающимися частями, как правило, осуществляется параллельно с колебательным и электронным возбуждением. Однако большие скорости релаксационных процессов делают вращательные переходы с энергетической точки зрения неперспективными для создания химических лазеров¹⁾.

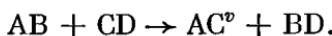
¹⁾ Это не означает, что генерация на вращательных переходах, возбуждаемых в процессе химических реакций, не может быть получена в принципе. Более того, такая генерация уже наблюдалась в [36–38]. Здесь мы хотим лишь отметить, что на лазеров на вращательных переходах с химической начальной трудно ожидать высоких энергетических характеристик. Тем не менее к созданию лазеров на вращательных переходах проявляется существенный интерес в связи с широкими возможностями применения лазерного излучения в субмиллиметровой и дальней инфракрасной областях спектра.

Колебательное возбуждение.

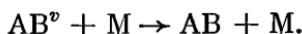
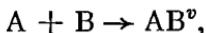
1. Обменные реакции с участием атомов и многоатомных групп:



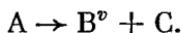
2. Обменные реакции, протекающие с образованием четырехцентрового комплекса:



3. Реакции рекомбинации с колебательным возбуждением:



4. Возбуждение в реакциях распада:

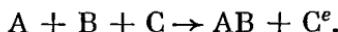


Электронное возбуждение.

1. Излучательная рекомбинация атомов:



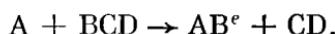
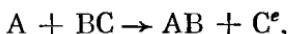
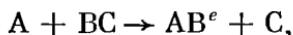
2. Возбуждение третьих частиц при рекомбинации атомов:



3. Излучательная рекомбинация атомов с двухатомной молекулой:



4. Реакции обмена с участием атомов:



В уравнениях реакций символы v и e обозначают колебательное и электронное возбуждение соответственно.

Следовательно, в принципе, накачка в химическом лазере может возбуждать электронные, колебательно-вращательные и чисто вращательные лазерные переходы. Можно ожидать, что электронная инверсия населенностей будет отмечаться довольно редко, поскольку электронные переходы характеризуются довольно большими энергиями по сравнению с теплотой реакции. Вращательная инверсия энергетически возможна во многих реакциях, но даже если она имеет место, ее трудно реализовать из-за высокой скорости установления вращательно-поступательного равновесия. Использование колебательного возбуждения позволяет, в известной мере обойти обе эти трудности. В случае колебательного возбуждения необходимы лишь умеренные энергии, и для установле-

ния колебательного равновесия часто требуются многие тысячи молекулярных столкновений. Кроме того, в ряде случаев возможно образование инверсии населенностей колебательных уровней в процессе колебательной релаксации. Следовательно, имеются богатые возможности для создания химических лазеров с колебательной инверсией населенностей.

В табл. 1.1 приведены полученные в ходе эксперимента энергопределения для ряда важных элементарных химических реакций, сопровождающихся неравновесным колебательным возбуждением молекул (галогеноводородов, окиси углерода). Из этих данных видно, что доля теплоты реакции, приходящаяся на колебательное возбуждение вновь образованных связей в реакциях обмена, может быть весьма значительной и для некоторых пар колебательных уровней осуществляется инверсное возбуждение. Оба эти факта и, кроме того, высокая скорость рабочих элементарных процессов, как мы видели, важны для получения генерации при химической накачке. Другим важным обстоятельством, привлекающим внимание к элементарным реакциям обмена, является то, что многие цепные процессы включают подобные элементарные акты в качестве звеньев цепи. К таким процессам относятся, например реакции галогенов с водородом. Существенно, что скорость цепной реакции пропорциональна как концентрации свободных атомов (активных центров), так и концентрации исходных реагентов. Поэтому, если концентрация реагентов достаточно велика, то достижение высокой скорости химической накачки возможно при умеренных концентрациях свободных атомов.

В случае реакции рекомбинации атомов для реализации необходимой скорости накачки нужно создавать значительно более высокие концентрации свободных атомов или радикалов, что само по себе представляется трудной проблемой. Кроме того, рекомбинация атомов, как и реакции расщепления, не являются цепными процессами. Из сказанного ясно, что обменные реакции, сопровождающиеся неравновесным колебательным возбуждением, наиболее полно удовлетворяют требованиям, предъявляемым к «рабочим» реакциям в химических лазерах. Не случайно первые успехи эксперимента и наиболее важные достижения в области химических лазеров связаны с использованием реакций этого типа (см. гл. 2). В дальнейшем в этой главе мы ограничимся химическими лазерами, работающими при колебательных переходах молекул. Представленные в табл. 1.1 данные по колебательному энергопределению получены двумя экспериментальными методами.

Первый — метод исследования инфракрасной хемилюминесценции в потоке реагирующих газов — разработан Полани с сотрудниками и является в настоящее время основным и пока наиболее надежным, так как он позволяет непосредственно следить за возбужденной молекулой и ее энергетическим состоянием.

Таблица 1.1

Колебательные распределения в некоторых элементарных реакциях обмена

$$A + BC \xrightarrow{k(v)} AB(v) + C$$

Реакция и колебательное распределение	<i>f_V</i>	Литература
$AB = HF, DF$		
$F + H_2$		
$k(0) : k(1) : k(2) : k(3) = 0,06 : 0,29 : 1,00 : 0,63$	0,67	[131]
$k(1) : k(2) : k(3) =$		
$0,28 : 1,00 : 0,55$	0,664	[132]
$0,48 : 1,00 : 1,33$		[133]
$0,31 : 1,00 : 0,47$	0,66	[134—136]
$0,34 : 1,00 : 0,57$		[136]
$0,30 : 1,00 : 0,5$		[137, 138]
$0,36 : 1,00 : 0,47$		[139]
$0,31 : 1,00 : 0,51$	0,69	[146]
$F + p\text{-}H_2$		
$T = 77K$		
$k(1) : k(2) : k(3) = 0,25 : 1,00 : 0,56$		[140]
$T = 290K$		
$k(1) : k(2) : k(3) = 0,26 : 1,00 : 0,59$		[140]
$F + o\text{-}H_2$		
$T = 77K$		
$k(1) : k(2) : k(3) = 0,28 : 1,00 : 0,45$		[140]
$T = 290K$		
$k(1) : k(2) : k(3) = 0,30 : 1,00 : 0,47$		[140]
$F + n\text{-}H_2$		
$T = 236—364K$		
$k(3) : k(2) = 0,39 \exp(147/RT)$		[141, 142]
$T = 472—432K$		
$k(2) : k(1) = 2,14 \exp(254/RT)$		[141, 142]
$F + p\text{-}H_2$		
$T = 263—400K$		
$k(3) : k(2) = 0,42 \exp(139/RT)$		[141]
$T = 120—449 K$		
$k(2) : k(1) = 2,83 \exp(262/RT)$		[141]
$F + H_2(J)$		
$T = 100—200K, J = 0$		
$k(1) : k(2) : k(3) = 0,25 : 1,00 : 0,56$		[140]
$T = 100—200K, J = 1$		
$k(1) : k(2) : k(3) = 0,28 : 1,00 : 0,45$		[140]
$T = 290K, J = 0$		
$k(1) : k(2) : k(3) = 0,25 : 1,00 : 0,56$		[140]
$T = 290K, J = 1$		
$k(1) : k(2) : k(3) = 0,3 : 1,00 : 0,47$		[140]

Таблица 1.1 (Продолжение)

Реакция и колебательное распределение	f_V	Литература
$T = 290\text{K}, J = 2$ $k(1) : k(2) : k(3) = 0,27 : 1,00 : 0,63$		[140]
$\text{F} + \text{H}_2$ $T = 298\text{K}$ $k(1) : k(0) > 10$ $T = 172\text{K}$ $k(2) : k(1) = 5,0$ $T = 298\text{K}$ $k(2) : k(1) = 3,8$ $T = 432\text{K}$ $k(2) : k(1) = 3,0$ $T = 298\text{K}$ $k(3) : k(2) = 0,45 - 0,62$		[143]
$\text{F} + \text{D}_2$ $T = 300\text{K}$ $k(1) : k(2) : k(3) : k(4) = 0,45 : 0,52 : 1,00 : 0,59$ $k(0) : k(1) : k(2) : k(3) : k(4) =$ 0,1 : 0,24 : 0,56 : 1,00 : 0,4 $k(1) : k(2) : k(3) : k(4) = 0,28 : 0,65 : 1,00 : 0,74$ $k(2) : k(3) : k(4) = 0,63 : 1,00 : 1,2$ $T = 301\text{K}$ $k(3) : k(2) = 1,54$ $T = 567\text{K}$ $k(3) : k(2) = 2,63$	0,665 0,6 0,66 [132] [131] [134] [143]	[142]
$\text{F} + \text{HD} \rightarrow \text{HF}(v) + \text{D}$ $k(1) : k(2) : k(3) = 0,3 : 1,00 : 0,14$ $k(0) : k(1) : k(2) : k(3) =$ 0,06 : 0,32 : 1,00 : 0,15	0,588 0,59	[132] [131]
$\text{F} + \text{HD} \rightarrow \text{DF}(v) + \text{H}$ $k(0) : k(1) : k(2) : k(3) : k(4) =$ 0,43 : 0,28 : 0,63 : 1,00 : 0,3 $k(1) : k(2) : k(3) : k(4) =$ 0,48 : 0,54 : 1,00 : 0,64	0,55 0,626	[131] [132]
$\text{F} + \text{CH}_4$ $k(1) : k(2) : k(3) =$ 0,36 : 1,00 : 0,14 0,33 : 1,00 : 0,23 0,24 : 1,00 : 0,14 0,42 : 1,00 : 0,28 0,38 : 1,00 : 0,26 0,34 : 1,00 : 0,07 0,34 : 1,00 : 0,2	0,55 - 0,58 0,6	[139] [137, 138] [136] [136] [144] [145] [146]

Таблица 1.1 (Продолжение)

Реакция и колебательное распределение	f_V	Литература
$F + C_2H_6$ $k(1) : k(2) : k(3) =$ 0,34 : 1,00 : 0,73 0,26 : 0,9 : 1,00 0,28 : 1,00 : 0,72 0,3 : 1,00 : 0,72	0,62 0,60—0,63	[139] [147] [146] [145]
$F + C(CH_3)_4$ $k(1) : k(2) : k(3) =$ 0,29 : 1,00 : 0,43 0,39 : 1,00 : 0,25	0,56	[136] [146]
$F + CH_3Cl$ $k(1) : k(2) : k(3) = 0,32 : 1,00 : 0,95$	0,68	[146]
$F + CH_2Cl_2$ $k(1) : k(2) : k(3) =$ 0,54 : 0,54 : 1,00 0,87 : 0,76 : 1,00	0,43—0,59	[136] [146]
$F + CH_3Br$ $k(1) : k(2) : k(3) = 0,44 : 0,78 : 1,00$	0,65—0,69	[146]
$F + CH_3CF_3$ $k(2) : k(2) : k(3) = 0,32 : 1,00 : 0,27$	0,67	[146]
$F + Si(CH_3)_4$ $k(1) : k(2) : k(3) = 0,51 : 1,00 : 0,49$	0,49—0,5	[146]
$F + c-C_6H_{12}$ $k(1) : k(2) : k(3) = 0,22 : 1,00 : 0,34$	0,53	[146]
$F + HCCl_3$ $k(1) : k(2) : k(3) = 1,00 : 0,8 : 0,37$	0,29—0,45	[146]
$F + (CH_3)_2O$ $k(1) : k(2) : k(3) = 0,95 : 1,00 : 0,43$	0,36—0,45	[145]
$F + (CH_3)_2S$ $k(1) : k(2) : k(3) = 1,00 : 0,88 : 0,48$	0,4—0,49	[145]
$F + (CH_3)_3N$ $k(1) : k(2) : k(3) = 0,68 : 1,00 : 0,39$	0,49—0,57	[145]
$F + H_2O$ $k(1) : k(2) =$ 1,00 : 0,00 1,00 : 0,00	0,32—0,64	[144, 145] [145]

Таблица 1.1 (продолжение)

Реакция и колебательное распределение	f_V	Литература
$F + H_2O_2$ $k(1) : k(2) : k(3) : k(4) =$ 0,97 : 1,00 : 0,81 : 0,48 1,00 : 1,00 : 0,86 : 0,65 1,00 : 1,00 : 0,86 : 0,65	0,44—0,52	[145] [144] [144]
$F + H_2S$ $k(1) : k(2) : k(3) : k(4) =$ 0,9 : 1,00 : 0,9 : 0,6 0,91 : 1,00 : 0,91 : 0,68 1,00 : 0,73 : 0,92 : 0,43	0,48—0,57	[145] [144] [144]
$F + NH_3$ $k(1) : k(2) =$ 1,00 : 0,89 1,00 : 0,7	0,36—0,5	[145] [139]
$F + N_2H_4$ $k(1) : \dots : k(5) =$ 1,00 : 0,8 : 0,2 : 0,06 : 0,02	0,2—0,3	[145]
$F + PH_3$ $k(1) : \dots : k(5) =$ 0,64 : 0,89 : 1,00 : 0,86 : 0,21	0,45—0,49	[145]
$F + SiH_4$ $k(1) : k(2) : k(3) : k(4) =$ 0,45 : 0,67 : 1,00 : 0,26	0,44—0,49	[149]
$F + HCl$ $k(0) : k(1) : k(2) : k(3) =$ 0,1 : 0,5 : 1,00 : 0,17		[138]
$k(1) : k(2) : k(3) =$ 0,47 : 1,00 : 0,09 0,5 : 1,00 : 0,17	0,59	[148] [149]
$F + HBr$ $k(1) : k(2) : k(3) : k(4) =$ 0,2 : 0,8 : 1,00 : 0,95	0,55	[149]
$F + HI$ $k(1) : \dots : k(6) =$ 0,4 : 0,2 : 0,3 : 0,6 : 1,00 : 0,8	0,62	[149]
$F + GeH$ $k(1) : \dots : k(5) =$ 0,24 : 0,44 : 0,71 : 1,00 : 0,05		[150]

Таблица 1.1 (продолжение)

Реакция и колебательное распределение	f_V	Литература
$H + F_2$ $k(0) : \dots : k(10) =$ $0,04 : 0,09 : 0,11 : 0,13 : 0,45 : 0,89 :$ $: 1,00 : 0,45 : 0,20 : < 0,04 : < 0,04$ $k(1) : \dots : k(9) =$ $0,42 : 0,13 : 0,25 : 0,35 : 0,78 :$ $: 1,00 : 0,4 : 0,26 : 0,16$ $k(0) : \dots : k(9) =$ $0,025 : 0,052 : 0,072 : 0,075 : 0,334 :$ $: 0,76 : 1,00 : 0,114 : 0,052 : 0,075$	0,58 0,53 0,53	[151] [152] [153]
$AB = HCl, DCI$		
$H + Cl_2$ $k(1) : \dots : k(6) =$ $0,2 : 0,8 : 1,00 : 0,2 : 0,03 : 0,003$	0,39	[154]
$H + SCl_2$ $k(0) : \dots : k(5) =$ $0,3 : 0,53 : 0,72 : 1,00 : 0,83 : 0,25$	0,43	[155]
$H + ICl$ $k(0) : \dots : k(7) =$ $0,46 : 0,3 : 0,63 : 0,79 : 0,81 : 0,96 :$ $: 1,00 : 0,75$	0,59	[156]
$H + BrCl$ $k(1) : \dots : k(7) =$ $0,43 : 0,36 : 0,83 - 0,89 : 1,00 :$ $: 0,78 - 0,85 : 0,28 - 0,30 : 0,015$	0,55	[156]
$Cl + Hl$ $k(1) : k(2) : k(3) : k(4) =$ $0,2 : 0,40 : 1,00 : 0,80$	0,7	[157]
$Cl + DI$ $k(1) : \dots : k(6) =$ $0 : 0,056 : 0,22 : 0,46 : 1,00 : 0,11$	0,7	[157]
$AB = HBr$		
$H + Br_2$ $k(2) : \dots : k(5) =$ $0,45 : 1,00 : 1,00 : 0,45$	0,55	[152, 154]

Таблица 1.1 (продолжение)

Реакция и колебательное распределение	f_V	Литература
$H + BrCl$ $k(0) : \dots : k(7) =$ $0,05 : 0,13 : 0,36 : 0,85 : 1,00 : 0,79 :$ $: 0,30 : 0,045$	0,58	[156]
$AB = HI$		
$H + I_2$ $k(0) : \dots : k(6) =$ $0 : 0 : 0,04 : 0,42 : 1,00 : 0,49 : 0$ (расчет, $T = 600K$)	0,64	[158]
$AB = CO$		
$O + CS$ $k(7) : \dots : k(18) =$ $0,06 : 0,27 : 0,61 : 0,66 : 0,80 : 0,87 :$ $: 1,00 : 0,64 : 0,2 : 0 : 0 : 0$		[159]
$k(5) : \dots : k(18) =$ $0 : 0,05 : 0,47 : 0,32 : 0,41 : 0,55 : 0,65 :$ $: 0,85 : 1,00 : 0,9 : 0,58 : 0,32 : 0,48 : 0$		[159]
$k(11) : \dots : k(18) =$ $0,6 : 0,87 : 1,00 : 0,72 : 0,28 : 0 : 0 : 0$		[159]

Для изучения колебательного распределения при реакции $A + BC \rightarrow AB(v) + C$ атомы A смешиваются в потоке с молекулами BC и затем измеряются относительные интенсивности излучения в различных колебательных полосах AB. Из данных по интенсивностям вычисляются с использованием коэффициентов Эйнштейна населенности колебательных уровней. Измерения и извлечение информации о первичном распределении проводятся двумя способами: способом «замороженной релаксации», когда интенсивности линий измеряются до того, как проявляется влияние колебательной релаксации, и способом «измененной релаксации», когда данные о населенностих извлекаются в нескольких точках по потоку и экстраполируются к точке в начале потока, чтобы учесть влияние релаксационных процессов. Отметим, что подобные эксперименты дают лишь относительные населенности AB(v) и, кроме того, они не могут дать информации о доле молекул, образующихся на нулевом уровне. Из дополнительных данных по поглощению следует, что в случае галогеноводородов число образующихся невозбужденных молекул AB(0), как правило, пренебрежимо мало.

Главная трудность при этой методике состоит в том, чтобы устранить или учесть (когда последнее возможно) процесс колебательной релаксации. Для этого приходится работать при низких давлениях газа, что предъявляет высокие требования к оптической

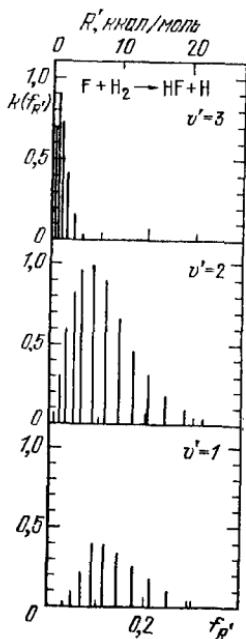


Рис. 1.4. Детальные константы скорости $k(f_{R'})$ (или $k(R')$), если использовать верхнюю шкалу) для реакции $F + H_2 \rightarrow HF(v') + H$. Молекулы продукта имеют во вращении долю $f_{R'}$ от полной доступной энергии [134].

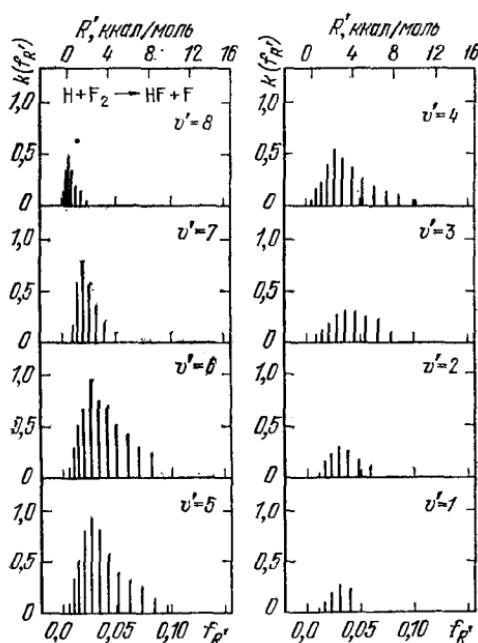


Рис. 1.5. Детальные константы скорости $k(f_{R'})$ (или $k(R')$), если использовать верхнюю шкалу) для реакции $H + F_2 \rightarrow HF(v') + F$ [152].

системе и регистрирующей аппаратуре. На рис. 1.4, 1.5 показаны распределения скорости возбуждения различных колебательно-вращательных уровней молекулы HF, образующейся при реакциях $F + H_2$ и $H + F_2$, полученные методом исследования инфракрасной хемилюминесценции.

Второй метод, впервые примененный в [24, 25, 133], состоит в исследовании относительных интенсивностей линий генерации химического лазера. Метод позволяет при определенных условиях получить отношение парциальных констант скоростей образования возбужденных молекул в двух или нескольких колебательных состояниях, участвующих в генерации. Этим методом можно исследовать лишь инверсионное энергораспределение. Имеются данные об

исследовании колебательного энергораспределения в пересекающихся молекулярных пучках по изучению углового распределения продуктов [26].

На современном уровне развития теории распределение энергии по различным энергетическим состояниям продуктов реакции, как правило, не может быть получено путем априорного расчета. Тем не менее существует ряд полезных моделей, на основе которых проведен анализ реактивных соударений и сделаны некоторые общие заключения о связи распределения энергии в продуктах реакции с кинематическими и энергетическими характеристиками реагентов. Эти вопросы излагаются в книгах [22, 27, 240].

Рис. 1.6 показывает схематическую картину реакции между атомом F и молекулой H₂: атом фтора приближается к молекуле водорода и иногда во время столкновения химическая связь сдвигается с водорода на фтор; после такого столкновения фтор связывается с одним из атомов водорода, а другой атом водорода удаляется один.

Описанный процесс реактивного столкновения A + BC может быть схематично разделен на три стадии: 1) сближение атома A с комплексом BC; 2) промежуточная стадия, когда сближение продолжается, но связь B — C начинает растягиваться; 3) разделение продуктов реакции AB и C. Обозначим через ε₁, ε₂ и ε₃ энергию, выделяющиеся в этих трех стадиях соответственно. Как показывают расчеты, энергия ε₁ проявляется в форме колебаний AB, а энергия ε₃ — в форме поступательного движения продуктов. Доля энергии ε₂, переходящая в колебательную энергию, возрастает с увеличением отношения массы атома A к массе атомов B и C. Реакции, в которых основное энерговыделение происходит на первом этапе (реакции притяжения), характеризуются переходом значительной доли теплоты реакции в колебания вновь образованной связи. Реакции другого типа пазваны реакциями отталкивания — в них энергия выделяется на стадии разлета. Наконец, реакции, в которых нельзя разделить указанные стадии, названы реакциями смешанного типа. Такая классификация реакций обмена предложена Полани [28].

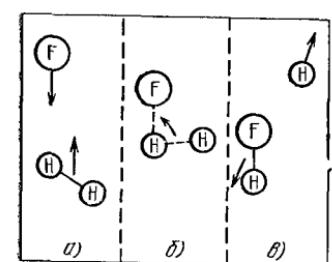


Рис. 1.6. Схема реактивного столкновения: а) до столкновения; б) в течение столкновения; в) после столкновения.

С физической точки зрения мы можем использовать следующую интуитивную картину реактивного столкновения, приводящего к колебательному возбуждению AB [29]. Когда химическая связь сдвигается от BC к AB, происходит электронный скачок (переза-

щение) с переносом энергии. В результате этого в AB возникает колебательное возбуждение, а в BC — разрыв связи. Важно отметить, что в результате такого столкновения может произойти не только разрыв связи, но и ее сдвиг. В зависимости от того, насколько сильно сдвигается связь, можно выделить различные типы реакций. Если связь сдвигается настолько, что она становится неустойчивой, то может произойти ее разрыв. В этом случае говорят о реакции отталкивания. Если же связь сдвигается, но не разрывается, то говорят о реакции притяжения. В некоторых случаях связь сдвигается, но не разрывается, и одновременно происходит ее разрыв. В таких случаях говорят о смешанном типе реакции.

рядка), причем атомы А и В находятся в этот момент на расстоянии, превышающем равновесное расстояние между ними в молекуле АВ. Таким образом, молекула АВ образуется с растянутой молекулярной связью и, следовательно, с запасом потенциальной энергии. После разлета АВ и С эта потенциальная энергия растяжения превращается в энергию колебаний по новой связи.

Согласно модели электронного скачка описываемая реакция А + ВС есть реакция рекомбинации ионов:



Для этого процесса предложен образный термин — «гарпунирование» [27, 29]: атакующий атом А выбрасывает свой валентный электрон, зацепляет атом В и притягивает его за счет кулоновского взаимодействия.

В связи с развитием исследований по химическим лазерам значительное внимание за последнее время сконцентрировано на простых реакциях обмена, образующих фтористый водород: атомарного фтора с молекулярным водородом и атомарного водорода с молекулярным фтором. Эти реакции лежат в основе действия эффективного химического лазера [16]. Гарпунная модель для реакций типа F + H₂ неприменима — они рассчитываются в адабатическом приближении (движение по одной поверхности потенциальной энергии). Отметим работы [30, 31], в которых для определения динамики реакций F + H₂ → HF + H [30] и H + F₂ → → HF + F [31] был выполнен классический расчет трехмерных траекторий с использованием при описании силового взаимодействия атомов полуэмпирической поверхности потенциальной энергии. При выборе начальных данных для каждой траектории в работах [30, 31] использована процедура Монте-Карло. На основе анализа большого числа траекторий были рассчитаны константы скоростей этих реакций с образованием молекулы в различных колебательно-вращательных состояниях. Результаты подобных полуэмпирических расчетов согласуются с имеющейся кинетической информацией как в отношении вида неравновесного распределения молекул HF по колебательным уровням, так и доли энергии реакций, локализованной в колебаниях образующихся молекул. Проведенные исследования могут служить основой для начала систематического излучения факторов, влияющих на энергораспределение в элементарных реакциях обмена, и стимулируют развитие более строгих квантовомеханических подходов [32—35].

В работе [39] развит теоретико-информационный подход к описанию энергораспределения при химических реакциях, позволяющий упростить описание неравновесных распределений по состояниям продукта. Ключевым понятием в этом подходе является концепция «неожиданности» — отклонения наблюдаемого распределения от ожидаемого на основании микрокапонического равнове-

сия. Количественная мера неожиданности какого-либо события была предложена Клодом Шенноном в его основополагающей статье по теории информации [40].

Пусть $P^0(A)$ — априорная вероятность события A , отражающая любую априорную информацию, которую мы можем иметь относительно распределения событий. Неожиданность события $I(A)$ определяется как

$$I(A) = -\ln [P(A)/P^0(A)].$$

Если событие A наблюдается с той же вероятностью, что и ожидалось (т. е. $P(A) = P^0(A)$), то $I(A) = 0$. Неожиданность $I(A)$ является, следовательно, мерой отклонения наблюдаемой вероятности $P(A)$ от априорного ожидаемой вероятности $P^0(A)$, так что

$$P(A) = P^0(A) \exp [-I(A)].$$

Вместо сообщения вероятности события можно сообщать его неожиданность — отклонение от ожидаемого. Применим эту идею к распределению продуктов реакции по колебательным состояниям. При заданном значении полной энергии и в отсутствие дополнительной априорной информации все возможные квантовые состояния продукта могут рассматриваться как равновероятные, поскольку существование каких-либо строгих правил отбора в процессе химической реакции маловероятно. Полная энергия E стала кивающихся частиц — сохраняющаяся величина. Если продуктами реакции являются атом и двухатомная молекула, то $E = T + V + R$, где T — поступательная энергия продуктов, V и R — соответственно колебательная и вращательная энергии образующейся молекулы. Введем отношения

$$f_V = \frac{V}{E}, \quad f_T = \frac{T}{E}, \quad f_R = \frac{R}{E} = 1 - f_V - f_T,$$

т. е. доли полной энергии, распределенные по колебательной, поступательной и вращательным степеням свободы продуктов. Число квантовых состояний продуктов, отвечающих колебательному уровню v , вращательному уровню J и поступательной энергии в интервале от T до $T + dT$ равно $A(2J + 1)T^v dT$, где A — константа нормировки. Вращательная энергия $R = BJ(J + 1)$ может рассматриваться как непрерывная переменная. Число квантовых состояний, отвечающих полной энергии E и колебательному уровню v , может быть получено интегрированием по всем значениям R и T таким, что $R + T = E - V$:

$$\begin{aligned} P^0(V) &= \int dR \int_{E-V}^{E-V} dT A' T^v \delta(E - V - R - T) = \\ &= A' \int_0^{E-V} dR (E - V - R)^v = A'' (E - V)^v, \end{aligned}$$

где A' и A'' — комбинации констант. Поскольку $\int_0^1 P(f_V) df_V = 1$, то получим

$$P^0(f_V) = \frac{5}{2} (1 - f_V)^{3/2}. \quad (1.47)$$

Основной качественный вывод из уравнения (1.47) состоит в том, что a priori $P^0(V)$ есть уменьшающаяся функция V , что характерно для статистических моделей реакции, в которых всегда предполагается равновероятность конечных квантовых состояний.

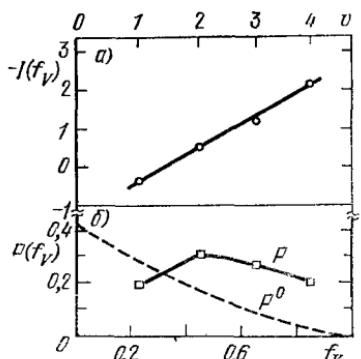


Рис. 1.7. Анализ неожиданности распределения продукта по колебательным состояниям для реакции $F + HBr \rightarrow HF(v) + Br$; $\lambda_v = -4,0$ [39]: а) график колебательной неожиданности; б) сравнение наблюдаемых вероятностей заселения колебательных состояний (P) с ожидаемыми (P^0).

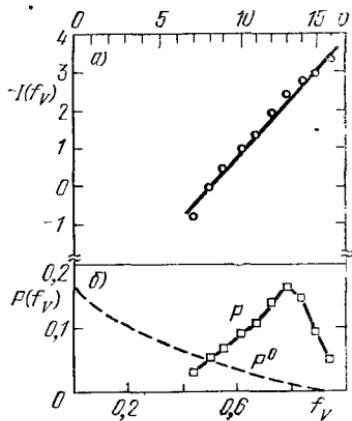


Рис. 1.7. Анализ неожиданности распределения продукта по колебательным состояниям для реакции $O + CS \rightarrow CO(v) + S$; $\lambda = -7,7$. а) и б) то же, что и на рис. 1.7.

Так как данный вывод не подтверждается с необходимостью наблюдениями, то, следовательно, колебательные состояния определяются не одной лишь статистикой, но отчасти и динамикой столкновений. На основании найденного априорного распределения $P^0(V)$ можно найти неожиданность наблюдаемых населенностей по формуле

$$I(f_V) = -\ln [P(f_V) / P^0(f_V)]. \quad (1.48)$$

В качестве иллюстраций к уравнению (1.48) на рис. 1.7, 1.8 представлены графики колебательных неожиданностей для реакций $F + HBr$ и $O + CS$, а также графики наблюдаемых и ожидаемых относительных заселенностей $P(f_V)$ и $P^0(f_V)$.

Видно, что неожиданность является линейной функцией f_V . Наклон $I(f_V)$ характеризуется параметром $\lambda_v = dI(f_V) / df_V$. Линейность $I(f_V)$ характерна для многих реакций обмена, но не является общим правилом. Исключением, например, являются реакции типа $H + X_2 \rightarrow HX + X$, где X — атом галогена. Однако и в этом случае изменение неожиданности с f_V намного проще и систематичнее по сравнению с изменением самих населенностей [41]. Таким образом, для реакций вида $X + LY \rightarrow LX + Y$ (где X и Y — атомы галогенов, L — атом H или D), а также для реакции $O + CS$

$$P(V) = P^0(V) \exp(-\lambda_v f_V) / \exp(\lambda_0). \quad (1.49)$$

Поскольку $P^0(V)$ — уменьшающаяся функция V , то значение λ_v отрицательно. Задание λ_v достаточно для описания зависимости $P(V)$. В этом смысле λ_v (точнее λ_v^{-1}) играет роль температуроподобного параметра. Отметим, что $\exp(\lambda_0)$ играет роль статистической суммы

$$Q_V = \exp(\lambda_0) = \sum_V P^0(V) \exp(-\lambda_v f_V).$$

Для анализа вращательного распределения на данном колебательном уровне необходимо исследовать (условную) неожиданность

$$I(R/V) = -\ln [P(R/V)/P^0(R/V)],$$

где $P(R/V)$, $P^0(R/V)$ представляют собой распределения вращательной энергии при заданном значении колебательной. В простейшем случае линейной «вращательной неожиданности»

$$I(R/V) = \text{const} + \theta_R g_R,$$

где $g_R = f_R / (1 - f_R)$, θ_R — вращательный температуроподобный параметр, совместное колебательно-вращательное распределение населенностей принимает вид

$$\begin{aligned} P(R, V) &= P(R/V) P(V) = \\ &= P^0(R/V) P^0(V) \exp(-\lambda_v f_V - \theta_R g_R) / Q_{VR}, \end{aligned} \quad (1.50a)$$

здесь Q_{VR} — нормировочный коэффициент,

$$P^0(R/V) \sim f^{1/2} = (1 - f_V - f_R)^{1/2} = (1 - f_V)^{1/2} (1 - g_R)^{1/2}. \quad (1.50b)$$

Анализ имеющихся экспериментальных результатов показывает, что для реакции типа $Cl + HJ$, $Cl + DJ$ параметр θ_R мал. На языке статистической механики это означает, что вращательные состояния находятся в состоянии микроканонического равновесия.

В случае линейного графика неожиданности, найденного для распределения по внутренней энергии, по аналогии можно ожидать, что поступательное распределение будет иметь вид

$$P(f_T) = P^0(f_T) \exp(-\lambda_T f_T)/Q_T,$$

где Q_T — нормировочный коэффициент, или

$$I(f_T) = \lambda_0 + \lambda_T f_T,$$

причем

$$P^0(f_T) = (15/4) f_T^{1/2} (1 - f_T).$$

Можно показать, что в пределе $\theta_R \rightarrow 0$, и не слишком больших λ_v (для рассмотренных реакций λ_v лежит в пределах от -5 до -10) $\lambda_T \approx -\lambda_v/2$. Таким образом, реакции, сопровождающиеся инверсией населенностей и характеризующиеся отрицательными значениями λ_v , будут иметь положительные значения λ_T .

Представляет интерес выяснить среднее значение неожиданности распределения, т. е. среднее значение отклонения наблюдаемого распределения от предполагаемого. Оказывается, что среднее значение неожиданности совпадает с энтропией распределения. В случае колебательных уровней энтропия распределения равна

$$S^{(vib)} = -R \sum_V P(V) \ln [P(V)/P^0(V)],$$

где R — газовая постоянная. Ясно, что $S^{(vib)} \leq 0$, причем равенство имеет место при $P(V) = P^0(V)$. Можно определить недостаток энтропии как неотрицательную величину

$$\Delta S^{(vib)} = S^{0(vib)} - S^{(vib)},$$

где $S^{0(vib)}$ получается из $S^{(vib)}$ при $P = P^0$. Недостаток энтропии представляет собой удобную меру отклонения наблюдаемого рас-

Таблица 1.2
Меры специфичности энерговыделения при химических реакциях [39]

Реакция	$\text{Cl} + \text{HI} \rightarrow \text{HCl} + \text{I}$	$\text{Cl} + \text{D}\text{J} \rightarrow \text{DCl} + \text{I}$
E , ккал/моль	34,0	34,0
f_V	0,71	0,71
λ_v	-8,0	-8,0
$\Delta S^{(vib)}$, ед. СГС	3,66	3,66

пределения от ожидаемого. Эта мера не зависит от того, будет ли график неожиданности линейным или нет.

В табл. 1.2 представлены результаты анализа реакций $\text{Cl} + \text{HI}$ (DI). Значительная колебательная инверсия в этих реакциях отражается как большими отрицательными значениями λ_v , так и большим недостатком энтропии. Введение понятия недостатка энтропии дает нам важный концептуальный инструмент. В любом эксперименте по молекулярной динамике исследуется множество независимых единичных столкновений. Наблюдаемое распределение населенностей продуктов будет тем, которое отвечает минимуму недостатка энтропии (при заданной полной энергии, выделяющейся при реактивном столкновении).

Теоретико-информационный подход может быть использован не только при анализе деталей энерговыделения в процессе реакций, но и при анализе селективности процессов поглощения энергии, а также при изучении кинетики процессов переноса энергии [42—44]. Тем самым этот подход может стать весьма эффективным средством исследования поведения систем, далеких от равновесия.

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

1. Условие усиления, понятие о полной и частичной инверсии населенностей. При анализе ряда вопросов работы химического лазера достаточна следующая упрощенная модель колебательного уровня. Энергия молекулы определяется по формуле

$$E_{v,J} = E_v + F(J) hc, \quad (1.51)$$

где v и J — колебательное и вращательное квантовые числа соответственно; h — постоянная Планка; c — скорость света; E_v — колебательная энергия v -го уровня. Для двухатомных молекул, представляющих для нас основной интерес, с учетом ангармоничности колебаний имеем

$$E_v = \omega_e v - \omega_e x_e v (v + 1), \quad (1.52a)$$

$$F(J) = B_e J (J + 1),$$

$$B_e = B_e - \alpha_e (v + 1/2), \quad (1.52b)$$

здесь ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , α_e — хорошо известные спектроскопические константы [45]. Предполагается наличие равновесия по вращательной системе уровней, так что заселенность n_{vJ} уровня v, J описывается формулой Больцмана

$$n_{vJ} = g_J \frac{N_v}{Q} \exp \left[-\frac{\theta_r}{T} J (J + 1) \right], \quad (1.53)$$

где g_J — статистический вес рассматриваемого состояния; $\theta_r = B_r h c / k$ — характеристическая вращательная температура; k — постоянная Больцмана; Q — вращательная статистическая сумма. При достаточно высоких температурах для линейных молекул

$$Q = T/\sigma\theta_r, \quad (1.54)$$

где σ — фактор симметрии, равный единице для молекул без центра инверсии, а для центросимметрических молекул $\sigma = 2$. Выражение (1.54) справедливо при $Q \gg 1$.

Усиление излучения при переходе $v', J' \rightarrow v, J$ возможно, если выполнено неравенство

$$\Delta_{v', J'}^{v, J} = n_{v', J'} - \frac{g_{J'}}{g_J} n_{v, J} > 0. \quad (1.55)$$

Соотношение (1.55) налагает ограничения на возможный спектральный состав усиливаемого излучения при колебательно-вращательных переходах.

Применим соотношения (1.51)–(1.55) для анализа переходов с уровня $v' = v + 1, J' = J + m$ на уровень v, J , где $m = -2, -1, 0, 1, 2$ для O -, P -, Q -, R -, S -ветвей соответственно. В случае дипольного излучения $\Delta J = 0, \pm 1$, и в общем случае наблюдается три ветви (P, Q, R). Однако для большинства двухатомных молекул в основном электронном состоянии (а именно, для молекул с равным нулю электронным моментом, т. е. в состоянии ${}^1\Sigma$) дополнительно запрещены переходы с $\Delta J = 0$ и наблюдаются лишь R - и P -ветви [45]. Статистический вес состояний $v + 1, J + m$ и v, J равен

$$g_J = 2J + 1, \quad g_{J+m} = 2J + 1 + 2m. \quad (1.56)$$

Тогда

$$\Delta_{v, J}^{v+1, J+m} = \frac{2}{Q} \left(\frac{1}{2} + J + m \right) \left[N_{v+1} \exp \left(-\frac{F(J+m)hc}{kT} \right) - N_v \exp \left(-\frac{F(J)hc}{kT} \right) \right]. \quad (1.57)$$

Из формулы (1.55) получим условие усиления:

$$\begin{aligned} \frac{N_{v+1}}{N_v} &> \exp \left[(F(J+m) - F(J)) hc \frac{1}{kT} \right] = \\ &= \exp \left[m(2J + 1 + m) \frac{\theta_r}{T} \right]. \end{aligned} \quad (1.58)$$

При $N_{v+1}/N_v > 1$ (полная инверсия) усиление возможно для переходов P -, Q -ветвей и тех переходов R -ветви, для которых $J < J_{\max}$, где $J_{\max} = \frac{1}{2} \frac{T}{\theta_r} \ln \frac{N_{v+1}}{N_v} - 1$.

При $N_{v+1}/N_v < 1$ (частичная инверсия) усиление возможно для

переходов P -ветви с $J > J_{\min}$, где $J_{\min} = \frac{1}{2} \frac{T}{\theta_r} \ln \frac{N_v}{N_{v+1}}$, но не для переходов Q - и R -ветвей. Если ввести колебательную температуру T_v по формуле

$$T_v = \theta_v \ln^{-1} \frac{N_v}{N_{v+1}}, \quad (1.59)$$

где $\theta_v = (E_{v+1} - E_v) / k$ — характеристическая колебательная температура, то условие усиления для переходов P -ветви можно записать в виде

$$J > \frac{1}{2} \frac{\theta_v}{\theta_r} \frac{T}{T_v}. \quad (1.60)$$

Условие (1.60) ограничивает значения J лишь снизу. Верхний предел значений J , до которого возможно усиление излучения, определяется населенностью врачательных подуровней, которая должна быть достаточно велика, чтобы происходило эффективное взаимодействие электромагнитной волны со средой. Другим условием, ограничивающим возможное значение J в P -ветви, является энергетическое условие $E_{v+1,J-1} > E_{v,J}$, равносильное неравенству $J < 1/\theta_v/\theta_r$. Последнее неравенство нарушается лишь при значениях числа J , превышающих 10^2 . Как правило, область достаточно населенных врачательных подуровней отвечает значительно меньшим значениям J .

При выводе условия (1.60) предполагалось наличие врачательного равновесия, а отношение населенностей верхнего и нижнего колебательных уровней определялось через колебательную температуру T_v . В лазерной среде колебательная температура, вообще говоря, различна для разных пар уровней, так что для многоуровневых систем необходимо вводить большое число параметров.

Представляет интерес вывести условие усиления в том предельном случае, когда колебательно-вращательное распределение формируется самой химической реакцией и не искажается релаксационными процессами. Такие распределения, как было показано выше (§ 2), могут быть охарактеризованы одним или двумя температуроподобными параметрами. Если выразить плотность инверсии через эти параметры, то условие (1.55) позволит предсказать возможный спектр генерации химического лазера. На основании формул (1.49), (1.50) распределение продукта по колебательным и врачательным уровням при $\theta_R = 0$ можно описать соотношением

$$n_{v,J} = P(f_v, J)n = n Q_{vr}^{-1} (2J + 1) [1 - f_v - f_J(v)]^{1/2} \exp(-\lambda_r f_v),$$

где $f_J(v)$ — доля энергии во вращении, n — концентрация продукта, $f_v = E_v/E$. Предэксперимент в этой формуле пропорцио-

нален плотности состояний системы атом — двухатомная молекула с полной энергией E , причем молекула находится в состоянии v , J . Если пренебречь вращательной релаксацией, то для плотности инверсии можно получить [236]:

$$\Delta_{v,J}^{v+1,J-1} = c (2J - 1) \exp(-\lambda_v f_v) \{ q_v^{-1/2} [S_{v+1} - J(J-1)]^{1/2} - [S_v - J(J+1)]^{1/2} \},$$

где c — константа пропорциональности, q_v и S_v — безразмерные параметры, определяемые как

$$q_v = \left(\frac{b_v}{b_{v+1}} \right)^{1/2} \exp[2\lambda_v \Delta f_v], \quad S_v = (1 - f_v)/b_v,$$

где $\Delta f_v = f_{v+1} - f_v$, $b_v = B_v / E$.

Число J , отвечающее максимуму функции распределения $P(f_v, J)$, равно $(S_v/2)^{1/2}$. Наивысшее значение J в P -ветви, для которого выполнено условие (1.55), т. е. инверсия остается положительной, определяется формулой

$$J_m = (2r_v)^{-1} \{ 1 + [1 + 4r_v^2 (S_{v+1} - q_v S_v)/(1 - q_v)]^{1/2} \} \approx \frac{\cdot}{(2r_v)^{-1} + [(S_{v+1} - q_v S_v)/(1 - q_v)]^{1/2}},$$

где $r_v = (1 - q_v) / (1 + q_v)$.

Для реакции $F + H_2$ значение $E = -\Delta H + \epsilon + \frac{5}{2}RT = 34,7$ ккал/моль = $12\,150$ см $^{-1}$, $\lambda_v = -6,5$, и для J_m в полосах 1—0, 2—1, 3—2 получаются значения, равные 20, 15 и 7 соответственно. В спектре излучения HF-лазера, накачиваемого этой реакцией, наблюдаются переходы со значениями числа J , лежащими в пределах 1—17 в полосе 1—0, 1—16 в полосе 2—1 и 2—8 в полосе 3—2, что почти полностью согласуется с предсказанным диапазоном переходов.

Наконец, рассмотрим ситуацию, когда распределение по колебательным уровням описывается формулой (1.49), а вращательное распределение равновесно (быстрая вращательная релаксация). Тогда для $n_{v,J}$ можно написать:

$$n_{v,J} \sim (1 - f_v)^{3/2} (2J + 1) \exp[-\lambda_v f_v - \beta b_v J(J+1)].$$

Максимум $n_{v,J}$ отвечает $J \approx (2\beta b_v)^{-1/2} - 1/2$. Условие усиления (1.55) в этом случае эквивалентно неравенству (P -ветвь):

$$-\lambda_v \Delta f_v + \beta J \left\{ 2b_v + \alpha(J-1) - \frac{3}{2} \ln [1 - \Delta f_v/(1 - f_v)] \right\} > 0,$$

где $\alpha = \alpha_e/E$, $\beta = E/kT$.

Для R -ветви ($J+1 \rightarrow J$) второй член в первой строке этой формулы заменяется на $-\beta(J+1)[2b_v - \alpha(J+2)]$, и за исключением очень больших J (соответствующие уровни практически

не заселены) он отрицателен. Это приводит к ограничению возможных значений J . В случае реакции $F + H_2$ условие усиления выполнено для всех переходов P -ветви даже в полосе 3—2, в которой верхний колебательный уровень менее населен по сравнению с нижним.

2. Коэффициент усиления. Коэффициент усиления при переходе $v', J' \rightarrow v, J$ в приближении малых сигналов определяется формулой

$$\alpha_{v,J}^{v',J'}(v) = \sigma_{v,J}^{v',J'} \Delta_{v,J}^{v',J'}, \quad (1.61)$$

где

$$\sigma_{v,J}^{v',J'} = \frac{c^2}{8\pi} A_{v,J}^{v',J'} S(v) \frac{1}{v^2} \quad (1.62)$$

есть сечение индуцированного перехода на частоте v . В центре линии излучения колебательно-вращательного перехода ($v = v_{v,J}^{v',J'} = v_0$) нормированный коэффициент формы определяется выражением

$$S(v_0) = \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{\Delta v_D} \exp(a^2) \operatorname{erfc}(a), \quad (1.63)$$

где

$$a = \frac{\Delta v_L}{\Delta v_D} \sqrt{\ln 2} = 0,833 (\Delta v_L / \Delta v_D). \quad (1.64)$$

Формула (1.63) учитывает совместное действие механизмов уширения, обусловливающих как лоренцеву, так и доплеровскую формы линии излучения. При $a \gg 1$, когда ширина линии определяется соударениями (практически при $a > 4$), асимптотическое разложение (1.64) дает

$$S(v_0) = \frac{1}{\pi \Delta v_L}.$$

Напротив, при $a \ll 1$

$$S(v_0) = \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{\Delta v_D}.$$

При практических расчетах удобно представить интеграл ошибок в виде [46]

$$\operatorname{erfc}(a) = f(a) \exp(-a^2), \quad (1.65)$$

где для $a > 1,5$ справедливо разложение в быстро сходящуюся цепную дробь

$$f(a) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{a + \frac{1/2}{a + \frac{1}{a + \frac{3/2}{a + \frac{2}{a + \dots}}}}} ,$$

а для $a < 1,5$

$$f(a) = \frac{1}{V\pi} (b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t^3),$$

где

$$t = 1 / (1 + b_0 a),$$

$b_0 = 0,47047$, $b_1 = 0,61686$, $b_2 = -0,16994$, $b_3 = 1,32554$. С учетом (1.65) величина $S(v_0)$ принимает вид

$$S(v_0) = \frac{a}{V\pi \Delta v_L} f(a). \quad (1.66)$$

В общем случае для квантового перехода $u \rightarrow l$ ударная полуширина Δv_L молекул сорта A , сталкивающихся с молекулами сорта B , определяется как [47]

$$\Delta v_L = \frac{1}{4\pi} (2Z_u^{A-B} + 2Z_l^{A-B}), \quad (1.66)$$

где

$$Z_u^{A-B}(Z_l^{A-B}) = 3,37 \cdot 10^{10} \sigma_A \sigma_B \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \frac{p_B}{V T}$$

в соответствии с элементарной кинетической теорией газов. В формуле (1.67) $Z_u^{A-B}(Z_l^{A-B})$ — частота соударений (s^{-1}); σ_A и σ_B — оптические диаметры сталкивающихся молекул (A); M_A и M_B — соответствующие молекулярные массы (г/мол); p_B — полное давление (атм) уширяющего компонента B , связанное с плотностью частиц N_B (см^{-3}) и абсолютной температурой T (К) соотношением $N_B = 7,34 \cdot 10^{21} p_B/T$. Полагая, что $Z_u^{A-B} = Z_l^{A-B} = Z^{A-B}$, получим

$$\Delta v_L = Z^{A-B}/\pi. \quad (1.68a)$$

Соотношение (1.68a) естественно обобщается на случай многокомпонентной смеси:

$$\Delta v_L = \frac{1}{\pi} \sum_B Z^{A-B}. \quad (1.68b)$$

Доплеровская полуширина Δv_D определяется формулой

$$\Delta v_D = \frac{v_0}{c} \left(2 \ln 2kN_A \frac{T}{M} \right)^{1/2} = 3,581 \cdot 10^{-7} v_0 \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2}, \quad (1.69)$$

где M — молекулярный вес, N_A — число Авогадро. При заданной плотности частиц $\Delta v_L \sim \sqrt{T}$ и, следовательно, в этом случае параметр a не зависит от температуры.

Коэффициент Эйнштейна $A_{v,J}^{v',J'} (\text{с}^{-1})$ для спонтанного излучения с верхнего уровня v' , J' на нижний уровень v , J равен

$$A_{v,J}^{v',J'} = \frac{64\pi^4 v^3}{3hc^3} \frac{1}{2J'+1} |\mathcal{M}|^2, \quad (1.70)$$

где \mathcal{M} — матричный элемент дипольного момента для перехода между начальным и конечным состояниями. Величина $|\mathcal{M}|^2$ может быть записана в виде

$$|\mathcal{M}|^2 = S_J |R_v^{v'}|^2 F_{v,J'}^{v',J'}, \quad (1.71)$$

где S_J — «сила линии», равная J' для переходов R -ветви и $J' + 1$ — для переходов P -ветви, $R_v^{v'}$ — колебательный матричный элемент, $F_{v,J'}^{v',J'}$ — множитель, учитывающий взаимодействие колебаний и вращений. В приближении гармонического осциллятора

$$|R_v^{v+1}|^2 = \frac{\mu_1^2(v+1)}{2a}, \quad 2a = \frac{\omega_e}{B_e r_e^2}, \quad (1.72)$$

где r_e — равновесное расстояние между ядрами. В рамках модели жесткого ротора $F_{v,J'}^{v',J'} = 1$. Учет колебательно-вращательного взаимодействия приводит к следующему приближенному выражению для фактора F :

$$F_{v,J'}^{v',J'} = 1 - 4\gamma\theta m,$$

где $\gamma = 2B_e/\omega_e$, $m = J'$ для переходов R -ветви и $m = -(J' + 1)$ для переходов P -ветви; $\theta = \mu_0/\mu_1 r_e$. В формулах (1.71) и (1.72) μ_0 и μ_1 представляют собой первые два коэффициента в разложении дипольного момента $\mu = \sum_{i=0}^{\infty} \mu_i (r - r_e)^i$, где $(r - r_e)$ — отклонение расстояния между ядрами от равновесного. Более точные расчеты величины \mathcal{M} при переходах 0—1, 1—2, 0—2 для двухатомных молекул с нулевым электронным моментом в основном состоянии представлены в монографии [47] (формулы (7.76)–(7.78)).

Объединяя формулы (1.54), (1.56), (1.57), (1.61)–(1.63), (1.69) и (1.70), для коэффициента усиления (см^{-1}) и сечения индуцированного перехода получим следующие выражения:

$$\alpha_{v,J}^{v+1,J+m} = 0,546 \cdot 10^{24} \frac{\sigma \theta r_e M^{1/2}}{T^{1/2}} |\mathcal{M}|^2 \times \exp(a^2) \operatorname{erfc}(a) (N_{v+1} e^{-\frac{F(J+m)hc}{kT}} - N_v e^{-\frac{F(J)hc}{kT}}), \quad (1.73)$$

$$\sigma_{v,J}^{v+1,J+m} = 0,546 \cdot 10^{24} \frac{M^{1/2}}{T^{1/2}} \frac{1}{2J+1+2m} |\mathcal{M}|^2 \exp(a^2) \operatorname{erfc}(a), \quad (1.74)$$

где числовой множитель есть $8\pi^{1/2}/3h (2kN_A)^{1/2}$. Полное усиление G на длине активной среды l равно

$$G = \exp(\alpha_{v,J}^{v',J'} l).$$

Таким образом, активная молекула характеризуется следующими основными параметрами: σ , θ_r , M , $|M|$, a . Из этих параметров σ , $M^{1/2}$, $|M|^2$, a вместе с l входят только в величину

$$g = 0,546 \cdot 10^{24} \frac{\sigma \theta_r M^{1/2}}{T^{3/2}} |M|^2 \exp(a^2) \operatorname{erfc}(a) l.$$

Поэтому g является важным параметром подобия. Изменения σ , M , $|M|$, a могут быть скомпенсированы соответствующим изменением l . Кроме того, g служит относительной мерой способности молекулы к генерации. Другим важным параметром является θ_r/T . Частота генерации v_0 входит в параметр a . При чисто додлеровском уширении $a = 0$ и g не зависит от частоты генерации.

Используя (1.73), нетрудно показать, что при заданном отношении N_{v+1}/N_v максимальным усилением обладают переходы P -ветви.

Как следует из (1.73), для данной молекулы функция

$$\tau = F_{v, J}^{v', J'} J \left(e^{-\frac{\theta_r}{T} J(J-1)} - \frac{N_v}{N_{v+1}} e^{-\frac{\theta_r}{T} J(J+1)} \right) \left(\frac{300}{T} \right)^{3/2}$$

приближенно не зависит от рассматриваемого перехода и определяется только N_v/N_{v+1} , T и J . Величина $\tau(N_v/N_{v+1}, T, J)$ включает всю зависимость коэффициента усиления в P -ветви от T и J и определяет, какой переход будет иметь максимальное усиление при заданной температуре газа T . В этой связи при рассмотрении пороговых условий полезно ввести функцию τ_{\max} [48], определяемую операционально: из одномерного массива

$$\tau(N_v/N_{v+1}, T, 1), \quad \tau(N_v/N_{v+1}, T, 2), \dots$$

выбирается элемент, имеющий максимальное значение и обозначаемый как $\tau(N_v/N_{v+1}, T, J_{\max})$; величине τ_{\max} присваивается значение, равное значению этого элемента:

$$\tau_{\max} = \tau(N_v/N_{v+1}, T, J_{\max}).$$

Для любого молекулярного лазера τ_{\max} зависит только от θ_r , T и отношения N_v/N_{v+1} . Например, для лазера, в котором излучают колебательно-возбужденные молекулы HF, τ_{\max} принимает значения, приведенные на рис. 1.9.

Кривые с $N_v/N_{v+1} < 1$ отвечают полной инверсии, в то время как кривые с $N_v/N_{v+1} > 1$ относятся к системе с частичной инверсией. На каждой кривой указано значение J , обеспечивающее максимальное усиление. Интересно отметить, что хотя усиление при переходе с фиксированным J , описывающееся функцией τ , быстро падает с увеличением T , величина τ_{\max} зависит от температуры существенно менее сильно по сравнению с τ . Как увеличе-

ние отношения N_v/N_{v+1} , так и увеличение температуры газа T , приводит к смещению J_{\max} к более высоким значениям. Это обс-

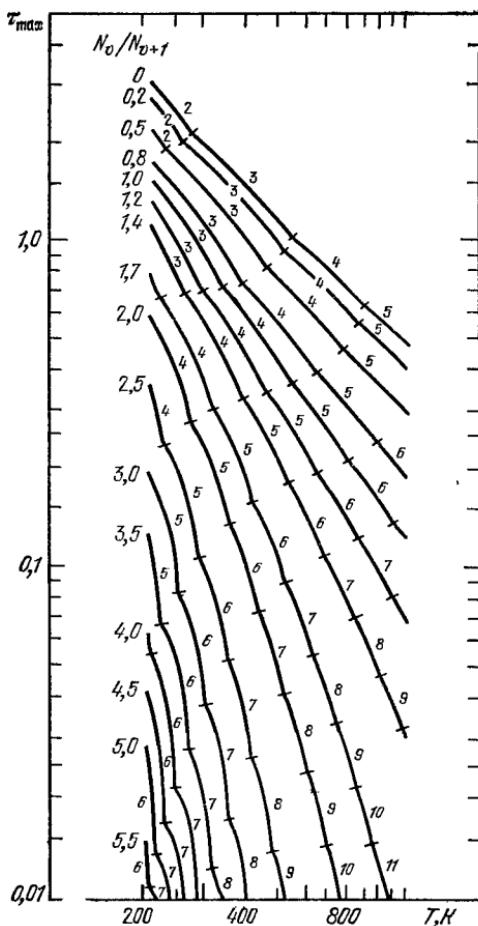


Рис. 1.9. Функция τ_{\max} в зависимости от температуры T для молекулы HF с величиной N_v/N_{v+1} в качестве параметра [48]. На каждой кривой указано значение J для перехода $P(J)$, обладающего максимальным усилением в отмеченной области температур.

тоятельство важно при интерпретации динамики спектра излучения химических лазеров.

§ 4. Элементарные процессы колебательной релаксации

1. Экспериментальные данные. Процессы колебательно-поступательного ($V \rightarrow T$) и колебательно-колебательного ($V \rightarrow V$) переноса энергии определяют поведение большого числа молекуляр-

ных систем, интересных как с научной, так и с практической точки зрения. В частности, знание скоростей процессов переноса энергии важны для прогнозирования работы молекулярных и химических лазеров, где излучают, главным образом, молекулы галогеноводородов CO и CO₂, а компонентами рабочих сред могут быть инертные одноатомные газы He, Ar, Ne, Xe, химически активные атомы F, H, Cl, O и самые разнообразные соединения — двухатомные газы (H₂, O₂, N₂ и др.), многоатомные газы (SF₆, C₂F₆, ClF₅, CH₄ и др.). Поэтому вопросы переноса энергии стали за последние годы предметом широких исследований в химической физике.

Для ряда молекул, таких, как N₂, O₂, CO, Cl₂ и других, имеется обширный экспериментальный материал, а теоретические расчеты времен релаксации приводят к значениям, совпадающим с данными измерений в достаточно широкой области температур более точно, чем просто по порядку величины. Однако колебательная релаксация молекул, на которых получена генерация в химических лазерах, вплоть до недавнего времени практически не исследовалась. Лишь в течение последних нескольких лет появилась существенная информация по колебательной релаксации молекул галогеноводородов. Данные по V → T (V → R, T)- и V → V-переносу энергии с участием молекул галогеноводородов собраны в табл. 1.3.

В соответствии со способом образования колебательно возбужденных молекул можно выделить две основные группы экспериментов: с использованием методики ударной трубы и методики наведенной лазером флюoresценции.

Экспериментально установлено, что скорость колебательной релаксации HF имеет своеобразную температурную зависимость с минимумом, который наблюдается вблизи 1000 К. Вероятно, наиболее характерной особенностью релаксации HF (DF) является ее быстрота, независимо от того, идет ли речь о самодезактивации или передаче энергии другим молекулам. Первое измерение скорости релаксации HF выполнено в работе [49] при температуре 350 К методом наведенной лазером флюoresценции. Измеренная скорость релаксации на несколько порядков величины больше, чем предсказывается теорией колебательно-поступательного переноса энергии, учитывающей только короткодействующие силы отталкивания [50].

В настоящее время имеется обилие данных по колебательной релаксации галогеноводородов, включая столкновения с различными партнерами при разных температурах. Процессы дезактивации (релаксации), измеренные в ходе эксперимента, могут быть классифицированы следующим образом [51]:

- 1) саморелаксация;
- 2) релаксация на изотопе;

Таблица 1.3

Данные эксперимента по скорости колебательной релаксации галогеноводородов

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера- тура
Релаксация HF			
HF	$\text{HF}(v=1) + M \xrightarrow{k_{V \rightarrow RT}} \text{HF}(v=0) + M$ $p\tau = 0,014 \text{ мкс} \cdot \text{атм}$ $(9,5 \pm 1,0) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $(7,0 \pm 1,0) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $(4,95 \pm 0,4) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $p\tau = 13,9 \pm 1,6 \text{ мкс} \cdot \text{мм рт. ст.}$ $(7,2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1})$ $8,7 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $p\tau = 0,06 \text{ мкс} \cdot \text{атм}$ $p\tau = 0,09 \text{ мкс} \cdot \text{атм}$ $p\tau = 0,1 \text{ мкс} \cdot \text{атм}$ $p\tau = 0,09 \text{ мкс} \cdot \text{атм}$ $p\tau = 0,024 \text{ мкс} \cdot \text{атм}$ $(5,6 \pm 0,5) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $p\tau = 0,0572 \text{ мкс} \cdot \text{атм}$ $p\tau = 0,0876 \text{ мкс} \cdot \text{атм}$ $p\tau = 0,118 \text{ мкс} \cdot \text{атм}$	350 300 350 294 300 600 900 1900 2400 295 460 555 720	[49] [160] [160] [161] [162] [162] [162] [162] [162] [163] [163] [163] [163]
He	$\text{DF}(v=1) + M \xrightarrow{k_{V \rightarrow RT}} \text{DF}(v=0) + M$ $< 30 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[167]
Ar	$p\tau = 1,9 \cdot 10^{-3} \exp(101,5/T^{1/2}) \text{ мкс атм}$ $p\tau = 1,82 \cdot 10^{-4} \exp(135/T^{1/2}) \text{ мкс атм}$ $< 30 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $p\tau = 7,1 \pm 1,0 \cdot 10^{-3} \exp[(128,6 \pm 6)/T^{1/2}] \text{ мкс атм}$ $p\tau = 1,46 \cdot 10^{-2} \exp(78,04/T^{1/2}) \text{ мкс атм}$ $p\tau = 1,27 \cdot 10^{-3} \exp(119/T^{1/2}) \text{ мкс атм}$	1500—3500 900—2600 295 800—4000 1500—5000 910—1150	[188] [205] [167] [201] [176] [205]
Релаксация DF *)	$\text{DF}(v=1) + M(v=0) \xrightarrow{k_{V \rightarrow V+k_{V \rightarrow RT}}}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{DF}(v=0) + M(v=1) \\ \text{DF}(v=0) + M(v=0) \end{array} \right.$		
HCl	$\text{DF}(v=0) + M(v=1) \xrightarrow{k_{V \rightarrow DF}}$ $\text{DF}(v=0) + M(v=0)$ $k_{V \rightarrow V} = (0,4 \pm 0,04) 10^6 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $k_{V \rightarrow DF} + 0,86 k_{V \rightarrow RT} =$ $= (1,7 \pm 0,6) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $k_{V \rightarrow V} = (2,8 \pm 0,2) 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	295 295 745	[206] [206] [206]
HCl	$k_{V \rightarrow RT}^{\text{M-DF}} + (0,95 \pm 0,5) k_{V \rightarrow RT} =$ $= (1,8 \pm 0,6) 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	745	[206]

*) Дополнение к данным по релаксации DF (с. 66—70).

Таблица 1.3 (продолжение)

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера- тура
HF	$p\tau = 0,178 \text{ мкс·атм}$	1030	[163]
	$5,6 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[164]
	$10^5 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[165]
	$7,8 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	350	[165]
	$p\tau = 0,07 \text{ мкс·атм}$	730	[165]
	$(8,74 \pm 0,1) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	294	[166]
	(разбавление в Ar)		
	$(4,4 \pm 0,3) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	294	[166]
	(чистый HF)		
	$(6,1 \pm 0,4) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[167]
	(чистый HF)		
	$(6,4 \pm 0,6) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[167]
	(разбавление в Ar)		
	$(5,8 \pm 0,7) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[167]
	(разбавление в He)		
	$(8,4 \pm 1,0) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	297	[168]
	$(7,1 \pm 0,5) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	321	[168]
	$(4,3 \pm 0,5) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	395	[168]
	$(2,7 \pm 0,3) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	475	[168]
	$(2,1 \pm 0,3) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	570	[168]
	$(2,0 \pm 0,3) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	678	[168]
	$(8,4 \pm 0,7) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[169]
	$(6,7 \pm 0,4) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	324	[169]
	$(5,2 \pm 0,3) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	350	[169]
	$(3,9 \pm 0,4) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	420	[169]
	$(2,8 \pm 0,4) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	500	[169]
	$(2,4 \pm 0,4) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	580	[169]
	$(2,0 \pm 0,4) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	670	[169]
	$p\tau = 0,022 \pm 0,002 \text{ мкс·атм}$	300	[170]
	$p\tau = 0,125 \pm 0,015 \text{ мкс·атм}$	940	[170]
	$(6,75 \pm 0,5 \cdot 10^4) \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[171]
	(среднее из данных [160, 166, 169] с учетом газодинамических поправок)		
	$(8,05 \pm 0,8) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[171]
	(среднее из данных [160, 166, 169] без газодинамических поправок)		
	$(5,8 \pm 0,5) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[171]
	(среднее из данных [163, 167, 172], где газодинамические эффекты не существенны)		
	$5,6 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[172]
	$5,25 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	350	[173]
	$(0,98 \pm 0,4) \cdot 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	298	[174]
	$5,3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$		
	$1,38 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	330	[182]
	$p\tau = 1,02 \cdot 10^{-2} \exp(34,39/T^{1/3}) \text{ мкс·атм}$	1350—4000	[175]
	$p\tau = 5,74 \cdot 10^{-3} \exp(42/T^{1/3}) \text{ мкс·атм}$	1500—5000	[176]
	$p\tau = 6,3 \cdot 10^{-4} \exp(64/T^{1/3}) \text{ мкс·атм}$	1400—4000	[177]
HF	$k_{V \rightarrow RT}$		
	$\text{HF}(v=2) + M \xrightarrow{k_{2,1}} \text{HF}(v=1) + M$		[178]
	$k_{2,1} \approx 6k_{1,0} = 7,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$		

Таблица 1.3 (продолжение)

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера- тура
HF	$\text{HF}(v=1) + \text{M}(v=1) \xrightarrow{k_{V \rightarrow V}}$ $\text{HF}(v=0) + \text{M}(v=2)$ $2,2 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	295	[163]
HF	$\text{HF}(v=2) + \text{M}(v=0) \rightarrow$ $\text{HF}(v < 2) + \text{M}(v \geq 0)$ (совместное действие $V \rightarrow V$ - и $V \rightarrow RT$ -релаксации) $(9,9 \pm 3,0) 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $1,1 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $1,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $r\tau = 6,6 \pm 1,7 \text{ мкс} \cdot \text{мм рт. ст.}$ $7,8 \cdot 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	298 к.т. 298 к.т. 294 295	[174] [179] [172] [161] [180]
HF	$\text{HF}(v=3) + \text{M}(v=0) \rightarrow$ $\text{HF}(v < 3) + \text{M}(v \geq 0)$ $(15,7 \pm 6,0) 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $1,2 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $2,9 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $1,4 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $(1,7 \pm 0,2) 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	298 298 298 298 298 293	[174] [179] [172] [180] [181]
HF	$\text{HF}(v=4) + \text{M}(v=0) \rightarrow$ $\text{HF}(v < 4) + \text{M}(v \geq 0)$ $(16,3 \pm 6,0) 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $> 3,2 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $2,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $(4,3 \pm 0,3) 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $1,9 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	298 298 к.т. 293 298	[174] [179] [172] [181] [180]
HF	$\text{HF}(v=5) + \text{M}(v=0) \rightarrow$ $\text{HF}(v < 5) + \text{M}(v \geq 0)$ $(5,2 \pm 3,0) 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $> 4,8 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $2,8 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	298 300 298	[174] [179] [180]
DF	$\text{HF}(v=1) + \text{M} \xrightarrow{k_{V \rightarrow RT}} \text{HF}(v=0) + \text{M}$ $< (4,5 \pm 0,7) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт.ст.}^{-1}$ $< (3,3 \pm 0,5) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт.ст.}^{-1}$	300 350	[160] [160]
DF	$\text{HF}(v=1) + \text{M}(v=0) \xrightarrow{k_{V \rightarrow V} + k_{V \rightarrow RT}}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{HF}(v=0) + \text{M}(v=1) \\ \text{HF}(v=0) + \text{M}(v=0) \end{array} \right.$ $(13,3 \pm 1,0) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт.ст.}^{-1}$ $(9,8 \pm 1,5) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт.ст.}^{-1}$ $(7,7 \pm 0,4) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт.ст.}^{-1}$ $(6,7 \pm 0,5) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт.ст.}^{-1}$ $(13,5 \pm 1,0) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт.ст.}^{-1}$	300 350 295 295 297	[160] [160] [164] [167] [168]

Таблица 1.3 (продолжение)

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера- тура
DF	$(11,0 \pm 0,8) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт.ст.}^{-1}$ $(7,3 \pm 0,5) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт.ст.}^{-1}$ $(5,1 \pm 0,3) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт.ст.}^{-1}$ $(3,9 \pm 0,4) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт.ст.}^{-1}$ $(3,2 \pm 0,3) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт.ст.}^{-1}$	321 395 475 570 678	[168] [168] [168] [168] [168]
DF	$\text{HF}(v=1) + \text{M}(v=0) \xrightarrow{k_{V \rightarrow V}}$ $\text{HF}(v=0) + \text{M}(v=1)$ $7,1 10^4 < k_{V \rightarrow V} < 14,3 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт.ст.}^{-1}$ $4,5 10^4 < k_{V \rightarrow V} < 11,3 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт.ст.}^{-1}$ $(2,4 \pm 1,8) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт.ст.}^{-1}$ $\text{HF}(v=1) + \text{M} \rightarrow$ $\{ \text{HF}(v=0) + \text{M}$ $\{ \text{MF}(v=0) + \text{H}$	300 350 295	[160] [160] [167]
H	$< 0,5 10^3 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт.ст.}^{-1}$ $< 9 10^9 \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $(7 \pm 4) 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $(1,4 \pm 0,4) 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $(1,8 \pm 1,6) 10^{10} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	300 295 295 295	[483] [484] [83, 185] [83]
H	$\text{HF}(v=2) + \text{M} \rightarrow$ $\{ \text{HF}(v < 2) + \text{M}$ $\{ \text{MF}(v < 2) + \text{H}$ $(5 \pm 2) 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $(6,6 \pm 3) 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $0,9 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	295 295 295	[185] [85] [184]
H	$\text{HF}(v=3) + \text{M} \rightarrow$ $\{ \text{HF}(v < 3) + \text{M}$ $\{ \text{MF}(v < 3) + \text{H}$ $\text{HM} + \text{F}$ $1,4 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $(6,3 \pm 1,5) 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $10^{14} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	295 295 200	[184] [185, 85] [186]
D	$5,9 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $7,9 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	295 200	[186] [186]
F	$\text{HF}(v=1) + \text{M} \rightarrow \{ \text{HF}(v=0) + \text{M}$ $\{ \text{MH}(v=0) + \text{F}$ $(0,9 \pm 0,2) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт.ст.}^{-1}$ $(1,7 \pm 0,4) 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $p\tau = 0,03 \text{ мкс.атм}$	300 300 2000	[183] [187] [162]
Cl	$(4,5 \pm 1) 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	300	[187]
O	$(1,0 \pm 0,2) 10^5 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт.ст.}^{-1}$ $(1,9 \pm 0,4) 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	300 300	[183] [187]

Таблица 1.3 (продолжение)

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера- тура
He	$\text{HF} (v=1) + \text{M} \xrightarrow{k_{V \rightarrow RT}} \text{HF} (v=0) + \text{M}$ $p\tau = 1,52 \cdot 10^{-4} \exp(133,3/T^{1/2}) \text{ мкс} \cdot \text{атм}$ $p\tau = 7,7 \cdot 10^{-4} \exp(117,2/T^{1/2}) \text{ мкс} \cdot \text{атм}$ $< 60 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$	1350—4000 1500—3500 295	[175] [188] [167]
Ar	$p\tau = 1,62 \cdot 10^{-3} \exp(111,97/T^{1/2}) \text{ мкс} \cdot \text{атм}$ $p\tau = 8,49 \cdot 10^{-3} \exp(89,47/T^{1/2}) \text{ мкс} \cdot \text{атм}$ $40 > p\tau > 5 \text{ мкс} \cdot \text{атм}$ $< 60 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$ $< 10^2 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$	1350—4000 1500—5000 800—2400 295 350	[175] [176] [162] [166, 167] [165]
HCl	$\text{HF} (v=1) + \text{M} \xrightarrow{k_{V \rightarrow RT} + k_{V \rightarrow V}}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{HF} (v=0) + \text{M} \\ \text{HF} (v=0) + \text{M}^v \end{array} \right.$ $(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$ $(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$ $(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$ $(p\tau)^{-1} = 10^{5,7 \pm 0,2} \exp(-156 \pm 20/T^{1/2}) \text{ мкс}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ $k_{V \rightarrow RT} < 1,2 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$ $k_{V \rightarrow RT} < 1,6 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$	350 300 295 1600—3000 350 300	[160] [160] [164] [189] [160] [160]
HCl	$\text{HF} (v=3) + \text{M} \rightarrow \text{HF} (v<3) + \text{M}, \text{M}^v$ $(0,4 \pm 0,04) \cdot 10^6 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$	295	[191]
HCl	$\text{HF} (v=4) + \text{M} \xrightarrow{k_{V \rightarrow V}} \text{HF} (v=0) + \text{M}^v$ $(1,2 \pm 2,5) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$ $(1,6 \pm 3,2) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$	350 300	[160] [160]
HBr	$\text{HF} (v=1) + \text{M} \xrightarrow{k_{V \rightarrow RT} + k_{V \rightarrow V}}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{HF} (v=0) + \text{M} \\ \text{HF} (v=0) + \text{M}^v \end{array} \right.$ $(0,35 \pm 0,20) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$ $(0,75 \pm 0,20) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$ $(0,75 \pm 0,1) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$ $k_{V \rightarrow RT} < 0,28 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$ $k_{V \rightarrow RT} < 0,47 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$ $k_{V \rightarrow V} = (0,28 \pm 0,55) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$ $k_{V \rightarrow V} = (0,47 \pm 0,95) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$	350 300 295 350 300 300 350 300 350 300	[160] [160] [164] [160] [160] [160] [160] [160] [160]
HI	$(0,2 \pm 0,15) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$ $(0,35 \pm 0,20) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$	350 300	[160] [160]
DBr	$(0,44 \pm 0,15) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$	295	[190]
N ₂	$(1,52 \pm 0,15) \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм} \text{ pt. ct.}^{-1}$	295	[164]

Таблица 1.3 (продолжение)

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера- тура
N ₂	(1,25 ± 0,6) 10 ² c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ (2 ± 1) 10 ² c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ (2 ± 1) 10 ² c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ (1,45 ± 0,15) 10 ² c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ $p\tau = 1,9$ мкс·атм $p\tau_{HF-D_2} < p\tau_{HF-N_2} < p\tau_{HF-He}$	294 295 350 295 2000 1350—4000	[166, 195] [165] [165] [191] [193] [175]
N ₂	HF ($v = 2$) + M → HF ($v = 1$) + M, M ^v (8,1 ± 1,0) 10 ² c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[191]
N ₂	HF ($v = 3$) + M → HF ($v = 2$) + M, M ^v (2,92 ± 0,3) 10 ³ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[191]
H ₂	$\xrightarrow{k_{V \rightarrow V+k_{V \rightarrow RT}}}$ HF ($v = 1$) + M { HF ($v = 0$) + M { HF ($v = 0$) + M ^v (1,7 ± 0,1) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ (2,4 ± 0,3) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ (2,39 ± 0,6) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ (1,43 ± 0,15) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ $k_{V \rightarrow RT} = (3,8 \pm 1,1) 10^2$ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295 294 295 295 295 295	[164] [166] [167] [191] [192]
H ₂	HF ($v = 2$) + M → HF ($v = 1$) + M, M ^v (4,23 ± 0,1) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ $1,26 \cdot 10^{11}$ см ³ /моль·с	295 298	[191] [180]
H ₂	HF ($v = 3$) + M → HF ($v = 2$) + M, M ^v (1,43 ± 0,1) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ $0,9 \cdot 10^{11}$ см ³ /моль·с (1,87 ± 0,36) 10 ¹¹ см ³ /моль·с	295 298 293	[191] [180] [237]
H ₂	HF ($v = 4$) + M → HF ($v = 3$) + M, M ^v $1,26 \cdot 10^{11}$ см ³ /моль·с (2,83 ± 0,72) 10 ¹¹ см ³ /моль·с	298 293	[180] [237]
H ₂	HF ($v = 5$) + M → HF ($v = 4$) + M, M ^v $2,94 \cdot 10^{11}$ см ³ /моль·с	298	[180]
H ₂	HF ($v = 6$) + M → HF ($v = 5$) + M, M ^v $5,96 \cdot 10^{11}$ см ³ /моль·с	298	[180]
H ₂	HF ($v = 7$) + M → HF ($v = 6$) + M, M ^v $9,63 \cdot 10^{11}$ см ³ /моль·с	298	[180]

Таблица 1.3 (продолжение)

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера- тура
D ₂	HF ($v = 1$) + M → HF ($v = 0$) + M, M ^v $(0,31 \pm 0,06) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $(0,37 \pm 0,04) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $p\tau = 5,1 \cdot 10^{-4} \exp(96,6/T^{1/2}) \text{ мкс.атм}$	295 294 1350—4000	[164] [166, 195] [175]
D ₂	HF ($v = 2$) + M → HF ($v = 1$) + M, M ^v $1,56 \cdot 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	298	[180]
D ₂	HF ($v = 3$) + M → HF ($v = 2$) + M, M ^v $3,54 \cdot 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $(8,06 \pm 1,56) \cdot 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	298 293	[180] [237]
D ₂	HF ($v = 4$) + M → HF ($v = 3$) + M, M ^v $7,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $(2 \pm 0,36) \cdot 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	298 293	[180] [237]
D ₂	HF ($v = 5$) + M → HF ($v = 4$) + M, M ^v $1,86 \cdot 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	298	[180]
D ₂	HF ($v = 6$) + M → HF ($v = 5$) + M, M ^v $4,94 \cdot 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	298	[180]
D ₂	HF ($v = 7$) + M → HF ($v = 6$) + M, M ^v $3,67 \cdot 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	298	[180]
O ₂	HF ($v = 1$) + M → HF ($v = 0$) + M, M ^v $(4,5 \pm 0,6) \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $p\tau = 9,7 \cdot 10^{-2} \exp(46,7/T^{1/2}) \text{ мкс.атм}$ $p\tau = 3,3 \text{ мкс.атм}$ $(3,5 \pm 0,25) \cdot 10^2 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295 1200—3000 2000 294	[164] [188] [193] [194]
O ₂	HF ($v = 3$) + M → HF ($v = 2$) + M, M ^v $(7,5 \pm 1) \cdot 10^2 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[191]
F ₂	HF ($v = 1$) + M → HF ($v = 0$) + M, M ^v $< 10^2 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	350	[165]
NO	$(6 \pm 1) \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $(6,2 \pm 0,3) \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295 294	[164] [194]
CO	$p\tau = 10^{-1,1 \pm 0,2} \exp(16 \pm 4/T^{1/2}) \text{ мкс.атм}$	1000—4400	[189]
ClF	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $(8 \pm 2) \cdot 10^2 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295 295	[164] [190]
CO ₂	$6,6 \cdot 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $4 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $3,7 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	300 300 350	[196] [179] [173]

Таблица 1.3 (продолжение)

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера- тура
CO ₂	(5,9±0,2) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	294	[166]
	(3,6±0,2) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[164]
	4,5·10 ¹¹ см ³ /моль·с	700	[164]
	6·10 ¹¹ см ³ /моль·с	1000	[164]
	(7,0±0,5) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[169]
	(5,0±0,4) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	324	[169]
	(3,6±0,3) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	350	[169]
	(3,1±0,3) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	420	[169]
	(2,2±0,3) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	500	[169]
	(2,0±0,3) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	580	[169]
CO ₂	(1,8±0,3) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	670	[169]
	(3,9±0,4) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[191]
	7,7·10 ¹¹ см ³ /моль·с	298	[197]
	4,0·10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	298	[200]
	HF (<i>v</i> = 2) + M → HF (<i>v</i> < 2) + M, M ^v		
	2,9·10 ¹² см ³ /моль·с	298	[197]
	1,6·10 ⁶ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	300	[179]
	(19±2) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[191]
	2,05·10 ¹² см ³ /моль·с	298	[180]
	HF (<i>v</i> = 3) + M → HF (<i>v</i> < 3) + M, M ^v		
CO ₂	3,1·10 ¹² см ³ /моль·с	298	[197]
	2,4·10 ⁶ см ³ /моль·с	300	[179]
	(38±4) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[191]
	4,22·10 ¹² см ³ /моль·с	298	[180]
	(6,1±0,96) 10 ¹² см ³ /моль·с	293	[237]
CO ₂	HF (<i>v</i> = 4) + M → HF (<i>v</i> < 4) + M, M ^v		
	4,8·10 ⁶ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	300	[179]
	7,52·10 ¹² см ³ /моль·с	298	[180]
	(13,5±2,6) 10 ¹² см ³ /моль·с	293	[237]
CO ₂	HF (<i>v</i> = 5) + M → HF (<i>v</i> < 5) + M, M ^v		
	>8·10 ⁶ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	300	[179]
	1,62·10 ¹³ см ³ /моль·с	298	[180]
CO ₂	HF (<i>v</i> = 6) + M → HF (<i>v</i> < 6) + M, M ^v		
	2,4·10 ¹³ см ³ /моль·с	298	[180]
CO ₂	HF (<i>v</i> = 7) + M → HF (<i>v</i> < 7) + M, M ^v		
	1,92·10 ¹³ см ³ /моль·с	298	[180]
H ₂ O	HF (<i>v</i> = 1) + M → HF (<i>v</i> = 0) + M, M ^v		
	(4,1±0,5) 10 ⁶ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	294	[166]
	(<i>pT</i>) ⁻¹ = 10 ^{2,8±0,1} exp [-(0,57±0,03) 10 ⁻³ <i>T</i>] MK ⁻¹ ·atm ⁻¹	1600—3000	[189]

Таблица 1.3 (продолжение)

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера-тура
D ₂ O	(4,1±0,5) 10 ⁶ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ (p _T) ⁻¹ = 10 ^{2,4±0,1} exp [-(0,76±0,02) 10 ⁻³ T] мкс ⁻¹ ·атм ⁻¹	294 1000–3500	[166] [189]
N ₂ O	(3,4±0,3) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ 2,3·10 ¹¹ см ³ /моль·с	295 298	[190] [197]
N ₂ O	HF (v = 2) + M → HF (v < 2) + M, M ^v 4,1·10 ¹¹ см ³ /моль·с	298	[197]
SO ₂	HF (v = 1) + M → HF (v = 0) + M, M ^v	295	[190]
H ₂ S	(2,4±0,3) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[190]
	(6,1±0,6) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	298	[197]
	1,4·10 ¹² см ³ /моль·с		
H ₂ S	HF (v = 2) + M → HF (v < 2) + M, M ^v 5,2·10 ¹² см ³ /моль·с	298	[197]
H ₂ S	HF (v = 3) + M → HF (v < 3) + M, M ^v 6,1·10 ¹² см ³ /моль·с	298	[197]
COF ₂	HF (v = 1) + M → HF (v = 0) + M, M ^v	295	[190]
BF ₃	(5,74±0,5) 10 ³ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[190]
NF ₃	(1,53±0,15) 10 ³ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[190]
CIF ₃	3·10 ² c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[190]
C ₂ H ₂	(1,43±0,17) 10 ⁵ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[198]
	5,9·10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	300	[199]
C ₂ H ₂	HF (v = 2) + M → HF (v < 2) + M, M ^v 2·10 ⁵ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	300	[199]
CBrF ₃	HF (v = 1) + M → HF (v = 0) + M, M ^v	295	[190]
SiF ₄	(3,9±0,6) 10 ² c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[190]
CF ₄	(3,4±0,5) 10 ² c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[190]
	(4,2±0,6) 10 ² c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	298	[197]
	<7,0·10 ⁹ см ³ /моль·с		
CF ₄	HF (v = 2) + M → HF (v < 2) + M, M ^v 1,3·10 ¹⁰ см ³ /моль·с	298	[197]
SO ₂ F ₂	HF (v = 1) + M → HF (v = 0) + M, M ^v	295	[190]
CH ₄	(1,44±0,15) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[198]
	(5,3±0,8) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[199]
	6,4·10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	к. т.	[199]
	3,9·10 ¹¹ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	298	[197]
	3,5·10 ¹¹ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	298	[200]
	(2,6±0,3) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	к. т.	[238]

Таблица 1.3 (продолжение)

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера-тура
CH ₄	HF ($v = 2$) + M → HF ($v < 2$) + M, M ^v 2,3·10 ⁵ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ 1,3·10 ¹² см ³ /моль·с	к. т. 298	[199] [197]
	HF ($v = 3$) + M → HF ($v < 3$) + M, M ^v 1,6·10 ¹² см ³ /моль·с		
CH ₄	HF ($v = 1$) + M → HF ($v = 0$) + M, M ^v 5·10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ 4,9·10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	к. т. 298	[199] [200]
	3,5·10 ³ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ 1,9·10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ 3,4·10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ 2,7·10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ 3,1·10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ 2,9·10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹		
C ₂ H ₄	HF ($v = 2$) + M → HF ($v < 2$) + M, M ^v 2,2·10 ⁵ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ 1,3·10 ⁵ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	к. т. 298	[199] [200]
	8,8·10 ³ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ 4,2·10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ 8,7·10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ 6,5·10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ 5,9·10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ 6,6·10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹		
C ₂ F ₄	HF ($v = 1$) + M → HF ($v = 0$) + M, M ^v (7,3±4,0) 10 ³ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	к. т. 295	[190] [165]
	(0,9±0,75) 10 ² c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ <50 c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹		
SF ₆	HF ($v = 2$) + M → HF ($v < 2$) + M, M ^v <3·10 ⁹ см ³ /моль·с	298	[197]
	HF ($v = 3$) + M → HF ($v < 3$) + M, M ^v 1,7·10 ¹⁰ см ³ /моль·с		
C ₂ F ₆	HF ($v = 1$) + M → HF ($v = 0$) + M, M ^v (1,6±0,5) 10 ² c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[190] [199]
	5,6·10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ (1,1±0,16) 10 ⁵ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ 9,3·10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ (5,9±0,6) 10 ⁴ c ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹		
C ₃ H ₆		295 295 298 300	[198] [200] [238]

Таблица 1.3 (продолжение)

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера-тура
C ₂ H ₆	HF ($v = 2$) + M → HF ($v < 2$) + M, M [*] $2,8 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	300	[199]
C ₃ H ₆ C ₃ H ₈	HF ($v = 1$) + M → HF ($v = 0$) + M, M [*] $(3,2 \pm 0,5) 10^5 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[198]
	$(1,35 \pm 0,2) 10^6 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[198]
	$8,3 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	к. т.	[199]
	$(8,4 \pm 0,9) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	300	[238]
C ₃ H ₈	HF ($v = 2$) + M → HF ($v < 2$) + M, M [*] $3,0 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	300	[199]
C ₄ F ₈ C ₄ H ₁₀	HF ($v = 1$) + M → HF ($v = 0$) + M, M [*] $(6,3 \pm 1,0) 10^2 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[190]
	$(1,7 \pm 0,25) 10^6 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[198]
	$(1,28 \pm 0,13) 10^5 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	300	[238]
Релаксация DF			
DF	$k_{V \rightarrow RT}$ DF ($v = 1$) + M → DF ($v = 0$) + M		
	$(1,8 \pm 0,3) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	350	[160]
	$(2,6 \pm 0,4) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	300	[160]
	$(2,4 \pm 0,3) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[167]
	(чистый DF)		
	$(2,7 \pm 0,5) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[167]
	(разбавление в Ar)		
	$(2,4 \pm 0,6) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[167]
	(разбавление в He)		
	$(2,5 \pm 0,4) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	297	[168]
	$(1,9 \pm 0,4) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	321	[168]
	$(1,0 \pm 0,3) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	395	[168]
	$(0,8 \pm 0,1) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	475	[168]
	$(0,5 \pm 0,2) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	570	[168]
	$(0,5 \pm 0,2) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	678	[168]
	$(2,7 \pm 0,3) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	299	[169]
	$(2,1 \pm 0,3) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	325	[169]
	$(2,0 \pm 0,2) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	350	[169]
	$(1,2 \pm 0,3) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	399	[169]
	$(0,87 \pm 0,2) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	473	[169]
	$(0,77 \pm 0,15) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	566	[169]
	$(0,64 \pm 0,14) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	670	[169]
	$(2,65 \pm 0,3) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	300	[171]
(среднее из данных [160, 169] без газодинамических поправок)			
$(2,23 \pm 0,3) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$		300	[171]
(среднее из данных [160, 169] с учетом газодинамических поправок)			

Таблица 1.3 (продолжение)

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера-тура
DF	$p\tau = (1,4 \pm 0,15) 10^{-3} \exp [(63,7 \pm 3)/T^{1/2}]$ мкс·атм $p\tau = 0,37$ мкс·атм $p\tau = 10^{-2,6 \pm 0,2} \exp [(56 \pm 3)/T^{1/2}]$ мкс·атм $p\tau = 2,26 \cdot 10^{-3} \exp (57,25/T^{1/2})$ мкс·атм $p\tau = 0,055 \pm 0,005$ мкс·атм $p\tau = 0,32 \pm 0,05$ мкс·атм $p\tau = 0,063 \pm 0,005$ мкс·атм $p\tau = 0,36 \pm 0,03$ мкс·атм $4,4 \cdot 10^{14} T^{-1,24} + 6,1 \cdot 10^3 T^{2,46}$ см ³ /моль·с	>2000 $800-1500$ $1500-4000$ $1500-5000$ 300 700 295 900 $295-5000$	[201] [201] [103] [176] [170] [170] [204] [204] [204]
DF	$DF(v=1) + M(v=1) \xrightleftharpoons[k_{V \rightarrow V}^-]{k_{V \rightarrow V}^+} DF(v=2) + M(v=0)$ $k_{V \rightarrow V}^- = 6,2 \cdot 10^5$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ $k_{V \rightarrow V}^+ = 1,9 \cdot 10^{13}$ см ³ /моль·с $k_{V \rightarrow V}^- = 1,01 \cdot 10^{13}$ см ³ /моль·с $k_{V \rightarrow V}^+ = 1,35 \cdot 10^{13}$ см ³ /моль·с $k_{V \rightarrow V}^- = 0,95 \cdot 10^{13}$ см ³ /моль·с $k_{V \rightarrow V}^+ = 1,27 \cdot 10^{13}$ см ³ /моль·с $k_{V \rightarrow V}^- = 0,94 \cdot 10^{13}$ см ³ /моль·с $k_{V \rightarrow V}^+ = 1,23 \cdot 10^{13}$ см ³ /моль·с $k_{V \rightarrow V}^- = (0,73 \pm 0,02) 10^{13}$ см ³ /моль·с $k_{V \rightarrow V}^+ = (0,87 \pm 0,02) 10^{13}$ см ³ /моль·с $k_{V \rightarrow V}^- = (1,96 \pm 0,2) 10^{13}$ см ³ /моль·с	к. т. 295 444 444 450 450 479 479 739 739 295	[202] [203] [203] [203] [203] [203] [203] [203] [203] [204]
HF	$DF(v=1) + M \xrightleftharpoons[k_{V \rightarrow RT}^-]{k_{V \rightarrow RT}^+} DF(v=0) + M$ $7,0 \cdot 10^4$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ $(4,5 \pm 0,7) 10^4$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ $(3,3 \pm 0,5) 10^4$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ $(4,1 \pm 0,4) 10^4$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ $(3,4 \pm 0,4) 10^4$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ $(2,3 \pm 0,3) 10^4$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ $(1,5 \pm 0,2) 10^4$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ $(1,2 \pm 0,2) 10^4$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ $(0,9 \pm 0,2) 10^4$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ $(3,4 \pm 0,3) 10^4$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹ $(0,96 \pm 0,4) 10^{12}$ см ³ /моль·с $p\tau = 0,04 \pm 0,005$ мкс·атм $p\tau = 0,14 \pm 0,03$ мкс·атм	298 300 350 297 321 395 475 570 678 295 298 300 600	[179] [160] [160] [168] [168] [168] [168] [168] [168] [167] [174] [170] [170]

Таблица 1.3 (продолжение)

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера-тура
HF	$DF(v=2) + M \xrightarrow{k_{V \rightarrow RT}} DF(v < 2) + M$ $9,5 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $(2,8 \pm 1,0) 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	298 298	[179] [174]
HF	$DF(v=3) + M \xrightarrow{k_{V \rightarrow RT}} DF(v < 3) + M$ $(5,0 \pm 2,0) 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	298	[174]
HF	$DF(v=4) + M \xrightarrow{k_{V \rightarrow RT}} DF(v < 4) + M$ $(1,6 \pm 0,6) 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	298	[174]
H D	$DF(v=1) + M \rightarrow DF(v=0) + M$ $(6,7 \pm 1,8) 10^{10}$ $\sim 10^{10} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	295 295	[83] [83]
H	$DF + M \rightarrow \begin{cases} DM + F \\ MF + D \end{cases}$ $2,9 \cdot 10^{14} \exp(-33700/RT) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	2100—3900	[84]
F	$DF(v=1) + M \rightarrow \begin{cases} DF(v=0) + M \\ MD(v=0) + F \end{cases}$ $(3,9 \pm 0,7) 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	300	[187]
Cl	$(1,55 \pm 0,3) 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	2000—3000	[201]
O	$(1,2 \pm 0,2) 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	300	[187]
HCl*	$k_{V \rightarrow V} = 2,62 \cdot 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $k_{V \rightarrow RT}^{M-DF} + (0,95 \pm 0,5) k_{V \rightarrow RT} =$	558	[206]
	$= (2,2 \pm 0,5) 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $k_{V \rightarrow V} = (3 \pm 0,1) 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	558 475	[206]
HBr	$k_{V \rightarrow RT}^{M-DF} + (0,95 \pm 0,5) k_{V \rightarrow RT} =$ $= (2,4 \pm 0,7) 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $k_{V \rightarrow V} + k_{V \rightarrow RT} = (7,1 \pm 0,7) 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	475 475	[206]
	$k_{V \rightarrow V} + B k_{V \rightarrow RT} =$ $= 6,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}, 0,64 < B < 0,79$ $k_{V \rightarrow V} + B k_{V \rightarrow RT} =$ $= 6,86 \cdot 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}, 0,64 < B < 0,79$	740 558	[206]
DBr	$k_{V \rightarrow V} + B k_{V \rightarrow RT} =$ $= 7 \cdot 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}, 0,64 < B < 0,79$ $k_{V \rightarrow V} + k_{V \rightarrow RT} =$ $= (5,4 \pm 1,0) 10^3 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	471 295	[206]
	$k_{V \rightarrow V} + k_{V \rightarrow RT} = 7,7 \cdot 10^{10} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	466	[206]

*) Другие данные по релаксации DF на HCl см. на с. 56.

Таблица 1.3 (продолжение)

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера-тура
N ₂	$k_{V \rightarrow V} + k_{V \rightarrow RT} = 5,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{s}$	565	[206]
	$k_{V \rightarrow V} + k_{V \rightarrow RT} = 9,1 \cdot 10^{10} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{s}$	740	[206]
	$DF(v=1) + M \rightarrow DF(v=0) + M, M^v$	295	[167]
	$(0,2 \pm 0,05) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[167]
	$p\tau = 10^{-3,9 \pm 0,5} \exp [(127 \pm 12)/T^{1/2}] \text{ мкс.атм}$	1500—4000	[193]
	$p\tau = 4 \text{ мкс.атм}$	1300	[204]
	$p\tau = 1 \text{ мкс.атм}$	4000	[201]
	$(0,94 \pm 0,09) 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[206]
	$1,58 \cdot 10^{10} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{s}$	472	[206]
	$(1,93 \pm 2,06) \cdot 10^{10} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{s}$	630	[206]
H ₂	$(2,44 \pm 2,63) 10^{10} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{s}$	849	[206]
	$(3,66 \pm 3,84) 10^{10} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{s}$	1114	[206]
	$(0,44 \pm 0,08) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[167]
	$p\tau = 1,9 \cdot 10^{-2} \exp (35/T^{1/2}) \text{ мкс.атм}$	800—4000	[204]
	$(0,66 \pm 0,07) 10^8 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[192]
D ₂	$p\tau = 1,82 \pm 1,85 \text{ мкс.атм}$	445	[192]
	$p\tau = 1,30 \pm 1,42 \text{ мкс.атм}$	560—564	[192]
D ₂	$DF(v=1) + M(v=0) \xrightleftharpoons[k_{V \rightarrow V}]{k_{V \rightarrow RT}} DF(v=0) + M(v=1)$	295	[206]
	$DF(v=1) + M(v=0) \xrightleftharpoons[k_{V \rightarrow V}]{k_{V \rightarrow RT}} DF(v=0) + M(v=0)$	295	[192]
	$DF(v=0) + M(v=1) \xrightleftharpoons[k_{V \rightarrow RT}]{k_{M-DF}} DF(v=0) + M(v=0)$	295	[192]
	$k_{V \rightarrow V} + 0,74 k_{V \rightarrow RT} =$	300—730	[206]
	$= (0,0488 \pm 0,002) 10^6 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[206]
	$k_{V \rightarrow V}^- = 5,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{s}$	295	[192]
	$k_{V \rightarrow RT} + 0,667 k_{V \rightarrow RT}^{M-DF} =$	295	[192]
	$= (100 \pm 40) \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[167]
	$k_{V \rightarrow V} = (2,02 \pm 0,33) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[167]
	$k_{V \rightarrow V} = (2,5 \pm 1,0) 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{s}$	298	[174]
D ₂	$DF(v=2) + M \rightarrow DF(v < 2) + M, M^v$	298	[174]
D ₂	$(3,5 \pm 1,2) 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{s}$	298	[174]
	$DF(v=3) + M \rightarrow DF(v < 3) + M, M^v$	298	[174]
D ₂	$(4,0 \pm 1,5) 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{s}$	298	[174]
	$DF(v=4) + M \rightarrow DF(v < 4) + M, M^v$	298	[174]
O ₂	$(4,5 \pm 1,6) 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{s}$	295	[206]
	$DF(v=1) + M \rightarrow DF(v=0) + M, M^v$	295	[206]
	$(0,75 \pm 0,08) 10^2 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[206]

Таблица 1.3 (продолжение)

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера-тура
O ₂	(2,4—2,15) 10 ⁹ см ³ /моль·с	550	[206]
	(2,9—3,28) 10 ⁹ см ³ /моль·с	702	[206]
	(5,13—6,77) 10 ⁹ см ³ /моль·с	870—885	[206]
NO	pτ = 4,4·10 ⁻³ exp (60,8/T ^{1/2}) мкс·атм	1200—3000	[188]
	(8,2±0,8) 10 ¹ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[206]
	(1,46—1,28) 10 ¹¹ см ³ /моль·с	709—725	[206]
	(0,95—0,98) 10 ¹¹ см ³ /моль·с	544—560	[206]
	(1,07—1,08) 10 ¹¹ см ³ /моль·с	470—476	[206]
CO	pτ = 10 ^{-4,3±0,2} exp [(103 ± 5)/T ^{1/2}] мкс·атм	1000—3000	[189]
	(3,9 ± 0,4) 10 ³ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[206]
	(7,0 ± 7,1) 10 ¹⁰ см ³ /моль·с	710—725	[206]
	(5,4—5,9) 10 ¹⁰ см ³ /моль·с	555—567	[206]
CO ₂	5,2·10 ¹⁰ см ³ /моль·с	473	[206]
	(0,9 ± 0,3) 10 ¹² см ³ /моль·с	300	[207]
	(1,75 ± 0,25) 10 ⁵ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	350	[173]
	1,3·10 ⁵ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	300	[179]
	1,33·10 ¹⁴ T ^{-0,68} см ³ /моль·с	295—570	[204]
	50(2·10 ¹¹ — k _{V→V} ^{D₂-CO₂}) см ³ /моль·с	300	[196]
	(24 ± 5) 10 ⁴ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	299	[169]
	(19 ± 3) 10 ⁴ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	325	[169]
	(14,6 ± 2,5) 10 ⁴ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	399	[169]
CO ₂	(11,7 ± 2,5) 10 ⁴ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	473	[169]
	(9,7 ± 2,0) 10 ⁴ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	566	[169]
	(8,6 ± 1,5) 10 ⁴ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	670	[169]
	2,0·10 ⁵ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[208]
	DF (v = 2) + M → DF (v < 2) + M, M ^v		
CO ₂	2,2·10 ⁵ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	300	[179]
	5,4·10 ⁵ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[208]
CO ₂	DF (v = 3) + M → DF (v < 3) + M, M ^v		
	5,2·10 ⁵ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	300	[179]
SO ₂ , NF ₃ , BF ₃ , C ₂ H ₂ , CH ₄ , CF ₄ , CF ₃ H, CBrF ₃ , CH ₃ F, C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ F ₂ , C ₂ H ₆ , C ₄ H ₁₀	DF (v = 1) + M → DF (v = 0) + M, M ^v		
	(1,27 ± 0,15) 10 ⁴ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[238]
	(5,1 ± 0,6) 10 ³ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[238]
	(7,1 ± 0,9) 10 ³ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[238]
	(4,0 ± 0,6) 10 ⁴ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[238]
	(0,22 ± 0,03) 10 ⁶ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[238]
	(1,0 ± 0,1) 10 ³ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[238]
	(1,95 ± 0,25) 10 ³ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[238]
	(5,6 ± 0,5) 10 ² с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[238]
	(0,36 ± 0,04) 10 ⁶ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[238]
	(0,175 ± 0,02) 10 ⁶ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[238]
	(1,86 ± 0,2) 10 ⁴ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[238]
	(0,64 ± 0,1) 10 ⁶ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[238]
	(1,26 ± 0,15) 10 ⁶ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[238]

Таблица 1.3 (продолжение)

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера- тура
	Релаксация HCl		
HCl	$\text{HCl} (v=1) + \text{M} \xrightarrow{k_{V \rightarrow RT}} \text{HCl} (v=0) + \text{M}$ $(0,9 \pm 0,2) 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $(0,12 \pm 0,03) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $(0,85 \pm 0,10) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. см.}^{-1}$ $(0,83 \pm 0,08) 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $5,9 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $3,1 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $1,96 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $0,9 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $0,78 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $0,69 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $0,65 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $0,65 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $0,82 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $p\tau = 1 \text{ мкс.атм}$ $p\tau = 0,2 \text{ мкс.атм}$	350 300 295 296 144 169 190 273 298 355 407 472 584 1000 2000	[160] [160] [164] [209] [210] [210] [210] [210] [210] [210] [210] [210] [211, 212] [211, 212]
HCl	$\text{HCl} (v=1) + \text{M} (v=1) \rightleftharpoons \text{HCl} (v=0) + \text{M} (v=2)$ $k_{V \rightarrow V} = (0,94 - 1,82) 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $k_{V \rightarrow V}^- = (1,0 \pm 0,1) 10^6 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $0,025 \text{ (столкновений)}^{-1}$ $0,02 \text{ (столкновений)}^{-1}$ $0,008 \text{ (столкновений)}^{-1}$ $k_{V \rightarrow V}^- = (0,9 \pm 0,2) 10^5 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	300 300 296 300 400 650 300	[243] [243] [244] [245] [245] [245] [246]
DCl	$\text{HCl}^{35} (v=1) + \text{HCl}^{37} (v=0) \xrightarrow{k_{V \rightarrow V}}$ $\text{HCl}^{35} (v=0) + \text{HCl}^{37} (v=1)$ $(6,2 \pm 1,7) 10^6 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	296	[244]
H	$\text{HCl} (v=1) + \text{M} (v=0) \xrightarrow{k_{V \rightarrow V}}$ $\text{HCl} (v=0) + \text{M} (v=1)$ $(0,325 \pm 0,02) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	296	[209]
Cl	$\text{HCl} (v=1) + \text{M} \rightarrow \begin{cases} \text{HCl} (v=0) + \text{M} \\ \text{HM} + \text{Cl} \end{cases}$ $(4,4 \pm 1,0) 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $(3,9 \pm 1,3) 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $(3,5 \pm 2) 10^5 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $(3,2 \pm 0,3) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295 300 300 300	[83] [217] [218] [219]

Таблица 1.3 (продолжение)

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера-тура
Cl	$(2,8 \pm 0,9) 10^5 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	294	[239]
O	$(4,8 \pm 0,18) 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	294	[239]
	$(2,2 \pm 0,7) 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	300	[217]
³ He	$\text{HCl} (v=1) + \text{M} \xrightarrow{k_{V \rightarrow RT}} \text{HCl} (v=0) + \text{M}$ $4,0 \pm 0,7 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[220]
⁴ He	$1,8 \pm 0,2 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[220]
He	$\lg (pt \text{ (мкс атм)}) = -3,07 + 36,7T^{-1/2}$ (в смеси 10% HCl, 90% He)	1000—2000	[221]
Ne	$0,9 \pm 0,25 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[220]
	$\lg (pt \text{ (мкс атм)}) = -2,48 + 32,4T^{-1/2}$ (в смеси 10% HCl, 90% Ne)	1000—2000	[221]
Ar	$0,41 \pm 0,02 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[220]
	$\lg (pt \text{ (мкс атм)}) = -2,44 + 33,5T^{-1/2}$ (в смеси 10% HCl, 90% Ar)	1000—2000	[221]
Kr	$\lg (pt \text{ (мкс атм)}) = -2,53 + 40,8T^{-1/2}$ (в смеси 10% HCl, 90% Kr)	1000—2000	[221]
HF	$(2,0 \pm 0,3) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	300	[160]
	$(1,6 \pm 0,4) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	350	[160]
	$(1,5 \pm 0,2) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[164]
	$(1,29 \pm 0,2) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[222]
	$6 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	640	[222]
DF	$(1,6 \pm 0,3) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[206]
 HBr	 $\text{HCl} (v=1) + \text{M} (v=0) \xrightleftharpoons{k_{V \rightarrow V}}$ $\text{HCl} (v=0) + \text{M} (v=1)$ $(3,4 \pm 0,3) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $4 \cdot 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $3,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	 295 550 750 296 296 296 295 632	 [222] [222] [222] [224] [224] [224] [222] [222]
HI	$(3,4 \pm 0,3) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	296	[224]
N ₂	$(5,3 \pm 0,8) 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	296	[224]
	$(8,7 \pm 0,8) 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	296	[224]
	$(8,7 \pm 0,8) 10^2 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[222]
	$6,67 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	632	[222]
 H ₂	 $\text{HCl} (v=1) + \text{M} \xrightleftharpoons{k_{V \rightarrow RT}} \text{HCl} (v=0) + \text{M}$ $(4,7 \pm 0,3) 10^2 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $(1,79 \pm 0,2) 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	 296 295	 [209] [222]
D ₂	$17 \pm 2 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	296	[225]
HD	$81 \pm 11 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	296	[225]
H ₂	$(11,5 \pm 12,6) 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	770	[222]
 HCl (v=1) + M (v=0) $\xrightleftharpoons[k_{V \rightarrow V}^-]{k_{V \rightarrow V}^+}$ HCl (v=0) + M (v=1)			

Таблица 1.3 (продолжение)

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера- тура
D ₂	$k_{V \rightarrow V}^- = (9,1 \pm 1) 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $k_{V \rightarrow V}^- = (10,7 \pm 1) 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $3,57 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $k_{V \rightarrow V}^- = 4,38 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $k_{V \rightarrow V}^- = 2 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $(2,0 \pm 0,2) 10^{11} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ $97 \pm 10 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	296 295 742 742 196 295—740 296	[226, 224] [222] [222] [222] [226] [222] [225]
HD	$k_{V \rightarrow RT}$ $\text{HCl} (v=1) + M \xrightarrow{k_{V \rightarrow RT}} \text{HCl} (v=0) + M$		
Cl ₂	$1,8 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $(1,8 \pm 0,3) 10^3 \text{ c}^{-2} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $2,2 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $5,1 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295 K. T. K. T. 679	[222] [218] [219] [222]
CO	$\text{HCl} (v=1) + M \rightarrow \text{HCl} (v=0) + M, M'$	296	[224]
NO	$(2,7 \pm 0,3) 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[90]
CO ₂	$4 \cdot 10^{-4} \text{ столкновений}^{-1}$	298	[227]
H ₂ O	$8,7 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	296	[209]
H ₂ S	$(5 \pm 3) 10^5 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	296	[228]
H ₂ Se	$(7,4 \pm 0,6) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	K. T.	[228]
SOCl ₂	$(2,6 \pm 0,2) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	K. T.	[228]
SiH ₂ Cl ₂	$(1,4 \pm 0,1) 10^1 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	K. T.	[228]
SiHCl ₃	$(1,4 \pm 0,1) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	K. T.	[228]
NO ₃ Cl	$(0,42 \pm 0,02) 10^1 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	K. T.	[228]
HNO ₃	$(2,6 \pm 0,4) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	K. T.	[228]
CH ₄	$10^5 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	K. T.	[228]
PF ₃ H ₂	$(8,4 \pm 0,6) 10^1 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	296	[224]
CF ₃ OCl	$(3 \pm 1) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	K. T.	[228]
1,1-C ₂ H ₂ Cl ₂	$(0,22 \pm 0,02) 10^1 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	K. T.	[228]
транс-C ₂ H ₂ Cl ₂	$(1,0 \pm 0,2) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	K. T.	[228]
	$(1,0 \pm 0,2) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	K. T.	[228]
Релаксация DCI			
DCI	$k_{V \rightarrow RT}$ $\text{DCI} (v=1) + M \xrightarrow{k_{V \rightarrow RT}} \text{DCI} (v=0) + M$	296	[209]
HCl	$(0,25 \pm 0,03) 10^8 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	296	[230]
³ He	$(0,22 \pm 0,03) 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	296	[209]
⁴ He	$(0,575 \pm 0,06) 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[220]
Ne	$(7,0 \pm 1,0) \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[220]
Ar	$1,9 \pm 0,2 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[220]
n — H ₂	$0,32 \pm 0,04 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[220]
p — H ₂	$0,06 \pm 0,02 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[220]
HD	$(0,69 \pm 0,07) 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[230]
D ₂	$(0,64 \pm 0,06) 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[230]
	$(0,27 \pm 0,03) 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[230]
	$(0,59 \pm 0,05) 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	295	[230]

Таблица 1.3 (продолжение)

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера- тура
D _{Br}	$\text{DCl} (v=1) + \text{M} \rightarrow \text{DCl} (v=0) + \text{M}, M^*$ $2,8 \cdot 10^{-3}$ столкновений ⁻¹	295	[90, 230]
DI	$2,7 \cdot 10^{-4}$ столкновений ⁻¹	295	[90, 230]
N ₂	$2,2 \cdot 10^{-4}$ столкновений ⁻¹	295	[90, 230]
O ₂	$8,6 \cdot 10^{-5}$ столкновений ⁻¹	295	[90, 230]
¹³ CO	$8,8 \cdot 10^{-3}$ столкновений ⁻¹	295	[90, 230]
CO	$6,4 \cdot 10^{-3}$ столкновений ⁻¹	295	[90, 230]
NO	$5,1 \cdot 10^{-3}$ столкновений ⁻¹	295	[90, 230]
CO ₂	$2,9 \cdot 10^4$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[227]
CH ₄	$2,8 \cdot 10^{-3}$ столкновений ⁻¹	295	[90, 229]
CD ₄	$5,5 \cdot 10^{-3}$ столкновений ⁻¹	295	[90, 229]
Релаксация HBr			
HBr	$k_{V \rightarrow RT}$ $\text{HBr} (v=1) + \text{M} \xrightarrow{k_{V \rightarrow RT}} \text{HBr} (v=0) + \text{M}$ $(0,6 \pm 0,2) 10^3$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	300	[160]
	$(0,6 \pm 0,2) 10^3$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	350	[160]
	$(0,8 \pm 0,1) 10^3$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[164]
	$(0,571 \pm 0,05) 10^3$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	296	[223]
	$1,71 \cdot 10^3$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	169	[210]
	$1,2 \cdot 10^3$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	189	[210]
	$0,82 \cdot 10^{-3}$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	216	[210]
	$0,55 \cdot 10^3$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	297	[210]
	$0,52 \cdot 10^3$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	333	[210]
	$0,49 \cdot 10^3$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	374	[210]
	$0,51 \cdot 10^3$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	427	[210]
	$0,61 \cdot 10^3$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	505	[210]
	$k_{V \rightarrow V}$ $\text{HBr} (v=1) + \text{M} (v=1) \xrightleftharpoons[k_{V \rightarrow V}]{k_{V \rightarrow V}}$ $\text{HBr} (v=2) + \text{M} (v=0)$		
HBr	$4 \cdot 10^{-2}$ (столкновений) ⁻¹	300	[215]
	$3 \cdot 10^{-2}$ (столкновений) ⁻¹	400	[215]
	$1,5 \cdot 10^{-2}$ (столкновений) ⁻¹	650	[215]
	$k_{V \rightarrow V}^- = 1,4 \cdot 10^5$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	k. т.	[235]
HI	$4,2 \cdot 10^{-3}$ (столкновений) ⁻¹	295	[223]
	$\text{HBr} (v=1) + \text{M} \rightarrow \text{HBr} (v=0) + \text{M}, M^*$ $(1,96 \pm 0,2) 10^3$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	286	[231]
DBr	$k_{V \rightarrow RT}$ $\text{HBr} (v=1) + \text{M} \xrightarrow{k_{V \rightarrow RT}} \text{HBr} (v=0) + \text{M}$ $(0,9 \pm 0,1) 10^1$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[164]
	$(1,6 \pm 0,3) 10^1$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	300	[160]
HF	$(1,1 \pm 0,2) 10^1$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	350	[160]
	$(1,0 \pm 0,2) 10^1$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[206]
DF	$(1,315 \pm 0,14) 10^3$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	296	[223]
	$(0,61 \pm 0,22) 10^3$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[232]
HCl	$(0,208 \pm 0,1) 10^3$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	296	[223]
	$63,5 \pm 4$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[233]
H ₂	$40 \pm 5,5$ с ⁻¹ ·мм рт. ст. ⁻¹	295	[192]

Таблица 1.3 (продолжение)

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера-тура
N ₂	$HBr(v=1) + M \xrightleftharpoons[k_{V \rightarrow V}]{k_{V \rightarrow V}^{HBr - M}} HBr(v=0) + M^v$, $4,5 \cdot 10^{-4}$ (столкновений) ⁻¹	295	[90, 232]
O ₂	$2,5 \cdot 10^{-5}$ (столкновений) ⁻¹	295	[90]
CO	$1,4 \cdot 10^{-3}$ (столкновений) ⁻¹	295	[90]
CO ₂	$7 \cdot 10^{-4}$ (столкновений) ⁻¹	295	[90]
CH ₄	$\sigma_{V \rightarrow V}^{CO_2 - HBr} = 1,9 A^2$ $1,1 \cdot 10^{-3}$ (столкновений) ⁻¹	295	[90]
	Гелаксация DBr		[232]
DBr	$DBr(v=1) + M \xrightleftharpoons[k_{V \rightarrow V}]{k_{V \rightarrow RT}} DBr(v=0) + M$ $(0,47 \pm 0,03) 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $(0,23 \pm 0,07) 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	286 295	[234] [206]
DF			
CO ₂	$DBr(v=1) + M \xrightleftharpoons[k_{V \rightarrow V}]{k_{V \rightarrow V}^{DBr - M}} DBr(v=0) + M^v$ $\sigma_{V \rightarrow V}^{CO_2 - DBr} = 0,06 A^2$	298	[90]
	Релаксация HI		
HI	$HI(v=1) + M \xrightleftharpoons[k_{V \rightarrow V}]{k_{V \rightarrow RT}} HI(v=0) + M$ $0,375 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $\approx 4 \cdot 10^{-4}$ (столкновений) ⁻¹ $\approx 7 \cdot 10^{-4}$ (столкновений) ⁻¹ $\approx 2 \cdot 10^{-3}$ (столкновений) ⁻¹	295 750 1000 1600	[234] [175] [175] [175]
HI	$HI(v=2) + M(v=0) \xrightleftharpoons{k_{V \rightarrow V}} HI(v=1) + M(v=1)$ $(0,48 \pm 0,1) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $(0,32 \pm 0,1) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	300 350	[160] [160]
HF	$HI(v=2) + M(v=0) \rightarrow$ $\{ HI(v=0,1) + M(v=0)$ $\{ HI(v=0) + M(v=1)$ $(1,95 \pm 0,25) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ $(1,45 \pm 0,25) 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$	300 350	[160] [160]

Таблица 1.3 (продолжение)

M	Процесс и кинетические данные	T, K	Литера- тура
CO ₂	$\text{HI} (v=1) + M \xrightleftharpoons[k_{V \rightarrow V}^{k_{\text{HI}-M}}]{} \text{HI} (v=0) + M^v$ $\sigma_{V \rightarrow V}^{\text{CO}_2-\text{HI}} = 1,5 \text{ A}^2$	298	[90]
CO ₂	Релаксация DI		
	$\text{DI} (v=1) + M \xrightleftharpoons[k_{V \rightarrow V}^{k_{\text{DI}-M}}]{} \text{DI} (v=0) + M^v$ $\sigma_{V \rightarrow V}^{\text{CO}_2-\text{DI}} = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ A}^2$	298	[90]

П р и м е ч а н и е: *) к. т. — комнатная температура

3) релаксация на атомах: а) водорода H, б) галогенов X, в) инертных газов He, Ne, Ar, Xe, г) прочих;

4) релаксация на молекулах: а) галоидов, б) дейтеридов, в) гомополярных двухатомных; г) гетерополярных двухатомных, д) многоатомных.

2. Теоретические исследования.

Превращение колебательной энергии в поступательную и вращательную. Проведенные исследования, стимулированные в основном интенсивным развитием работ по химическим лазерам, поставили перед теоретиками ряд интересных проблем. Данные по скорости колебательной релаксации галогеноводородов могут служить чувствительным критерием для проверки большинства теорий переноса колебательной энергии вследствие особых физических и химических свойств этих молекул по сравнению с гомоядерными или почти симметричными гетероядерными молекулами (высокая скорость вращения, выраженная тенденция к водородной связи, большая амплитуда колебаний, сравнимая с радиусом короткодействующих сил отталкивания, большая величина дипольных и квадрупольных моментов).

Широко распространенной теорией релаксации колебательной энергии, демонстрирующей, как время релаксации зависит от индивидуальных констант молекул — от масс партнеров по столкновению, от частот их колебаний, от формы кривой потенциальной энергии, — является теория, изложенная в работе [50].

(так называемая теория SSH), и которая в [52] обобщена на случай многоатомных молекул. В этой теории, основанной на одномерной модели Ландау — Теллера, взаимодействие сталкивающихся партнеров описывается экспоненциальным отталкивательным потенциалом

$$\Phi = W \exp(-ad) + \Phi_0,$$

где α^{-1} — характеристический радиус действия потенциала взаимодействия, d — расстояние между сталкивающимися атомами в молекулах, например при столкновении $AB + C$ расстояние $d = d_{BC}$ (взаимодействием других атомов пренебрегается).

Осциллятор, в котором происходит колебательный переход под влиянием возмущения при соударении молекул, моделируется радиально колеблющейся сферой. При этом механизмом релаксации является $V \rightarrow T$ -передача энергии и пренебрегается переходом колебательной энергии во вращательную. Вероятность того, что в результате столкновения пара молекул a и b , первоначально находившихся в состояниях i_a и i_b основных типов колебаний с частотами v_a и v_b , перейдут в состояния f_a и f_b , по теории SSH равна

$$P(a, b) = P_0(a) P_0(b) P_c V^2(a) V^2(b) \times \\ \times 8 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/2} \left[\frac{8\pi^3 \mu \Delta E^2}{(\alpha^*)^2 h^2} \right] \chi^{1/2} \exp \left[- \left(3\chi - \frac{\Delta E}{2kT} + \frac{\Phi_0}{kT} \right) \right], \quad (1.75)$$

где

$$\chi = \frac{\mu (v_0^*)^2}{2kT} = \left[\frac{2\pi^4 \mu (\Delta E)^2}{(\alpha^*)^2 h^2 kT} \right]^{1/2},$$

$$\Delta E = h\nu_a(i_a - f_a) + h\nu_b(i_b - f_b).$$

Уравнение (1.75) написано в общей форме, применимой как для $V \rightarrow T$ -, так и для $V \rightarrow V$ -процессов, обсуждаемых ниже. В этом уравнении μ представляет собой приведенную массу партнеров по столкновению; ΔE обозначает изменение поступательной энергии в течение столкновения, Φ_0 — минимальное значение используемой потенциальной функции, равное $(-\varepsilon)$, где ε — параметр потенциала Леннарда — Джонса

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right],$$

описывающего взаимодействие неполярных молекул, или потенциала Кригера, описывающего взаимодействие полярных молекул,

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 - \delta^* \left(\frac{r_0}{r} \right)^3 \right],$$

где последнее слагаемое учитывает диполь-дипольное притяжение; α^* — силовая постоянная для отталкивателяного потенциала, за-

меняющего потенциал Леннарда — Джонса или Кригера, и вычисленная по указанной ниже методике при v_0 , равной v_0^* — «наиболее благоприятной» относительной скорости партнеров. Появление наиболее благоприятной скорости столкновения v_0^* при заданном значении ΔE обусловлено тем, что с уменьшением v_0 экспоненциально уменьшается вероятность перехода, тогда как с увеличением v_0 быстро уменьшается число молекул, обладающих такой скоростью; при $v_0 = v_0^*$ достигается максимум произведения вероятности перехода на функцию распределения молекул по скоростям.

Сомножители в уравнении (1.75) интерпретируются следующим образом. P_0 — ориентационный (сторонний) множитель, равный

$$P_0(i_a \rightarrow i_a) = 1, \quad P_0(i_a \rightarrow i_a \pm 1, i_a \pm 2) = N_s/6,$$

где N_s — число атомов на поверхности молекулы. P_c — множитель, учитывающий изменение площади поперечного сечения сферической молекулы для тех партнеров по столкновению, которые сближаются с наиболее благоприятной скоростью:

$$P_c = 1,364 \left(1 + \frac{C}{T} \right)^{-1} \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^2,$$

где C — постоянная Сазерленда, r_c , r_0 — соответственно расстояния между молекулярными центрами в точке наибольшего сближения и в точке прохождения потенциала взаимодействия через нуль. V^2 — колебательный матричный элемент, определяемый для различных квантовых переходов как

$$V^2(i_a \rightarrow i_a) = 1,$$

$$V^2(i_a \rightarrow i_a \pm 1) = \left[\frac{h(i_a + 1/2 \pm 1/2)}{8\pi^2 v_a} \right] \frac{\alpha^2}{N_s} \sum_s \frac{A_{sa}^2}{m_s},$$

$$V^2(i_a \rightarrow i_a \pm 2) = \left[\frac{h(i_a + 1 \pm 1)(i_a \pm 1)}{16\pi^2 v_a} \right]^2 \frac{\alpha^2}{N_s} \sum_s \left(\frac{A_{sa}^2}{m_s} \right)^2,$$

где индексом s обозначены поверхностные атомы, m_s — масса s -го атома на поверхности. Выражение

$$\frac{1}{N_s} \sum_s (A_{sa}^2/m_s)$$

называется амплитудным фактором. Коэффициенты A_{sa}^2 определяются соотношением

$$A_{sa}^2 = \sum_l (a_{la}^{(s)})^2,$$

где индекс l имеет три значения, соответствующие декартовым координатам поверхности атома s . Матрица a с элементами a_{ls} — это матрица ортонормального преобразования, связывающего $3N$ приведенных декартовых координат смещения атомов из положения равновесия $\|q\|$ с $3N$ нормальными координатами $\|Q\|$:

$$\|q\| = a \|Q\|.$$

Смещения $(r_t - r_t^0)$ и приведенные смещения q_t атома t из положения равновесия связаны соотношением

$$q_t = \sqrt{m_t} (r_t - r_t^0).$$

В случае двухатомной молекулы ВС имеется только один тип колебаний и приведенные смещения атомов В и С связаны с нормальной координатой Q ($Q = \sqrt{m_{BC}} S$, где S — смещение расстояния между атомами от равновесного значения, m_{BC} — приведенная масса молекулы) соотношениями

$$q_B = -Q \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} \right)^{1/2}, \quad q_C = Q \left(\frac{m_B}{m_B + m_C} \right)^{1/2}$$

(остальные координаты q равны нулю). Тогда

$$A_B^2 = \frac{m_C}{m_B + m_C}, \quad A_C^2 = \frac{m_B}{m_B + m_C}$$

и, следовательно, амплитудный фактор равен

$$\frac{1}{N_s} \sum_s \frac{A_s^2}{m_s} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_B} \frac{m_C}{m_B + m_C} + \frac{1}{m_C} \frac{m_B}{m_B + m_C} \right).$$

В общем случае элементы матрицы a вычисляются из уравнения

$$\tilde{a} = L^{-1}B,$$

где \tilde{a} — транспонированная матрица a ; L — матрица преобразования, связывающего $3N$ естественных координат $\|R\|$, $3N$ — 6 из которых являются внутренними (длины связей и валентные углы) с нормальными координатами

$$\|R\| = L \|Q\|;$$

B — матрица преобразования от координат $\|q\|$ к координатам $\|R\|$:

$$\|R\| = B \|q\|.$$

Методика расчета матриц B и L излагается в теории колебаний молекул [53]. Оставшаяся часть выражения (1.75) называется поступательным фактором. Влияние сил притяжения учитывается в этой теории множителем $\exp(-\Phi_0/kT)$. Силовая постоянная

$\alpha^* = \alpha(v_0^*)$ определяется путем приравнивания в точке r_c экспоненциального отталкивателяного потенциала и потенциала Леннарда — Джонса (или Кригера) и их первых производных (метод *A*), либо значений потенциалов в двух точках r_c и r_0 (метод *B*). Тогда $\alpha(v_0)$ для потенциала Леннарда — Джонса равно

$$\alpha = \frac{12}{r_0} \left[\frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{\frac{\mu v_0^2}{2\epsilon} + 1} \right) \right]^{1/\epsilon} \left[1 + \left(\frac{\mu v_0^2}{\epsilon} + 1 \right)^{-1/\epsilon} \right]$$

(метод *A*) и

$$\alpha = \frac{1}{r_0} \left[\ln \left(\frac{\mu v_0^2}{2\epsilon} + 1 \right) \right] \left\{ 1 - \left[\frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{\frac{\mu v_0^2}{2\epsilon} + 1} \right) \right]^{-1/\epsilon} \right\}$$

(метод *B*), а для потенциала Кригера

$$\alpha = \frac{12}{r_0 Y} \left(\frac{r_0}{r_c} \right) \left\{ 1 + Y + 3\delta^* \left(\frac{r_0}{r_c} \right)^3 + \left[1 + Y + \delta^* \left(\frac{r_0}{r_c} \right)^3 \right]^{1/\epsilon} \right\}$$

(метод *A*), где

$$\frac{r_0}{r_c} = \left\{ \frac{1}{2} \left[1 + \left(1 + Y + 4\delta^* \left(\frac{r_0}{r_c} \right)^3 \right)^{1/2} \right] \right\}^{1/\epsilon}, \quad Y = \frac{\mu v_0^2/2 - \Phi_0}{\epsilon}.$$

Эффективный радиус взаимодействия лежит обычно вблизи значения $\alpha^{-1} = 0,18 \text{ \AA}$.

Теория SSH позволяет правильно рассчитывать скорость релаксации для широкого класса молекул. Основной успех теории связан с предсказанием порядка величины вероятности колебательно-поступательной ($V \rightarrow T$) передачи энергии и ее температурной зависимости в области высоких температур. Существенными особенностями процесса $V \rightarrow T$ -передачи энергии, предсказываемыми теорией SSH, являются следующие: уменьшение скорости релаксации с увеличением частоты колебаний релаксирующих молекул и массы налетающего партнера, увеличение скорости релаксации с ростом температуры.

Сопоставление экспериментальных данных по колебательной релаксации галогеноводородов с предсказаниями теории SSH показало, что они не могут быть поняты в рамках $V \rightarrow T$ -механизма передачи энергии. Теория SSH не только не в состоянии предсказать с умеренной точностью абсолютную величину скорости релаксации галогеноводородов и ее температурную зависимость, но также не способна предсказать относительные скорости релаксации изотопозамещенных пар. Рассчитанная скорость релаксации слишком мала по сравнению с измеренной, причем скорость релаксации не является монотонно возрастающей функцией температуры. Кроме того, согласно этой теории галогенодейтериды должны релаксировать быстрее галогеноводородов, тогда как в эксперименте в широкой области температур за исключением самых высоких, наблюдается обратная ситуация.

Отмеченные противоречия стимулировали развитие в 70-х годах широкого фронта исследований по механизмам колебательной релаксации в газах, которые привели к критическому пересмотру основополагающих теорий и созданию новых более последовательных методов расчета времен колебательной релаксации [51].

Представленный ниже обзор литературного материала по этим вопросам требует некоторых предварительных замечаний.

Прежде всего, следует иметь в виду, что в настоящее время еще не существует удовлетворительного объяснения многих наблюдаемых релаксационных явлений. Лишь некоторые молекулярные системы рассмотрены посредством новых более продвинутых теоретических моделей. При рассмотрении возможных подходов к проблемам теории молекулярных столкновений бросается в глаза почти необъятное разнообразие методов анализа. Отмечалось [51], что разнообразие методик объясняется сложностью рассматриваемых проблем, их богатым физическим содержанием, позволяющим использовать различные приближения в различных ситуациях, а не воображением теоретиков, каждый из которых развивает собственную точку зрения. Однако выбор конкретного приближения, к сожалению, часто диктуется теоретической школой и, следовательно, в большей степени индивидуальной приверженностью к тем или иным теоретическим схемам, а не объективной оценкой проблемы. Это естественно затрудняет как конструктивное обсуждение полученных результатов, так их применение.

Для реалистической трактовки релаксации галогеноводородов необходимо правильное выражение (включая угловую зависимость) для межмолекулярного потенциала с учетом диполь-дипольного притяжения и водородной связи. Далее столкновительная динамика системы должна допускать возможность перехода энергии как в поступательное движение, так и во вращение обоих партнеров. Идея о том, что для быстровращающихся молекул колебательно-вращательный ($V \rightarrow R$) механизм передачи энергии может быть важным механизмом колебательной релаксации, высказана сравнительно давно [54, 55]. Например, для молекул, содержащих водород, вращательная скорость может быть выше, чем поступательная. В простейшем варианте $V \rightarrow R$ -теории [56], динамические параметры $V \rightarrow T$ -теорий (приведенная масса, скорость), характеризующие поступательное движение, заменены соответствующими параметрами, характеризующими вращательное движение партнеров. В этом приближении колебательная энергия первоначально переходит во вращательную (межмолекулярный $V \rightarrow R$ -перенос энергии), а роль поступательного движения состоит просто в сближении молекул.

$V \rightarrow R$ -теории более перспективны при объяснении данных по колебательной релаксации галогеноводородов, однако расхож-

дения между простейшей $V \rightarrow R$ -теорией [56] и данными эксперимента все же слишком велики. В частности, эта теория не в состоянии объяснить температурную зависимость скорости релаксации HF и DF. Более детальные формулировки учитывают особенности межмолекулярного потенциала и возможность одновременного превращения колебательной энергии как во вращательную, так и в поступательную [57—59].

Наиболее успешное объяснение механизма колебательной релаксации галогеноводородов дано в работах [57, 60—63], в которых развита теория $V \rightarrow R$, T -релаксации быстровращающихся молекул. Для вывода вероятности колебательной саморелаксации быстровращающихся молекул в [57, 63] в рамках классической механики рассмотрена столкновительная система, состоящая из жесткого ротатора AB и осциллятора A'B' (рис. 1.10). Предполагается, что скорость относительного движения молекул AB и A'B' направлена вдоль линии, соединяющей центры масс. Межмолекулярный потенциал берется в виде

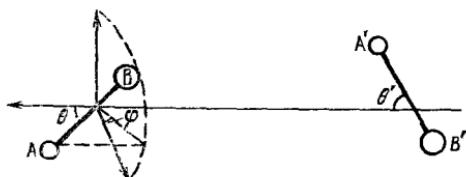


Рис. 1.10. Модель $V \rightarrow R$ -передачи энергии.

суммы потенциалов Морзе между парами AA', AB', BA' и BB':

$$U(r, x, \theta, \theta') = \frac{1}{4} \sum_i D \left[\exp \left(l - \frac{r_i}{a} \right) - 2 \exp \left(\frac{l}{2} - \frac{r_i}{2a} \right) \right], \quad (1.76)$$

где r_i — межатомные расстояния; r — расстояние между центрами масс AB и A'B'; x — колебательная координата осциллятора; θ и θ' — углы вращения ротатора и осциллятора; a — пространственный параметр, определяющий крутизну потенциала на близких расстояниях; $l = r_e/a$, где r_e — равновесное расстояние между сталкивающимися частицами.

Потенциал (1.76) усредняется по ориентациям вращающегося осциллятора θ' на том основании, что вращательная скорость велика по сравнению со скоростью поступательного движения, так что $U = U(r, \theta, x)$. Другими словами, столкновительная система состоит из жесткого ротатора AB, взаимодействующего с быстровращающимся осциллятором A'B', рассматриваемым с помощью потенциала $U(r, \theta, x)$ как шероховатая сфера. Далее линеаризация потенциала по колебательной координате, точнее по параметру x/d , где d — равновесное расстояние между атомами осциллятора, позволяет представить потенциал взаимодействия в форме

$$U(r, \theta, x) = U(r, \theta) - F(r, \theta) x,$$

где $F(r, \theta)$ — возмущающая сила, зависящая от угла. Потенциаль-

ная энергия $U(r, \theta)$ определяет траекторию и время столкновения. Эта энергия должна включать также и силы диполь-дипольного притяжения, потенциал которых после усреднения по углу θ' записывается в виде

$$U_{dd}(r, \theta) = -\frac{\tilde{\mu}^2}{4r^3} \sin \theta$$

($\tilde{\mu}$ — дипольный момент молекулы) и далее приводится к виду, удобному для интегрирования классических уравнений движения системы с энергией $V(r, \theta) = U(r, \theta) + U_{dd}(r, \theta)$. Энергия, переданная первоначально невозбужденному осциллятору в течение столкновения, рассчитывается по формуле

$$\Delta E = \frac{1}{2\mu} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} F(t) dt \right|^2,$$

где $F(t) = F(r(t), \theta(t))$, и вероятность возбуждения, как обычно, равна

$$P_{01}(E_r, E_0) = \frac{\Delta E}{\hbar\omega},$$

где E_r и E_0 обозначают начальную вращательную энергию ротора и начальную относительную поступательную энергию. Вероятность возбуждения в зависимости от температуры находится усреднением $P_{01}(E_r, E_0)$ по больцмановскому распределению:

$$P_{01}(T) = \frac{1}{(kT)^2} \iint P_{01}(E_r, E_0) \exp[-(E_r + E_0)/(kT)] dE_r dE_0.$$

Вероятность дезактивации $P_{10}(T)$ связана с $P_{01}(T)$ принципом детального баланса: $P_{10}(T) = P_{01}(T) \exp(\hbar\omega/kT)$, и равна

$$\begin{aligned} P_{10}(T) &= \frac{8\omega}{\hbar M} \left(\frac{\pi I a}{d^2} \right) \left(\frac{a}{qd} \right)^2 (1+a)^4 \times \\ &\quad \times \left[1 - \frac{qd}{a} \coth \left(\frac{qd}{a} \right) \right]^2 f_{VT} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} \left(\frac{\chi}{kT} \right)^{1/2} \times \\ &\quad \times \exp \left\{ -\frac{3\chi}{kT} + \frac{\pi \tilde{\mu}^2}{r_e^3} \left[1 + \frac{124}{72} \left(\frac{a}{qd} \right)^2 \right] \frac{c_1 - c_2 + c_3}{(1+a)kT} + \right. \\ &\quad + \frac{8}{\pi} \left(\frac{a}{qd} \right)^{1/2} \frac{\operatorname{sh} \left(\frac{qd}{2a} \right)}{\left[\operatorname{sh} \left(\frac{qd}{a} \right) \right]^{1/2}} \frac{(D\chi)^{1/2}}{kT} + \\ &\quad \left. + \frac{64}{3\pi^2} \frac{a}{qd} \frac{\operatorname{sh}^2 \left(\frac{qd}{2a} \right)}{\operatorname{sh} \left(\frac{qd}{a} \right)} \frac{D}{kT} + \frac{\hbar\omega}{2kT} \right\}, \quad (1.77) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}\chi &= \left[\left(\frac{I}{2q} \right)^{1/2} \frac{\pi(1+a) a \omega k T}{d} \right]^{1/2}, \\ a &= \frac{9}{2} \left(\frac{a}{qd} \right)^2 \left[1 + \frac{4}{3} \left(\frac{a}{qd} \right)^2 \right], \\ f_{VT} &= \frac{1}{A} \left[1 - 2 \left(\frac{B}{A} \right) + 2 \left(\frac{B}{A} \right)^2 \right], \\ A &= 1 - \frac{\pi^2 M}{12\mu} (1+a), \\ B &= \frac{t_r^* k T}{\omega \mu a^2}, \quad q = \frac{m_A}{m_A + m_B}, \\ c_1 &= \frac{9}{2} c + 24c^2 + 3c^3, \quad c_2 = 9c + 30c^2 + 30c^3, \\ c_3 &= 1 + \frac{11}{2} c + 12c^2 + 10c^3, \quad c = 2a/r_e, \\ t_r^* &= \pi \left(\frac{I}{2E_r^*} \right)^{1/2} a_0 \left[1 - \frac{2}{\pi} \left(\frac{D}{E_r^*} \right)^{1/2} g \right], \\ E_r^* &= \chi - \left(\frac{8g}{3\pi} \right) (D\chi)^{1/2}, \quad a_0 = (1+a) \frac{a}{qd}, \\ g &= \frac{a}{qd} \left[\operatorname{sh}^2 \left(\frac{qd}{2a} \right) / \operatorname{sh} \left(\frac{qd}{a} \right) \right],\end{aligned}$$

m_A , m_B — массы атомов А и В ($m_B \ll m_A$, $m_B = m_B$, $m_A = m_A$), M — приведенная масса молекулы, μ — приведенная масса столкновительной системы, t_r^* — вращательное время столкновения, рассчитанное для наиболее благоприятной энергии, ω — угловая частота колебаний, I — момент инерции ротора.

Для вычислений необходимо задать параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия D , r_e и a . Параметр D принимается равным величине ϵ , входящей в потенциал Леннарда — Джонса. Параметр r_e находится как равновесное значение потенциала 4ϵ [$r_e = (r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6 = 2\tilde{r}^2/r^3$]. Параметр a выражается через r_0 и ϵ приравниванием наибольшего по абсолютной величине слагаемого в экспоненте формулы (1.77) $3\chi/(kT)$ к аналогичному слагаемому, полученному для потенциала Леннарда — Джонса [63—65]:

$$a = \frac{r_0}{\pi^{1/2}} \frac{\Gamma(7/12)}{\Gamma(1/12)} \left(\frac{4D}{\chi_{LJ}} \right)^{1/12},$$

где

$$\chi_{LJ} = \left[\frac{\Gamma(19/12)}{\Gamma(1/12)} (4D)^{1/12} (2\pi M)^{1/2} r_0 \left(\frac{\Delta E}{\hbar} \right) k T \right]^{1/12},$$

$$\Delta E/\hbar = \omega.$$

Величина $f_{VT} \leq 1$ передает влияние на вероятность перехода поступательного движения. Для «замороженного» поступатель-

ного движения $f_{\text{VT}} = 1$. Экспоненциальный множитель в (1.77) передает влияние сил молекулярного отталкивания (первое слагаемое в экспоненте) и притяжения (второе и третье слагаемые, причем второе слагаемое отвечает диполь-дипольному притяжению). В колебательной релаксации галогеноводородов существенную роль играют силы водородной связи, не учтенные при выводе (1.77). Приближенно угловая зависимость потенциальной энергии V_{HB} этого взаимодействия может быть представлена в виде

$$V_{\text{HB}} = -\frac{1}{4}V_0(1 + \cos\theta')(1 + \cos\theta), \quad (1.78)$$

где $(-V_0)$ — максимальное значение энергии водородной связи. Согласно (1.78) максимальное значение V_{HB} достигается для конфигурации $\text{X} - \text{H} \dots \text{X} - \text{H}$ ($\theta = \theta' = 0$), а для конфигурации $\text{H} - \text{X} \dots \text{X} - \text{H}$ $V_{\text{HB}} = 0$, где H — атом водорода, X — атом галогена. Усредненная по ориентациям энергия водородной связи равна $\bar{V}_{\text{HB}} = -\frac{1}{4}V_0$. Влияние сил водородной связи на вероятность перехода тогда может быть учтено множителем $f_{\text{HB}} = \exp(V_0/4kT)$ аналогично тому, как это делается в теории SSH при учете сил притяжения множителем $\exp(\epsilon/kT)$. Очевидно, что при более строгом подходе следует включить потенциал V_{HB} в полную энергию взаимодействия наряду с потенциалом диполь-дипольного притяжения. Этот более строгий расчет приводит к следующему выражению для экспоненциального множителя, появляющегося в уравнении (1.77) [66]:

$$f_{\text{HB}} = \exp \left[\left(1 + \frac{121a^2}{72q^2d^2} \right) \left(1 + \frac{a}{qd} \right) \frac{V_0}{4(1+a)kT} \right].$$

Для галогеноводородов этот множитель численно близок к $\exp(V_0/4kT)$.

Время колебательной релаксации выражается через $P_{10}(T)$ соотношением

$$p\tau = \{ZP_{10}(T)[1 - \exp(-\hbar\omega/kT)]\}^{-1},$$

где Z — число столкновений в секунду на одну молекулу при $p = 1$ атм. На рис. 1.11, представлены вместе с экспериментальными данными результаты расчета времени колебательной релаксации молекул HF. Видно, что расчет удовлетворительно согласуется с экспериментом. Отрицательная температурная зависимость скорости релаксации HF, т. е. увеличение $p\tau$ с ростом T , в области 300 — 1000 К обусловлена влиянием диполь-дипольного притяжения и сил водородной связи. При 300 К второй экспоненциальный множитель в (1.77) равен 29, а $\exp(V_0/4kT) = 4,3$, так что если бы эти взаимодействия не учитывались, то время релаксации было бы больше, чем на рис. 1.11, в 128 раз. При 3000 К они уменьшают время релаксации лишь в 1,6 раза. Влияние посту-

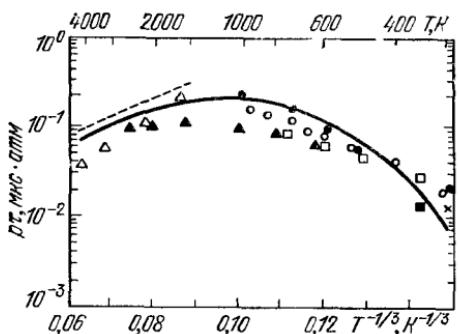


Рис. 1.11. Температурная зависимость времени колебательной релаксации HF. Расчет [63] — сплошная линия. Экспериментальные данные: пунктируя линия — [175]; ○, □, ▲ — данные [63]; × — [195]; ■ — [49]; ● — [163], Δ — [177].

пательного движения не существенно при низких температурах. Так при 300 К $f_{VT} = 0,96$. Однако при 3000 К $f_{VT} = 0,61$. Таким образом, колебательная релаксация HF в температурном интервале 300 — 4000 К удовлетворительно объясняется в рамках рассмотренной модели межмолекулярного $V \rightarrow R$ -переноса энергии, учитывающей действие сил диполь-дипольного притяжения и водородной связи. При этом наиболее сильное взаимодействие, приводящее к передаче энергии, происходит при соударении периферийных атомов H.

На основе аналогичного подхода в [67] рассчитана скорость колебательной релаксации CO₂ (00⁰1) на HF и DF. Найдено, что наблюдаемая температурная зависимость скорости релаксации CO₂ хорошо объясняется в рамках модели $V \rightarrow R$ -переноса энергии с учетом влияния водородной связи O=C=O...H—F.

В рассмотренной теории игнорируется тот факт, что энергетические уровни ротатора и осциллятора квантованы. Расчет вероятности колебательно-вращательной передачи энергии быстро вращающихся молекул в квазиклассическом приближении, учитываящем квантование вращательных и колебательных уровней, дает близкие результаты к чисто классическим расчетам [68].

При низких температурах молекулы HF из-за сильной водородной связи (~6 ккал/моль) образуют димеры с достаточно большим временем жизни. В таких димерах молекулы не могут совершать полное вращение, а осциллируют около равновесной ориентации HF ... HF^o. При этом колебательная энергия HF^o, как показывают расчеты динамики такой системы, может эффективно передаваться осцилляторному движению внутримолекулярно, т. е. в осцилляции первоначально возбужденной молекулы HF^o вокруг ее положения равновесия в димере HF ... HF^o [69, 70]. Таким образом, при низких температурах ($T = 200 \dots 500$ К) колебательная релаксация HF осуществляется, вероятно, по внутримолекулярному колебательно-осцилляторному механизму передачи энергии ($V \rightarrow O$ -передача энергии). Важная роль возникающих за счет водородной связи конфигураций столкновительного комплекса вида HF ... HF^o, приводящих к внутримолеку-

лярной $V \rightarrow R$ -релаксации HF, подтверждается и численными расчетами динамики соударения молекул HF в рамках двумерной модели [71]. В этих расчетах, однако, не учитывалось диполь-дипольное притяжение, и поэтому согласие расчетов с экспериментом хуже, чем в работе [63].

Экспериментальные исследования колебательной релаксации DF и HF при низких температурах, 200...300 K, показывают, что в этих условиях релаксация DF и HF не может быть объяснена лишь моделями мономерной и димерной релаксации. В столкновительном тушении HF и DF на DF важно влияние релаксации на полимерах $(DF)_n$, где $n \leq 6$, причем полимерная релаксация более выражена у DF, чем у HF [72].

В [73, 74] исследован механизм релаксации HF на Ar. Основным способом потери колебательной энергии HF при соударениях с Ar является внутримолекулярная $V \rightarrow R$ -передача энергии вплоть до температуры 3000 K.

Одним из существенных процессов дезактивации колебательно возбужденных молекул галогеноводородов HX (DX) в химических лазерах является дезактивация на химически активных атомах H (D), X. Предполагалось, что релаксация HX (DX) на X и H обусловлена в основном реактивными столкновениями типа $X' + HX'' \rightarrow X'H + X$. Наиболее полные теоретические исследования механизма релаксации галогеноводородов на атомах H и X основаны на расчете классических трехмерных траекторий с использованием полуэмпирической поверхности потенциальной энергии и процедуры Монте-Карло при задании начальных условий для каждой траектории [75—82]. Результаты такого рода расчетов показали, что рассматриваемые релаксационные процессы по крайней мере в заметной степени протекают по реактивному каналу, а в некоторых случаях, например при релаксации HF на атомах F и H, реактивный канал является доминирующим. Однако эти результаты критичны к выбору параметров поверхности потенциальной энергии. Последние измерения скорости релаксации HF на атомах H [83—85] не согласуются с результатами проведенных ранее траекторных расчетов, так что механизм релаксации галогеноводородов на химически активных атомах остается в настоящее время дискуссионным [76—82, 86—89].

**К о л е б а т е л ь н о - к о л е б а т е л ь н ы й о б м е н
э н е р г и е й.** Предыдущее обсуждение касалось превращения колебательной энергии в поступательную или во вращательную. Важную роль в работе химических и молекулярных лазеров играют процессы колебательно-колебательного ($V \rightarrow V$) обмена энергией. $V \rightarrow V$ -процессы существенны в химической кинетике, особенно в реакциях с участием колебательно-возбужденных молекул. Следовательно, количественные методы расчета вероятностей $V \rightarrow V$ -процессов представляют существенный интерес. Зна-

чительное количество экспериментальных данных по $V \rightarrow V$ -процессам, полученным в последние годы, собрано в [51, 90].

Из-за адиабатического характера дальнодействующих межмолекулярных сил первоначально предполагалось, что наиболее эффективны при $V \rightarrow V$ -процессах отталкивателные короткодействующие силы. Обсуждавшаяся выше квантовомеханическая теория $V \rightarrow T$ - и $V \rightarrow V$ -обмена энергии (теория SSH), построенная в рамках теории возмущений (борновское приближение первого порядка с учетом искажения рассеиваемой волны), основана именно на этом допущении. Вероятность нерезонансного $V \rightarrow V$ -процесса описывается в теории SSH соотношением (1.75). В случае резонансного соударения, когда $\Delta E = 0$, уравнение (1.75) следует заменить следующим:

$$P(a, b) = P_0(a) P_0(b) V^2(a) V^2(b) \frac{64\pi^2 \mu kT}{a^2 h^2} \exp[-(\Phi_0/kT)]. \quad (1.79)$$

Для резонансного столкновения величина $\alpha = \alpha(v_0)$ определяется при средней тепловой относительной скорости партнеров. В [91] развита полуклассическая теория $V \rightarrow V$ -обмена, основанная на коллинеарной модели соударения и выходящая за рамки теории возмущений.

Эти теории пренебрегают влиянием дальнодействующих сил и вращательного движения в переносе энергии. Как видно из соотношений (1.75) и (1.79), вероятность $V \rightarrow V$ -переноса энергии быстро экспоненциально уменьшается при увеличении количества энергии, передаваемой в поступательное движение (дефекта энергии). Эта вероятность резко уменьшается и тогда, когда требуются большие изменения колебательного квантового числа. Кроме того, теории, основанные на описании межмолекулярного взаимодействия короткодействующим потенциалом, предсказывают положительную температурную зависимость вероятности $V \rightarrow V$ -обмена. Однако из соотношения (1.79) видно, что в условиях резонансного обмена вероятность перехода слабо зависит от радиуса взаимодействия α^{-1} , и поэтому допущение о том, что за обмен энергией ответственны в основном короткодействующие силы, выглядит не обоснованным.

Вероятность того, что при столкновении, описываемом классической траекторией $R(t)$, будет наблюдаться передача колебательной энергии, может быть записана в первом порядке теории возмущений как

$$P_{if} = \frac{1}{h^2} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \langle f | V(R(t)) | i \rangle dt \right|^2, \quad (1.80)$$

где $\hbar\omega$ — количество энергии, передаваемой в поступательное движение (изменение колебательно-вращательной энергии системы в течение столкновения), $|i\rangle$ и $|f\rangle$ — начальное и конечное

колебательно-вращательные состояния, $V(R(t))$ — межмолекулярный потенциал взаимодействия, включающий зависимость взаимодействия от колебательных и вращательных координат. Дальнодействующая часть межмолекулярного потенциала может дать существенный вклад в вероятность перехода для резонансных соударений, однако этот вклад быстро уменьшается до нуля с увеличением ω . В [92] было впервые обращено внимание на то, что дальнодействующее диполь-дипольное взаимодействие, зависящее от расстояния между молекулами, как R^{-3} , может приводить к большим вероятностям $V \rightarrow V$ -обмена энергией. В общем случае дальнодействующие межмолекулярные силы выражаются через молекулярные мультипольные моменты. Качественное различие между короткодействующим и дальнодействующим взаимодействием состоит в том, что короткодействующая часть потенциала вызывает как переходы, так и искривление траектории относительного движения, тогда как дальнодействующая часть вызывает только переходы, не влияя существенным образом на траекторию относительного движения молекул.

Теория квазирезонансной $V \rightarrow V$ -релаксации, обусловленной дальнодействующими мультипольными взаимодействиями, развита в [93]. В этой теории предполагается, что молекулы проходят по прямолинейной классической траектории, а мультипольное взаимодействие, вызывающее колебательно-вращательные переходы, трактуется квантовомеханически. Для расчета вероятности перехода используется первое борновское приближение, что приводит к таким же правилам отбора по вращательным переходам, как и при оптических переходах: $\Delta J = \pm 1$ для дипольного перехода и $\Delta J = \pm 1, \pm 2$ для квадрупольного перехода. Поскольку дефект колебательной энергии, отсчитываемой от центра полос, должен быть передан в поступательное движение или во вращение (или взят из них), вращательные правила отбора накладывают определенные пределы на то, как много энергии, передаваемой из колебаний в поступательное движение, может быть скомпенсировано за счет вращения.

Приведем конечные результаты теории SB [93—95]. Вероятность $V \rightarrow V$ -перехода для диполь-дипольного взаимодействия, усредненная по скоростям, имеет вид

$$P_{n, m; n' m'}^{dd}(T) = 16/3 (h^2 d^4)^{-1} (\tilde{m}/kT) |\langle n' | Q_1 | n \rangle|^2 |\langle m' | Q_1 | m \rangle|^2 \times \\ \times \sum_{\substack{J_1, J'_1; \\ J_1', J'_2}} C^2(J_1 J'_1; 00) C^2(J_2 J'_2; 00) p_{J_1} p_{J'_1} I_2(\omega, d, T), \quad (1.81)$$

где d — диаметр молекулы, рассматриваемой как твердая сфера; \tilde{m} — приведенная масса системы; $\langle n' | Q_1 | n \rangle$ — дипольный колебательный матричный элемент для перехода $n \rightarrow n'$; величины C^2 — коэффициенты Клебша — Гордана; p_J — вероятность за-

селения J -го вращательного состояния; $I_2(\omega, d, T)$ — Фурье-преобразование дипольного потенциала взаимодействия, детально обсуждаемое в [93]; величина ω вычисляется по формуле

$$\omega = 2\pi c |E(n) + F(n, J_1) + E(m) + F(m, J_2) - E(n') - F(n', J'_1) - E(m') - F(m', J'_2)|,$$

где E и F обозначают колебательную и вращательную энергию молекул (в см^{-1}); $\Delta J_1 = J'_1 - J_1$ и $\Delta J_2 = J'_2 - J_2$ принимают значения ± 1 .

Для диполь-квадрупольного взаимодействия вероятность перехода равна

$$\begin{aligned} P_{n, m; n', m'}^{dq}(T) &= \\ &= 4(1/h^2 d^2)(\tilde{m}/kT) |\langle n' | Q_1 | n \rangle|^2 |\langle m' | Q_2 | m \rangle|^2 \times \\ &\times \sum_{\substack{J_1, J_2 \\ J'_1, J'_2}} C^2(J_1 J'_1; 00) C^2(J_2 J'_2; 00) p_{J_1} p_{J_2} I_3(\omega, d, T). \end{aligned} \quad (1.82)$$

Уравнение (1.82) записано для случая, когда молекула 1 совершает дипольный переход, а молекула 2 — квадрупольный с $\Delta J_1 = \pm 1$ и $\Delta J_2 = \pm 1, \pm 2$.

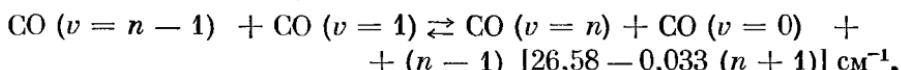
Теория SB предсказывает в противоположность теории SSH, что вероятность резонансного и квазирезонансного $V \rightarrow V$ -обмена будет уменьшаться с увеличением температуры. Эта теория успешно объяснила величину и температурную зависимость скорости передачи колебательной энергии от N_2 к CO_2 в области 300—1000 К — первого процесса, для которого наблюдалось уменьшение сечения $V \rightarrow V$ -обмена с ростом температуры.

В последующих работах [96, 97] была развита методика расчета вероятностей $V \rightarrow V$ -передачи энергии за счет мультипольных взаимодействий, основанная на борновском приближении первого порядка с учетом искажения падающей волны на рассеивающем потенциале. Эта методика требует привлечения численных расчетов. Сравнение результатов расчета, полученных с учетом искажения волны, с результатами, основанными на прямолинейной траектории, показало, что они хорошо согласуются между собой для квазирезонансных соударений: в области $\omega < 40 \text{ см}^{-1}$ в случае диполь-дипольного взаимодействия и в области $\omega < 80 \text{ см}^{-1}$ в случае диполь-квадрупольного взаимодействия.

Экспериментальные данные по $V \rightarrow V$ -процессам, накопленные в последние годы [51, 90], показывают, что измеренные вероятности $V \rightarrow V$ -обмена падают значительно медленнее с увеличением дефекта энергии по сравнению с рассчитанными по теории SB, учитывающей одновременные вращательные переходы с $\Delta J = \pm 1$. На первый взгляд это подтверждает существование представление о том, что дальнодействующие силы ответственны

за $V \rightarrow V$ -обмен только в условиях резонанса, а в условиях существенного отхода от резонанса наиболее важную роль при $V \rightarrow V$ -обмене играют короткодействующие отталкивательные силы [98]. Тем не менее тщательное сопоставление расчетов с экспериментом показало, что это представление неверно, или по крайней мере не может претендовать на общность.

С появлением экспериментальных данных по вероятности $V \rightarrow V$ -обмена молекул CO:



в широкой области значений n и для различных температур было предпринято несколько контрольных сравнений предсказаний имеющихся теорий $V \rightarrow V$ -обмена с результатами измерений. В [95] медленное уменьшение вероятностей $V \rightarrow V$ -обмена в CO с увеличением дефекта энергии объяснялось на основе двух механизмов: дальнодействующего взаимодействия, доминирующего при малых дефектах, и короткодействующего отталкивательного взаимодействия, доминирующего при больших дефектах энергии ($n > 7$). Расчет хорошо согласуется с экспериментальными данными по $V \rightarrow V$ -обмену в CO при 300 К, однако предсказанная температурная зависимость вероятностей оказалась намного более сильной по сравнению с измеренной в последующих экспериментах [99]. Рассчитанные значения вероятностей перехода для высоких колебательных квантовых чисел оказались на порядок величины меньше измеренных в [99] при 100 К. Не приводит к согласию расчетов с экспериментом во всей области значений дефектов ΔE и учет мультипольных взаимодействий более высокого порядка, а также учет искажения рассеянной волны [100].

Исследования колебательного обмена между HF, DF и CO₂ дали большие скорости, которые также не могут быть поняты на основе развитых ранее теорий $V \rightarrow V$ -переноса энергии. Предсказанные скорости на несколько порядков величины меньше наблюдаемых в соударениях с большими дефектами при $V \rightarrow V$ -обмене.

Полученные данные могут указывать на участие многоквантовых вращательных переходов в нерезонансном $V \rightarrow V$ -переносе энергии. Многоквантовые вращательные переходы могут увеличить вероятность обмена энергией и уменьшить зависимость от дефекта энергии колебательных квантов, обеспечивая дополнительный выход энергии, выделяемой при $V \rightarrow V$ -обмене, и тем самым уменьшая энергию, передаваемую непосредственно в поступательное движение.

В этом отношении показательны расчеты скорости $V \rightarrow V$ -обмена в CO, основанные на феноменологическом описании многоквантовых вращательных переходов [101]. В [101] предполагает-

ся, что передача энергии при всех рассматриваемых дефектах определяется диполь-дипольным взаимодействием и рассматривается в квазиклассическом приближении для прямолинейной траектории по формуле (1.80), в которой для величины ω подставляется разность энергий конечного и начального состояний:

$$\omega = \omega_0 + 2\pi c \{B_e^{(1)} \Delta J^{(1)} (2J_i^{(1)} + 1 + \Delta J^{(1)}) - B_e^{(2)} \Delta J^{(2)} (2J_i^{(2)} + 1 + \Delta J^{(2)})\},$$

где $\hbar\omega_0$ — чисто колебательный энергетический дефект, а члены в фигурных скобках представляют вклад в $\hbar\omega$ вращательных уровней как функции параметров J_i , ΔJ и B_e рассматриваемых молекул. Считается (это и позволяет характеризовать данный подход как феноменологический), что вероятность обмена отлична от нуля для переходов с $\Delta J \neq \pm 1$, но падает с изменением ΔJ по определенному (гауссовому) закону:

$$\xi(\Delta J) = \frac{\exp\{-\sigma^2 [(\Delta J)^2 - 1]\}}{\sum_{\Delta J} \exp\{-\sigma^2 [(\Delta J)^2 - 1]\}}.$$

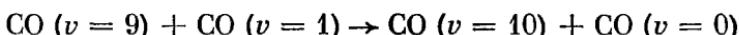
Полная вероятность обмена с учетом тепловой заселенности вращательных подуровней имеет вид

$$P(\omega_0) = \sum_{J_i^{(1)}, J_i^{(2)}} P_{J_1} P_{J_2} \sum_{\Delta J^{(1)}, \Delta J^{(2)}} \xi(\Delta J^{(1)}) \xi(\Delta J^{(2)}) P(\omega).$$

Используя этот подход, авторы [101] показали, что при некотором определенном значении σ для данной молекулы ($\sigma = 0,5$ для CO) удается правильно описать не только уменьшение вероятностей обмена энергий с увеличением колебательного дефекта $\hbar\omega_0$ при определенной температуре, но и точно воспроизвести наблюдающую температурную зависимость вероятностей при разных дефектах энергии. Эти результаты показывают, что данные по вероятностям $V \rightarrow V$ -обмена как в зависимости от дефекта энергии, так и в зависимости от температуры, вероятно, могут быть объяснены в рамках единственного механизма взаимодействия — дальнодействующего силового взаимодействия, но с включением в рассмотрение одновременных многоквантовых вращательных переходов. Последовательный расчет вероятностей процессов этого типа должен основываться на теории, выходящей за рамки теории возмущений первого порядка. Для расчета вероятностей нерезонансных соударений, сопровождающихся многоквантовыми вращательными переходами, предложено два подхода, различающиеся характером приближений.

В [102] получено выражение для вероятности нерезонансной передачи в борновском приближении второго порядка с учетом искажения рассеиваемой волны на сферически-симметричном по-

тенциале Леннарда — Джонса. Предполагается, что переход вызывается мультипольными взаимодействиями. Использование приближения второго порядка позволяет учесть возможность многоквантовых вращательных переходов, осуществляющихся через виртуальные состояния. При этом динамика рассеяния анализируется численно для того, чтобы избежать дальнейших упрощений при описании относительного движения, а сечение рассеяния является функционалом от рассеиваемой волны. Этим методом вычислено сечение обмена энергией в процессе



с дефектом колебательной энергии, равным 236 см^{-1} . Ввиду больших затрат машинного времени расчет проведен только для наиболее вероятной относительной скорости при комнатной температуре. Предполагалось также, что обе молекулы первоначально находятся во вращательном состоянии с $J = 7$ — наиболее вероятном состоянии при этой температуре. Поскольку большая часть энергетического дефекта конвертируется во вращательную энергию при увеличении числа J обеих молекул на три, сечение процесса вычислено только для случая, когда обе молекулы оказываются в состоянии с $J' = 10$. Вычисленное значение сечения передачи равно $3 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, что хорошо согласуется с измеренным и равным $2,6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$.

В [103] развита теория $V \rightarrow V$ -переноса энергии, основанная на экспоненциальном (унитарном) выражении для оператора рассеяния S и позволяющая оценивать элементы S -матрицы в любом порядке по степеням возмущения и, следовательно, рассчитывать многоквантовые вращательные и колебательные переходы. На основе данного подхода вычислены сечения передачи возбуждения от HF, DF, HCl к CO_2 , хорошо согласующиеся с измеренными значениями. Изложим основные физические допущения предлагаемого подхода, вносящего существенный вклад в развитие теории колебательной релаксации.

Константа скорости, с которой молекула переходит из начального состояния i в конечное состояние f , пропорциональна матричному элементу оператора рассеяния

$$k_{if} \sim \langle |\langle i | S | f \rangle|^2 \rangle_{\text{ср}},$$

где внешние скобки обозначают усреднение по тепловому распределению по поступательным степеням свободы. Оператор рассеяния можно представить в виде хронологически упорядоченной экспоненты, определенной разложением

$$S = \Theta \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} V_{12}(t) dt \right) = \sum_{n=0}^{\infty} S_n, \quad (1.83)$$

здесь Θ — хронологический оператор;

$$V_{12} = \exp\left(\frac{i}{\hbar} H t\right) V_{12} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right) -$$

межмолекулярный потенциал в представлении взаимодействия; V_{12} — потенциал взаимодействия молекул 1 и 2; S_n — n -кратный упорядоченный по времени интеграл:

$$S_n = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n V_{12}(t_1) V_{12}(t_2) \dots V_{12}(t_n),$$

где $-\infty < t_n \leq t_{n-1} \leq \dots \leq t_2 \leq t_1 < \infty$. Часто используемые теории основаны на обрыве ряда (1.83) при $n = 1$ или 2, что справедливо при условии

$$\left| \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega_{ab}t) \langle a | V_{12}(t) | b \rangle dt \right| \ll \hbar$$

для всех промежуточных состояний a и b . Однако тот факт, что это неравенство выполняется для начального и конечного состояний, еще не обеспечивает быстрой сходимости ряда. В случаях, когда взаимодействие и полный энергетический дефект велики, может оказаться, что основной вклад вносят последующие члены ряда. Теория возмущений, в которой сохраняются только S_1 или S_2 , будет приводить в таких случаях к ошибочным заключениям, поскольку члены, включающие матричные элементы S_n , где $n > 1, 2$, могут приводить к многоквантовым вращательным переходам, в которых поглощается большой энергетический дефект. Так, при $V \rightarrow V$ -обмене HF и CO₂ максимум абсолютной величины $\langle i | S_n | f \rangle$ достигается для $n = 10 \dots 15$ [103].

Точный расчет матричных элементов S_n включает суммирование по полной системе промежуточных состояний и наталкивается на вычислительные трудности даже для малых значений n . В рассматриваемой теории используется приближение, сохраняющее унитарный характер оператора рассеяния. Это приближение состоит в замене энергетических дефектов ω_{ab} для промежуточных состояний средним значением $\bar{\omega}_{if}$, зависящим только от начального и конечного состояний. Среднее значение $\bar{\omega}_{if}$ выбирается так, чтобы приближение было точным для наиболее вероятных переходов. Для прочих переходов оно является точным в определенной области значений прицельного параметра и скоростей соударения. Использование постоянного среднего значения $\bar{\omega}_{if}$ позволяет записать оператор рассеяния как экспоненциальный оператор

$$\langle i | S | f \rangle = \left\langle i | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\bar{\omega}_{if}t) V_{12}(t) dt\right) | f \right\rangle,$$

где устраниены ограничения, связанные с упорядочением по времени. Поскольку потенциал $V_{12}(t)$ выражается в виде суммы произведений колебательных операторов рождения и уничтожения a^+ и a , то S_n может быть записан в виде упорядоченной последовательности таких операторов, что упрощает вычисление матричных элементов. Дальнейший формализм теории заключается в переходе к некоторому диагонализирующему представлению, в котором действие колебательных операторов формально сводится к операторам вращения, и в разложении оператора рассеяния в ряд по сферическим тензорным операторам способом, гарантирующим унитарность и облегчающим расчет матричных элементов. Вероятность перехода рассчитывается с использованием классической траектории движения, определяемой потенциалом Леннарда — Джонса. Считается, что $V \rightarrow V$ -обмен обусловлен диполь-дипольным взаимодействием. При рассмотрении $V \rightarrow V$ -обмена молекул HX и CO_2 в расчет включается также чисто вращательный обмен, обусловленный диполь-квадрупольным взаимодействием.

Расчеты по этой методике показали, что большие сечения $V \rightarrow V$ -обмена HX и CO_2 являются результатом изменения вращательного состояния, при котором во вращательное возбуждение переходит большая часть энергетического дефекта ΔE . Например, для молекул HF , первоначально находящихся в состоянии с $J_i = 2$, наиболее вероятным конечным состоянием является $J_f = 9$. Основной вклад в сечение вносят столкновения, при которых в поступательное движение переходит менее 50 см^{-1} энергии, тогда как полный дефект энергии равен 1612 см^{-1} .

В определенной области значений энергии столкновения и прицельного параметра возможно рассеяние на угол, больший 2π (спиральная траектория). В [104, 105] показано, что столкновения, при которых совершается от одного до трех витков спирального движения, вносят значительный вклад в скорость $V \rightarrow V$ -обмена между HX и CO_2 и приводят к отрицательной температурной зависимости сечения передачи кванта. В [103] вычислены также сечения передачи двух квантов от HF , HCl , DF к CO_2 . В случае HF и HCl эти сечения малы, однако для DF сечение двухквантового обмена лишь в 2–6 раз меньше сечений одноквантовых переходов.

Этот формализм был применен к расчету колебательной $V \rightarrow V$ -релаксации CO [51], показавшему, что сечение передачи кванта падает с увеличением дефекта энергии значительно медленнее по сравнению с расчетами, основанными на борновском приближении первого порядка. Расчеты дали также большие значения сечений двухквантового обмена в CO [51].

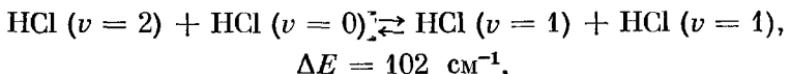
Таким образом, расчеты скорости нерезонансного $V \rightarrow V$ -обмена энергией, выходящие за рамки теории возмущений пер-

вого порядка, подтвердили определяющую роль дальнодействующих мультипольных взаимодействий и многоквантовых вращательных переходов, позволяющих скомпенсировать энергетический дефект.

В заключение приведем результаты теоретического исследования $V \rightarrow V$ -обмена галогеноводородов. В [106] предложена классическая теория $V \rightarrow R$ - и $V \rightarrow V$ -переноса энергии, учитывающая вклад вращательного движения. Для галогеноводородов рассчитанные значения времен релаксации разумно согласуются с данными измерений в области высоких температур, превышающих 1000 К. При более низких температурах необходим учет сил притяжения. Более адекватная модель колебательной $V \rightarrow V$ -релаксации галогеноводородов развита в [66]. В этой модели поступательные и вращательные степени свободы трактуются классически, а колебательное движение — квантовомеханически. Динамика столкновения аналогична рассмотренной выше для $V \rightarrow R$, T -релаксации быстровращающихся молекул АВ и А'В', но теперь учитывается колебательное движение ротора АВ. Потенциал взаимодействия $U(r, x, x', \theta, \theta')$, включающий отталкивательный, притягивающий, диполь-дипольный энергетические члены, а также энергию водородной связи, усредняется по θ' и преобразуется к виду $U(r, x, x', \theta) = U(r, \theta) + V(r, \theta, x, x')$. Вероятность перехода рассчитывается по формуле

$$P_{v, v'; v-1, v'+1}(E_r, E_0) = \hbar^{-2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \langle v, v' | V(r, x, x', \theta) | v-1, v'+1 \rangle \exp\left(\frac{i\Delta Et}{\hbar}\right) dt \right|^2$$

и усредняется по тепловому распределению. Потенциал $U(r, \theta)$ определяет классическую траекторию. На основе этого подхода в [66] рассчитана вероятность квазирезонансного процесса



в температурном интервале 300—1000 К. Показано, что вероятность этого процесса уменьшается почти линейно с увеличением температуры в области 300—600 К, что хорошо согласуется с экспериментом. После достижения минимального значения при $T = 700$ К вероятность увеличивается с ростом температуры. В [107] вероятность этого же процесса вычислена по методике SB, обсуждавшейся выше. Расчеты приближенно согласуются с экспериментом, если предположить, что $V \rightarrow V$ -обмен в HCl вызывается не диполь-дипольным, а диполь-квадрупольным взаимодействием. Следует заметить, что расчет скорости $V \rightarrow V$ -обмена в HCl по методике SSH достаточно хорошо согласуется с экспери-

ментом при 300 К, однако эта методика дает неверную температурную зависимость скорости $V \rightarrow V$ -обмена.

Довольно сложна интерпретация $V \rightarrow V$ -обмена в HF, анализу которого посвящены работы [108—110]. Как упоминалось, молекулы фтористого водорода подвержены сильному влиянию притяжения за счет водородной связи и эффективный перенос энергии между молекулами может происходить благодаря образованию димеров, особенно при низких температурах. При квазиравновесной конфигурации HF ... HF^v молекулы в димерах совершают ограниченное вращательное и возвратно-поступательное движения, так что энергетический дефект $V \rightarrow V$ -процесса может перейти в ограниченное поступательное движение. Эта идея была использована в [108] для расчета скорости $V \rightarrow V$ -релаксации при температуре 300 К. Расчеты показали, что такой механизм $V \rightarrow V$ -обмена приводит к высоким скоростям ($\sim 10^6$ с⁻¹·мм рт. ст.⁻¹), согласующимися с данными измерений при той же температуре. При более высоких температурах молекулы HF совершают полное вращение. Модель, описывающая $V \rightarrow V$ -перенос энергии при этих условиях, кратко обсуждалась выше. В [109] на основе представлений об этих двух механизмах $V \rightarrow V$ -переноса энергии исследована зависимость константы скорости $V \rightarrow V$ -обмена в HF:



от температуры в пределах 200—2000 К и колебательного квантового числа v в пределах 2—5. Константа скорости этого процесса при $v = 2, 3$ имеет сильную отрицательную температурную зависимость в области 200—400 К, где наиболее важен димерный механизм обмена энергией. После достижения минимального значения при $T \approx 400$ К константа скорости возрастает с ростом T . Для $v = 5$ константа скорости возрастает с ростом T во всем исследованном диапазоне температур. При высоких температурах вращательное движение HF в основном ответственно за поглощение энергетического дефекта ΔE . Другой интересный результат состоит в том, что при низких температурах константа скорости уменьшается с ростом v , тогда как при высоких температурах — увеличивается. Эти две области значений температур разделяются приближенно при $T = 300$ К.

Таким образом, обзор литературы показывает, что в связи с быстрым прогрессом исследований по химическим и молекулярным лазерам в последние годы проявился широкий интерес к развитию теоретических моделей молекулярных релаксационных процессов. Здесь было сосредоточено внимание на некоторых наиболее важных молекулярных системах, экспериментальное и теоретическое исследование которых показывает, что многие наблюдаемые особенности колебательной релаксации в газах требуют

более адекватной трактовки динамики столкновений по сравнению с ранними подходами. Это привело в последние годы к появлению довольно широкого спектра моделей колебательной релаксации, частично отраженных в данном обзоре. Пока довольно сложно установить логическую связь между различными подходами, поскольку часто модели строятся на конкретной основе с целью передать тот или иной эффект. Однако уже в настоящее время начинает вырисовываться более общая картина механизмов молекулярных релаксационных процессов.

Основными способами переноса колебательной энергии, обсуждаемыми в современной литературе, являются следующие:

- 1) $V \rightarrow T$, $V \rightarrow R$, T ;
- 2) резонансный (квазирезонансный и нерезонансный) $V \rightarrow V$;
- 3) межмолекулярный $V \rightarrow R$ и (или) $V \rightarrow V$;
- 4) внутримолекулярный $V \rightarrow R$ и (или) $V \rightarrow V$;
- 5) много kvантовый $V \rightarrow V$;
- 6) много kvантовый $V \rightarrow R$.

Эти способы переноса энергии интерпретируются в рамках следующих типов силовых взаимодействий (изотропных и анизотропных) и механизмов:

- 1) короткодействующее отталкивание;
- 2) мультипольные взаимодействия: а) диполь-дипольное, б) диполь-квадрупольное, в) диполь-октупольное, г) другие;
- 3) отщепление атома H;
- 4) отщепление атома X (галогеноводород);
- 5) водородная связь;
- 6) полимеризация;
- 7) спиральное движение;
- 8) образование комплексов;
- 9) столкновительная интерференция.

Вероятно, потребуются как новые теоретические подходы, так и значительное количество новых экспериментов прежде, чем станет возможно ответить на все существенные вопросы по релаксационным процессам в газах. Различия в межмолекулярных силах, типах и частотах колебаний, молекулярной структуре, массе и моментах инерции слишком велики для того, чтобы объяснить все особенности переноса энергии в рамках какой-либо одной из существующих теорий. Тем не менее рассмотренные теоретические и экспериментальные работы по релаксации галогеноводородов, CO и CO₂ существенно расширили представления о механизмах колебательной релаксации и дали ряд количественных результатов, полезных при анализе кинетики химических и молекулярных лазеров.

§ 5. Основные уравнения, описывающие физико-химические процессы в лазерной среде

Развитие во времени процесса генерации химического лазера определяется кинетикой химической реакции, распределением энергии реакции по степеням свободы молекул, релаксационными процессами и изменением температуры смеси в ходе реакции.

В данном разделе сформулированы уравнения, лежащие в основе математических моделей химических лазеров и описывающие основные физико-химические процессы в лазерной среде: излучение, химические реакции, колебательно-вращательную релаксацию, газодинамическое движение. В случае импульсных систем среда покоятся, а компоненты предварительно смешаны, так что эффекты газодинамического движения и явления переноса в них не играют роли. При расчете химических лазеров непрерывного действия необходим одновременный учет движения среды, явлений переноса (диффузия) и физико-химической кинетики.

Рассмотрим вначале кинетику процессов в покоящейся среде, где все процессы зависят от времени (импульсный режим работы), а затем обобщим рассмотрение на случай излучения в газовых потоках (непрерывный режим работы).

1. Радиационные процессы. Достаточно точный расчет энергетических характеристик лазера возможен в рамках скоростных уравнений в случае лазера-генератора или уравнений переноса излучения в случае лазера-усилителя.

Скоростные уравнения генератора имеют вид

$$\frac{d\rho_{r-s,J}^{r,J+m}}{dt} = c\sigma_{r-s,J}^{r,J+m} \Delta_{r-s,J}^{r,J+m} \rho_{r-s,J}^{r,J+m} - \frac{\rho_{r-s,J}^{r,J+m}}{\tau_\Phi} + \frac{c\sigma_{r-s,J}^{r,J+m}}{V} n_{v,J}, \quad (1.84)$$

где $n_{r,J}$ — плотность заселенности колебательно-вращательного уровня с квантовыми числами r и J ; $\Delta_{r-s,J}^{r,J+m}$, $\rho_{r-s,J}^{r,J+m}$ — соответственно плотность инверсии и плотность фотонов в резонаторе, испускаемых при переходе $r, J + m \rightarrow r - s, J$; $A_{r-s,J}^{r,J+m}$, $\sigma_{r-s,J}^{r,J+m}$ — коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения и сечение индуцированного излучения для указанного перехода; c — скорость света; τ_Φ — время жизни фотона в резонаторе; V — объем резонатора.

Полная удельная мощность индуцированного излучения равна

$$P_\text{л} = \frac{1}{\tau_\Phi} \sum_{r,s,J,m} \hbar \omega_{r-s,J}^{r,J+m} \rho_{r-s,J}^{r,J+m}. \quad (1.85)$$

Обычно основной вклад в излучение вносят лишь переходы с $s = 1$ (основная гармоника колебаний молекул) и $m = -1$ (P -ветвь).

Усиление бегущей волны описывается следующими уравнениями переноса излучения:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial I_{r-s, J}^{r, J+m}}{\partial t} + \frac{\partial I_{r-s, J}^{r, J+m}}{\partial z} = \sigma_{r-s, J}^{r, J+m} \Delta_{r-s, J}^{r, J+m} (I_{r-s, J}^{r, J+m} + S_{r-s, J}^{r, J+m}), \quad (1.86)$$

где $I_{r-s, J}^{r, J+m}$ — интенсивность световой волны, распространяющейся вдоль оси z ; $S_{r-s, J}^{r, J+m}$ — функция, описывающая влияние спонтанного излучения на данной частоте и равная

$$S_{r-s, J}^{r, J+m} = \frac{2\hbar (\omega_{r-s, J}^{r, J+m})^3}{c^2} \frac{n_{r, J+m}}{\frac{g_{J+m}}{g_J} n_{r-s, J}}.$$

При решении уравнений (1.86) принимаются во внимание начальные и граничные условия задачи.

В общем случае плотность инверсии, входящая в (1.84), определена соотношением

$$\Delta_{r-s, J}^{r, J+m} = n_{r, J+m} - \frac{g_{J+m}}{g_J} n_{r-s, J}.$$

В условиях вращательного равновесия населенность вращательного подуровня выражается через полную населенность колебательного состояния n_v по формуле (1.53), и, следовательно, для расчета лазерной кинетики необходимо учитывать лишь конечность скорости релаксации колебательных уровней. В более общем случае для определения $n_{v,J}$ необходимо рассматривать как колебательную, так и вращательную кинетику.

Влияние спонтанного и вынужденного излучения на населенность колебательных и вращательных уровней описывается уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{dn_r}{ds} &= \sum_{s, J, m} n_{r+s, J+m} A_{r, J}^{r+s, J+m} - \sum_{s, J, m} n_{r, J} A_{r-s, J-m}^{r, J} + \\ &+ \sum_{s, J, m} c \sigma_{r, J}^{r+s, J+m} \Delta_{r, J}^{r+s, J+m} \rho_{r, J}^{r+s, J+m} - \sum_{s, J, m} c \sigma_{r-s, J}^{r, J+m} \Delta_{r-s, J}^{r, J+m} \rho_{r-s, J}^{r, J+m}, \end{aligned} \quad (1.87)$$

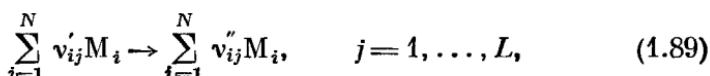
$$\begin{aligned} \frac{dn_r}{dt} &= \sum_{s, m} n_{r+s, J+m} A_{r, J}^{r+s, J+m} - \sum_{s, m} n_{r, J} A_{r-s, J-m}^{r, J} + \\ &+ \sum_{s, m} c \sigma_{r, J}^{r+s, J+m} \Delta_{r, J}^{r+s, J+m} \rho_{r, J}^{r+s, J+m} - \sum_{s, m} c \sigma_{r-s, J-m}^{r, J} \Delta_{r-s, J-m}^{r, J} \rho_{r-s, J-m}^{r, J}. \end{aligned} \quad (1.88)$$

Для того чтобы предсказывать не только энергетические характеристики лазера, но и расходимость излучения, необходимо более адекватное описание электромагнитного поля с помощью

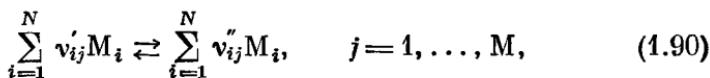
волнового уравнения. Эффективная методика расчета распределения поля в ближней и дальней зонах с учетом влияния активной среды в резонаторе, основанная на решении параболического волнового уравнения, развита в [111]. Эта методика применима как к устойчивым, так и к неустойчивым резонаторам.

2. Химическая кинетика. Математическое описание реакций в классической химической кинетике базируется на феноменологическом законе, устанавливающем связь между производными концентраций веществ по времени (скоростью реакции) и значением самих концентраций. Этот феноменологический закон (закон действующих масс) гласит, что скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. При этом предполагается, что закон действующих масс описывает элементарный процесс, в котором действительно участвуют молекулы реагирующих веществ. Большинство реакций включает в себя ряд элементарных стадий. Поэтому скорость образования некоторого вещества равна сумме скоростей образования этого вещества в отдельных стадиях реакции. Сформулируем основные уравнения химической кинетики для гомогенных реакций в закрытых системах.

Сложная химическая реакция, состоящая из L элементарных стадий, может быть описана системой L стехиометрических уравнений:



стрелка указывает направление реакции; v'_{ij} , v''_{ij} — стехиометрические коэффициенты i -го вещества, участвующего в j -й реакции в качестве реагента и продукта соответственно; M_i — химический символ i -го вещества. Каждая реакция является обратимой. В (1.89) прямая и обратная реакции рассматриваются как отдельные стадии. Часто систему (1.89) заменяют равносильной системой, сгруппировав вместе прямые и обратные реакции:



где $M = L/2$. Для реакций общего вида (1.90) в соответствии с феноменологическим законом химической кинетики можно написать

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j=1}^M (v''_{ij} - v'_{ij}) \left(k_{fj} \prod_{i=1}^N n_i^{v'_{ij}} - k_{bj} \prod_{i=1}^N n_i^{v''_{ij}} \right), \quad (1.91)$$

где n_i — концентрация i -го вещества, k_{fj} и k_{bj} — константы скоростей прямой и обратной реакций соответственно. Уравнение (1.91) справедливо при условии, что изменение концентрации вы-

зывается только химическими реакциями, а не газодинамическим движением или диффузией.

3. Колебательно-вращательная кинетика. В условиях вращательного равновесия необходимо следить лишь за полной заселенностью колебательных состояний. Молекула может изменить свою колебательную энергию за счет столкновений с некоторым партнером, чье колебательное состояние может измениться или сохраниться при таком соударении. В первом случае говорят о $V \rightarrow V$ -переносе, при котором по крайней мере часть энергии возбуждения передается в колебательные степени свободы партнера. Во втором случае говорят о $V \rightarrow R$, T -переносе или о превращении колебательной энергии в поступательную и (или) вращательную энергию партнеров соударения. Если рассматривать молекулы в различных колебательных состояниях как отдельные компоненты смеси, а элементарные релаксационные $V \rightarrow V$ - и $V \rightarrow R$, T -процессы как «реакции», то уравнения кинетики формально записываются в виде (1.91). Поскольку все рассматриваемые процессы бимолекулярны, то с целью большей наглядности вклад релаксационных процессов в скорость дезактивации (возбуждения) любого колебательного уровня можно в общем случае представить в виде

$$\frac{dn_r^A}{dt} = \sum_{s, p, q, M} k_{s, p; r, q}^{A-M} n_s^A n_p^M - \sum_{s, p, q, M} k_{r, q; s, p}^{A-M} n_r^A n_q^M, \quad (1.92)$$

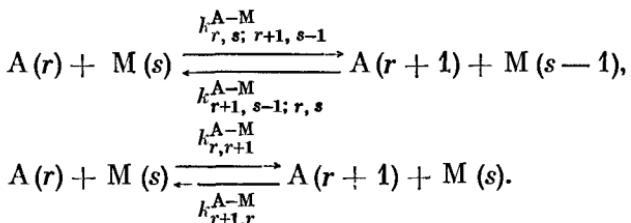
где n_r^A — концентрация молекул сорта А на уровне r ; n_p^M — концентрация партнера сорта М на уровне p ; $k_{s, p; r, q}^{A-M}$ — константа скорости процесса, при котором молекула А переходит с уровня s на уровень r , а партнер по столкновению М — с уровня p на уровень q . В случае $V \rightarrow R$, T -процесса индексы p и q совпадают. Для многоатомной молекулы каждый из индексов p , q , r , s описывается набором колебательных квантовых чисел (v_1, v_2, \dots, v_n), где v_k — колебательное квантовое число k -го типа колебаний. Для любой двухатомной и тем более многоатомной молекулы число уравнений и кинетических констант в системе (1.92) очень велико. Это обстоятельство делает прямой анализ нелинейной системы (1.92) весьма трудным. Обычно используют следующие основные допущения и упрощения:

- рассматриваются только переходы между ближайшими уровнями,
- пренебрегается влиянием возбужденных электронных состояний,
- принимаются простейшие модели молекулярного потенциала — модель гармонического осциллятора или осциллятора Морзе,

— применяется принцип детального баланса ко всем $V \rightarrow R$, T - и $V \rightarrow V$ -процессам, поскольку считается, что поступательные и вращательные степени свободы находятся в равновесии.

Обоснование и область применимости этих допущений обсуждается в обзорной литературе [27, 112—115].

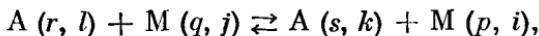
Для одноквантовых переходов



Уравнения (1.92) с учетом принципа детального баланса принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{dn_r^A}{dt} = \sum_M \Big\{ k_{r+1,r}^{A-M} &\left[n_{r+1}^A n_M^M - \exp \left(-\frac{E_{r+1}^A - E_r^A}{kT} \right) n_r^A n_M^M \right] - \\ &- k_{r,r-1}^{A-M} \left[n_r^A n_M^M - \exp \left(-\frac{E_r^A - E_{r-1}^A}{kT} \right) n_{r-1}^A n_M^M \right] + \\ &+ \sum_s k_{r+1,s-1;r,s}^{A-M} \left[n_{r+1}^A n_{s-1}^M - \exp \left(-\frac{E_{r+1}^A + E_{s-1}^M - E_r^A - E_s^M}{kT} \right) n_r^A n_s^M \right] - \\ &- \sum_s k_{r,s;r-1,s+1}^{A-M} \left[n_r^A n_s^M - \exp \left(-\frac{E_r^A + E_s^M - E_{r-1}^A - E_{s+1}^M}{kT} \right) n_{r-1}^A n_{s+1}^M \right] \Big\}. \end{aligned} \quad (1.93)$$

Столкновение, приводящее к изменению колебательной, вращательной и поступательной энергии, запишем как



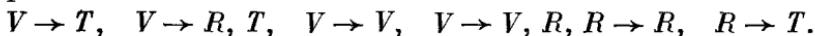
где r, l и q, j — колебательное и вращательное квантовые числа молекул А и М соответственно. Уравнения (1.91) применительно к процессам колебательно-вращательной кинетики могут быть записаны в виде

$$\frac{dn_{r,l}^A}{dt} = \sum_{\substack{s, k, p \\ i, q, j, M}} k_{s,k; p,i \rightarrow r,l; q,j}^{A-M} n_{s,k}^A n_{p,i}^M - \sum_{\substack{q, j, s, k \\ p, i, M}} k_{r,l; q,j \rightarrow s,k; p,i}^{A-M} n_{r,l}^A n_{q,j}^M, \quad (1.94)$$

где $k_{s,k; p,i \rightarrow r,l; q,j}^{A-M}$ — константа скорости процесса, при котором молекула А переходит с уровня $v = s$, $J = k$ на уровень $v = r$,

$J = l$, а партнер по соударению — с уровня $v = p$, $J = i$ на уровень $v = q$, $J = j$.

Эти уравнения учитывают в общей форме основные виды обмена энергией:



На данном этапе исследований детальные константы скоростей элементарных процессов, входящие в (1.94), как правило, не известны. Поэтому вводится ряд допущений, упрощающих анализ, но позволяющих учесть наиболее принципиальные особенности кинетики, обусловленные конечностью скорости вращательной релаксации. Эти допущения состоят в следующем:

- относительно более медленные процессы $V \rightarrow T$ и $V \rightarrow V$ -обмена энергией считаются не зависящими от J ,

- игнорируется $R \rightarrow R$ (вращательно-вращательный) обмен энергией, т. е. партнер по соударению M рассматривается как бесструктурная частица,

- пренебрегается многоквантовым $R \rightarrow T$ -обменом, т. е. учитываются столкновительные переходы только между соседними вращательными уровнями.

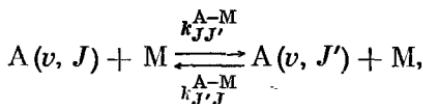
Имея ввиду эти допущения и учитывая принцип детального баланса, связывающий константы скоростей прямых и обратных процессов, запишем уравнения (1.94) в более наглядной форме:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{r,J}^A}{dt} = & \sum_M \left\{ k_{J+1,J}^{A-M} \left[n_{r,J+1}^A n_J^M - \frac{\epsilon_{J+1}}{\epsilon_J} \exp \left(-\frac{E_{r,J+1} - E_{r,J}}{kT} \right) n_{r,J}^A n_J^M \right] - \right. \\ & - k_{J,J-1}^{A-M} \left[n_{r,J}^A n_{J-1}^M - \frac{\epsilon_J}{\epsilon_{J-1}} \exp \left(-\frac{E_{r,J} - E_{r,J-1}}{kT} \right) n_{r,J-1}^A n_J^M \right] + \\ & + k_{r+1,r}^{A-M} \left[n_{r+1,J}^A n_J^M - \exp \left(-\frac{E_{r+1}^A - E_r^A}{kT} \right) n_{r,J}^A n_J^M \right] - \\ & - k_{r,r-1}^{A-M} \left[n_{r,J}^A n_{r-1}^M - \exp \left(-\frac{E_r^A - E_{r-1}^A}{kT} \right) n_{r-1,J}^A n_J^M \right] + \\ & + \sum_s k_{r+1,s-1; r,s}^{A-M} \left[n_{r+1,J}^A n_{s-1}^M - \exp \left(-\frac{E_{r+1}^A + E_{s-1}^M - E_r^A - E_s^M}{kT} \right) n_{r-1,J}^A n_s^M \right] - \\ & \left. - \sum_s k_{r,s; r-1,s+1}^{A-M} \left[n_{r,J}^A n_s^M - \exp \left(-\frac{E_r^A + E_s^M - E_{r-1}^A - E_{s+1}^M}{kT} \right) n_{r-1,J}^A n_s^M \right] \right\}, \end{aligned} \quad (1.95)$$

где первые две строки описывают одноквантовый RT -обмен (переходы между соседними вращательными уровнями), следующие две — $V \rightarrow T$ -обмен и последние две — $V \rightarrow V$ -обмен.

Следующим шагом, позволяющим улучшить описание $R \rightarrow T$ -обмена энергией, является включение в рассмотрение мно-

токвантовых $R \rightarrow T$ -процессов



формальный учет которых в уравнениях вида (1.95) не представляет трудностей, но усложняет расчет.

Константы скоростей элементарных процессов, входящие в уравнения (1.95), берутся из экспериментальных данных и, если это необходимо, экстраполируются в более широком температурном интервале на основе основополагающих теорий. Имеющаяся информация по скоростям $V \rightarrow T$ - и $V \rightarrow V$ -процессов в наиболее важных молекулярных системах обсуждалась в § 4. Константы скорости $R \rightarrow T$ -процессов изучены значительно хуже. При проведении кинетических расчетов может быть рекомендована эмпирическая модель $R \rightarrow T$ -переноса энергии, предложенная в [116] и хорошо описывающая кинетику вращательной релаксации галогеноводородов. Эта модель базируется на экспоненциальной зависимости констант скоростей $R \rightarrow T$ -процессов от дефекта энергии:

$$k_{JJ'} = ZN \exp [-C(E_J - E_{J'})],$$

где $J' < J$; Z — удельная частота соударений молекул; N и C — параметры, не зависящие от температуры. Исследования вращательной кинетики галогеноводородов HCl и HF в системах $HCl + H_2$ и $HF + Ar$ [116, 117] методом наведенной лазером инфракрасной люминесценции дают для параметра C значение, равное $C \approx 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ в случае HCl , и $C \approx 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ ($1,55 \pm 0,25 \text{ ккал}^{-1} \cdot \text{моль}$) в случае HF . Параметр N для HCl равен $N = 1,42$. При этом наиболее существенны переходы с $\Delta J = 1, \dots, 5$ для HCl и $\Delta J = 1, \dots, 3$ для HF . В ряде работ константы скоростей $R \rightarrow T$ -процессов записываются в виде

$$k_{JJ'} = ZN(2J' + 1) \exp \left[-\frac{C(E_{J'} - E_J)}{kT} \right]$$

или

$$k_{JJ'} = ZN(2J' + 1) \exp [-C(E_{J'} - E_J)]$$

с соответствующим пересчетом параметров N и C .

Учет $R \rightarrow R$ -процессов возможен на основе эмпирической модели, предложенной в [118], где исследована вращательная релаксация при соударениях $HF + HF$. Константы скорости $R \rightarrow R$ -обмена, входящие в уравнения (1.94), — это те константы, у которых индексы, отвечающие колебательному квантовому числу, не меняются: $s = r$, $p = q$. Опуская для простоты эти индексы, запишем в общем случае константу скорости $R \rightarrow R$ -обмена

как $k_{k, i; l, j}$. Для этих констант предложено следующее соотношение, удовлетворяющее принципу детального баланса:

$$k_{k, i; l, j} = K_0 \bar{n}_l \bar{n}_j \exp \left[-\frac{\alpha (E_j - E_i + E_l - E_k)}{kT} \right],$$

где K_0 и α — эмпирические параметры; E_j , E_i — чисто вращательная энергия конечного и начального состояний соответственно;

$$\bar{n}_j = (2j + 1) N_v(T) \exp \left(-\frac{E_j}{kT} \right),$$

$$N_v(T) = \left[\sum_j (2j + 1) \exp \left(-\frac{E_j}{kT} \right) \right]^{-1}.$$

В случае $l = k$ эта модель описывает также $R \rightarrow T$ -обмен энергией. Значения двух эмпирических параметров для HF равны $K_0 = (2 \pm 0,4) \cdot 10^8 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$, $\alpha = 0,96$ [118].

С учетом всех видов взаимодействий кинетика колебательных и колебательно-вращательных состояний активных молекул описывается уравнениями

$$\frac{dn_r}{dt} = \chi_r^{\text{рад}} + \chi_r^{\text{хим}} + \chi_r^{\text{рел}}, \quad (1.96a)$$

$$\frac{dn_{r, J}}{dt} = \chi_{r, J}^{\text{рад}} + \chi_{r, J}^{\text{хим}} + \chi_{r, J}^{\text{рел}}, \quad (1.96b)$$

где величины $\chi_r^{\text{рад}}$, $\chi_r^{\text{хим}}$, $\chi_r^{\text{рел}}$, описывающие вклад в кинетику радиационных процессов, химических реакций и релаксации, определены правыми частями уравнений (1.87), (1.91), (1.93), а аналогичные величины $\chi_{r, J}^{\text{рад}}$, $\chi_{r, J}^{\text{хим}}$, $\chi_{r, J}^{\text{рел}}$ — правыми частями уравнений (1.88), (1.91), (1.95) соответственно.

4. Уравнение сохранения энергии. Энерговыделение при реакции и релаксационные процессы приводят к изменению температуры лазерной среды. Часть энергии переходит в излучение. Поскольку скорость элементарных процессов существенно зависит от температуры, то необходим учет ее изменения в ходе реакции. Изменение температуры определяется уравнением сохранения энергии и термодинамическими свойствами компонентов смеси.

Уравнение сохранения энергии, являющееся аналитическим выражением первого закона термодинамики, применительно к газовой смеси постоянной плотности может быть записано в виде

$$\sum_i n_i c_{pi} \frac{dT}{dt} - \frac{dp}{dt} = -P_{\text{л}} - \sum_i h_i \frac{dn_i}{dt}, \quad (1.97)$$

где p — давление газовой смеси; c_{pi} — удельная теплоемкость

при постоянном давлении i -го компонента; h_i — удельная энталпия i -го компонента (включая молекулы в различных квантовых состояниях).

Уравнение (1.97) должно быть дополнено уравнением состояния идеального газа

$$p = \left(\sum_i n_i \right) R^0 T \quad (1.98)$$

и калорическим уравнением состояния

$$h_i = h_i^0 + \int_{T_0}^T c_{pi} dT, \quad (1.99)$$

здесь R^0 — универсальная газовая постоянная, h_i^0 — стандартная удельная теплота образования i -го компонента при температуре T_0 .

Если известен механизм реакции, константы скоростей элементарных процессов, спектроскопические и термодинамические свойства компонентов смеси, то сформулированные в данном разделе уравнения (1.84) — (1.99) позволяют рассчитать энергетические характеристики импульсного химического лазера и всесторонне проанализировать кинетику процессов в активной среде.

5. Генерация излучения в газовых потоках. В химических лазерах непрерывного действия инверсия населенностей возникает в зоне смешения первоначально несмешанных потоков реагентов. Смешение и последующие химические реакции приводят к образованию колебательно-возбужденных молекул, излучающих энергию.

В развитии теории химических лазеров этого типа можно выделить три поколения моделей. В теоретических моделях первого поколения либо прецебрегается конечностью скорости смешения (мгновенное смешение) [119, 120], либо смешение учитывается в рамках упрощающей анализ концепции «фрона пламени», подробно рассмотренной в гл. 4. При этом поток рассматривается как квазиодномерный. Модели второго поколения позволяют проводить более детальные газодинамические расчеты на основе решения уравнений пограничного слоя [121, 122]. Эти два типа моделей внесли к настоящему времени основной вклад в интерпретацию механизма работы химических лазеров непрерывного действия. Третье поколение моделей, находящееся в начальной стадии развития, основано на решении полной системы уравнений Навье — Стокса, что, в принципе, позволяет проводить наиболее последовательный анализ химических лазеров непрерывного действия. Естественно, что при этом трудоемкость расчетов возрастает, и в настоящее время получены ограниченные результаты с использованием уравнений Навье — Стокса [123, 124].

Приведем основные уравнения квазиодномерной модели газодинамического потока в химическом лазере с мгновенным смешением реагентов. Достоинство этой модели заключается в том, что она позволяет наиболее просто рассчитать верхний предел достижимых энергетических характеристик и сделать заключения о перспективности конкретной системы.

Введем следующие обозначения:

x — координата вдоль потока,

ρ — плотность газа,

u — средняя массовая скорость,

p — гидростатическое давление,

T, T_0 — температура внешних степеней свободы, стандартная температура,

y^i, y_v^L — массовая доля i -го компонента, активного компонента L в v -м колебательном состоянии,

A — площадь поперечного сечения потока,

\dot{m} — массовый расход смеси в единицу времени,

μ, μ_i — молекулярный вес смеси, i -го компонента,

h^i, h_v^L — удельная энталпия i -го компонента, активного компонента L в v -м колебательном состоянии,

M, N — полное число реакций, полное число компонент.

Уравнения сохранения, описывающие установившееся квазиодномерное течение многокомпонентной реагирующей смеси газов, излучающей энергию, имеют следующий вид.

Общее уравнение неразрывности

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dx} + \frac{1}{u} \frac{du}{dx} + \frac{1}{A} \frac{dA}{dx} = 0, \quad (1.100a)$$

или в интегральной форме

$$\rho u A = \dot{m}. \quad (1.100b)$$

Уравнение сохранения количества движения

$$u \frac{du}{dx} = - \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dx}. \quad (1.104)$$

Уравнение сохранения энергии

$$\rho u \frac{dh}{dx} - u \frac{dp}{dx} = - P_{\text{н}}, \quad (1.102)$$

где

$$h = \sum_{i=1}^N h^i \frac{y^i}{\mu_i} + \sum_{v=0}^R h_v^L \frac{y_v^L}{\mu_L}.$$

Уравнения неразрывности химических компонентов (здесь мы ограничимся для простоты ситуацией врацательного равновесия; обобщение уравнений на случай, когда врацательное равновесие

отсутствует, не представляет трудностей и достигается увеличением числа переменных, как это сделано выше для покоящейся среды)

$$\frac{dy^i}{dx} = \frac{\mu_i}{\rho u} W_i, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (1.103)$$

$$\frac{dy_v^L}{dx} = \frac{\mu_L}{\rho u} (\chi_v^{\text{рад}} + \chi_v^{\text{хим}} + \chi_v^{\text{рел}}), \quad v = 0, 1, \dots, R. \quad (1.104)$$

Для реакций общего вида (1.90) величины W_i в соответствии с феноменологическим законом химической кинетики определяются уравнениями

$$W_i = \sum_{j=1}^M (v''_{i,j} - v'_i) \left[k_{f,j} \prod_{l=1}^N \left(\frac{\rho}{\mu_l} y^l \right)^{v'_{i,l}} - k_{b,j} \prod_{l=1}^N \left(\frac{\rho}{\mu_l} y^l \right)^{v''_{i,j}} \right],$$

где учтено, что концентрации n^i связаны с массовыми долями y^i соотношением

$$n^i = \frac{\rho}{\mu_i} y^i.$$

Аналогично в выражениях для $\chi_v^{\text{рад}}$, $\chi_v^{\text{хим}}$, $\chi_v^{\text{рел}}$, входящих в (1.104), следует сделать подстановку

$$n_v = \frac{\rho}{\mu_i} y_v^L.$$

Уравнения (1.103), (1.104) справедливы как для покоящейся среды, так и для движущейся, когда плотность зависит от времени. В этом состоит преимущество использования переменных y^i и y_v^L по сравнению с переменными n^i и n_v .

Плотность фотонов в резонаторе определяется уравнениями (1.84), где для стационарного потока $\frac{d}{dt} = u \frac{d}{dx}$, а удельная мощность излучения — формулой (1.85). Система $4 + N + R$ уравнений (1.100а), (1.101) — (1.104) содержит $6 + N + R$ искомых функций p , ρ , u , A , T , y^i ($i = 1, 2, \dots, N$), y_v^L ($v = 0, 1, \dots, R$). В качестве дополнительных двух уравнений привлекаются уравнение состояния

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dx} - \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dx} - \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dx} = 0, \quad (1.105a)$$

или в интегральной форме

$$p = (\rho R^0 T) / \mu, \quad (1.105b)$$

где

$$\mu^{-1} = \sum_{i=1}^N y^i / \mu_i$$

и уравнение модели потока

$$\frac{a_1}{T} \frac{dT}{A} + \frac{a_2}{A} \frac{dA}{dx} + \frac{a_3}{\rho} \frac{dp}{dx} + \frac{a_4}{p} \frac{dp}{dx} = b(x). \quad (1.106)$$

Смысл уравнения (1.106) проще всего пояснить на конкретных примерах. Так, для течений в закрытых каналах, например в соплах, в (1.106) следует положить $a_1 = a_3 = a_4 = 0$, $a_2 = 1$. При этом площадь $A(x)$ фактически будет заданной функцией x . Для открытого потока часто хорошим приближением служит допущение о постоянстве давления, формально отражаемое условиями $a_1 = a_2 = a_3 = 0$, $b = 0$, $a_4 = 1$. Тогда площадь $A(x)$, как и другие переменные, находится из решения системы уравнений.

Удельные энталпии компонент смеси определяются калорическим уравнением состояния (1.99). Поскольку активные молекулы, находящиеся в различных колебательных состояниях, рассматриваются как отдельные компоненты смеси, уравнение (1.99) удобно представить в виде

$$h^i = h_0^i + \int_{T_0}^T c_p^i dT, \quad i = 1, \dots, N, \quad i \neq L,$$

$$h_v^L = h_0^L + e_v + \int_{T_0}^T c_p^L dT, \quad v = 0, 1, \dots, R,$$

где удельная теплоемкость при постоянном давлении c_p^L активного компонента учитывает лишь вращательное и поступательное движение молекул, e_v — энергия v -го колебательного уровня.

Мощность излучения $Q_{\text{л}}$ в зависимости от координаты вдоль потока равны

$$Q(x) = \int_{x_0}^x P_{\text{л}}(x') A(x') dx',$$

где x_0 определено условием $P_{\text{л}}(x) > 0$ при $x > x_0$.

При численных расчетах система уравнений разрешается относительно производных неизвестных функций [120], что позволяет производить численное интегрирование стандартными методами.

§ 6. Расчет генерации и усиления излучения в многоуровневых химических лазерах в квазистационарном приближении

Количественный анализ кинетики процессов в активной среде импульсного химического лазера и расчет лазерных характеристик требуют решения системы дифференциальных уравнений, состоящих из уравнения сохранения энергии и уравнений балан-

са, описывающих механизм реакции и основные взаимодействия в системе активных молекул: возбуждение рабочих уровней, колебательную релаксацию и радиационные переходы. Такой подход был сформулирован еще в работе [125] на примере цепной реакции водорода с хлором. При расчете химических лазеров непрерывного действия требуется одновременный учет движения среды и физико-химической кинетики.

Расчеты характеристик конкретных систем путем прямого численного интегрирования замкнутой системы дифференциальных уравнений химической кинетики, колебательной релаксации, дифференциальных уравнений баланса для плотностей фотонов в резонаторе и гидродинамических уравнений сохранения, приведенных в § 5, наталкиваются на ряд трудностей. Эти трудности связаны, в частности, с привлечением большого числа дифференциальных уравнений для описания радиационных процессов в такой многоуровневой системе, какой является химический лазер. Решение этих уравнений сопряжено с большими затратами машинного времени даже при использовании современных быстродействующих вычислительных машин. Кроме того, не всегда можно гарантировать устойчивость численного решения, что обусловлено дискретностью счета. Эти трудности стимулировали развитие более эффективной численной процедуры расчета кинетики химических лазеров, основанной на квазистационарном приближении при вычислении интенсивности излучения [119, 126]. Важный шаг в развитии этой методики сделан в [126], где была проанализирована простейшая система $\text{Cl}_2 + \text{HJ}$ с генерацией на молекулах HCl в единственной полосе 1—0. В [119] сформулирована методика расчета условий в химически реагирующем газе, помещенном в оптический резонатор, обобщающая использованный в [126] подход на многоуровневые системы. Полученные результаты допускают обобщение на молекулярные лазеры с нехимическим возбуждением. По этой методике расчет может быть проведен как для покоящейся газовой смеси (в которой все процессы зависят только от времени, но не от положения в пространстве), так и для движущейся смеси. В последнем случае движение рассматривается как стационарное и одномерное, а когерентное излучение — как направленное поперек потока. Физические допущения, лежащие в основе анализа, состоят в следующем.

Для расчета интенсивности излучения используется так называемый метод постоянного усиления [127]. В этом методе коэффициент усиления поддерживается постоянным во всем резонаторе и определяется условием равенства усиления и потерь. Пространственная зависимость взаимодействия поля излучения с активной средой, возникающая в реальном резонаторе, не описывается в рамках этого метода. Кроме того, в методе постоянного усиления существенно используется предположение о квазистацио-

нарности стимулированного излучения, т. е. не учитываются переходные процессы в излучении.

Населенности вращательных уровней данного колебательного уровня описываются распределением Больцмана при газовой температуре, причем в каждый данный момент времени генерирует лишь один переход в пределах данной колебательной полосы, а именно, переход, обладающий максимальным усилением. Этот переход не фиксирован и может сдвигаться к другим вращательным состояниям в процессе генерации.

Последовательное применение этих допущений [119] приводит к формулировке алгоритма, в котором обходится трудность прямого численного интегрирования дифференциальных уравнений баланса для плотности фотонов в резонаторе путем их замены алгебраическими уравнениями. Задача в целом состоит в совместном решении системы дифференциальных и нелинейных алгебраических уравнений. Усложняющим фактором является большое число разрывов, которые претерпевают искомые функции при достижении пороговой плотности инверсии, изменении спектра излучения (J -сдвиг) и срыве генерации. Появление разрывов связано с тем, что в данной методике не описываются развитие и срыв генерации во времени. Возникновение или исчезновение поля излучения, насыщающего рабочий переход, считается мгновенным, а моменты времени, когда это происходит, определяются по специальным критериям. Так, критерием возникновения генерации является достижение коэффициентом усиления порогового значения. Логическая схема возникающего алгоритма расчета существенно сложнее алгоритма прямого численного интегрирования основных уравнений, которое может быть выполнено по стандартным программам. Вероятно, такое усложнение оправдано, поскольку без существенной потери точности результатов достигается устойчивость численного решения, а скорость счета возрастает.

Развитый формализм позволяет проанализировать основные этапы суммарного процесса в активной среде химического лазера от начала реакции до установления полного равновесия в системе, в частности — образование и распад инверсии населеностей колебательно-вращательных состояний, возникновение и временной ход генерации, перераспределение молекул по колебательным уровням. Разумеется, расчет возможен при условии, что установлен механизм реакции, известны константы скоростей элементарных процессов, имеются необходимые термодинамические и спектроскопические данные. При этом требуется разработка громоздких кинетических машинных программ.

Более простая методика расчета стимулированного излучения в многоуровневых молекулярных системах развита в [120, 128]. Авторами [128] получено в квазистационарном приближении ана-

литическое выражение для мощности генерации в зависимости от парциальных скоростей возбуждения колебательных состояний, спектроскопических постоянных активной молекулы и кинетических констант процессов релаксации. Это позволяет свести, как и в случае двухуровневой среды, рассмотренной в § 1, задачу вычисления мощности генерации к расчету химической кинетики и существенно упростить расчет. В развитой методике пренебрегается некоторыми деталями поведения реальной системы, такими, как конечность времени накопления пороговой инверсии, неодновременность возникновения и срыва генерации в различных колебательных полосах. Однако, как показывают характерные расчеты, эти эффекты слабо отражаются на суммарных энергетических характеристиках лазера в широком диапазоне условий, представляющих практический интерес. Вместе с тем методика анализа, отличаясь простотой алгоритма расчета, позволяет учесть главные факторы, управляющие поведением лазера с колебательно-вращательной инверсией (в условиях вращательного равновесия).

Для расчета мощности и энергии индуцированного излучения необходимо рассматривать колебательную кинетику активных молекул с учетом воздействия поля индуцированного излучения. В режиме генерации уравнения для плотности населеностей колебательных уровней и плотности фотонов в резонаторе могут быть записаны в виде

$$\frac{d\rho_{v-1, J}^{v, J+m}}{dt} = c\sigma_{v-1, J}^{v, J+m} \Delta_{v-1, J}^{v, J+m} \rho_{v-1, J}^{v, J+m} - \frac{1}{\tau_\Phi} \rho_{v-1, J}^{v, J+m}, \quad (1.107a)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_v}{dt} = & W_v + c\sigma_{v, J}^{v+1, J+m} \Delta_{v, J}^{v+1, J+m} \rho_{v, J}^{v+1, J+m} - \\ & - c\sigma_{v-1, J}^{v, J+m} \Delta_{v-1, J}^{v, J+m} \rho_{v-1, J}^{v, J+m} + n_{v+1} g_{v+1, v} - \\ & - n_v (g_{v, v-1} + g_{v, v+1}) + n_{v-1} g_{v-1, v}, \end{aligned} \quad (1.107b)$$

где W_v — скорость возбуждения v -го уровня источником накачки; $n_v = \sum_J n_{v, J}$ — плотность населенности v -го колебательного уровня;

$\Delta_{v-1, J}^{v, J+m}$, $\rho_{v-1, J}^{v, J+m}$, $\sigma_{v-1, J}^{v, J+m}$ — плотность инверсной населенности, плотность фотонов в резонаторе и сечение индуцированного излучения соответственно, отвечающие переходу $(v, J + m) \rightarrow (v - 1, J)$;

$$g_{v\pm1, v} = \sum_M k_{v\pm1, v}^M n_M + \sum_s n_{s\mp1} k_{s\mp1, v\pm1; s, v}$$

— коэффициент, описывающий влияние $V \rightarrow T$ - и $V \rightarrow V$ -процессов на населенность v -го уровня; $k_{v\pm1, v}^M$ — константа скорости

$V \rightarrow T$ -релаксации рабочих молекул при соударении с компонентом M ; $k_{s\pm 1, v\pm 1; s, v}$ — константа скорости $V \rightarrow V$ -процесса при соударениях рабочих молекул между собой.

При записи уравнений (1.107а), (1.107б) и последующем анализе существенны следующие допущения.

1. Генерация происходит только при переходах между соседними колебательными уровнями одновременно во всех рассматриваемых полосах $V \rightarrow V - 1$.

2. Внутри каждой колебательной полосы генерируется одна вращательная линия с вращательным квантовым числом J , не зависящим от колебательного квантового числа v . Это допущение сделано прежде всего с целью упрощения выкладок, хотя анализ может быть проведен и в более общей форме. Исследование динамики спектра излучения химического HF-лазера [129, 130] также показывает, что генерация в разных колебательных полосах в каждый данный момент осуществляется при переходах с близкими значениями J . Рассмотрение генерации для более сложного спектрального состава излучения вряд ли даст качественно новые результаты. Действительно, с качественной точки зрения наличие вращательной степени свободы у молекул проявляется только в одном эффекте, характерном для молекулярных лазеров, — возможности генерации в отсутствие полной инверсии колебательных уровней (явление частичной инверсии). Эта особенность молекулярных лазеров учитывается уже в рамках приплюсой здесь простой модели излучения. С количественной точки зрения принятое допущение вполне оправдано, если разброс ΔJ для генерирующих линий в различных полосах удовлетворяет условию $\Delta J_r/T \ll 1$, где θ_r и T — характеристическая вращательная и газовая температуры соответственно. Обобщение па случай более сложного спектра генерации, когда величина J произвольно зависит от v , проведено в [120].

3. Учитываются только одноквантовые столкновительные переходы между колебательными уровнями.

4. Рассматривается взаимодействие конечного числа колебательных уровней с номерами $0, 1, 2, \dots, R$. Положение самого верхнего из рассматриваемых уровней определяется особенностями задачи. При химической накачке обычно учитывают только те уровни, которые возбуждаются в процессе реакции. Однако более высокие уровни могут возбуждаться за счет $V \rightarrow V$ -обмена энергией. Такой механизм образования инверсии, согласно современным представлениям, играет важную роль в CO-лазерах с электрической накачкой. В данной модели, в принципе, не накладывается каких-либо специальных ограничений на возможное значение R помимо обычных квантовомеханических ограничений.

5. Пренебрегается влиянием спонтанного излучения на населенность колебательных уровней в режиме генерации.

6. Предполагается наличие вращательно-поступательного равновесия.

Определим матрицу переходов $W_{v'v}$ так, что скорость возбуждения W_v (или обеднения, если $W_v < 0$) уровня с номером v выражается через элементы этой матрицы следующим образом:

$$W_v = \sum_{v' \neq v} (W_{v'v} - W_{vv'}) + W_{vv}. \quad (1.108)$$

Возбуждению колебательных уровней активной молекулы *in statu nascendi* (химическая накачка) отвечают диагональные элементы матрицы переходов. Недиагональные элементы отвечают переходам между различными колебательными уровнями, происходящим при других способах возбуждения (оптическая накачка, квазирезонансный перенос энергии, соударение с электроном). Очевидно, что при химической накачке могут быть отличны от нуля только диагональные элементы матрицы переходов, тогда как при нехимическом возбуждении могут быть отличны от нуля только недиагональные элементы. Конкретный вид матричных элементов $W_{v'v}$ определяется механизмом возбуждения. Так, при электрической накачке

$$W_{v'v} = n_e n_e \sqrt{2/m_e} \int \sigma_{v'v}(\epsilon) f(\epsilon) e^{i\epsilon t} d\epsilon,$$

где $\sigma_{v'v}(\epsilon)$ — сечение процесса $A(v') + e \rightarrow A(v) + e$, зависящее от энергии электрона ϵ ; A — химическая формула активной молекулы; n_e — плотность электронов; $f(\epsilon)$ — функция распределения электронов по энергиям, определяющаяся из решения кинетического уравнения Больцмана; m_e — масса электрона.

Для более наглядной характеристики накачки представим скорость возбуждения v -го уровня в эквивалентной форме:

$$W_v = \alpha_v W, \quad (1.109)$$

где величина

$$W = \sum_{v=0}^R \sum_{v'=0}^R W_{v'v} \quad (1.110)$$

равна полному числу элементарных процессов накачки в единице объема за единицу времени;

$$\alpha_v = \frac{1}{W} \left[\sum_{v' \neq v} (W_{v'v} - W_{vv'}) + W_{vv} \right]. \quad (1.111)$$

Коэффициенты α_v описывают распределение скорости возбуждения по колебательным уровням, причем величина

$$\epsilon_1 = \sum_{v=0}^R v \alpha_v \quad (1.112)$$

равна среднему числу колебательных квантов, приобретаемых молекулой в одном элементарном акте накачки. В случае химической накачки коэффициенты α_v неотрицательны, удовлетворяют условию нормировки

$$\sum_{v=0}^R \alpha_v = 1 \quad (1.113)$$

и могут рассматриваться как вероятности образования молекулы на v -м уровне в рабочем элементарном химическом процессе. При нехимической накачке выполняется условие

$$\sum_{v=0}^R \alpha_v = 0, \quad (1.114)$$

означающее сохранение числа молекул.

Обратимся к анализу уравнений (1.107). Система (1.107) содержит $2R + 1$ уравнений относительно такого же числа переменных n_v и ρ_{v-1}^v . Здесь будем считать вращательное квантовое число J заданным параметром задачи и опускать этот индекс у величин Δ_{v-1}^v , ρ_{v-1}^v и σ_{v-1}^v . Основная цель математического анализа состоит в выводе соотношения для плотности мощности когерентного излучения $P_{\text{л}}$ в зависимости от величин α_v , J , m , $g_{v\pm 1,v}$, W . Величина $P_{\text{л}}$ определяется как

$$P_{\text{л}} = \frac{1}{\tau_{\Phi}} \sum_{v=1}^R \hbar \omega_{v,v-1}(J) \rho_{v-1}^v, \quad (1.115)$$

где $\hbar \omega_{v,v-1}(J)$ — энергия кванта, излучаемого при переходе $(v, J + m) \rightarrow (v - 1, J)$. Для вычисления энергии колебательно-вращательных уровней воспользуемся простоты ради приближением гармонического осциллятора и жесткого ротора. В этом приближении

$$\hbar \omega_{v,v-1}(J) = \hbar \omega + B h c m (2J + 1 + m), \quad (1.116)$$

где частота ω не зависит от J , v ; величина $m = -1, 0, 1$ для P_- , Q - и R -ветвей соответственно; B — вращательная постоянная. Основные результаты анализа допускают обобщение и на случай ангармонического осциллятора, что проделано в [128]. При наличии равновесия во вращательной системе уровней

$$\Delta_{v-1}^v = A_J (n_v - B_J n_{v-1}), \quad (1.117)$$

где

$$A_J = (2/Q)(1/2 + J + m) \exp [-B h c (J + m)(J + m + 1)/kT], \quad (1.118)$$

$$B_J = \exp [B h c m (2J + 1 + m)/kT], \quad (1.119)$$

$Q = kT/(B h c)$ — вращательная статистическая сумма.

В режиме генерации распределение молекул по колебательным уровням определяется главным образом взаимодействием молекул с полем излучения. При генерации разность населенностей любой пары уровней, между которыми происходит индуцированные переходы, поддерживается практически на постоянном уровне, равном пороговому значению. Точнее говоря, постоянным остается коэффициент усиления, равный $\sigma_{v-1}^v \Delta_{v-1}^v$. Однако сечение индуцированного перехода, как правило, слабо изменяется в процессе генерации, и если пренебречь этим эффектом, то можно говорить о постоянстве плотности инверсии. Кроме того, изменение скорости накачки за характерное время вынужденного испускания фотона обычно пренебрежимо мало, т. е.

$$\frac{1}{W} \frac{dW}{dt} (\sigma_{v-1}^v \rho_{v-1}^v c)^{-1} \ll 1. \quad (1.120)$$

Эти два обстоятельства позволяют использовать квазистационарное приближение для расчета мощности излучения P_L .

Физический смысл квазистационарного приближения состоит в том, что в этом приближении мощность когерентного излучения «следит» за скоростью накачки (см. § 1). Если выполнено условие (1.120), то квазистационарное приближение вполне приемлемо для расчета энергетических параметров лазера.

В квазистационарном приближении можно положить

$$\frac{d\rho_{v-1}^v}{dt} = 0, \quad (1.121)$$

$$\frac{d\Delta_{v-1}^v}{dt} = 0, \quad (1.122)$$

и система дифференциальных уравнений для плотности инверсной населенности и плотности фотонов в резонаторе сводится к системе алгебраических уравнений. Дифференцируя величину Δ_{v-1}^v , будем пока считать, что температура газа T постоянна, а изменение населенности колебательных уровней обусловлено только элементарными физико-химическими процессами, но не расширением среды или диффузией. Именно при выполнении последнего условия справедливо уравнение (1.107б).

Из уравнения (1.121) с учетом (1.107а) получим, что в процессе генерации

$$\Delta_{v-1}^v = \frac{1}{c \sigma_{v-1}^v \tau_\Phi}. \quad (1.123)$$

Используя рекуррентное соотношение (1.123), выразим населенность v -го уровня через населенность нулевого уровня:

$$n_v = \frac{1}{A_J} \sum_{k=1}^v B_J^{v-k} \Delta_{k-1}^k + B_J^v n_0. \quad (1.124a)$$

Более общее выражение для распределения молекул по колебательным уровням в режиме генерации, когда вращательное квантовое число $J(v)$ генерирующей линии различно для разных полос $v \rightarrow v - 1$, охваченных излучением, имеет вид

$$n_v = \sum_{k=1}^v \frac{\Delta_{k-1}^k}{A_{J(k)} B_{J(k)}} \prod_{s=k}^v B_{J(s)} + \prod_{s=1}^v B_{J(s)} n_0. \quad (1.124)$$

Населенность нулевого уровня в процессе генерации можно получить из найденного закона распределения (1.124) и условия нормировки

$$\sum_{v=0}^R n_v = n. \quad (1.125)$$

Проведя суммирование в левой части (1.125), получим

$$n_0 = \frac{1 - B_J}{1 - B_J^{R+1}} n - \frac{1}{A_J} \sum_{v=1}^R \frac{1 - B_J^{R+1-v}}{1 - B_J^{R+1}} \Delta_{v-1}^v. \quad (1.126)$$

В случае химической накачки полное число активных молекул в единице объема, образованных реакцией к моменту t , равно

$$n = \int_0^t W(\tau) d\tau.$$

Далее, R уравнений (1.122) с учетом выражений для правых частей уравнений (1.107б) позволяют найти плотность фотонов, излучаемых при переходе $v \rightarrow v - 1$:

$$\rho_{v-1}^v = \frac{1}{1 - B_J} \left[(1 - B_J^v) \rho_0^1 - \tau_\Phi \sum_{k=1}^{v-1} (1 - B_J^{v-k}) a_k \right], \quad (1.127)$$

где

$$\rho_0^1 = \frac{\tau_\Phi}{1 - B_J^{R+1}} \sum_{k=1}^R (1 - B_J^{R-k+1}) a_k; \quad (1.128)$$

$$a_k = W(a_k - B_J a_{k-1}) + n_{k+1} g_{k+1, k} - n_k (g_{k, k+1} + g_{k, k-1}) + n_{k-1} g_{k-1, k} - B_J [n_k g_{k, k-1} - n_{k-1} (g_{k-1, k} + g_{k-1, k-2}) + n_{k-2} g_{k-2, k-1}]. \quad (1.129)$$

На основании найденных соотношений (1.127) — (1.129) выражение для плотности мощности излучения после алгебраических преобразований приводится к виду, допускающему наглядную физическую интерпретацию:

$$P_n = \hbar \omega(J) [W(e_1 - e_2 \sum_{v=0}^R a_v) - G]; \quad (1.130)$$

здесь

$$\epsilon_2 = \frac{B_J + RB_J^{R+2} - (R+1)B_J^{R+1}}{(1-B_J)(1-B_J^{R+1})}; \quad (1.131)$$

$$G = \sum_{v=1}^R (n_v g_{v,v-1} - n_{v-1} g_{v-1,v}). \quad (1.132)$$

Величина ϵ_1 определена формулой (1.112) и, как упоминалось, представляет собой среднее число колебательных квантов, возбуждаемых к активной молекуле в одном элементарном процессе накачки. Величина ϵ_2 есть среднее число колебательных квантов, т. е. $\sum_{v=0}^R v n_v / n$, приходящихся на одну молекулу в процессе стимулированного излучения для того предельного случая, когда пороговая населенность равна нулю. Последнее возможно либо в резонаторе без потерь, когда выполнено условие $1/c\tau_{\Phi} \delta_{v-1}^v = 0$, либо в режиме усиления излучения.

Можно обосновать интерпретацию величины ϵ_2 . Действительно, в предельном случае, когда пороговая населенность Δ_{v-1}^v равна нулю, из распределения (1.124а) нетрудно получить, что выражение $\sum_{v=0}^R v n_v / n$ совпадает с правой частью формулы (1.131).

Разность $(\epsilon_1 - \epsilon_2 \sum_{v=0}^R \alpha_v)$ равна среднему числу фотонов, которые могут быть испущены одной активной молекулой в отсутствие релаксационных процессов. Из выражений (1.130) и (1.114) видно существенное различие между случаями химической и нехимической накачки. В случае нехимической накачки величина ϵ_2 не влияет на энергетические характеристики лазера. Это различие можно наглядно интерпретировать следующим образом. Величина $\hbar \omega_2 n$ представляет собой необходимый для поддержания генерации неравновесный запас энергии в среде. При нехимическом возбуждении число молекул, образующих активную среду лазера, постоянно. Поэтому мощность накачки расходуется на неравновесное возбуждение среды только на начальном этапе до возникновения генерации. В дальнейшем (а именно, этот этап и описывается формулой (1.130)) накачка должна лишь поддерживать неравновесное распределение, которое стремится разрушить релаксационные процессы. Напротив, при химической накачке число частиц n возрастает со временем. Поэтому в процессе генерации часть мощности накачки расходуется не только на конкуренцию с релаксацией, но и на непрерывную подкачку среды до необходимого уровня неравновесного возбуждения. Наконец, величина G опи-

сывает влияние $V \rightarrow T$ - и $V \rightarrow V$ -процессов на мощность генерации.

Обратимся к анализу функции G для молекул, моделируемых гармоническими осцилляторами. В рамках модели гармонического осциллятора справедливы соотношения

$$g_{v, v+1} = (v + 1) g_{0,1}, \quad (1.133a)$$

$$g_{v+1, v} = (v + 1) g_{1,0}, \quad (1.133b)$$

где

$$g_{0,1} = \sum_M k_{0,1}^M n_M + \sum_{r=1}^R n_r r k_{0,1; 1,0}, \quad (1.134a)$$

$$g_{1,0} = \sum_M k_{1,0}^M n_M + \sum_{r=1}^R n_{r-1} r k_{0,1; 1,0}, \quad (1.134b)$$

$$k_{0,1}^M = k_{1,0}^M \exp(-\hbar\omega/kT). \quad (1.135)$$

С учетом (1.133) — (1.135) величина G может записана в виде

$$G = \left(\sum_M k_{1,0}^M n_M \right) \left\{ \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right] \left[\epsilon_2 n + \frac{1}{A_J} \sum_{v=1}^R \Delta_{v-1}^v f_v \right] - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) [n - (R + 1) n_R] \right\}, \quad (1.136)$$

$$f_v = \frac{1 - B_J^{R-v+1}}{1 - B_J} (v - \epsilon_2) + \frac{B_J + (R - v) B_J^{R-v+2} - (R - v + 1) B_J^{R-v+1}}{(1 - B_J)^2}.$$

Существенной особенностью полученного выражения для величины G является то, что в него не входят вероятности $V \rightarrow V$ -обмена энергией. Таким образом, проведенный анализ приводит к важному выводу — в рамках модели гармонического осциллятора $V \rightarrow V$ -обмен энергией в квазистационарном режиме генерации не влияет на суммарную мощность индуцированного излучения. Главной функцией $V \rightarrow V$ -обмена является перераспределение полной мощности излучения по колебательным полосам гармонического осциллятора. Важно отметить, что этот вывод справедлив для произвольного распределения молекул по колебательным уровням и основан только на соотношениях (1.133) — (1.135) для констант скоростей столкновительных процессов и на допущении о равенстве энергии фотонов, излучаемых в различных полосах $v \rightarrow v - 1$.

Если величина вращательного квантового числа J различна для разных излучающих состояний, то при широких пределах изменения J наиболее резко это обстоятельство сказывается на функции распределения по колебательным уровням, а не на энергии излучаемых квантов. Поэтому и при более сложном спектре генерации можно ожидать слабой зависимости суммарной мощности

излучения в рассмотренном квазистационарном режиме от скорости $V \rightarrow V$ -процессов.

Применительно к химической накачке формула (1.136) позволяет вычислять энергетические параметры химического лазера, когда лишь одна реакция вносит вклад в излучение. Обобщение (1.130) на случай возбуждения рабочих молекул одновременно в M реакциях дается формулой

$$P_{\text{л}} = \hbar \omega(J) \left[\sum_{l=1}^M W^{(l)} (e_1^{(l)} - e_2) - G \right], \quad (1.137)$$

где $W^{(l)}$ — скорость l -й реакции накачки; $e_1^{(l)} = \sum_{v=0}^R v \alpha_v^{(l)}$ — среднее число колебательных квантов, возбуждаемых при l -й реакции в активной молекуле; $\alpha_v^{(l)}$ — вероятность образования активной молекулы на v -м уровне в l -й реакции, причем

$$\sum_{v=0}^R \alpha_v^{(l)} = 1.$$

Проделывая аналогичные выкладки, легко найти, что в случае изменяющихся макроскопических параметров — температуры и плотности газа — удельная мощность стимулированного излучения равна [120]

$$P_{\text{л}} = \hbar \omega(J) \left\{ \sum_{l=1}^M W^{(l)} (e_1^{(l)} - e_2) - G + \right. \\ + \frac{1}{c \tau_{\Phi}} \frac{1}{A_J} \left[\left(\frac{J(J-1)Bhc}{kT} - 1 \right) \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} + \frac{1}{S(v_0)} \frac{dS(v_0)}{dt} + \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \right] \times \\ \times \frac{B_J}{1-B_J} \sum_{v=1}^R \frac{1}{\sigma_{v-1, J}^{v, J-1}} \left[v - (R+1) B_J^{R-v+1} \frac{1-B_J^v}{1-B_J^{R+1}} \right] - \\ \left. - \frac{2JBhc}{kT^2} \frac{dT}{dt} \frac{B_J}{1-B_J} \sum_{v=0}^R n_v \left[v + 1 - (R+1) B_J^{R-v} \frac{1-B_J^{v+1}}{1-B_J^{R+1}} \right] \right\}, \quad (1.138)$$

где

$$\frac{1}{S(v_0)} \frac{dS(v_0)}{dt} = \left(\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} + \frac{\rho R^0 V T}{\Delta v_L} \sum \frac{\gamma_i}{\mu_i} \frac{dy^i}{dt} \right) \times \\ \times (2a^2 - a \exp(-a^2)) \int_a^{\infty} \exp(-\xi) d\xi - \frac{1}{2T} \frac{dT}{dt},$$

$S(v_0)$ — нормированный коэффициент формы линии в центре ли-

нии излучения (формула (1.63)),

$$a = \frac{\Delta v_L}{\Delta v_D} (\ln 2)^{1/2},$$

$$\Delta v_L = \frac{p}{V T} \mu \sum_i \frac{\gamma_i}{\mu_i} y^i,$$

$$\Delta v_D = \frac{v_0}{c} \left(2 \ln 2 k N_A T \frac{1}{\mu_L} \right)^{1/2},$$

γ_i — константа уширения линии компонентом i .

Следует отметить, что, как правило, основной вклад в мощность излучения вносят слагаемые из первой строки формулы (1.138). При расчете характеристик импульсного лазера в рассмотренном квазистационарном приближении осуществляется совместное численное интегрирование уравнений химической кинетики (1.91) и уравнения сохранения энергии (1.97). В случае непрерывного режима работы осуществляется совместное численное интегрирование гидродинамических уравнений сохранения (1.100) — (1.104) и уравнений (1.105), (1.106). Распределение активных молекул по колебательным уровням в обоих случаях задается соотношениями (1.124а), (1.126), а суммарная удельная мощность излучения — соотношением (1.137) или более точно — (1.138), где для стационарного одномерного потока $dt = \frac{1}{u} dx$.

При численных расчетах можно учесть неодновременность возникновения и срыва генерации в различных колебательных полосах, проводя численное суммирование только по положительным значениям ρ_{v-1} , где ρ_{v-1} определены соотношениям (1.127), (1.128). В этом случае требуется введение в программу расчета информации о скоростях $V \rightarrow V$ -процессов. Заметим, что, если какое-либо из ρ_{v-1}^v становится отрицательным, то строго говоря распределение по колебательным уровням не будет описываться единым соотношением (1.124а) при всех v . В этом случае распределение вида (1.124а) представляет собой первое приближение к реальному распределению.

В изложенной методике расчета врачающее квантовое число излучающих состояний J (или набор чисел $J(v)$, где $v = 1, 2, \dots, R$) считалось заданным параметром задачи. Метод расчета, при котором число J (или набор чисел $J(v)$) не меняется в процессе счета, применим к усилителю, работающему в режиме насыщения, или к генератору с селективным резонатором. В случае усилителя спектр стимулированного излучения определяется спектром входного сигнала. Из расчета удельной мощности излучения определяется интенсивность излучения на входе усилителя, равная $I_{\text{л}} = l P_{\text{л}}$, где l — длина усилывающей среды.

Обычно в генераторе спектр когерентного излучения формируется самой активной средой лазера так, что генерация в каждой полосе $v + 1 \rightarrow v$ возникает при переходе, обладающем максимумом усиления (неселективный резонатор). Метод расчета, соответствующий этому режиму, состоит в следующем. На каждом шаге интегрирования вычисляется коэффициент усиления $\alpha_{v,J}^{v+1,J-1}$ как функция J (формула (1.73)). В (1.73) распределение по уровням задано формулами (1.124а), (1.126), причем $J(v)$ в этих формулах уже определено на предыдущем шаге интегрирования. Если оказывается, что максимум усиления соответствует другому значению $J(v)$ по сравнению со значением на предыдущем шаге, то на следующем шаге величина $J(v)$ заменяется новым значением, обеспечивающим максимумом усиления. В начальный момент число $J(v)$ принимается равным минимальному возможному значению — единице. Таким образом, число $J(v)$ само становится результатом расчета и может изменяться в процессе реакции из-за разогрева смеси.

Такая схема расчета может быть проведена особенно просто для случая, когда J одно и то же для всех полос $v \rightarrow v - 1$. При этом необходимо осуществлять поиск врацательного перехода, обеспечивающего максимум усиления только для одной полосы, например полосы $1 \rightarrow 0$. Этот приближенный метод расчета дает достаточно хорошее представление о спектре генерации и практически не изменяет предсказаний относительно энергетических характеристик лазера по сравнению с более строгим подходом, когда зависимость J от v учитывается.

ГЛАВА 2

КИНЕТИКА И ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ЛАЗЕРОВ НА ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЯХ (ИМПУЛЬСНОЕ ДЕЙСТВИЕ)

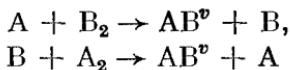
§ 1. Краткий обзор теоретических работ

Со времени создания химического лазера на цепной реакции водорода с хлором (см. гл. 3) открыто большое число химических реакций, приводящих к лазерному эффекту. На протяжении последних лет была продемонстрирована возможность создания мощных химических лазеров, работающих как в импульсном, так и в непрерывном режимах излучения (гл. 3 и 4).

Освоение и развитие химических методов накачки выдвинули задачу исследования кинетических процессов и механизмов возникновения инверсии населенности в химических лазерах в число наиболее актуальных проблем квантовой электроники и химии высоких энергий. Целями математического моделирования кинетики химических лазеров является качественная и количественная интерпретация процессов в активной среде лазера, выявление на этой основе факторов, определяющих эффективность преобразования химической энергии в когерентное излучение и поиск оптимальных режимов работы химических лазеров. Процессы в химических лазерах включают кинетически сложные превращения энергии, поэтому для достижения указанных целей требуется разработка детальных математических моделей систем, учитывающих сложную природу взаимосвязи физико-химических процессов.

Численное моделирование кинетики химических лазеров начато в работах [1, 2], в которых был предпринят анализ цепной системы $H_2 + Cl_2$. Совместное численное решение нелинейных дифференциальных уравнений химической кинетики, колебательной релаксации и генерации лазерного излучения [1] показало, что генерация прекращается при небольшой глубине превращения реагентов, причем срыв генерации обусловлен процессами колебательной релаксации, ускоряющимися по мере накопления продукта реакции HCl. Фактически цепной характер реакции $H_2 + Cl_2$ не проявляется при генерации: эффективная (лазерная) длина цепи v_{eff} в этой системе существенно не превышает единицы. В [1] был сделан вывод о том, что потенциально перспективными химическими процессами для создания химических лазеров могут быть лишь цепные реакции с участием исключительно реак-

ционно способных атомов и радикалов. Для того чтобы процесс химического возбуждения мог конкурировать с колебательной релаксацией, энергия активации элементарных актов звена цепи



не должна превышать 2–3 ккал/моль, тогда как для реакции $Cl + H_2$ энергия активации составляет примерно 5 ккал/моль и время одного цикла цепи слишком велико. В наибольшей степени этому требованию удовлетворяет цепная реакция $H_2 (D_2) + F_2$. Создание в 1969 г. химических лазеров на смесях $H_2 - F_2$ [3, 4] и $D_2 - F_2 - CO_2$ [5], обладающих лучшими энергетическими характеристиками за счет большей эффективной длины цепи по сравнению с реакцией $H_2 + Cl_2$, сконцентрировало внимание исследователей на этих системах и привело к разработке химических лазеров с рекордно высокими энергетическими характеристиками в импульсном и непрерывном режимах работы.

В 1970–1972 г. г. были проведены первые численные кинетические расчеты лазеров на смесях $H_2 - F_2$ [6–8] и $D_2 - F_2 - CO_2$ [6, 7, 9, 10], работающих в импульсном режиме излучения. Основной целью выполненных расчетов являлось:

- 1) выявление относительной роли различных элементарных процессов в активной среде химического лазера;
- 2) расчет влияния резонатора на физико-химические процессы;
- 3) изучение влияния на характеристики лазера различных параметров, таких, как исходный химический состав, давление, температура смеси, уровень инициирования реакции;
- 4) оценка достижимых энергетических характеристик генерации.

На основании проведенных расчетов был сделан вывод о возможности реализации довольно высоких значений удельного энергосъема (~ 100 Дж/л) и эффективной длины цепи ($v_{\text{эфф}} \geq 10$ для системы $H_2 - F_2$ и $v_{\text{эфф}} \geq 100$ для системы $D_2 - F_2 - CO_2$) [6, 7]. Трудности теоретического анализа на первом этапе были связаны с недостаточной изученностью констант скоростей большого числа конкурирующих элементарных процессов. Поэтому многие выводы носили оценочный или даже качественный характер. К середине 70-х годов появилась значительно более широкая информация по константам скорости элементарных процессов в галогеноводородных лазерах, что открыло возможность более точного прогнозирования лазерных характеристик и обусловило постановку расчетно-теоретических исследований в широком диапазоне условий работы лазеров [11–18].

В данной главе излагаются результаты теоретических исследований по импульсным системам. Численное моделирование химических лазеров непрерывного действия обсуждается в гл. 4.

Естественно, что кинетика элементарных процессов едина для систем импульсного и непрерывного действия.

Наиболее полные исследования работы химических лазеров выполнены на основе моделей, в которых предполагается наличие вращательно-поступательного равновесия. Расчеты в этом приближении дают верхний предел лазерных характеристик. Развитые кинетические модели импульсных химических лазеров, как показывает сопоставление расчетов с экспериментом [10—16, 19—22], позволяют рассчитывать и прогнозировать характеристики химических лазеров с точностью до коэффициента 2—3 в широком диапазоне условий работы. Этую точность и следует иметь ввиду при анализе представленных ниже расчетов.

В настоящее время моделирование кинетики импульсных химических лазеров развивается по следующим направлениям.

— Введение в кинетические модели более точных значений констант скорости элементарных процессов и более адекватный учет механизма реакций, что должно улучшить согласие вычисленных и измеренных значений лазерных характеристик.

— Учет отклонения от вращательного и поступательного равновесия и переходных процессов в излучении, что позволяет дать более адекватные предсказания спектрально-временных и энергетических характеристик. Естественно, что отказ от допущения о наличии вращательно-поступательного равновесия значительно усложняет расчет и работа в этом направлении по-существу находится на начальном этапе [23—25].

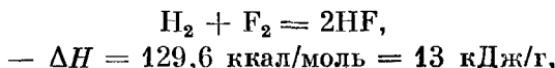
— Создание упрощенных моделей на основе выделения главных факторов, управляющих поведением лазера, с целью экономичного анализа энергетических характеристик в широком интервале значений исходных параметров [11, 12, 14, 15, 26, 27].

— Прогнозирование новых режимов работы химических лазеров, представляющих интерес для приложений [11—13, 28] и моделирование новых систем на основе развитых подходов [29].

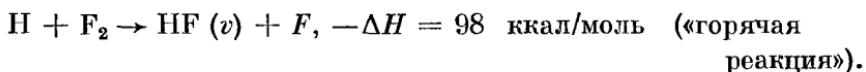
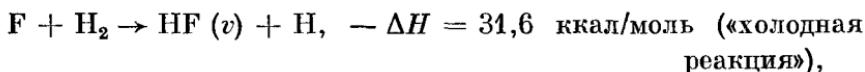
Ниже рассмотрена кинетика и наиболее существенные результаты численного анализа лазерных систем на цепных реакциях $H_2 - F_2$ и $D_2 - F_2 - CO_2$. Главное внимание уделено численным результатам, выявляющим энергетические возможности лазеров этого типа. Следует отметить, что эти возможности полностью еще не реализованы в экспериментах.

§ 2. Система $H_2 - F_2$

1. Механизм реакции водорода со фтором; взрывные пределы. Экзотермическая химическая реакция водорода со фтором, описываемая брутто-уравнением



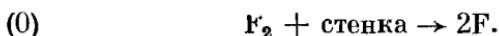
представляет большой интерес как источник энергии для химического лазера. Реакция протекает по цепному механизму:



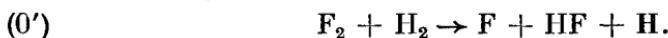
Энергия, выделяющаяся в обеих стадиях звена цепи, идет в значительной степени на возбуждение колебательных уровней молекул HF. В «холодной реакции» молекулы HF возбуждаются вплоть до третьего колебательного уровня, а в «горячей» — до восьмого. При замене водорода H₂ дейтерием D₂ можно получать колебательно возбужденные молекулы DF.

Процессы в реагирующей смеси H₂ — F₂ описываются следующей кинетической схемой, в которую помимо химических реакций включены и процессы переноса энергии, определяющие работу химического лазера наряду с химическими реакциями.

Гетерогенное зарождение цепей



Гомогенное зарождение цепей

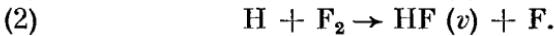


Инициирование реакции внешним источником

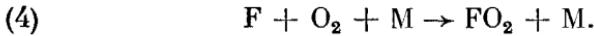
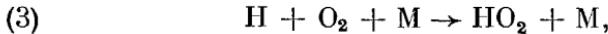


где Q — энергия электрона или фотона, достаточная для диссоциации F₂.

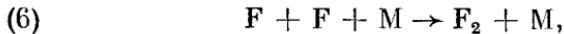
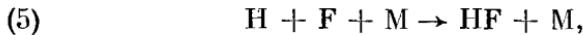
Цепь



Обрыв цепи на кислороде

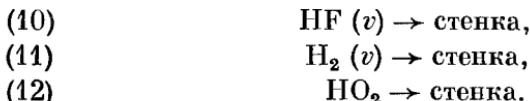


Рекомбинация атомов в объеме

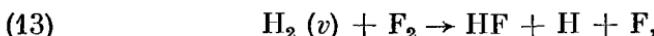


Обрыв цепи на стенке





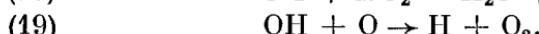
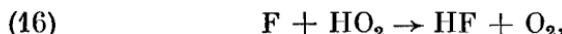
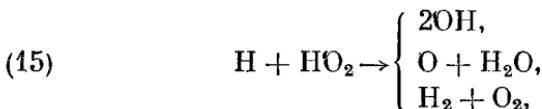
Разветвление цепи



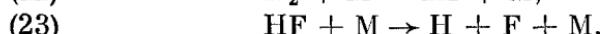
Восстановление цепи



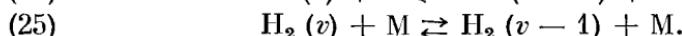
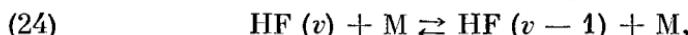
Вторичные процессы



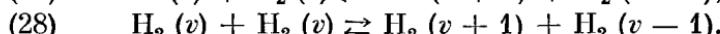
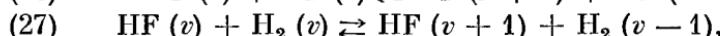
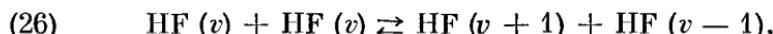
Термическая диссоциация



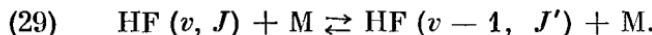
Колебательно-поступательная ($V \rightarrow T$) релаксация



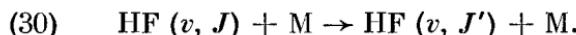
Колебательно-колебательная ($V \rightarrow V$) передача энергии



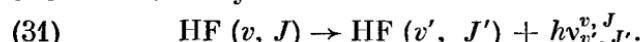
Колебательно-вращательно-поступательная ($V \rightarrow R, T$) передача энергии



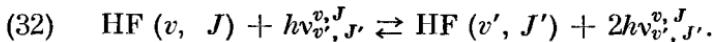
Вращательная релаксация ($R \rightarrow R, T$)



Спонтанное излучение



Индукционное излучение



В процессах (0) — (0'') зарождаются активные центры цепи. Процессы (0), (0') практически не играют роли в условиях инициирования реакции светом, разрядом или электронным пучком, но они существенно определяют стабильность смеси H₂ — F₂. Развитие цепи идет по реакциям (1) и (2), приводящим к колебательному возбуждению молекул HF. Обрыв цепи обусловлен процессами (3) — (12). Как показано в [30], для более точного расчета скорости обрыва цепи необходим учет вторичных процессов (15) — (20). В условиях сильного нагрева смеси становятся существенными процессы термической диссоциации (21) — (23). Реакция H₂(D₂) + F₂ относится к классу разветвленных цепных реакций. В [31] было показано, что разветвление в цепных процессах, в частности, с участием молекул фтора, может осуществляться за счет энергии возбужденных в процессе реакции молекул. Исследования реакции H₂(D₂) + F₂ [32—37] показали, что энергетическое разветвление осуществляется колебательно-возбужденными молекулами H₂ (D₂) (процесс (13)), получающими энергию от молекул HF (DF) (процесс (27)).

Представленная схема химических процессов позволяет объяснить обнаруженные явления пределов воспламенения. Конкуренция процессов (13) и (8) — (11) приводит к появлению первого (нижнего) предела воспламенения в координатах p — T (0,01 атм и менее при комнатной температуре). Второй (верхний) предел обусловлен конкуренцией процессов (13) и (3), (4). В [38] теоретически показано, что в реакции фтора с водородом, ингибираванной кислородом, наряду с первым и вторым пределами воспламенения возможен третий цепной предел как результат конкуренции процесса восстановления (14) и процесса (12). Пределы воспламенения зависят от состава смеси, размера и материала стенок реакционного сосуда.

Из химических процессов (0) — (23) над вторым пределом воспламенения наиболее существенны процессы (0'') — (3).

В последние годы появилась существенная информация по константам скорости элементарных химических процессов в реагирующей смеси H₂ — F₂, отраженная в табл. 2.1.

Положение второго и третьего пределов воспламенения, наблюдавшихся в смеси H₂ — F₂ [82], проиллюстрировано на рис. 2.1. Реакционный сосуд представлял собой пассивированную стальную сферу объемом 8 л. Для определения третьего предела воспламенения стехиометрической смеси [H₂]/[F₂] = 1 охлажденные газовые смеси H₂/He и F₂/O₂/He напускались в сосуд, находящийся при той же температуре (линия ab). Сосуд затем медленно нагревался до тех пор, пока не достигался взрывной предел (линия

bc). Для определения второго предела воспламенения приготовлялась идентичная смесь, которая нагревалась до точки *d*. Реагенты затем откачивались до тех пор, пока из-за понижения давления не происходил взрыв (линия *df*).

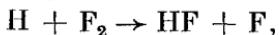
В настоящее время природа третьего предела (тепловой или цепной взрыв) однозначно не установлена. Имеются экспериментальные свидетельства в пользу цепной природы третьего взрывного предела.

Так, в [82] было найдено, что как на втором, так и на третьем пределах перед началом взрыва, регистрируемого по изменению давления и температуры, отсутствует предвзрывной разогрев, необходимый для развития теплового взрыва при кондуктивном механизме теплопередачи. Однако это не исключает возможности теплового взрыва с конвективной теплопередачей. Именно в рамках механизма теплового взрыва, контролируемого конвекцией, интерпретируется третий взрывной предел в [81]. В этой работе отмечается, что развитию цепного взрыва при высоких давлениях, где согласно [38] следует ожидать третий цепной предел воспламенения, препятствует процесс



скорость которого может быть много больше скорости реакции (12).

Найдено, что для фиксированного общего давления смеси $\text{H}_2 - \text{F}_2$ и фиксированной концентрации O_2 смесь с большим отношением F_2/H_2 менее стабильна и взрывается при меньшей температуре (рис. 2.1). Качественно это можно объяснить, приняв во внимание три основные эффекта, сопровождающие увеличение содержания F_2 в смеси $\text{H}_2 - \text{F}_2 - \text{O}_2 - \text{He}$ [82]. Во-первых, увеличивается скорость тепловыделения за счет увеличения скорости реакций зарождения и продолжения цепи



где процесс $\text{H} + \text{F}_2$ лимитирует скорость цепной реакции. Во-вторых, уменьшается скорость теплоотвода. В-третьих, увеличивается количество атомов F, которые зарождаются в процессе

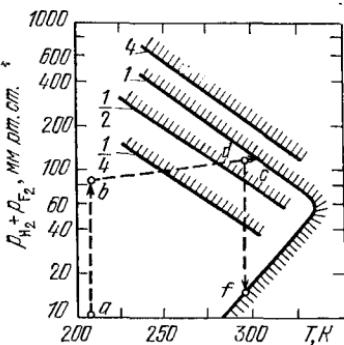
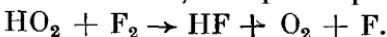


Рис. 2.1. Второй и третий пределы воспламенения, наблюдавшиеся в смеси $\text{H}_2 - \text{F}_2$ [82]. Штриховка направлена в область воспламенения. Цифры на кривых обозначают отношение $[\text{H}_2]/[\text{F}_2]$. Концентрация кислорода поддерживалась равной 0,2%. Общее давление смеси равно 1 атм за счет добавления He .

Таблица 2.1

Экспериментальные данные по константам скорости элементарных процессов в системе H₂(D₂)—F₂—O₂—M

T, K	Процесс и константа скорости	Метод определения	Литература
298—363	H ₂ + F ₂ = H + HF + F 10 ^{12,51+0,16} exp $\left(-\frac{19800 \pm 1000}{RT} \right)$	термический	[39]
298—356	D ₂ + F ₂ = D + DF + F 10 ^{12,50+0,14} exp $\left(-\frac{20200 \pm 1000}{RT} \right)$	термический	[40]
293	F + H ₂ = HF + H ^{a)} (1,8 ± 0,6) 10 ¹³	масс-спектрометрия	[41]
300—400	10 ^{14,2} exp $\left(-\frac{1600}{RT} \right)$ $k_{293} = 1,03 \cdot 10^{13}$	масс-спектрометрия	[42]
195—294	9,28 · 10 ¹³ exp $\left(-\frac{1080 \pm 170}{RT} \right)$	химический лазер	[43, 44]
298	$k_{293} = 1,47 \cdot 10^{13}$ 1,5 · 10 ¹³	микроволновой разряд	[45]
150—300	10 ^{13,74 \pm 0,38} exp $\left(-\frac{510 \pm 200}{RT} \right)$ $k_{293} = 2,2 \cdot 10^{13}$	разряд, струя, ЭПР	[46]
300	10 ^{13,1 \pm 0,05}	химический лазер	[51]
223—353	3,85 · 10 ¹⁴ exp $\left(-\frac{2445}{RT} \right)$ $k_{293} = 10^{13}$	конкурирующих реакций	[49]
195—294	F + D ₂ = DF + D ^{a)}	химический лазер	[43, 44]
195—294	4,95 · 10 ¹² exp $\left(-\frac{790 \pm 180}{RT} \right)$ $k_{293} = 1,272 \cdot 10^{13}$	химический лазер	[43, 44]
150—300	5,66 · 10 ¹² exp $\left(-\frac{830 \pm 110}{RT} \right)$ $k_{293} = 1,284 \cdot 10^{13}$	струя, ЭПР	[46]
170—430	$\frac{k_{H_2}}{k_{D_2}} = (1,04 \pm 0,02) \exp \left(\frac{370 \pm 40}{RT} \right)$ $\left(\frac{k_{H_2}}{k_{D_2}} \right)_{293} = 1,94 \pm 0,08$	масс-спектрометрия	[47]
273—475	$\frac{k_{H_2}}{k_{D_2}} = (1,04 \pm 0,06) \exp \left(\frac{382 \pm 35}{RT} \right)$ $\left(\frac{k_{H_2}}{k_{D_2}} \right)_{293} = 1,94 \pm 0,04$	конкурирующих реакций	[48]

Таблица 2.1 (продолжение)

T, K	Процесс и константа скорости	Метод определения	Литература
77—293	$\frac{k_{H_2}}{k_{D_2}} = (1,48 \pm 0,22) \exp\left(\frac{45 \pm 30}{RT}\right)$ $\left(\frac{k_{H_2}}{k_{D_2}}\right)_{293} = 1,6 \pm 0,3$	конкурирующих реакций	[49]
300	$\frac{k_{H_2}}{k_{D_2}} = 1,8 \pm 0,4$	изотопный	[50]
150—300	$\frac{k_{H_2}}{k_{D_2}} = 0,98 \exp\left(\frac{320 \pm 290}{RT}\right)$ $\left(\frac{k_{H_2}}{k_{D_2}}\right)_{293} = 1,7$	струя, ЭПР	[46]
297	$\frac{k_{H_2}}{k_{D_2}} = 1,79$	химический лазер	[53]
288	$H + F_2 = HF + F$ $1,8 \cdot 10^{12}$ $E_a = 1,5 \pm 0,3$	термическая реакция $H_2 + F_2$	[54]
294—565	$10^{14,08 \pm 0,01} \exp\left(-\frac{2400 \pm 200}{RT}\right)$ $k_{300} = 2,44 \cdot 10^{12}$ $(2,5 \pm 2) \cdot 10^{12}$ $E = 2,6$	масс-спектрометрия	[55]
300	$\frac{k_{H_2}}{k_D} = 1,4 - 1,55$	ЭПР	[56]
298	$(2,6 \pm 0,6) \cdot 10^{12}$	ЭПР	[57]
300	$1,4 \cdot 10^{12}$	фотохимический	[59]
300	$D + F_2 = DF + F$ $\frac{k_H}{k_D} = 1,4 - 1,55$	импульсный фотолиз	[59]
300	$k_{D+O_2+He}/(E_a k_{D+F_2}) = 2,3 \pm 0,7 \text{ см}^3/\text{кал}$	импульсный фотолиз	[68]
203—404	$H + O_2 + M = HO_2 + M$ $10^{15,38} \exp\left(\frac{473 \pm 92}{RT}\right),$ $M = He,$ $k_{CH_4} : k_{N_2} : k_{He} : k_{Ar} = 45,7 : 3,4 : 1,0 : 1,0$ $(5,87 \pm 0,68) \cdot 10^{15},$ $M = Ar, k_{H_2} : k_{Ar} = 2,9$	импульсный фотолиз, резонансная флюоресценция	[60]
298		радиолиз	[61]
225—4500	$1,4 \cdot 10^{16} \frac{273}{T}, M = Ar$	обзор	[58—62]
300	$7,2 \cdot 10^{15,6}, M = He$		[63]

Таблица 2.1 (продолжение)

T, K	Процесс и константа скорости	Метод определения	Литера-тура
293	$k_{HF} : k_{CO_2} : k_{Ar} = (10,5 \pm 2,0) : (3,2 \pm 0,5) : 1$	Фотохимический	[64]
298 ± 1	$k_{He} : k_{N_2} : k_{CO_2} : k_{Ar} = (1,0 \pm 0,2) : (2,8 \pm 0,2) : (4,5 \pm 0,2) : 1$	термический	[65]
300—600	$7,2 \cdot 10^{16}, M = SF_6$	химический лазер	[66]
400	$k_{H_2} : k_{He} = (2,3 \pm 2,8) : 1$	пределы воспламенения	[81]
	$D + O_2 + M = DO_2 + M$		
300	$k_M^H = k_M^D, M = He, Ar, CO_2$	импульсный фотолиз	[59]
300	$k_{DF} : k_{CO_2} : k_{Ar} = (6,8 \pm 1,0) : (2,3 \pm 0,5) : 1$	фотохимический	[64]
298	$k_{He} : k_{Ar} : k_{N_2} : k_{CO_2} = 1 : (1,2 \pm 0,2) : (1,6 \pm 0,3) : (4,5 \pm 0,5)$	термический	[67]
300	$(7,2 \pm 2,2) 10^{16}, M = He$	импульсный фотолиз	[68]
	$F + O_2 + M = FO_2 + M$		
293 ± 2	$10^{15,38 \pm 0,12}, M = He$	разряд, струя, ЭПР	[69]
293 ± 2	$10^{15,31 \pm 0,15}, M = Ar$	»	[69]
293 ± 2	$10^{15,68 \pm 0,13}, M = N_2$	»	[69]
293 ± 2	$10^{15,56}, M = O_2$	»	[70]
228—301	$(1,7 \pm 0,3) 10^{14} \exp\left(\frac{1700}{RT}\right), M = Ar$	импульсный фотолиз	[71]
298	$k_{298} = 3,1 \cdot 10^{15}$		
298	$(1,8 \pm 0,22) 10^{15}, M = F_2$	импульсный фотолиз, ИК-люминесценция	[72]
298	$(5,4 \pm 1,1) 10^{15}, M = O_2$	»	[72]
298	$(3 \pm 0,32) 10^{15}, M = Ar$	»	[72]
298	$(1,95 \pm 0,22) 10^{15}, M = He$	»	[72]
298	$(9 \pm 1,8) 10^{17} {}^B), M = HF$	»	[72]
298	$4,5 \cdot 10^{17} {}^B), M = DF$	»	[72]
	$F + F + M = F_2 + M$		
300—500	$(3,6—7,2) 10^{15}, M = F_2$	импульсный фотолиз	[76]
	$k_{F_2} : k_{Ar} : k_{He} : k_{CO_2} : k_{F_2} = 40 : 1,3 : 0,7 : 10 : 1$		
293 ± 2	$7,2 \cdot 10^{14}, M = He$	разряд, струя, ЭПР	[69]
295	$2,9 \cdot 10^{13}, M = Ar$	струя, послесвечение	[77]
	$k_{N_2} : k_{Ar} = 10 : 1$		
	$H_2 (v = 1) + F_2 = H + HF + F$		

Таблица 2.1 (продолжение)

T, K	Процесс и константа скорости	Метод определения	Литера-тура
300	$1,2 \cdot 10^4$	пределы воспламенения	[33—35]
300	$6 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	пределы воспламенения	[78]
330	$3 \cdot 10^6$	импульсный фотолиз	[30, 63]
330	$D_2(v=1) + F_2 = D + DF + F$ $6 \cdot 10^6$	импульсный фотолиз	[30, 63]
330	$H_2(v \geq 2) + F_2 = H + HF + F$ $1,2 \cdot 10^9$	импульсный фотолиз	[30, 63]
330	$D_2(v \geq 2) + F_2 = D + DF + F$ $2,4 \cdot 10^8$	импульсный фотолиз	[30, 63]
300	$H + HO_2 = \begin{cases} 1) H_2 + O_2 \\ 2) H_2O + O \\ 3) 2 OH \end{cases}$		
300	$k_1 : k_2 : k_3 = 1,0 : 1,2 : 0,44$		[79]
300	$k_1 : k_2 : k_3 = 0,38 : 0,34 : 0,28$		[80]
300	$k_1 + k_2 + k_3 = 6 \cdot 10^{13}$	импульсный фотолиз	[59]
300	$D + DO_2 = \begin{cases} 1) D_2 + O_2 \\ 2) D_2O + O \\ 3) 2 OD \end{cases}$		
300	$k_1 + k_2 + k_3 = 6 \cdot 10^{13}$	импульсный фотолиз	[59]
>300	$2HO_2 = H_2O_2 + O_2$ $1,07 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{4000}{RT}\right)$		[80]

Примечания:

а) приведены выборочные наиболее согласующиеся между собой экспериментальные данные последних лет; другие имеющиеся данные приведены в обзорах [52, 58], а также в цитированных в таблице работах;

б) среднее значение из данных, приведенных в [60];

в) эти данные, показывающиеся очень высокую эффективность HF и DF в процессе $F + O_2 + M \rightarrow FO_2 + M$, нуждаются в подтверждении; эффективность HF в процессе $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ намного ниже;

г) другие, более ранние, данные по скорости рекомбинации атомов F приведены в обзоре [52]; многочисленные данные по скорости рекомбинации атомов H (D) ($H + H + M \rightarrow H_2 + M$), H (D) и F ($H + F + M \rightarrow HF + M$), диссоциации молекул $H_2(D)_2$, F_2 и $HF(DF)$ приведены в обзорах [52, 58] и справочнике [73]; использованные в расчетах характеристики лазеров значения констант скорости этих процессов приведены в гл. 2; данные по скорости гибели атомов F на разных поверхностях получены в [74, 75];

д) другие имеющиеся данные по вторичным процессам приведены в [52, 58, 73].

Таким образом, при фиксированной температуре увеличение доли F₂ приводит к понижению стабильности смеси в случае как теплового, так и цепного механизма взрыва. Поскольку реакция (13) является основной реакцией обрыва цепи, ее влияние на взрывные пределы очень заметно. Область стабильности между вторым и третьим пределами тем шире, чем добавлено кислорода.

Для создания мощных импульсных лазеров необходима стабильная рабочая среда с высоким статическим давлением порядка атмосферного давления и выше. Экзотермическая цепная реакция, приводящая к образованию колебательно-возбужденных молекул HF, приводит и к спонтанной детонации смеси H₂ — F₂ высокого давления. Кислород стабилизирует смесь относительно спонтанной детонации. Стабильность многоатмосферных смесей H₂ — F₂ — O₂ при комнатной температуре исследована в [83], где найдены взрывные пределы для смесей различного химического состава. Определено также минимальное содержание O₂, необходимое для достижения стабильности смеси, как функция давления и отношения F₂/H₂ (рис. 2.2). Достигнута стабильность смеси H₂ — F₂ — O₂ с общим давлением в 11 атм в течение 15 мин, что достаточно для проведения лазерных экспериментов. Данные, представленные на рис. 2.2, показывают, что для фиксированного отношения F₂/H₂ давление H₂ и F₂ может быть увеличено только тогда, когда отношение O₂/(F₂ + H₂) также увеличено. Эти же данные показывают, что для фиксированного давления смеси H₂ — F₂ требуется относительно большее количество O₂ для предотвращения взрыва в смесях с более высоким отношением F₂/H₂. Это наблюдение качественно согласуется с данными работ [82, 84], где исследованы взрывные пределы при более низких давлениях.

2. Математическая модель фтороводородного лазера (ФВЛ). В данном разделе изложена относительно простая кинетическая модель ФВЛ, развитая в [12], в которой учтены наиболее существенные особенности физико-химической кинетики в рамках допущения о наличии врачательно-поступательного равновесия и которая позволяет рассчитывать удельный энергетический вы-

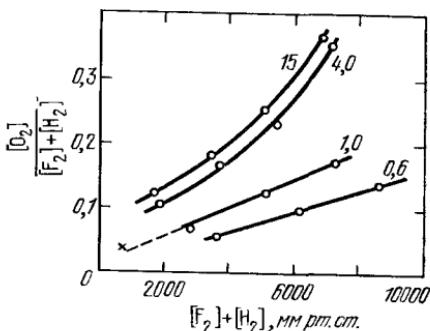


Рис. 2.2 Отношение $[O_2]/([F_2] + [H_2])$, необходимое для достижения стабильности фтороводородной смеси как функция $[F_2] + [H_2]$ для различных значений $[F_2]/[H_2]$, указанных на кривых. Взрыв наблюдается на кривой и ниже. Точки — [83], крестик — [84].

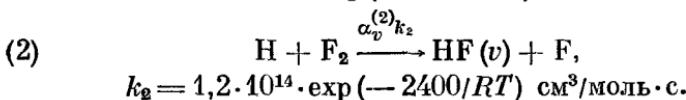
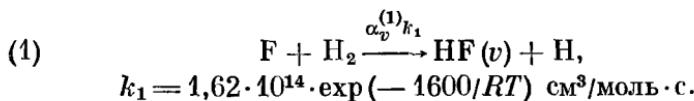
может быть увеличено только тогда, когда отношение O₂/(F₂ + H₂) также увеличено. Эти же данные показывают, что для фиксированного давления смеси H₂ — F₂ требуется относительно большее количество O₂ для предотвращения взрыва в смесях с более высоким отношением F₂/H₂. Это наблюдение качественно согласуется с данными работ [82, 84], где исследованы взрывные пределы при более низких давлениях.

ход и длительность когерентного излучения, эффективную длину цепи реакции фтора с водородом, химический и технический КПД ФВЛ. На основе этой модели в [12] исследовано влияние основных факторов (давления и химического состава смеси, спектрального режима излучения, интенсивности и длительности инициирования) на эффективность работы лазера. Полученные расчетные данные дают представление об удельном энергетическом выходе когерентного излучения в процессе реакции водорода со фтором в широком интервале значений исходных параметров.

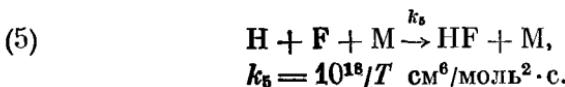
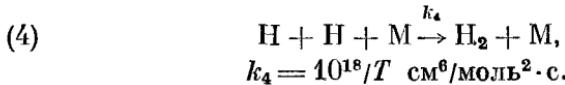
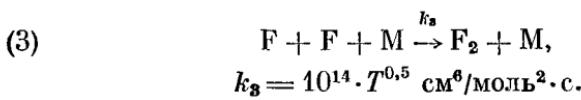
Характеристики ФВЛ определяются скоростями основных процессов в реакционной системе, а именно, скоростью зарождения и гибели свободных атомов (активных центров цепи), скоростью химических реакций, рождающих колебательно-возбужденные молекулы HF, и скоростью столкновительной дезактивации рабочих молекул.

Ниже приводится кинетическая схема, описывающая основные процессы в рабочей смеси $H_2 + F_2$ -лазера, даны константы скорости элементарных процессов, использованные в расчете [12].

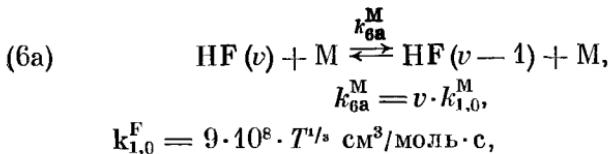
Цепь:



Рекомбинация атомов:

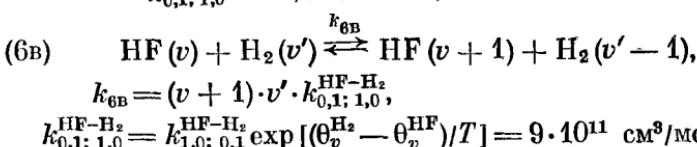
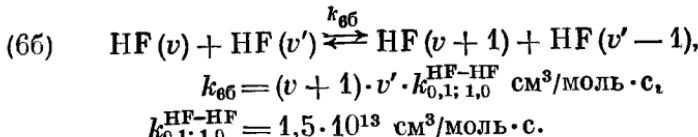


Колебательно-поступательная релаксация возбужденных молекул HF:

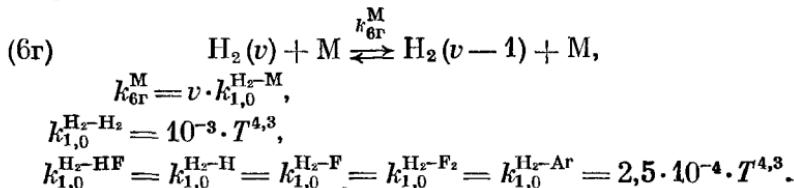


$$\begin{aligned}k_{1,0}^H &= 64,1 \cdot T^{3,51} \cdot \exp(3946/T) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}, \\k_{1,0}^{\text{HF}} &= (5 \cdot 10^7 \cdot T^{1,3} + 10^{16} \cdot T^{-1,43}) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}, \\k_{1,0}^{\text{F}_2} &= 8 \cdot 10^{-4} \cdot T^4 \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}, \\k_{1,0}^{\text{H}_2} &= 1,7 \cdot 10^6 \cdot T^{1,77} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}.\end{aligned}$$

Колебательно-колебательный обмен энергией:



Колебательно-поступательная релаксация возбужденных молекул H₂:

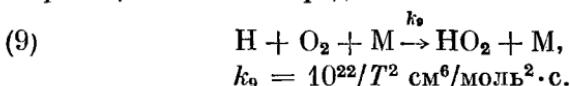


Инициирование реакции:

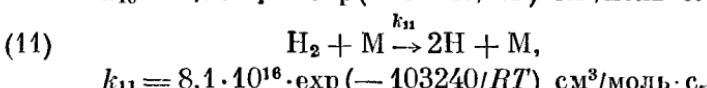
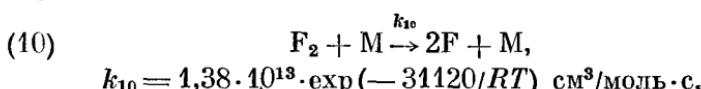


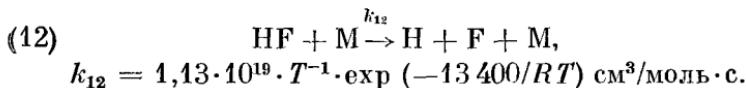
где Q — энергия, необходимая для разрыва связи, а константы k₇ и k₈ являются функциями времени, зависящими от способа инициирования.

Обрыв цепи на кислороде:

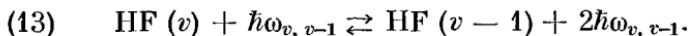


Термическая диссоциация:





Индукционное излучение:



Отметим, что в рассматриваемых расчетах процессы обрыва цепи трактуются упрощенно. Величины $k_3 - k_5$ и k_9 являются, вообще говоря, функциями состава смеси. Учет зависимости скорости обрыва цепи от состава смеси, в принципе, не представляет трудностей и наиболее существен при высоких давлениях смеси, заметно превышающих атмосферное.

Процессом разветвления цепи



медленным на временной шкале длительности когерентного излучения во всех исследованных режимах, пренебрегается. Следует отметить, что согласно новым данным [30, 63] скорость разветвления с участием молекул H_2 , возбужденных на второй и более высокие колебательные уровни, становится довольно высокой (табл. 2.1). Если скорость процесса действительно столь высока, то целесообразен поиск режимов излучения, в которых процесс разветвления мог бы заметно увеличить технический КПД лазера (см. гл. 5).

Процессам (1) — (5), (7) — (12) соответствуют следующие уравнения химической кинетики:

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_a}{dt} = & -2\xi_a^2 N^2 \left[k_3 \left(\frac{\mu}{\mu+1} \right)^2 + k_4 \frac{1}{(\mu+1)^2} + k_5 \frac{\mu}{(\mu+1)^2} \right] + \\ & + 2k_7 \xi_{\text{F}_2} + k_8 \xi_{\text{RF}} - k_9 \frac{1}{\mu+1} \xi_{\text{O}_2} \xi_a N^2 + 2k_{10} \xi_{\text{F}_2} N + \\ & + 2k_{11} \xi_{\text{H}_2} N + 2k_{12} \xi_{\text{HF}} N, \\ \frac{d\xi_{\text{F}_2}}{dt} = & -k_2 \frac{1}{\mu+1} \xi_{\text{F}_2} \xi_a N + k_3 \left(\frac{\mu}{\mu+1} \right)^2 \xi_a^2 N^2 - k_7 \xi_{\text{F}_2} - k_{10} \xi_{\text{F}_2} N, \\ \frac{d\xi_{\text{H}_2}}{dt} = & -k_1 \frac{\mu}{\mu+1} \xi_a \xi_{\text{H}_2} N + k_4 \frac{1}{(\mu+1)^2} \xi_a^2 N^2 - k_{11} \xi_{\text{H}_2} N, \\ \frac{d\xi_{\text{HF}}}{dt} = & k_1 \frac{\mu}{\mu+1} \xi_a \xi_{\text{H}_2} N + k_2 \frac{1}{\mu+1} \xi_a \xi_{\text{F}_2} N + \\ & + k_5 \frac{\mu}{(\mu+1)^2} \xi_a^2 N^2 - k_{12} \xi_{\text{HF}} N, \\ \frac{d\xi_{\text{RF}}}{dt} = & -k_9 \frac{1}{\mu+1} \xi_a \xi_{\text{O}_2} N^2, \\ \frac{d\xi_{\text{RF}}}{dt} = & -k_8 \xi_{\text{RF}}, \end{aligned}$$

где N — исходная суммарная концентрация смеси; $\xi_M = [M]/N$ — приведенная концентрация компонента М в смеси; $\xi_a = \xi_F + \xi_H$ — суммарная приведенная концентрация атомов F и H, $\mu = (k_1 \xi_F \xi_{H_2})/(k_2 \xi_H \xi_{F_2})$; k_i — константа скорости i -го процесса.

Уравнения химической кинетики цепной реакции записаны в приближении квазистационарности концентраций активных центров F и H, что существенно уменьшает затраты машинного времени при численных расчетах. В этом приближении принимается, что скорости обеих стадий звена цепи (1) и (2) одинаковы:

$$k_1 \xi_F \xi_{H_2} = k_2 \xi_H \xi_{F_2}, \quad (2.1)$$

т. е. устанавливается определенное соотношение между концентрациями атомов F и H, зависящее от отношения концентраций реагентов F₂ и H₂ и констант скоростей стадий звена цепи. Время установления квазистационарных концентраций активных центров в широком интервале исходных параметров (давление, состав смеси, начальная температура) много меньше времени выгорания горючего или гибели активных центров в тройных соударениях, что и позволяет использовать соотношение (2.1) при расчете химической кинетики.

В § 6 гл. 1 описана эффективная методика расчета стимулированного излучения в многоуровневых молекулярных системах, которая используется здесь применительно к фотородородному лазеру. Эта методика позволяет учесть главные факторы, управляющие поведением лазера с колебательно-вращательной инверсией в условиях вращательного равновесия.

Распределение молекул HF по колебательным уровням в режиме генерации и усиления излучения описывается соотношением

$$\xi_v^{\text{HF}} = \frac{1}{A_J} \sum_{k=1}^v B_J^{v-k} \Delta_{k-1}^k + B_J^v \xi_0^{\text{HF}},$$

где $\Delta_{v-1}^v = 1/(\sigma_{v-1}^v \tau_\phi)$ — пороговая плотность инверсии, σ_{v-1}^v — сечение вынужденного излучения, τ_ϕ — время жизни фотона в резонаторе;

$$A_J = (2J - 1) \frac{T}{\theta_r} \exp \left[-\frac{\theta_r J (J - 1)}{T} \right],$$

$$B_J = \exp \left(-\frac{2\theta_r J}{T} \right),$$

θ_r — характеристическая вращательная температура HF, равная 30,2 К, J — вращательное квантовое число излучающих переходов молекулы. Число J считается одинаковым для всех полос $v \rightarrow v - 1$,

$$\xi_0^{\text{HF}} = \frac{B_J - 1}{B_J^{R+1} - 1} \xi_{\text{HF}} - \frac{1}{A_J} \sum_{v=1}^R \frac{B_J^{R+1-v} - 1}{B_J^{R+1} - 1} \Delta_{v-1}^v.$$

При расчете усилителя следует положить $\Delta_{v-1}^v = 0$. Плотность мощности индуцированного излучения вычисляется по формуле (1.137), которая применительно к ФВЛ может быть представлена в виде

$$P_{\text{л}} = \hbar \omega_{\text{л}}(J) \left[k_1 \frac{\mu}{\mu + 1} \xi_a \xi_{\text{H}_2} (\epsilon_1^{(1)} - \epsilon_2) + \right. \\ \left. + k_2 \frac{1}{\mu + 1} \xi_a \xi_{\text{F}_2} (\epsilon_1^{(2)} - \epsilon_2) - \frac{G}{N^2} \right] N^2;$$

$$\epsilon_1^{(1)} = \sum_{v=1}^R \alpha_v^{(1)} v = 2,095, \quad \epsilon_1^{(2)} = \sum_{v=1}^R \alpha_v^{(2)} v = 5,435$$

— средние числа колебательных квантов, возбуждаемых в молекулах HF при реакциях (1) и (2) соответственно; $\alpha_v^{(1)}, \alpha_v^{(2)}$ — нормированные коэффициенты, описывающие распределение энергии в элементарных реакциях накачки (1) и (2) соответственно; R — число возбуждаемых полос $v \rightarrow v - 1$, равное для ($\text{H}_2 + \text{F}_2$)-лазера девяти; величина

$$\epsilon_2 = \frac{B_J + R B_J^{R+2} - (R + 1) B_J^{R+1}}{(1 - B_J)(1 - B_J^{R+1})}$$

имеет смысл среднего запаса колебательных квантов на молекулу HF в процессе излучения при условии насыщения переходов $v, J - 1 \rightarrow v - 1, J$; величина G описывает потери колебательной энергии HF за счет релаксационных процессов и равна

$$G = \sum_{v=1}^R (n_v g_{v, v-1} - n_{v-1} g_{v-1, v}),$$

где коэффициенты $g_{v, v-1}$ равны суммарной вероятности перехода $v \rightarrow v - 1$ за счет всех $V \rightarrow T$ и $V \rightarrow V$ -процессов, $n_v = \xi_v^{\text{HF}} N$. Величина G может быть представлена в виде суммы трех слагаемых:

$$G = G_{VT}^{\text{HF-M}} + G_{VV}^{\text{HF-HF}} + G_{VV}^{\text{HF-H}_2}$$

вследствие аддитивности вклада в коэффициенты $g_{v, v-1}$ вероятностей трех типов столкновительных процессов (ба), (бб) и (бв) соответственно. В рамках модели гармонического осциллятора $G_{VV}^{\text{HF-HF}} = 0$, т. е. $V \rightarrow V$ -обмен между молекулами HF не вносит вклада в величину G , а вклад $V \rightarrow T$ -процессов и $V \rightarrow V$ -обмена HF и H_2 определяется соотношениями

$$G_{VT}^{\text{HF-M}} = \left(\sum_M k_{1,0}^{\text{HF-M}} \xi_M N \right) \left\{ \left(1 - \exp \left(-\frac{\theta_v^{\text{HF}}}{T} \right) \right) \left[\xi_{\text{HF}} \epsilon_2 N + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{A_J} \sum_{v=1}^R \Delta_{v-1}^v f_v \right] - \exp \left(-\frac{\theta_v^{\text{HF}}}{T} \right) N [\xi_{\text{HF}} - (R + 1) \xi_R^{\text{HF}}] \right\},$$

$$G_{VV}^{\text{HF-H}_2} = k_{0,1; 1,0}^{\text{HF-H}_2} N^2 \xi_{\text{HF}} \xi_{H_2} \left[\epsilon_{\text{HF}} (\epsilon_{H_2} + 1) \exp \left(\frac{\theta_v^{\text{HF}} - \theta_v^{H_2}}{T} \right) - \epsilon_{H_2} (\epsilon_{\text{HF}} + 1) \right],$$

где $\theta_v^{\text{HF}} = 5725$ К, $\theta_v^{H_2} = 5991$ К, $\epsilon_{H_2} = \sum_v v \xi_v^{H_2}$, $\epsilon_{\text{HF}} = \sum_v v \xi_v^{\text{HF}}$ — числа колебательных квантов, приходящихся на одну молекулу H₂ и HF соответственно; величины f_v определены формулой (1.136).

Влияние обмена квантов между HF проявляется в перераспределении суммарной мощности излучения по колебательным полосам $v \rightarrow v - 1$. В принципе описываемая модель позволяет вычислять мощность излучения в каждой возбужденной полосе $v \rightarrow v - 1$ по формулам, полученным в § 6 гл. 1. Однако здесь мы будем интересоваться лишь суммарной мощностью излучения.

При расчете генератора в каждый данный момент времени осуществляется поиск вращательного перехода, обеспечивающего максимум коэффициента усиления, и вращательному квантовому числу приписывается найденное значение. Число J изменяется в процессе генерации из-за разогрева смеси. В расчетах усилителя число J считается заданным параметром, соответствующим спектральному составу входного сигнала. Модель позволяет проследить влияние спектра стимулированного излучения (числа J) на КПД лазера. Методика, развитая в § 6 гл. 1, позволяет проводить расчет стимулированного излучения и для более общего случая, когда вращательное квантовое число $J(v)$ различно для разных излучающих полос $v \rightarrow v - 1$, однако приближение постоянного J во всех полосах $v \rightarrow v - 1$ дает достаточно точное представление об удельных характеристиках лазера.

Система уравнений химической кинетики должна быть дополнена релаксационным уравнением для молекулы H₂:

$$\frac{d\epsilon_{H_2}}{dt} = -\frac{\epsilon_{H_2} - \epsilon_{H_2}^0}{\tau_{VT}^{H_2}} + k_{0,1; 1,0}^{\text{HF-H}_2} N \left[\epsilon_{\text{HF}} (\epsilon_{H_2} + 1) \exp \left(\frac{\theta_v^{\text{HF}} - \theta_v^{H_2}}{T} \right) - \epsilon_{H_2} (\epsilon_{\text{HF}} + 1) \right] - \frac{\epsilon_{H_2}}{\xi_{H_2}} \frac{d\xi_{H_2}}{dt},$$

где

$$\frac{1}{\tau_{VT}^{H_2}} = \sum_M k_{1,0}^{H_2-M} \xi_M N \left[1 - \exp \left(-\frac{\theta_v^{H_2}}{T} \right) \right], \quad \epsilon_{H_2}^0 = \left[\exp \left(\frac{\theta_v^{H_2}}{T} \right) - 1 \right]^{-1},$$

и уравнением теплового баланса, определяющим газовую температуру T :

$$N \left(\sum_M c_v^M \xi_M \right) \frac{dT}{dt} = \sum_i q_i W_i + R_0 [\theta_v^{\text{HF}} G_{VT}^{\text{HF-M}} + \theta_v^{H_2} G_{VT}^{H_2-M} - (\theta_v^{H_2} - \theta_v^{\text{HF}}) G_{VV}^{\text{HF-H}_2}],$$

где $G_{VT}^{H_2-M} = \frac{\varepsilon_{H_2} - \xi_{H_2}^0}{\tau_{VT}^{H_2}} \xi_{H_2} N$; c_v^M — удельная теплоемкость при постоянном объеме компонента M; q_i — тепловой эффект i -го элементарного акта; R_0 — универсальная газовая постоянная.

Основные величины, характеризующие с разных точек зрения эффективность работы химического лазера, определяются следующим образом.

Энергия, излученная единичным объемом:

$$\varepsilon_{\text{л}} = \int_{t_0}^{t_1} P_{\text{л}} dt,$$

где t_0 и t_1 — моменты времени возникновения и срыва генерации (усиления) соответственно.

Химический КПД:

$$\eta_x = \frac{\varepsilon_{\text{л}}}{(-\Delta H) \xi_{A_2}^0 N},$$

где $A_2 = H_2$ при $\xi_{H_2}^0 < \xi_{F_2}^0$ и $A_2 = F_2$ в противном случае; $(-\Delta H) = 130$ ккал/моль = 543 кДж/моль — тепловой эффект реакции $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$; $\xi_{A_2}^0$ — исходное относительное содержание в смеси компонента A_2 .

Технический КПД:

$$\eta_t = \frac{\varepsilon_{\text{л}}}{\mathcal{E}_a \xi_a^0 N} \eta_i,$$

где \mathcal{E}_a — энергия, необходимая для образования одного активного центра, η_i — КПД инициирующего источника, ξ_a^0 — относительное содержание атомов в смеси, образованных инициирующим источником.

КПД по отношению к поглощенной энергии:

$$\eta_\phi = \varepsilon_{\text{л}} / (\mathcal{E}_a \xi_a^0 N),$$

который в дальнейшем будет называться физическим КПД лазера.

Квантовый выход когерентного излучения, т. е. число излученных фотонов на один активный центр:

$$f = \frac{\varepsilon_{\text{л}}}{\hbar \omega_{\text{л}}} \frac{1}{\xi_a^0 N}.$$

Эффективная (лазерная) длина цепи, или число молекул HF, вносящих вклад в когерентное излучение, в расчете на один активный центр:

$$n_{\text{эфф}} = 2 \frac{\varepsilon_{\text{л}}}{(\varepsilon_1^{(1)} + \varepsilon_1^{(2)}) \hbar \omega_{\text{л}}} \frac{1}{\xi_a^0 N},$$

где $(\varepsilon_1^{(1)} + \varepsilon_1^{(2)}) \hbar \omega_{\text{л}} / 2$ — средняя энергия колебательного возбуждения молекул HF в двух стадиях звена цепи.

Величины $\eta_{\text{т}}$, η_{ϕ} , f и $v_{\text{аф}}$ определены выше для случая короткого инициирующего импульса по сравнению с длительностью когерентного излучения. Если это условие не выполнено, то следует во всех соотношениях замыкать ξ_a^0 на величину

$$\xi_a = \int_0^{t_0} (2k_7 \xi_{F_2} + k_8 \xi_{RF}) dt,$$

определяющую наработку активных центров инициирующим импульсом за время генерации (усиления). Введенные в рассмотрение характеристики химического лазера не независимы. Так, например, η_x и $v_{\text{аф}}$ связаны соотношением

$$v_{\text{аф}} = \frac{1}{2} \frac{(-\Delta H)}{\hbar \omega_{\text{л}}} (\varepsilon_1^{(1)} + \varepsilon_1^{(2)})^{-1} \frac{\xi_{A_2}^0}{\xi_a^0} \eta_x.$$

3. Расчет влияния основных факторов на энергетику и динамику излучения ФВЛ в приближении врачательно-поступательного равновесия. На основании описанной выше математической модели лазера изучено влияние основных факторов на КПД и длительность когерентного излучения. Исходными параметрами являются начальный химический состав и концентрация смеси N , начальная температура T_0 , константы скоростей процессов инициирования k_7 и k_8 , зависящие от времени, и спектральный состав излучения (число J).

Временная зависимость констант скоростей процессов инициирования задавалась в виде

$$k_7 = \gamma_{F_2} t \exp(-t/t_0), \quad k_8 = \gamma_{RF} t \exp(-t/t_0),$$

где t_0 — характеризует длительность инициирования; γ_{F_2} и γ_{RF} определяют степень разложения F₂ и RF под действием инициирующего импульса (M = F₂, RF):

$$\xi_M^0 - \xi_M^\infty = 1 - \exp \left[- \int_0^\infty \gamma_M t \exp(-t/t_0) dt \right] = 1 - \exp(-\gamma_M t_0^2).$$

Величины γ_M могут быть выражены через плотность потока фотонов I (квант/см²·с) в полосу поглощения молекул M при световом инициировании или через плотность тока пучка электронов $J_{\text{и}}$ при инициировании электронным пучком с помощью соотношений

$$k_7(t) = \sigma_{F_2} I(t), \quad k_8 = \sigma_{RF} I(t),$$

или

$$2k_7 = \kappa_{F_2} Q_i, \quad k_8 = \kappa_{RF} Q_i,$$

здесь χ_{F_2} , χ_{RF} — число атомов F, образующихся при инициировании лазера пучком быстрых электронов, в расчете на одну ионную пару (для F_2 значение $\chi_{F_2} = 3-6$ [85—88]); Q_i ($\text{см}^{-3} \cdot \text{с}$) — удельная скорость ионизации донора атомов F;

$$Q_i = 4,744 \cdot 10^{21} \cdot J_{\text{п}} (\text{A}/\text{см}^2) \cdot P_{\text{M}} (\text{атм}) \cdot S_{\text{M}} (\text{ион.пар}/\text{см} \cdot \text{мм рт. ст.}),$$

где S_{M} — общее число ионных пар, генерируемых на единице длины пробега быстрым электроном при давлении компонента M в 1 мм рт. ст.

Сечение фотодиссоциации F_2 сравнительно невелико: $\sigma_{F_2} = 2,3 \cdot 10^{-20}$. Поэтому для увеличения скорости инициирования реакции светом в рабочую смесь вводят примесь молекул, диссоциирующих с образованием атомов F и обладающих большим сечением поглощения (WF₆, NOF и др.). Таким образом, концентрация и степень разложения донора атомов F, а также длительность инициирующего импульса являются основными факторами, определяющими процесс инициирования реакции. Представляет интерес изучить влияние этих факторов на работу ФВЛ.

Таблица 2.2

Основные энергетические характеристики и длительность излучения импульсного ФВЛ в зависимости от уровня инициирования реакции n_a ^{*)}

$n_a, \text{см}^{-3}$	$t_{\text{п}}, \text{с}$	$\epsilon_{\text{п}}, \text{Дж}/\text{л}$	$\eta_x, \%$	$\eta_{\Phi}^{**}, \%$		$v_{\text{эф}}$	f
				У.Ф.	Э.П.		
$6,8 \cdot 10^{13}$	$9,51 \cdot 10^{-5}$	0,8	0,028	3670	734	45	168
$6,8 \cdot 10^{11}$	$2,66 \cdot 10^{-6}$	8,3	0,29	3800	760	47	177
$6,8 \cdot 10^{15}$	$2,82 \cdot 10^{-6}$	123	4,3	5650	1130	69	294
$6,8 \cdot 10^{16}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	545	19	2500	500	31	116
$6,8 \cdot 10^{17}$	$1,74 \cdot 10^{-7}$	775	27	355	71	4,4	16,5

^{*)} Смесь $F_2 : H_2 : O_2 : RF : He = 400 : 100 : 40 : 5 : 215$ (мм рт. ст.), $J = 10$, $t_0 = 10^{-7}$ с.

^{**) У.Ф.} — при инициировании ультрафиолетом,

^{Э.П.} — при инициировании электронным пучком.

Уровень иницирования. Под уровнем инициирования понимается концентрация атомов n_a , образованных внешним источником. Зависимость энергетики лазера от уровня инициирования является одной из наиболее существенных для химического лазера на цепной реакции. Эта зависимость позволяет выяснить достичимый уровень энергосъема и КПД ФВЛ, а также требования к инициирующему источнику.

Результаты расчета длительности лазерного излучения $t_{\text{п}}$ и основных энергетических характеристик: $\epsilon_{\text{п}}$, η_x , η_{Φ} , $v_{\text{эф}}$, f — в зависимости от n_a проиллюстрированы в табл. 2.2. Расчет проведен для энергоемкой смеси атмосферного давления с удельным запа-

сом химической энергии около 3 Дж/см³. Более энергоемкие смеси трудны для приготовления из-за меньшей стабильности, в то время как менее энергоемкие дают и меньшую энергию когерентного излучения. Длительность инициирования в расчетах полагалась короткой ($t_0 = 10^{-7}$ с) по сравнению с длительностью лазерохимического процесса. Параметры γ_{F_2} и γ_{RF} изменялись в пределах, отвечающих изменению степени диссоциации F₂ от 0,02% до 20% и RF — от 0,09% до 90%. Суммарная концентрация атомов при этом изменялась в пределах от $\sim 10^{14}$ до $\sim 10^{18}$ см⁻³, что полностью перекрывает диапазон изменения уровня инициирования, представляющий практический интерес.

Анализ данных табл. 2.2 позволяет сделать следующие выводы: а) химическая эффективность η_x и удельный энергосъем $\epsilon_\text{л}$ возрастают с ростом уровня инициирования приблизительно пропорционально n_a в области малых значений n_a ($n_a < 10^{16}$ см⁻³) и имеют тенденцию к насыщению в области высоких значений n_a ($n_a > 10^{17}$ см⁻³); б) эффективная длина цепи $v_{\text{эфф}}$, физический КПД η_Φ и квантовый выход генерации f проходят через максимум в определенной области значений n_a ($10^{15} < n_a < 10^{16}$ см⁻³), достигая значений $v_{\text{эфф}} \approx 70$, $\eta_\Phi \approx 1000\%$, $f \approx 300$, и с дальнейшим ростом n_a падают; таким образом, выбор величины n_a определяется противоречивыми требованиями достаточно высоких значений $\epsilon_\text{л}$ и $v_{\text{эфф}}$; в) длительность лазерного излучения сокращается с ростом n_a от величины $t_\text{л} \approx 10^{-4}$ с при $n_a \approx 10^{14}$ см⁻³ до $t_\text{л} \approx \approx 10^{-7}$ с при $n_a \approx 10^{18}$ см⁻³; таким образом, определенный уровень удельного энергосъема $\epsilon_\text{л}$ отвечает вполне определенной длительности цепного химического процесса; это обстоятельство предъявляет определенные требования к источникам инициирования реакции, рассмотренные детально в гл. 3; г) оптимальной с точки зрения энергетики является область уровней инициирования $10^{16} < n_a < 10^{17}$ см⁻³, в которой удельный энергосъем составляет 100—600 Дж/л, а η_Φ при инициировании электронным пучком лежит в пределах 1000—500% соответственно, длительность излучения при этом изменяется от $3 \cdot 10^{-6}$ с до $5 \cdot 10^{-7}$ с.

Длительность импульса инициирования при постоянной его энергии и концентрации фотоподчиняющего компонента (ФИК). Результаты расчета эффективности и длительности когерентного излучения в зависимости от длительности инициирующего импульса для смесей разного химического состава и с разным содержанием ФИК представлены в табл. 2.3. При расчетах было принято, что поток фотонов в полосы поглощения F₂ и RF один и тот же и, следовательно, соотношение между γ_{F_2} и γ_{RF} определяется сечениями поглощения F₂ и RF, причем для σ_{RF} взято значение, равное 10⁻¹⁸ см² и характерное для указанных многоатомных молекул. Величина $\gamma_{F_2} t_0^2$ отвечает диссоциации F₂

Таблица 2.3

Химический КПД η_x и длительность генерации t_g в зависимости от длительности инициирования t_0 и содержания фотонизирующего компонента R_F для смесей разного химического состава

$t_0, \text{ с}$		10^{-4}	$2 \cdot 10^{-5}$	40^{-5}	40^{-6}	40^{-7}	40^{-8}
$\gamma_{F_2}, \text{ с}^{-2}$		2,07·10 ⁶	5,475·10 ⁷	2,07·10 ⁸	2,07·10 ⁹	2,07·10 ¹²	2,07·10 ¹⁴
$\gamma_{RF}, \text{ с}^{-2}$		9·10 ⁷	2,25·10 ⁹	9·10 ⁹	9·10 ¹¹	9·10 ¹³	9·10 ¹⁵
4.	$p_{RF}=1 \text{ мм рт. ст.}$	$\eta_x, \%$ t_{π}, τ	0,066 2,35·10 ⁻⁵	0,077 6,33·10 ⁻⁷	4,38 1,54·10 ⁻⁵	3,54 5,85·10 ⁻⁶	3,87 4,32·10 ⁻⁶
	$p_{RF}=3 \text{ мм рт. ст.}$	$\eta_x, \%$ t_{π}, τ	0,066 1,83·10 ⁻⁵	0,422 6,33·10 ⁻⁷	3,6 2,68·10 ⁻⁵	6,55 5,22·10 ⁻⁶	7,75 1,49·10 ⁻⁶
	$p_{RF}=5 \text{ мм рт. ст.}$	$\eta_x, \%$ t_{π}, τ	0,067 1,56·10 ⁻⁵	0,468 6,33·10 ⁻⁷	4,9 2,28·10 ⁻⁵	11,4 4,36·10 ⁻⁶	14,65 4,36·10 ⁻⁶
2.	$p_{RF}=1 \text{ мм рт. ст.}$	$\eta_x, \%$ t_{π}, τ	2,8 2,79·10 ⁻⁵	40,7 8,49·10 ⁻⁶	13,9 4,54·10 ⁻⁶	23,6 8,02·10 ⁻⁷	29,5 1,96·10 ⁻⁷
	$p_{RF}=3 \text{ мм рт. ст.}$	$\eta_x, \%$ t_{π}, τ	3,04 2,66·10 ⁻⁵	14 7,82·10 ⁻⁶	14,4 4,34·10 ⁻⁶	23,6 7,7·10 ⁻⁷	29,7 1,88·10 ⁻⁷
	$p_{RF}=5 \text{ мм рт. ст.}$	$\eta_x, \%$ t_{π}, τ	3,05 2,54·10 ⁻⁵	11,3 7,49·10 ⁻⁶	14,5 4,24·10 ⁻⁶	24 7,48·10 ⁻⁷	30 4,82·10 ⁻⁷

П р и м е ч а н и я: 1. $F_2:H_2:O_2 = 50:50:40$ (мм рт. ст.); 2. $F_2:H_2:O_2 = 400:100:40$ (мм рт. ст.); $p_{He} = 760 - \frac{\sum p_M}{M}$ (мм рт. ст.); $J=10$.

на 2%, а $\gamma_{RF} t_0^2$ — диссоциации RF на 100%. Величина t_0 варьировалась в пределах четырех порядков величины — от 10^{-4} до 10^{-8} с.

Приведенные в таблице расчетные данные позволяют сделать следующие выводы: а) длительность образования заданного числа центров является весьма важным фактором, существенно определяющим энергетический выход фтороводородного лазера. Наиболее резкий рост η_x имеет место при укорочении инициирующего импульса до ~ 1 мкс и в дальнейшем выходит на насыщение; б) введение в смесь ФИК оказывает заметное влияние на η_x лишь при относительно невысоком (< 50 мм рт. ст.) парциальном давлении F₂ (здесь не рассматривается возможность применения различных ФИК со спектрами поглощения перекрывающими спектр оптического источника излучения с целью повышения его КПД); в) в смесях с большим содержанием F₂ достигается более высокое значение η_x .

Химический состав смеси. Представляет интерес выяснить, каково оптимальное значение отношения $\xi_{H_2}^0 : \xi_{F_2}^0$ при фиксированном значении суммарного давления реагентов с точки зрения получения наибольших значений ε_L и чем

Таблица 2.4

Влияние состава смеси на характеристики ФВЛ(p = 1 атм, $n_a = 10^{18}$ см⁻³, $T_0 = 300$ К, мгновенное инициирование, $J = 10$)

H ₂ : F ₂	1 : 1	1 : 3	1 : 5	1 : 7
t _п (мс)	19,2	24,2	32	41
η_x (%)	11	22,4	30	34

объясняется наличие оптимума, если он существует. Возможна двоякая постановка задачи на оптимум: при фиксированном уровне инициирования реакции n_a и при фиксированной интенсивности инициирующего импульса. Расчет, представленный в табл. 2.4, показывает, что при фиксированном значении n_a с уменьшением отношения $\xi_{H_2}^0 : \xi_{F_2}^0$ и, следовательно, с уменьшением запаса химической энергии величина $\varepsilon_L \sim \eta_x \xi_{H_2}^0$ практически не изменяется вплоть до значений $\xi_{H_2}^0 : \xi_{F_2}^0 = 1 : (3-4)$. Однако смесь $\xi_{H_2}^0 : \xi_{F_2}^0 = 1 : 3$ по сравнению со стехиометрической предпочтительнее, поскольку для образования заданного значения n_a требуется тем меньшая интенсивность инициирующего импульса, чем большее концентрация молекул F₂. Проведенный расчет выявляет, что для получения максимальных значений ε_L нет необходимости готовить смесь с максимальным запасом химической энергии

$\xi_{\text{H}_2}^0 : \xi_{\text{F}_2}^0 = 1 : 1$, так как в такой смеси больше энергии выделяется в форме тепла без увеличения $\varepsilon_{\text{п}}$. Расчет показывает также, что появление оптимального значения отношения $\xi_{\text{H}_2}^0 : \xi_{\text{F}_2}^0 = 1 : 3$, наблюдавшегося в экспериментах, существенно связано с условиями инициирования и не объясняется лишь особенностями химической кинетики реакции $\text{H}_2 + \text{F}_2$.

Давление смеси и концентрация кислорода. Расчеты, представленные в табл. 2.5, показывают, что при фиксированной степени разложения F_2 и RF величина η_x сравнительно слабо зависит от давления смеси в пределах 1—10 атм при относительном содержании кислорода, равном 1%. При относительном содержании кислорода, равном 10%, постоянство η_x имеет место только при давлении до ~ 3 атм. При дальнейшем росте давления значение η_x резко падает. Этот эффект объ-

Таблица 2.5

Влияние давления и концентрации кислорода на химический КПД и длительность излучения

Параметры		$p = 1$ атм	$p = 3$ атм	$p = 10$ атм
1.	η_x , %	27,4	25	20,6
	$t_{\text{п}}$, с	$2,76 \cdot 10^{-7}$	$1,65 \cdot 10^{-7}$	$1,06 \cdot 10^{-7}$
2.	η_x , %	28,3	24,8	0,01
	$t_{\text{п}}$, с	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$8,33 \cdot 10^{-9}$

Примечание: $v_{\text{RF}} = 2,07 \cdot 10^{11}$; $v_{\text{RF}} = 9 \cdot 10^{13}$, $t_0 = 10^{-7}$ с; смеси (1) $\text{F}_2:\text{H}_2:\text{O}_2:\text{RF} : \text{He} = 0,263 : 0,092 : 0,01 : 0,0013 : 0,643$ (атм) и (2) $0,263 : 0,092 : 0,1 : 0,0013 : 0,553$ (атм); $J = 10$

ясняется гибелью активных центров в процессе (9) и накладывает ограничения на давление смеси. Хотя проведенные расчеты носят оценочный характер, они показывают, что концентрация кислорода является существенным фактором в энергетике ФВЛ при высоких давлениях. В принципе, желательны более детальные исследования возможности увеличения давления среды ФВЛ на основе более детального механизма обрыва цепи.

Динамика ФВЛ. На рис. 2.3 проиллюстрирован расчет динамики излучения ФВЛ. Видно, что в процессе генерации происходит смещение спектра излучения ко все более высоким вращательным состояниям вплоть до значений $J \sim 16$, что объясняется в основном повышением температуры среды в ходе реакции до значений, превышающих 1000 К. Длительность всего импульса

генерации и длительность излучения на заданном переходе v, J — $1 \rightarrow v - 1$, J может регулироваться изменением длительности инициирующего импульса. Рис. 2.3, а—в иллюстрируют это количественно.

Смещение спектра генерации от низких значений J к высоким (явление J -сдвига) существенно увеличивает продолжительность генерации и КПД ФВЛ. В каждый данный момент генерирует один переход, а именно, переход, обладающий максимальным усилением. Из-за отклонения от вращательно-поступательного равновесия в реальной ситуации картина генерации более сложна. В частности, наблюдается одновременная генерация на нескольких соседних вращательно-колебательных переходах. Однако тенденция постепенного смещения спектра генерирующих линий от низких J к высоким наблюдается и в эксперименте.

Спектральный режим излучения ФВЛ-усилителя. В генераторе спектр излучения автоматически формируется самой активной средой так, что генерация идет на переходах, обладающих максимальным усилением. В усилителе спектр излучения может быть навязан задающим генератором. В таком случае возникает вопрос об оптимальном спектральном режиме излучения ФВЛ-усилителя, обеспечивающем максимальный энергосъем. Оказывается, что колебательно-вращательный переход, отвечающий максимуму ненасыщенного коэффициента усиления, вообще говоря, не является оптимальным с энергетической точки зрения. В условиях вращательно-поступательного равновесия использование для усиления переходов с высокими значениями J ,

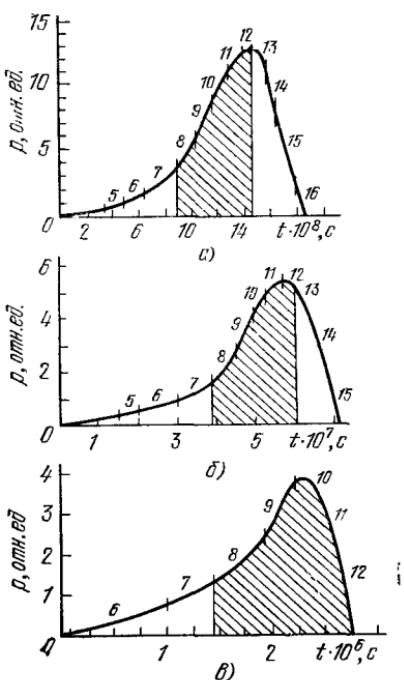


Рис. 2.3. Развитие генерации ФВЛ во времени для смеси F_2 : $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{RF} : \text{He} = 400 : 100 : 40 : 5 : 215$ мм рт. ст. [12].

а) $\gamma_{\text{F}_2} = 2,07 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-2}$, $\gamma_{\text{RF}} = 9 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-2}$, $t_0 = 10^{-7} \text{ с}$;

б) $\gamma_{\text{F}_2} = 2,07 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-2}$, $\gamma_{\text{RF}} = 9 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-2}$, $t_0 = 10^{-6} \text{ с}$;

в) $\gamma_{\text{F}_2} = 2,07 \cdot 10^8 \text{ с}^{-2}$, $\gamma_{\text{RF}} = 9 \cdot 10^9 \text{ с}^{-2}$, $t_0 = 10^{-5} \text{ с}$.

Цифрами обозначены области генерации с соответствующими значениями J . Заштрихованная область определяет эффективность генерации на переходах, соответствующих оптимальным значениям J при использовании генератора в системе генератор—усилитель.

превышающими значения, отвечающие максимуму ненасыщенного коэффициента усиления, позволяет существенно увеличить удельный энергосъем с усилителя. На это обстоятельство впервые обращено внимание в [89]. Физическая причина эффекта вполне понятна. Срыв лазерного излучения обусловлен конкретией скорости реакции и релаксационных процессов. По мере накопления продукта реакции скорость релаксации увеличивается и начиная с некоторой глубины превращения реагентов, зависящей от условий инициирования, превосходит скорость химической накачки. При прочих равных условиях скорость релаксации G , входящая в выражение для мощности излучения

$$P_{\text{л}} = \hbar \omega_{\text{л}} (J) [W(\epsilon_1 - \epsilon_2) - G],$$

пропорциональна населенности возбужденных колебательных уровней:

$$G \approx \sum_{v=1}^R n_v g_{v,v-1}.$$

В присутствии сильного поля, насыщающего лазерный переход $v, J = 1 \rightarrow v - 1, J$,

$$n_v \exp \left[-\frac{\theta_r J (J-1)}{T} \right] = n_{v-1} \exp \left[-\frac{\theta_r J (J+1)}{T} \right]$$

или

$$n_v = n_{v-1} \exp \left(-\frac{2J\theta_r}{T} \right).$$

Из этого уравнения следует, что чем больше вращательное квантовое число J излучающих состояний, тем меньше полная населенность колебательных уровней n_v и скорость релаксации. Кроме того, с увеличением J уменьшается остаточное количество квантов возбуждения ϵ_2 :

$$\epsilon_2 \approx \exp \left(-\frac{2J\theta_r}{T} \right) / \left[1 - \exp \left(-\frac{2J\theta_r}{T} \right) \right].$$

Все это приводит к увеличению энергии излучения с увеличением J . Этот эффект наиболее существен для молекул с большой вращательной постоянной.

Предсказанная расчетами зависимость химической эффективности ФВЛ-усилителя от спектрального режима излучения проиллюстрирована в табл. 2.6. Из этих данных видно, что эффект более выражен в случае более слабого инициирования, когда $\eta_x \sim J^2$. В условиях интенсивного инициирования $\eta_x \sim J$. Из табл. 2.6 видно, что изменение J от 5 до 15 увеличивает η_x в 3–10 раз в зависимости от уровня инициирования. Ограничение сверху на возможное значение J связано с ослаблением взаимодействия

Таблица 2.6

Зависимость химического КПД $\eta_{\text{х}}$ и длительности излучения $t_{\text{л}}$ ФВЛ-усилителя от спектра излучения

J	4	3	5	7	9	15
1 $\eta_{\text{х}}, \%$ $t_{\text{л}}, \text{с}$	0,69 4,65·10 ⁻⁷	9,3 2,39·10 ⁻⁷	17,5 2,64·10 ⁻⁷	23,8 2,79·10 ⁻⁷	28,4 2,94·10 ⁻⁷	36,2 3,18·10 ⁻⁷
2 $\eta_{\text{х}}, \%$ $t_{\text{л}}, \text{с}$	0,77 4,49·10 ⁻⁷	9,2 4,62·10 ⁻⁷	17,3 4,75·10 ⁻⁷	23,2 4,85·10 ⁻⁷	27,7 4,93·10 ⁻⁷	35,3 2,09·10 ⁻⁷
3 $\eta_{\text{х}}, \%$ $t_{\text{л}}, \text{с}$	0,42 8·10 ⁻⁸	1,9 2,4·10 ⁻⁷	4 2,5·10 ⁻⁷	5,9 2,8·10 ⁻⁷	7,3 3·10 ⁻⁷	10 3,5·10 ⁻⁷
4 $\eta_{\text{х}}, \%$ $t_{\text{л}}, \text{с}$	— —	0,65 1,71·10 ⁻⁶	3,3 2,33·10 ⁻⁶	6,4 2,65·10 ⁻⁶	10 2,84·10 ⁻⁶	48,3 3,4·10 ⁻⁶

П р и м е ч а н и я: 1 — $\text{F}_2:\text{H}_2:\text{O}_2:\text{RF}:\text{He} = 200:70:20:1:469$ (мм. рт. ст.); $\gamma_{\text{F}_2} = 2,07 \cdot 10^{12}$; $\gamma_{\text{RF}} = 9 \cdot 10^{11}$; $t_0 = 10^{-7}$ (с).

2 — $\text{F}_2:\text{H}_2:\text{O}_2:\text{RF}:\text{He} = 400:100:40:1:239$ (мм. рт. ст.); $\gamma_{\text{F}_2} = 2,07 \cdot 10^{12}$; $\gamma_{\text{RF}} = 9 \cdot 10^{11}$; $t_0 = 10^{-7}$ (с).

3 — $\text{F}_2:\text{H}_2 = 380:380$ (мм. рт. ст.); $\gamma_{\text{F}} = 4,8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ (мгновенное инициирование)

4 — $\text{F}_2:\text{H}_2:\text{O}_2:\text{RF}:\text{He} = 400:100:40:5:235$ (мм. рт. ст.); $\gamma_{\text{F}_2} = 2,07 \cdot 10^{12}$; $\gamma_{\text{RF}} = 9 \cdot 10^{11}$; $t_0 = 10^{-5}$ (с).

электромагнитной волны со средой при высоких значениях J вследствие падения населенности верхних подуровней:

$$n_{vJ} \sim J \exp \left[-\frac{\theta_r J (J+1)}{T} \right].$$

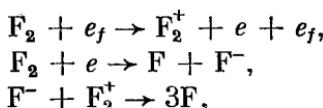
Наиболее высокие вращательные уровни, которые могут быть использованы в ФВЛ для усиления излучения при разумной длительности усиливающей среды, находятся из решения уравнения переноса излучения. Анализ этого вопроса проделан в [28], где дан критерий пригодности того или иного колебательно-вращательного перехода для усиления излучения при заданных значениях температуры и длины усиливающей среды. Согласно этому анализу при температурах, характерных для активной среды ФВЛ (300—1500 К), число J ограничено сверху значениями 10—20. Поскольку температура среды изменяется в ходе реакции, то максимально возможное значение J также изменяется. В этом случае для увеличения η_x можно предложить следующий оптимальный спектральный режим работы системы генератор — усилитель: в каждый данный момент времени задающий генератор излучает на переходах со значениями J , превышающими значения, отвечающие максимуму ненасыщенного коэффициента усиления в усилителе в тот же момент.

Необходимый спектральный состав излучения на выходе генератора, зависящий от времени, может быть реализован подбором условий инициирования. В этом оптимальном спектральном режиме работы можно ожидать реализации предельно высоких энергетических характеристик ФВЛ-усилителя, превосходящих в соответствии с проделанными численными расчетами примерно в ~ 3 раза энергетику генератора такого же объема. Поскольку для реализации эффекта необходимо наличие вращательно-поступательного равновесия, то наиболее вероятно его наблюдение в условиях среды высокого давления, умеренного уровня инициирования, а также при введении в смесь катализаторов вращательной релаксации HF (SF_6 , C_2F_6 и др.).

Иницирование ФВЛ электронным пучком. Инициированию химического лазера электронным пучком от ускорителя уделяется в настоящее время много внимания. Это вызвано, во-первых, тем, что в силу высокой проникающей способности электронов с их помощью можно однородно инициировать большие объемы активной среды химического лазера при достаточно высоких давлениях за короткие времена, и, во-вторых, высоким КПД ускорителя, обеспечивающим высокий технический КПД системы в целом. Световое инициирование характеризуется значительно меньшим КПД, а инициирование разрядом и электроионизационным способом становится в случае ФВЛ малоэффективным из-за электроотрицательности соединений, входящих

в состав рабочей смеси. В [13] на основе описанной выше математической модели выполнен расчет химического КПД ФВЛ в широкой области изменений значений плотности тока электронного пучка, выявляющий возможности метода инициирования химического лазера электронным пучком.

Скорость инициирования реакции в зависимости от плотности тока пучка определяется следующим образом. При инициировании смеси H₂ — F₂ электронным пучком образование свободных атомов F будет идти в основном по схеме [85]:



где e_f представляет собой быстрый электрон пучка, e — медленный электрон. Согласно этой схеме на каждую электрон-ионную пару образуется 4 атома F. Тогда скорость образования атомов F пучком в единице объема равна

$$dn_{\text{F}}/dt = 4Q_i,$$

где Q_i — объемная скорость ионизации (ион. пар/см³·с), связанная с плотностью тока пучка $J_{\text{п}}$ соотношением

$$Q_i = 4,744 \cdot 10^{21} \cdot J_{\text{п}} (\text{А/см}^2) \cdot p_{\text{F}_2} (\text{атм}) \cdot S_{\text{F}_2} (\text{ион.пар/см} \cdot \text{мм рт.ст.}),$$

где S_{F_2} — общее число ионных пар, генерируемых на единице длины пробега быстрым электроном при давлении F₂ в 1 мм рт. ст. Величина S_{F_2} , зависящая от энергии электронов, может быть найдена, если известна энергия, выделяемая в среде электронным пучком, и энергия, затрачиваемая на образование одного атома F. Согласно [86] $\delta_{\text{F}} = 12$ эВ, и тогда, используя данные по поглощению электронного пучка, приведенные в [91], можно найти, что $S_{\text{F}_2} = 0,26$ ион.пар/см·мм рт.ст. для электронов с энергией 140 кэВ.

Результаты расчетов приведены в табл. 2.7. Из приведенных данных видно, что при снижении плотности тока величина η_x уменьшается, а $\eta_{\text{ф}}$ проходит через максимум в области значений тока пучка 1 — 10 А/см², достигая значений $\geq 800\%$; при этом η_x сохраняется достаточно высоким. Этот вывод представляется важным, поскольку снижение тока до ~ 1 А/см² дает возможность использовать более дешевые и простые источники электронного пучка, имеющиеся в промышленном изготовлении [92]. Это упрощает также проблему формирования однородного пучка, инициирующего реакцию на большой площади. Некоторого увеличения $\eta_{\text{ф}}$ можно добиться за счет укорочения длительности инициирования по сравнению с $t_{\text{л}}$ [13].

В литературе имеются экспериментальные данные по эффективности ФВЛ, инициируемого электронным пучком в области как

высоких ($J_{\text{п}} \approx 10^3 \text{ A/cm}^2$), так и низких ($J_{\text{п}} \approx 10 \text{ A/cm}^2$) значений плотности тока электронного пучка. В случае $J_{\text{п}} \approx 10^3 \text{ A/cm}^2$ величина $\eta_{\text{ф}}$ составляет 130—200 % [93], а при $J_{\text{п}} \approx 10 \text{ A/cm}^2$ $\eta_{\text{ф}} = 875 \%$ [91], что находится в хорошем согласии с проведенными расчетами. Точное сопоставление расчета с условиями эксперимента [91], выполненное в [13], показывает, что расчет по описанной модели завышает энергию излучения КПД лазера примерно на 30 %.

Таблица 2.7

Характеристики H_2-F_2 -лазера ($\text{F}_2 : \text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{He} = 0,526 : 0,131 : 0,053 : 0,29$; $p = 1 \text{ атм}$) в зависимости от плотности тока электронного пучка

$J_{\text{п}}, \text{A/cm}^2$	$t_{\text{п}}, \text{s}$	$\eta_x, \%$	$\eta_{\text{ф}}, \%$
10^3	$2,24 \cdot 10^{-7}$	25,6	170
10^2	$6,65 \cdot 10^{-7}$	19	420
10	$2,11 \cdot 10^{-6}$	11,5	817
1	$8,1 \cdot 10^{-6}$	4,4	811
10^{-1}	$1,56 \cdot 10^{-5}$	0,34	340

Существенно, что расчеты, представленные в табл. 2.7, предсказывают для более энергоемких смесей и более интенсивного инициирования возможность получения удельных энергосъемов, в несколько раз больших по сравнению с полученными в [91] при сохранении $\eta_{\text{ф}}$ на уровне 800—900 %. Этот вывод стимулировал постановку новых экспериментов [94, 95]. В [95] в соответствии с теоретическим прогнозом реализовано двукратное увеличение удельного энергосъема по сравнению с данными работы [91] при сохранении $\eta_{\text{ф}}$ на предельно высоком уровне. Дальнейшего увеличения $\eta_{\text{ф}}$ с сохранением высокого значения $\eta_{\text{ф}}$ можно ожидать в схеме генератор — усилитель, работающей в описанном выше оптимальном спектральном режиме излучения.

Изложенные в данном параграфе результаты численного расчета эффективности когерентного излучения в процессе реакции водорода со фтором в широкой области изменения исходных параметров системы предсказывают высокие удельные характеристики ФВЛ. Полученные расчетные данные могут представить интерес при разработке системы генератор—усилитель с химической насадкой. Следует еще раз подчеркнуть, что использованная в расчетах математическая модель ФВЛ базируется на предположении о наличии равновесия в системе врацательных уровней молекул HF. Отклонение от врацательного равновесия может ухудшить эффективность работы химического лазера (см. ниже). Поэтому рассчитанные значения удельных энергетических характеристик лазера следует рассматривать как предельные.

4. Влияние вращательной неравновесности на спектр, динамику и энергетику лазерного излучения. Вопросы вращательной кинетики в химических лазерах вызывают в настоящее время значительный интерес и являются предметом возрастающего числа исследований [18, 21, 23—25, 90, 96—107, 124, 125]. Известно (см. гл. 1), что элементарные химические реакции накачки характеризуются существенно не Больцмановской функцией распределения по вращательным уровням продукта. Вращательное распределение образующихся молекул в лазерной среде будет определяться конкуренцией процессов химического возбуждения, стимулированного излучения и столкновительной термализации. Временные масштабы всех этих процессов, вообще говоря, могут быть сравнимыми по порядку величины.

Наиболее заметное качественное расхождение между экспериментом и теорией, в которой предполагается наличие вращательного равновесия, проявляется в том, что в экспериментах, как правило, наблюдается перекрытие во времени (импульсные системы) или в пространстве (системы непрерывного действия) лазерного излучения на различных переходах одной и той же колебательной полосы. В частности, генерация на переходах *P*-ветви с высоким *J* наблюдается часто одновременно с генерацией на переходах с низкими *J*. В условиях же вращательного равновесия согласно теоретическим представлениям в каждый момент времени должен генерировать один переход *P*-ветви, обладающий максимальным усилением. Кинетический режим генерации, при котором появление колебательно-вращательных линий происходит в строгой последовательности, характерной для условий вращательного равновесия, может быть реализован в опыте, однако для этого требуется очень сильное разбавление смеси инертным газом (He, N₂) или введение в смесь хороших катализаторов вращательной релаксации (SF₆, C₂F и др.) [108].

Отказ от допущения о вращательном равновесии, необходимый для адекватного описания работы лазера, влечет за собой резкое увеличение числа скоростных уравнений и кинетических констант (как правило, не известных), вводимых в математическую модель.

Первоначально роль вращательной неравновесности в химических лазерах исследовалась на примере нецепных систем, как наиболее простых [96—103, 105]. Выполнено детальное численное моделирование кинетики на основе скоростных уравнений, представленных в § 5, гл. 1, для реакций F + H₂ → HF^{*} + H [96—99, 101, 105]; F + D₂ → DF^{*} + D [100]; Cl + HBr → HCl^{*} + Br [102] (в [98] использовались квазиклассические уравнения лазерной генерации). Основные результаты этого анализа состоят в следующем.

Динамика и спектр излучения. Учет конечности скорости вращательной релаксации приводит к одновремен-

ной генерации на многих линиях, так что многолинейчатость генерации в химических лазерах может служить индикатором вращательной неравновесности. С уменьшением скорости вращательной релаксации пиковая интенсивность генерации на отдельных линиях уменьшается, длительность генерации увеличивается и перекрытие линий становится все более выраженным. В условиях вращательного равновесия эффект перекрытия линий пренебрежимо мал и приближение однолинейчатой генерации, обычно используемое в условиях вращательного равновесия, вполне адекватно этим условиям. Отмеченные эффекты проиллюстрированы на рис. 2.4.

Интересно, что положение перехода с максимальной интенсивностью излучения несмотря на отсутствие вращательного равновесия и многолинейчатость генерации приблизительно соответствует генерирующему переходу в модели с вращательным равновесием. Этот вывод представляет интерес для приближенной трактовки лазерной генерации. Лишь при очень низких давлениях и малой скорости вращательной релаксации отмеченное соответствие теряет силу, и зависимость мощности излучения от J определяется энергораспределениями в элементарном акте накачки. Этот режим характерен для лазеров непрерывного действия [96]. Следует также отметить и то, что учет вращательной неравновесности в нецепных системах практически не сказывается на суммарной длительности лазерной генерации [102].

Энергетические характеристики генерации. Эффективность лазерной генерации увеличивается с увеличением скорости вращательной релаксации. Однако для нецепных систем влияние отклонения от вращательного равновесия на энергетические характеристики сравнительно невелико. Уменьшение мощности и энергии излучения по сравнению со значениями, полученными в приближении вращательного равновесия, составляет 15—30% [96, 100, 105]. Более выражено влияние вращательной неравновесности на энергетику отдельных линий [96, 102].

Таким образом, учет влияния вращательной неравновесности в химических галогеноводородных лазерах с нецепными реакциями накачки наиболее принципиален с точки зрения адекватного прогнозирования спектра и динамики излучения, а также для расчета энергии излучения на отдельных линиях. В то же время суммарная энергетика довольно хорошо описывается в приближении вращательного равновесия.

В лазерах на цепных реакциях, как показано в [23, 24, 90] и изложено ниже, влияние вращательной неравновесности на суммарную энергетику (в зависимости от условий эксперимента) может проявляться значительно более сильно. Ввиду сложности цепной системы полезно обратиться к приближенной процедуре

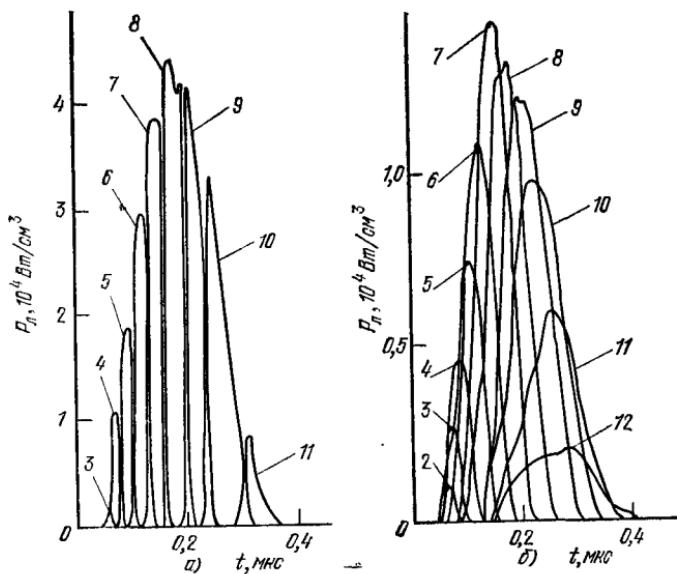
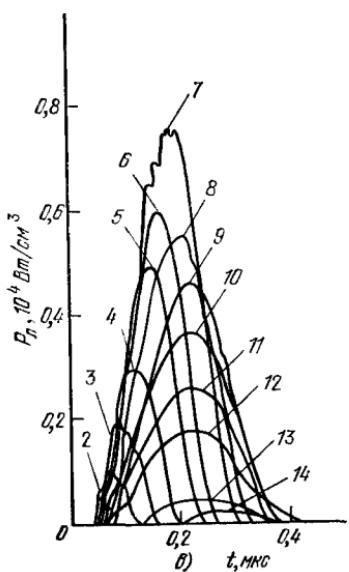


Рис. 2.4. Расчетная временная зависимость мощности генерации НФ-лазера на всех излучающих переходах в полосе $v = 2 \rightarrow v = 1$ для трех значений времени вращательной релаксации [97]: а) вращательное равновесие; б) $A_r = 2 \cdot 10^{-8} T^{-1/2}$ с; в) $A_r = 2 \cdot 10^{-7} T^{-1/2}$ с. Время вращательной релаксации τ_r уровня v , J связано с параметром A_r , соотношением: $\tau_r = A_r \exp(B\Delta E_J/kT)$; B — параметр релаксационной модели, принятый равным 10^{-3} ; ΔE_J — разность энергий соседних вращательных уровней с номерами $J + 1$ и J . Числа на кривых означают число J нижнего уровня перехода. Начальные условия в газовой смеси: $H_2 : SF_6 = 1 : 5$; $T_0 = 300$ К; $p = 120$ мм рт. ст.; $[F] : [SF_6] = 5,6\%$. Параметры резонатора: $R_1 = 0,8$, $R_2 = 1,2$, $l = 50,8$ см.



анализа. Показательно сравнить эффективность генерации в двух предельных случаях: 1) вращательная релаксация протекает намного быстрее стимулированного излучения и процессов возбуждения, так что поддерживается вращательно-поступательное равновесие; 2) скорость вращательной релаксации мала по сравнению со скоростью стимулированного излучения («замороженная» вращательная релаксация). С этой целью обратимся, следуя работе [23], к выражению для плотности мощности стимулированного излучения многоуровневого химического лазера:

$$P_{\text{л}} = \hbar \omega_{\text{л}} [W(t)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) - G], \quad (2.1')$$

где $\hbar \omega_{\text{л}}$ — энергия лазерного фотона; W — скорость химической реакции; $\varepsilon_1 = \sum_v v \alpha_v$ — среднее число колебательных квантов, возбуждаемых в элементарном акте накачки, коэффициенты α_v описывают распределение энергии при реакции; $\varepsilon_2 = \sum_v v n_v / n$ — среднее число колебательных квантов, приходящихся на одну лазерную молекулу в процессе излучения; $G \approx \sum_v g_{v, v-1} n_v$; $g_{v, v-1}$ — вероятность релаксации уровня v , $n = \int_0^t W(t') dt'$ — общее число лазерных молекул в момент t .

Выражение (2.1') является, по существу, следствием закона сохранения энергии [28]. До тех пор, пока не конкретизирован вид функции распределения по колебательным уровням, оно применимо при любой степени отклонения от вращательного равновесия.

Из (2.1') 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 присутствие сильного поля происходит выравнивание населенностей верхнего и нижнего из каждой пары рабочих уровней:

$$n_{v, J-1} = n_{v-1, J} \frac{g_{J-1}}{g_J}. \quad (2.2)$$

Из (2.2) нетрудно найти распределение молекул по колебательным уровням в двух предельных случаях: вращательного равновесия и «замороженной» вращательной релаксации. При наличии вращательного равновесия из (2.2) следует, что полные населенности колебательных уровней связаны соотношением

$$n_v = n_{v-1} \exp(-2\theta_r J/T),$$

откуда

$$n_v = n \frac{1 - B_J}{1 - B_J^{R+1}} B_J^v, \quad B_J = \exp \left(-\frac{2\theta_r J}{T} \right), \quad (2.3)$$

где R — номер наиболее высокого уровня, возбуждаемого при реакции. В предельно неравновесных условиях (замороженная вращательная релаксация), когда каждый из вращательных подуровней выступает в роли изолированной подсистемы, связь между населенностями колебательных уровней находится суммированием (2.2) по J , что приближенно дает

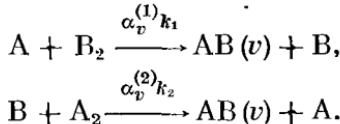
$$n_v = n_{v-1} = \dots = n_0 = \frac{1}{R+1} n. \quad (2.4)$$

Из сравнения (2.3) и (2.4) видно, что в условиях вращательного равновесия 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

$$\begin{aligned} \epsilon_2^{\text{рав}} &= \frac{B_J + RB_J^{R+2} - (R+1)B_J^{R+1}}{(1 - B_J)(1 - B_J^{R+1})} \approx \frac{B_J}{1 - B_J}, \\ \epsilon_2^{\text{н. п.}} &= \frac{R}{2}. \end{aligned}$$

Из этих соотношений вытекает, что различие в эффективности при наличии и в отсутствие вращательного равновесия тем больше, чем больше параметр $J\theta_r/T$.

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, и обобщая (2.1') на случай возбуждения лазерных молекул в двух одновременно протекающих реакциях, получим для $P_{\text{л.}}$:

$$P_{\text{л.}} = \hbar\omega_{\text{л.}} \left[W (\epsilon_1^{(1)} + \epsilon_1^{(2)} - 2\epsilon_2) - 4k_{1,0}\epsilon_2 \left(\int_0^t W dt' \right)^2 \right], \quad (2.5)$$

где W — скорость цепной реакции; $\epsilon_1^{(1)} = \sum_v v \alpha_v^{(1)}$; $\epsilon_1^{(2)} = \sum_v v \alpha_v^{(2)}$,

$k_{1,0}$ — константа скорости $V \rightarrow T$ -процесса $\text{AB}(1) + \text{AB}(0) \rightarrow 2\text{AB}(0)$. Для оценок пренебрежем зависимостью W от времени в течение импульса излучения. Интегрируя (2.5) по t от 0 до $t_{\text{л}}$ — момента срыва когерентного излучения, определяемого из условия $P(t_{\text{л}}) = 0$ и равного

$$t_{\text{л}} = \left(\frac{\varepsilon_1^{(1)} + \varepsilon_1^{(2)} - 2\varepsilon_2}{4k_{1,0}W\varepsilon_2} \right)^{1/2}, \quad (2.6)$$

— получим для плотности энергии излучения соотношение

$$\varepsilon_{\text{л}} = \frac{1}{3} \hbar\omega_{\text{л}} \left[\frac{W (\varepsilon_1^{(1)} + \varepsilon_1^{(2)} - 2\varepsilon_2)^3}{k_{1,0}\varepsilon_2} \right]^{1/2}. \quad (2.7)$$

По определению химический КПД равен $\eta_x = \varepsilon_{\text{л}}/[(-\Delta H) n_{X_2}]$, где $(-\Delta H)$ — тепловой эффект цепной реакции; $X_2 = B_2$, если $n_{B_2} < n_{A_2}$, и $X_2 = A_2$ — в противном случае. Соотношения (2.6) и (2.7) могут быть использованы для оценки энергетических параметров и длительности излучения галогеноводородных лазеров. Для реакции $H_2 + F_2$ $\varepsilon_1^{(1)} = 2,1$, $\varepsilon_1^{(2)} = 5,4$, и если считать, что излучение в равновесных по вращениям условиях происходит на переходах с $J \approx 10$, то отношение химических КПД в неравновесных ($\varepsilon_2^{\text{n.p.}} = 3,5$) и равновесных ($\varepsilon_2^{\text{рав}} = 0,6$) условиях составит $\eta_x^{\text{n.p.}}/\eta_x^{\text{рав}} = \varepsilon_2^{\text{n.p.}}/\varepsilon_2^{\text{рав}} \approx 10^{-2}$. Таким образом, в условиях вращательного равновесия достигается максимальный КПД. Различие в эффективности HF-лазера на цепной реакции для рассмотренных предельных случаев столь велико, что сильное отклонение от условий вращательного равновесия практически должно приводить к срыву генерации. Это связано с тем, что из-за сильной заселенности возбужденных колебательных состояний в условиях «замороженной» вращательной релаксации накопление продукта цепной реакции приводит к значительно более быстрому превышению скорости релаксации над скоростью цепной реакции (по сравнению с условиями вращательного равновесия). При этом глубина выгорания реагентов, до которой возможна генерация, резко уменьшается. В нецепных системах происходит значительно меньшее накопление излучающих молекул и эффекты колебательной релаксации существенно менее выражены. Следовательно, менее выражено и влияние отклонения от вращательного равновесия на эффективность генерации. По порядку величины влияние вращательной неравновесности будет передаваться изменением первого слагаемого формуле (2.1'), т.е. для нецепных систем

$$\frac{\eta_x^{\text{рав}}}{\eta_x^{\text{n.p.}}} \approx \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2^{\text{рав}}}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2^{\text{n.p.}}}. \quad (2.8)$$

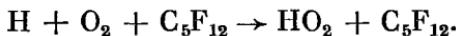
Для реакции F + H₂ → HF^o + H значения $\eta_x^{\text{рав}}$ и $\eta_x^{\text{н.р.}}$ в рассматриваемых предельных случаях различаются не более, чем в несколько раз, а в промежуточном случае эффект должен быть значительно меньше, что находится в соответствии с численными расчетами.

В случае цепной реакции в реальных условиях работы ФВЛ из-за неполноты вращательного равновесия можно ожидать уменьшения лазерной эффективности в 2–3 раза [23, 24]. Более детально этот вопрос исследован в [90].

Анализ энергетики химических лазеров на самоподдерживающихся процессах, проведенный в [90] с учетом вращательной неравновесности, выявил наличие предельного энергосъема, который определяется скоростью вращательной релаксации и не может быть превзойден увеличением скорости химического процесса. Кроме того, конечность скорости вращательной релаксации накладывает принципиальное ограничение на возможность роста удельного энергосъема с увеличением вращательного квантового числа излучающих состояний лазерных молекул в условиях вращательного равновесия. Для галогеноводородных лазеров оптимальные значения J , обеспечивающие максимальный энергосъем с усилителя, лежат в пределах $J = 10 \div 15$. Влияние вращательной неравновесности в уменьшении лазерной энергии тем больше, чем больше параметр $\tau_r/t_{\text{л}}$, где τ_r — характерное время релаксации населенности с данного вращательного подуровня в другие вращательные состояния ($\sim 10^{-9}$ с при атмосферном давлении среды для HF), $t_{\text{л}}$ — длительность лазерного импульса. Наиболее принципиален учет вращательной неравновесности при значениях $\tau_r/t_{\text{л}}$ порядка 10^{-2} и выше. Согласно [90] для импульсов микросекундного диапазона длительностей ($\tau_r/t_{\text{л}} \approx 10^{-3}$) вращательная неравновесность уменьшает $\epsilon_{\text{л}}$ примерно на 10 %, для импульсов длительностью $t_{\text{л}} \approx 100$ нс ($\tau_r/t_{\text{л}} \approx 10^{-2}$) — в 2 \div 2,5 раза, а для наносекундных импульсов — на порядок величины и более (в среде атмосферного давления). Это означает, что проведенные расчеты лазерной энергетики в рамках модели вращательного равновесия приближенно сохраняют силу вплоть до длительностей ≥ 100 нс при атмосферном давлении и до ≥ 10 нс при давлении в 10 атм.

Экспериментальные исследования по влиянию вращательной релаксации на работу импульсного ФВЛ проведены в [104]. Найдено, что добавление C₅F₁₂ («катализатора» вращательной релаксации) в смесь H₂ — F₂ — O₂ (C₅F₁₂ : H₂ : F₂ : O₂ = 15 : 22 : 74 : 37 мм рт.ст.) позволяет почти вдвое увеличить энергию генерации. Показано, что наблюдаемое увеличение энергии генерации при добавлении C₅F₁₂ сопровождается замедлением скорости химической реакции (из-за увеличения теплоемкости смеси и снижения газовой температуры). Спад энергии генерации при

больших концентрациях C_5F_{12} , по-видимому, связан с большей эффективностью молекул C_5F_{12} в обрыве цепи

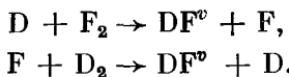


Увеличение энергии генерации при одновременном замедлении скорости химической реакции противоречит представлениям о связи энергии генерации и скорости химической реакции, основанным на простейших кинетических моделях (двухуровневая модель, рассмотренная в гл. 1, или рассмотренная выше многоуровневая модель ФВЛ с вращательным равновесием), но вполне соответствует представлениям о роли вращательной неравновесности в энергетике ФВЛ. Как показали опыты по исследованию развития во времени спектра генерации, при введении в смесь C_5F_{12} прослеживается последовательность появления линий генерации, принадлежащих данной колебательной полосе. Совокупность полученных данных по влиянию C_5F_{12} на характеристики генерации ФВЛ в свете рассмотренных выше представлений свидетельствуют о переходе к условиям более быстрой вращательной релаксации.

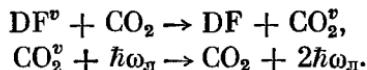
Итак, проведенные к настоящему времени теоретические и экспериментальные исследования показывают, что вращательная неравновесность является важным фактором в работе многоуровневых химических лазеров. Расчеты в приближении вращательного равновесия не описывают многих важных особенностей лазерного излучения. Учет вращательной неравновесности, как показывают расчеты, позволяет качественно объяснить наблюдаемые явления в спектре, динамике и энергетике лазерной генерации. Однако количественное прогнозирование детальной картины лазерного излучения, например эффективности генерации на отдельных линиях, пока невозможно. Существует большая неопределенность в скоростях вращательной релаксации в лазерной среде. Для сложных систем потребуется разработка более эффективных вычислительных методик. Эти вопросы, по всей вероятности, являются предметом будущих исследований.

§ 3. Система $D_2—F_2—CO_2$

1. Качественное обсуждение кинетической схемы химической накачки с передачей энергии. Принцип работы химического лазера на смеси $D_2 — F_2 — CO_2$ состоит в следующем. Цепная химическая реакция D_2 с F_2 приводит к образованию колебательно-возбужденных молекул DF :



Возбужденные молекулы DF отдают свою энергию молекулам CO₂, образующим лазерную среду и излучающим энергию:



Приведенная схема вызывает естественный вопрос о том, с какой целью передается энергия молекулам CO₂, если молекулы DF могут излучать ее сами. Более того, энергия лазерного фотона молекулы CO₂ почти в три раза меньше энергии колебательного кванта молекул DF. Поэтому при передаче энергии от DF к CO₂ происходит неизбежная и значительная потеря потенциально доступной колебательной энергии, которая идет на нагрев смеси.

Первоначальные попытки получения генерации путем передачи энергии от галогеноводородов к CO₂ были стимулированы надеждой обойти или смягчить проблему быстрой саморелаксации галогеноводородов, накопление которых срывает генерацию на ранних стадиях развития цепной реакции. При использовании молекул CO₂ в качестве лазерной среды проблема саморелаксации стоит гораздо менее остро. Кроме того, молекула CO₂ обладает удобной системой лазерных уровней: нижний уровень не основной, и при не слишком высоких температурах он слабо заселен; к тому же он релаксирует быстрее, чем верхний. Это обеспечивает поддержание инверсной населенности даже при сравнительно малых скоростях накачки. Немаловажным является и то, что образование инверсии при передаче энергии к CO₂ от исходных молекул, возбуждаемых в процессе химической реакции, не требует инверсии населенностей энергетических уровней исходных молекул. Следовательно, энергия исходных молекул, в принципе, может быть использована даже тогда, когда инверсия населенностей в них исчезнет, но запас колебательной энергии останется сверхравнавесным. За счет этого можно надеяться существенно увеличить эффективную длину цепи.

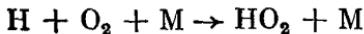
Однако можно указать и на ряд существенных недостатков кинетической схемы с передачей энергии. Помимо принципиально неустранимых потерь колебательной энергии при генерации на молекулах CO₂, обладающих меньшей величиной лазерного кванта, в снижении эффективности лазера может играть роль нагрев среды в процессе цепной реакции, приводящий к сильному заселению нижнего лазерного уровня в CO₂ и увеличению скорости релаксационных процессов на верхнем уровне. В лазерах на молекулах галогеноводородов, обладающих большой врачающейся постоянной и большим сечением усиления, нагрев среды менее опасен благодаря возможности смещения генерации на переходы с высокими значениями *J*, где инверсия поддерживается и при высокой температуре (в условиях достаточно сильного возбуждения колебаний). Другой причиной, лимитирующей эффективность гене-

рации, является конечность скорости передачи энергии от DF к CO₂. При очень быстром протекании реакции энергия может не успеть передаться на верхний лазерный уровень, что приведет к дополнительным потерям энергии из-за быстрой релаксации возбужденных молекул DF. Более того, в этом случае инверсию населенностей в CO₂ будет особенно трудно поддерживать вследствие сильного разогрева среды при полном выгорании реагентов.

Таким образом, качественное рассмотрение механизма работы химического лазера с передачей энергии от DF к CO₂ (DF—CO₂-лазера) показывает, что лазер этого типа имеет как преимущества, так и недостатки по сравнению с ФВЛ. Эффективность DF—CO₂-лазера зависит от многих факторов, влияние которых не может быть проанализировано без разработки адекватной кинетической модели лазера и наличия многочисленных данных о константах скорости элементарных процессов в рабочей среде.

Широкий интерес к DF—CO₂-лазеру был проявлен прежде всего благодаря успеху первых экспериментов, показавших, что введение молекулы CO₂ в смесь D₂—F₂ существенно улучшает энергетические характеристики химического лазера на цепной реакции D₂ + F₂. В сопоставимых экспериментальных условиях за счет введения CO₂ было достигнуто десятикратное увеличение энергии излучения по сравнению с системой без передачи энергии [5]. Эти первые эксперименты проводились в условиях невысокого уровня инициирования реакции и низких давлений реагентов (~1 мм рт.ст.). Увеличение как энергии, так и длительности генерации доказывает, что в условиях опытов, действительно, в значительной мере удалось преодолеть быструю саморелаксацию DF.

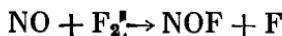
В последующих экспериментах было показано, что добавление CO₂ к смеси D₂ и F₂ устраняет энергетическое разветвление и стабилизирует эту смесь при высоких давлениях реагентов. Это дало возможность значительно увеличить энергию, запасенную в лазерной среде. Именно с использованием смеси D₂—F₂—CO₂ впервые удалось создать эффективный химический лазер высокого давления (~1 атм) и в сотни раз увеличить выходную энергию химических лазеров [109]. Смесь H₂ — F₂ (D₂ — F₂) может быть стабилизирована и путем увеличения содержания кислорода. Однако возможность приготовления смеси D₂—F₂—CO₂ без введения больших количеств O₂ принципиальна: введение кислорода уменьшает длину цепи реакции H₂ + F₂ (D₂ + F₂), что в конечном итоге ограничивает технический КПД лазера. Поскольку скорость обрыва цепи в тройных столкновениях



увеличивается с ростом давления быстрее, чем скорость цепной реакции, то стабилизация кислородом затрудняет и переход к

еще большим давлениям среды. Добавление CO₂ стабилизирует смесь лишь за счет устранения энергетического разветвления, а не за счет уменьшения химической длины цепи, что особенно существенно для реализации предельно высоких значений квантового выхода генерации.

Кинетические расчеты [7, 16, 111] и эксперименты, проводимые в условиях более мощного инициирования и давления среды [110, 111], выявили и недостатки DF—CO₂-лазера, качественно обсуждавшиеся выше. В частности, оказалось, что энергия излучения DF—CO₂-лазера с ростом уровня инициирования перестает возрастать при значительно более низком уровне инициирования по сравнению с системой H₂—F₂. Тем не менее область параметров, в которой система D₂—F₂—CO₂ превосходит по энергетике систему H₂—F₂, очень важна для приложений. Так, именно способность DF—CO₂-лазера эффективно излучать энергию при малых скоростях реакции позволила создать лазеры непрерывного действия с чисто химическим инициированием в процессе слияния реагентов NO и F₂, когда скорость зарождения атомов за счет реакции



не может быть велика. Расчеты показывают, что возможности DF—CO₂-лазера в импульсном режиме излучения еще не реализованы полностью. Этот лазер может обладать очень высоким квантовым выходом генерации и техническим КПД, превосходящим аналогичные величины у ФВЛ [16].

2. Кинетика элементарных процессов и методика расчета лазерных характеристик. Механизм реакции D₂ + F₂ аналогичен рассмотренному выше механизму реакции H₂ + F₂. Однако константы скорости элементарных процессов различны для этих систем. Рекомендуемые в расчетах значения кинетических констант в системе D₂ — F₂ представлены в табл. 2.8. Эти рекомендации основаны на анализе полученной в последние годы информации по кинетике. Добавление CO₂ в реакционную систему делает необходимым рассмотрение релаксационных процессов в системе уровней CO₂, а также колебательного взаимодействия CO₂ с компонентами смеси. Химическим взаимодействием CO₂ обычно пре-небрегается.

В связи с интенсивным развитием исследований по CO₂-лазерам с электрическим, тепловым и химическим возбуждением релаксационные процессы при столкновениях CO₂ с CO₂ и другими молекулами и атомами привлекли большое внимание. Сведения по этим процессам собраны в обзорных работах [118—120]. В табл. 2.8 представлена также схема основных релаксационных процессов в системе уровней CO₂ и даны константы скорости релаксации, используемые в кинетических расчетах DF—CO₂-лазера. Приведенная кинетическая схема учитывает взаимодействие конечного числа

Таблица 2.8

Рекомендуемые для расчетов значения кинетических констант о системе D₂-F₂-CO₂^{a)}

Процесс	Константа скорости
F + D ₂ (0) = DF(v) + D	$k(v) = g(v) \cdot 10^{14} T^{n(v)} \exp(-1960/RT)$, $g(1) = 0,1, g(2) = 0,35, g(3) = 1,2,$ $g(4) = 0,7; n(1) = n(2) = 0, n(3) = n(4) = -0,1$
D + F ₂ = DF(v) + F	$k(v) = 6,2 \cdot 10^{13} g(v) \exp(-2500/RT)$, $g(5) = 0,2, g(6) = 0,16, g(7) = 0,22,$ $g(8) = 0,4, g(9) = 0,02$
D + DF(v) = D ₂ (v') + F	$k(v') = 10^{13} \exp(-500/RT), v' = v - 4,$ $v = 5, \dots, 9$
F ₂ + M = 2F + M	$k^M = 5 \cdot 10^{13} A_M \exp(-35400/RT),$ $A_{Ar} = A_{D_2} = A_{DF} = 1, A_{F_2} = 2,7,$ $A_D = 3, A_F = 10$
D ₂ + M = 2D + M	$k^{Ar} = 1,45 \cdot 10^{14} \exp(-93000/RT)$
DF(v) + M = D + F + M	$k^M(v) = \frac{1,1 A_M}{n+1} \cdot 10^{19} T^{-1} \cdot \exp[(-137430 + E_v - E_0)/RT],$ $A_D = A_F = A_{DF} = 5, A_M = 1 \text{ для всех других } M, v = 0, \dots, n$
2D + M = D ₂ + M	$k_{Ar} = 10^{18} T^{-1}, k_D = 3 \cdot 10^{17} T^{-1/2},$ $k_{D_2} = 10^{17} T^{-0,67}, k_M = k_{Ar} \text{ для всех } M \text{ кроме } D, D_2$
2F + M = F ₂ + M	$k_M = A_M 1,1 \cdot 10^{18} T^{-1}, A_{F_2} = 1, A_{Ar} = 1,3,$ $A_{He} = 0,7, A_{CO_2} = 10, A_F = 40, A_D = 20,$ $A_{DF} = 2, A_{D_2} = 1$
D + F + M = DF + M	$k_M = 10^{19} T^{-1} \text{ для всех } M$
D + O ₂ + M = DO ₂ + M ⁶⁾	$k_M = A_M 2,2 \cdot 10^{18} T^{-1}, A_{He} = A_{Ar} = 1, A_{D_2} = 2,$ $A_{CO_2} = 2,5, A_{DF} = 7, A_M = 1 \text{ для всех других } M$
F + O ₂ + M = FO ₂ + M ⁶⁾	$k_M = A_M 1,6 \cdot 10^{20} T^{-2}, A_{F_2} = 1, A_{Ar} = 1,4,$ $A_{He} = 1,2, A_{CO_2} = A_{O_2} = 3, A_{DF} = 10-10^3,$ $A_M = 1 \text{ для всех других } M$
NO + F ₂ = NOF + F	$k = 3,3 \cdot 10^{10} \exp(-1500/RT)$

Таблица 2.8 (продолжение)

Процесс	Константа скорости
NOF + D = NO + DF (v)	$k = g(v) 1,6 \cdot 10^{13} \exp(-2200/RT),$ $g(0) = 0,04, g(1) = 0,08, g(2) = 0,13, g(3) = 0,2,$ $g(4) = 0,31, g(5) = 0,24$
DF (v) + M = DF(v - 1) + M	$k_{DF}(v) = g(v) (8 \cdot 10^{14} T^{-1,3} + 1,1 \cdot 10^4 T^{2,37}),$ $g(1) = 1, g(2) = 6, g(3) = 12, g(4) = 20,$ $g(5) = 35, g(6) = 60;$ $k_M(v) = v 7 \cdot 10^{-5} T^{4,3}, M = Ar, F_2;$ $k_{He}(v) = v 4 \cdot 10^{-6} T^{4,7};$ $k_{HF}(v) = g(v) (5,2 \cdot 10^{14} T^{-1,2} + 1,35 \cdot 10^2 T^3);$ $g(v) = v^{2,2};$ $k_{D_2}(v) = v 56 T^3;$ $k_{FNO}(v) = v 3,5 \cdot 10^5 T^{2,2};$ $k_{NO}(v) = v 1,6 \cdot 10^{-4} T^{4,7};$ $k_{CO_2}(v) = v 3,9 \cdot 10^3 T^{2,2};$ $k_{N_2}(v) = v 2,3 \cdot 10^3 T^{2,2}$
DF (v) + D = DF (v') + D	$k_D(v) = g(v, v') 5 \cdot 10^{11} \exp(-2000/RT),$ $v = 1, \dots, 6; v' = 0, \dots, v - 1;$ $g(1,0) = 1, \text{ все другие } g(v, v') = 20$
DF (v) + F = DF (v') + F	$k_F(v) = 4 \cdot 10^{12} \frac{v}{v - v'} \exp(-3200/RT),$ $v = 1, \dots, 6; v' = 0, \dots, v - 1$
D ₂ (v) + M = D ₂ (v - 1) + M	$k_M(v) = v \tilde{A}_M \cdot 1,5 \cdot 10^{-6} T^{6,33} \exp(526/RT),$ $\tilde{A}_{D_2} = 1, A_F = A_{F_2} = A_{Ar} = 0,2$
DF (v) + DF (v') = = DF(v + 1) + DF(v' - 1)	$k(v, v'; v + 1, v' - 1) = 2^{v' - v} \cdot 6 \cdot 10^{15} T^{-1}$
DF (v) + D ₂ (v') = = DF(v + 1) + D ₂ (v' - 1)	$k(v, v'; v + 1, v' - 1) = (v + 1) 5 \cdot 10^{11}$
DF (v) + CO ₂ (00 ⁰ 0) = = DF(v - 1) + CO ₂ (00 ⁰ 1)	$k(v) = g(v) 3,3 \cdot 10^{13} \cdot T^{-0,4}, v = 1, \dots, 9;$ $g(1) = 1,0, g(2) = 1,73, g(3) = 4,0, g(4) =$ $= g(5) = g(6) = g(7) = g(8) = g(9) = 5,52$
D ₂ (v) + CO ₂ (00 ⁰ 0) = = D ₂ (v - 1) + CO ₂ (00 ⁰ 1)	$k(v) = v 5,4 \cdot 10^8 T \exp(100/RT), v = 1,2$
CO ₂ (01 ⁰ 0) + M = = CO ₂ (00 ⁰ 0) + M	$k_{M_1} = 1,5 \cdot 10^2 T^{2,9} \exp(200/RT)^B,$ $k_{M_2} = 1,25 \cdot 10^9 T \exp(680/RT)^B,$ $k_{He} = 2,2 \cdot 10^6 T^{1,8}$

Таблица 2.8 (продолжение)

Процесс	Константа скорости
$\text{CO}_2(02^0) + M = \text{CO}_2(01^1) + M$	$k_{M_1} = 3 \cdot 10^2 T^{2,9} \exp(200/RT),$ $k_{M_2} = 2,5 \cdot 10^9 T \exp(680/RT),$ $k = 4,4 \cdot 10^6 T^{1,8}$
$D_2(v) + \text{CO}_2(00^0) = D_2(v-1) + \text{CO}_2(00^0)$	$k(v) = v 5,4 \cdot 10^8 T \exp(100/RT), v = 1,2$
$\text{CO}_2(01^1) + M = \text{CO}_2(00^0) + M$	$k_{M_1} = 1,5 \cdot 10^2 T^{2,9} \exp(200/RT),$ $k_{M_2} = 1,25 \cdot 10^9 T \exp(680/RT),$ $k_{\text{He}} = 2,2 \cdot 10^8 T^{1,8}$
$\text{CO}_2(02^0) + M = \text{CO}_2(01^1) + M$	$k_{M_1} = 3 \cdot 10^2 T^{2,9} \exp(200/RT),$ $k_{M_2} = 2,5 \cdot 10^9 T \exp(680/RT),$ $k_{\text{He}} = 4,4 \cdot 10^6 T^{1,8}$
$\text{CO}_2(03^0) + M = \text{CO}_2(02^0) + M$	$k_{M_1} = 4,5 \cdot 10^2 T^{2,9} \exp(200/RT),$ $k_{M_2} = 3,8 \cdot 10^9 T \exp(680/RT),$ $k_{\text{He}} = 6,6 \cdot 10^6 T^{1,8}$
$\text{CO}_2(02^0) + M = \text{CO}_2(01^1) + M$	$k_{M_1} = 8,8 \cdot 10^2 T^{2,9} \exp(400/RT),$ $k_{M_2} = 3,6 \cdot 10^9 T \exp(220/RT),$ $k_{\text{He}} = 3,6 \cdot 10^6 T^{1,8}$
$\text{CO}_2(10^0) + M = \text{CO}_2(01^1) + M$	$k_{M_1} = 1,1 \cdot 10^2 T^{3,1} \exp(300/RT),$ $k_{M_2} = 1,9 \cdot 10^8 T^{1,8} \exp(320/RT),$ $k_{\text{He}} = 1,5 \cdot 10^6 T^{1,8}$
$\text{CO}_2(11^1) + M = \text{CO}_2(10^0) + M$	$k_{M_1} = 2,4 \cdot 10^2 T^{2,9} \exp(200/RT),$ $k_{M_2} = 2 \cdot 10^9 T \exp(680/RT),$ $k_{\text{He}} = 3,5 \cdot 10^6 T^{1,8}$
$\text{CO}_2(11^1) + M = \text{CO}_2(02^0) + M$	$k_{M_1} = 0,17 \cdot T^{3,4} \exp(2400/RT),$ $k_{M_2} = 3,4 \cdot 10^9 T \exp(680/RT),$ $k_{\text{He}} = 5,9 \cdot 10^6 T^{1,8}$
$\text{CO}_2(03^1) + M = \text{CO}_2(10^0) + M$	$k_{M_1} = 0,5 \cdot T^{3,5} \exp(1800/RT),$ $k_{M_2} = 6,0 \cdot 10^9 T \exp(680/RT),$ $k_{\text{He}} = 1,1 \cdot 10^6 T^{1,8}$
$\text{CO}_2(03^1) + M = \text{CO}_2(02^0) + M$	$k_{M_1} = 3,6 \cdot 10^2 T^{2,9} \exp(200/RT),$ $k_{M_2} = 3 \cdot 10^9 T \exp(680/RT),$ $k_{\text{He}} = 5,3 \cdot 10^6 T^{1,8}$

Таблица 2.8 (продолжение)

Процесс	Константа скорости
$\text{CO}_2(10^00) + M = \text{CO}_2(00^00) + M$	$k_{M_8} = 3,1 \cdot 10^{-7} T^{5,3} \exp(1700/RT)^B,$ $k_{M_4} = 6 \cdot 10^2 T^{2,8} \exp(970/RT)^B),$
$\text{CO}_2(11^10) + M = \text{CO}_2(01^10) + M$	$k_{M_8} = 2,8 \cdot 10^{-7} T^{5,3} \exp(1700/RT),$ $k_{M_4} = 1,2 \cdot 10^5 T^{2,1}$
$\text{CO}_2(03^10) + M = \text{CO}_2(04^10) + M$	$k_{M_8} = 2,2 \cdot 10^{-5} T^{4,8} \exp(1800/RT),$ $k_{M_4} = 2,6 \cdot 10^5 T^{2,1}$
$\text{CO}_2(10^00) + M = \text{CO}_2(02^00) + M$	$k_{M_8} = 3,9 \cdot 10^8 T^{1,5} B)$
$\text{CO}_2(10^00) + M = \text{CO}_2(02^00) + M$	$k_{M_8} = 7,5 \cdot 10^8 T^{1,5}$
$\text{CO}_2(02^20) + M = \text{CO}_2(02^00) + M$	$k_{M_8} = 8,7 \cdot 10^8 T^{1,5}$
$\text{CO}_2(11^10) + M = \text{CO}_2(03^10) + M$	$k_{M_8} = 4,3 \cdot 10^8 T^{1,5}$
$\text{CO}_2(11^10) + M = \text{CO}_2(03^30) + M$	$k_{M_8} = 4,2 \cdot 10^8 T^{1,5}$
$\text{CO}_2(03^30) + M = \text{CO}_2(03^10) + M$	$k_{M_8} = 6,1 \cdot 10^8 T^{1,5}$
$\text{CO}_2(00^01) + M = \text{CO}_2(11^10) + M$	$k_{M_6} = 0,61 \cdot T^{3,7} \exp(640/RT)^B,$ $k_{DF} = 1,45 \cdot 10^{11} T^{-1} r)$
$\text{CO}_2(00^01) + M = \text{CO}_2(03^10) + M$	$k_{M_8} = 1,2 \cdot 10^{-11} T^{6,85} \exp(3080/RT),$ $k_{DF} = 1,1 \cdot 10^{11} T^{-0,2},$ $k_{F_2} = 3,7 \cdot 10^{10} n)$
$\text{CO}_2(00^01) + M = \text{CO}_2(10^00) + M$	$k_{M_8} = 1,5 \cdot 10^{-16} T^{8,63} \exp(3940/RT),$ $k_{HF} = 5 \cdot 10^{11} T^{0,06} \exp(100/RT)$
$\text{CO}_2(00^01) + M = \text{CO}_2(02^00) + M$	$k_{M_8} = 8,6 \cdot 10^{-14} T^{7,74} \exp(1560/RT)$
$\text{CO}_2(00^01) + M = \text{CO}_2(04^10) + M$	$k_{M_8} = 1,4 \cdot 10^8 T^{1,04} \exp(1320/RT)$

Таблица 2.8 (продолжение)

Процесс	Константа времени
$N_2(v) + M \rightleftharpoons N_2(v-1) + M$	$k_{M_7} = 23 \cdot T^{3,3} \exp(700/RT)^B$, $k_{M_8} = 1,2 \cdot 10^8 \exp(-12,3/RT)^B$
$CO_2(00^00) + CO_2(00^01) \rightleftharpoons CO_2(10^00) + CO_2(01^10)$	$k = 7,3 \cdot 10^{-3} T^{4,35} \exp(1200/RT)$
$CO_2(00^00) + CO_2(10^00) \rightleftharpoons CO_2(01^10) + CO_2(01^10)$	$k = 1,0 \cdot 10^8 T^{1,4} \exp(200/RT)$
$CO_2(00^00) + CO_2(02^20) \rightleftharpoons CO_2(01^10) + CO_2(01^10)$	$k = 1,0 \cdot 10^8 T^{1,4} \exp(200/RT)$
$CO_2(00^00) + CO_2(11^10) \rightleftharpoons CO_2(01^10) + CO_2(02^00)$	$k = 1,6 \cdot 10^8 T^{1,4} \exp(200/RT)$
$CO_2(00^00) + CO_2(11^10) \rightleftharpoons CO_2(01^10) + CO_2(10^00)$	$k = 3 \cdot 10^8 T^{1,4} \exp(200/RT)$
$CO_2(00^00) + CO_2(11^10) \rightleftharpoons CO_2(01^10) + CO_2(02^20)$	$k = 9,1 \cdot 10^7 T^{1,4} \exp(200/RT)$
$CO_2(00^00) + CO_2(02^00) \rightleftharpoons CO_2(01^10) + CO_2(01^10)$	$k = 1,0 \cdot 10^8 T^{1,4} \exp(200/RT)$
$CO_2(00^00) + CO_2(03^30) \rightleftharpoons CO_2(01^10) + CO_2(02^20)$	$k = 1,5 \cdot 10^8 T^{1,4} \exp(200/RT)$
$CO_2(01^10) + CO_2(02^00) \rightleftharpoons CO_2(02^20) + CO_2(01^10)$	$k = 2 \cdot 10^8 T^{1,4} \exp(200/RT)$
$CO_2(03^30) + CO_2(01^10) \rightleftharpoons CO_2(02^20) + CO_2(02^00)$	$k = 3 \cdot 10^8 T^{1,4} \exp(200/RT)$
$CO_2(03^30) + CO_2(01^10) \rightleftharpoons CO_2(02^20) + CO_2(02^00)$	$k = 4,2 \cdot 10^8 T^{1,4} \exp(200/RT)$
$CO_2(03^30) + CO_2(01^10) \rightleftharpoons CO_2(02^20) + CO_2(02^00)$	$k = 3 \cdot 10^8 T^{1,4} \exp(200/RT)$
$CO_2(03^30) + CO_2(04^10) \rightleftharpoons CO_2(02^20) + CO_2(02^00)$	$k = 3 \cdot 10^8 T^{1,4} \exp(200/RT)$
$CO_2(03^30) + CO_2(01^10) \rightleftharpoons CO_2(02^20) + CO_2(02^00)$	$k = 3 \cdot 10^8 T^{1,4} \exp(200/RT)$

Таблица 2.8 (продолжение)

Процесс	Константа скорости
$\text{CO}_2(11^10) + \text{CO}_2(01^10) = \text{CO}_2(02^00) + \text{CO}_2(10^00)$	$k = 1,0 \cdot 10^8 T^{1,4} \exp(200/RT)$
$\text{CO}_2(11^10) + \text{CO}_2(01^10) = \text{CO}_2(02^00) + \text{CO}_2(10^00)$	$k = 1,0 \cdot 10^8 T^{1,4} \exp(200/RT)$

Примечания:

а) приведенные в таблице значения кинетических констант взяты из работ [112]—процессы в системе D₂—F₂ и [113]—релаксационные процессы в CO₂, некоторые химические процессы и релаксационные процессы в DF, не учтенные в [112]; единица измерения кинетических констант выражена через моль, см³ и с, константа скорости обратного релаксационного процесса выражается через приведенную в таблице константу и константу равновесия; константы скорости всех учитываемых химических процессов (прямых и обратных) приведены в таблице; температура T измеряется в К и R равно 1,987 кал/моль·град;

б) принято на основании анализа данных табл. 2.1;

$$\mathbf{M}_1 = \text{CO}_2 + \text{F}_2 + \text{F} + \text{NO} + 0,7\text{N}_2 + 0,06\text{Ar};$$

$$\mathbf{M}_2 = \text{D}_2 + 12\text{D} + 0,6\text{DF} + 0,9\text{FNO} + 0,6\text{HF};$$

$$\mathbf{M}_3 = \text{CO}_2 + 4\text{N}_2 + \text{F}_2 + \text{F};$$

$$\mathbf{M}_4 = \text{DF} + 0,9\text{D}_2 + 18\text{D} + 0,3\text{He};$$

$\mathbf{M}_5 = \text{CO}_2 + 0,5\text{N}_2 + 0,3\text{DF} + 0,3\text{HF} + 0,05\text{He}$ (эффективность He взята на основании данных [114]; согласно [115] эффективность He в этом процессе лишь в несколько раз меньше эффективности CO₂ и N₂): $k_{\text{He}} = (0,8 \pm 0,3)10^6 \text{ с}^{-1} \text{ мм рт. ст.}^{-1}$, $k_{\text{CO}_2} = k_{\text{N}_2} = (3 \pm 1)10^5 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$;

$$\mathbf{M}_6 = \text{CO}_2 + 0,4\text{N}_2 + 2\text{NO} + 0,2\text{He} + \text{D}_2 + 160\text{FNO};$$

$$\mathbf{M}_7 = \text{DF} + 2\text{HF};$$

$$\mathbf{M}_8 = \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{NO} + \text{FNO} + \text{D}_2;$$

г) взято из [116];

д) по данным [117] при $T = 300$ К, канал релаксации выделен здесь условно.

колебательных уровняй CO₂: 00⁰⁰, 01¹⁰, 02⁰⁰, 10⁰⁰, 11¹⁰, 03¹⁰, 03³⁰, 00¹¹, т. е. верхнего лазерного уровня 00¹¹ и тех уровняй, которые расположены ниже него. Такое ограничение выглядит искусственным, однако оно вполне оправдано, поскольку выше расположенные уровни из-за их слабой заселенности играют значительно меньшую роль в широком диапазоне условий работы DF—CO₂-лазера.

Для детального анализа кинетики и расчета характеристик DF—CO₂-лазера используют две основные методики. В одной из них релаксационные процессы в молекулах CO₂, D₂, DF описываются микрокинетическими релаксационными уравнениями, т. е. уравнениями баланса для числа молекул на каждом колебательном уровне (уровневая кинетика). Поскольку при таком под-

ходе практически невозможно учесть взаимодействие всех колебательных состояний, ограничиваются рассмотрением наиболее заселенных уровней: указанных выше колебательных уровней CO₂, трех уровней D₂ ($v = 0, 1, 2$) и десяти уровней DF ($v = 0, 1, 2, \dots, 9$). Эта методика расчета использована в [9]. В другой методике расчета релаксационные процессы описываются энергетическими релаксационными уравнениями, т. е. принята та точка зрения, что внутри каждого типа колебаний (моды) существует локальное квазиравновесие с Больцмановской функцией распределения. В этом случае функция распределения населенности CO₂ зависит от времени только через внутренние температуры T₁, T₂, T₃ трех типов колебаний: CO₂-симметричного, деформационного и антисимметричного соответственно. Температура T_s определяется энергией в моде или числом колебательных квантов данной моды ε_s, приходящихся на одну молекулу:

$$\varepsilon_s = r_s / \left(\exp \frac{\theta_s}{T_s} - 1 \right),$$

где θ_s — характеристическая колебательная температура s-й моды, r_s — кратность вырождения той же моды (для CO₂ r₁ = r_s = 1, r₂ = 2). Таким образом, при наличии квазиравновесия для описания колебательной кинетики CO₂ достаточно трех уравнений баланса, каждое из которых определяет скорость изменения энергии в соответствующей моде. Вид релаксационных энергетических уравнений для CO₂ получен в [121]. В [122] энергетические релаксационные уравнения обобщены на случай произвольной многоатомной молекулы. В силу быстроты процессов энергообмена 1-й и 2-й мод CO₂ обычно полагается, что T₁ = T₂. В условиях высоких давлений, характерных для импульсного DF-CO₂-лазера, отрыв колебательных температур этих мод от температуры газа T незначителен [7], и с хорошим приближением можно считать, что T₁ = T₂ = T. В этом случае для описания неравновесной колебательной кинетики CO₂ достаточно одного релаксационного уравнения для ε₃. Вид упрощенных энергетических релаксационных уравнений для CO₂ подробно рассмотрен в [123].

Следует обратить внимание на два допущения, принимаемых при выводе энергетических релаксационных уравнений многоатомных молекул, лимитирующих область их применимости. Первое допущение состоит в том, что внутримодовая функция распределения задается в виде Больцмановской функции; и второе — в том, что энергетический спектр каждого типа колебаний моделируется системой уровней гармонического осциллятора. В случае двухатомных молекул существенно только второе допущение, так как вид энергетического релаксационного уравнения гармонического осциллятора не зависит от функции распределения.

При расчете мощности генерации уравнения релаксации дополняются членами, описывающими индуцированное излучение на рассматриваемом переходе (мощность излучения часто считается в квазистационарном приближении, как это изложено в § 1, гл. 1).

В довольно широком диапазоне условий работы DF—CO₂-лазера оба подхода — на основе микрокинетических и энергетических релаксационных уравнений — дают согласующиеся результаты при расчете характеристик лазера. Преимуществом энергетических уравнений является меньшее число констант скорости элементарных процессов, необходимых для расчета, по сравнению с микрокинетическими уравнениями. По существу необходимо знать лишь константы скорости дезактивации состояний 00⁰¹ и 01¹⁰ на разных компонентах смеси. Именно эти кинетические константы в настоящее время изучены наиболее полно. Константы скорости $V \rightarrow V$ -обмена в системе уровней деформационной и симметричной мод CO₂ изучены хуже. Имеются расхождения как в интерпретации экспериментов, проведенных с целью определения скоростей $V \rightarrow V$ -обмена в CO₂, так и в результатах теоретических расчетов этих процессов. Однако в целом положение в этой области заметно улучшилось в последние годы.

При анализе режимов работы DF—CO₂-лазера с высоким уровнем инициирования и малым содержанием CO₂ в смеси энергетические уравнения могут стать неприменимыми из-за недостаточно высокой скорости установления квазиравновесия в модах CO₂. Поэтому для анализа и оптимизации работы лазера в широком диапазоне начальных условий, представляющих практический интерес, когда может стать существенной конечность скоростей $V \rightarrow V$ -процессов, необходимо использовать микрокинетические уравнения. Кроме того, микрокинетические уравнения позволяют наиболее просто учсть реальную зависимость скорости релаксации от номера колебательного уровня и многоквантовые релаксационные процессы.

При численном анализе DF—CO₂-лазера используются также комбинированные методики расчета, в которых с целью упрощения кинетика одной из групп колебательных состояний рассматривается в рамках энергетических релаксационных уравнений (например, колебательные состояния DF и D₂), а другой — с помощью микрокинетических уравнений (колебательные состояния CO₂). Такой подход использован в [16, 111, 126].

3. Расчет влияния основных факторов на энергетику DF—CO₂-лазера. При рассмотрении характеристик DF—CO₂-лазера мы будем опираться на результаты последних кинетических расчетов, наиболее полно иллюстрирующих возможности системы. Эти расчеты характерны тем, что они проведены для энергоемких

смесей, представляющих основной практический интерес [16, 126].

a) Уровень инициирования.

На рис. 2.5 представлены результаты расчета удельной энергии $\varepsilon_{\text{л}}$ и квантового выхода генерации f для смеси $\text{D}_2 : \text{F}_2 : \text{CO}_2 : \text{He} = 1 : 1 : 4 : 5$ атмосферного давления в зависимости от степени диссоциации фтора $\Delta[\text{F}_2]/[\text{F}_2]$ (уровня инициирования). Квантовый выход генерации определяется по формуле

$$f = \varepsilon_{\text{л}} / (\hbar \omega_{\text{л}} n_a).$$

Из этих расчетов следует, что как удельный энергосъем $\varepsilon_{\text{л}}$, так и квантовый выход генерации f с ростом уровня инициирования проходят через максимум, однако существенно, что максимальные

значения $\varepsilon_{\text{л}}$ и f достигаются не при одних и тех же условиях. Удельный энергосъем с ростом $\Delta[\text{F}_2]/[\text{F}_2]$ проходит через максимум в области значений степени диссоциации $\sim 1\%$. Рассчитанное максимальное значение $\varepsilon_{\text{л}}$, равное 141 Дж/л, достаточно хорошо согласуется с максимальным значением $\varepsilon_{\text{л}}$ для той же смеси, полученным в эксперименте и равном 150 ± 30 Дж/л [110]¹). При значениях $\Delta[\text{F}_2]/[\text{F}_2]$, превышающих 1%, удельная энергия излучения падает. Интерпретация этого эффекта, характерного для DF—CO₂ лазера, дана в [7].

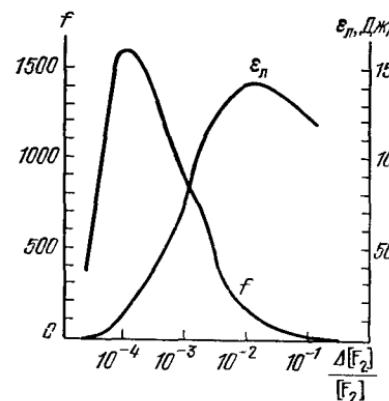


Рис. 2.5. Зависимость удельной энергии и квантового выхода генерации DF—CO₂-лазера от уровня инициирования [16]; $\text{D}_2 : \text{F}_2 : \text{CO}_2 : \text{He} = 1 : 1 : 4 : 5$, $p = 1$ атм.

этот стадия становится «узким местом» процесса химической накачки. Быстрый разогрев смеси приводит к высокой заселенности нижнего рабочего уровня 10¹ и срыву генерации. При этом существенная часть энергии колебаний DF теряется бесполезно. Напротив, при малой скорости реакции энергия успевает переходить на верхний лазерный уровень, но скорость его возбуждения не может конкурировать со скоростью релакса-

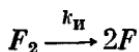
¹) Хотя это значение получено в режиме усиления насыщающего сигнала, сравнение с расчетом вполне возможно, так как в расчетах задавался большой коэффициент отражения зеркал и, следовательно, малая пороговая плотность инверсии.

ции. Совокупное действие процессов возбуждения нижнего лазерного уровня и дезактивации верхнего приводит к появлению оптимальной скорости реакции (и оптимального уровня инициирования). Максимальный для данной смеси квантовый выход генерации $f = 1,6 \cdot 10^3$ достигается при значительно меньших значениях уровня инициирования: $\Delta [F_2]/[F_2] = 10^{-2}\%$. В области максимальных значений f как функции уровня инициирования удельный энергосъем $\varepsilon_{\text{л}} = 17$ Дж/л почти на порядок величины ниже его максимального значения. Таким образом, расчет выявляет противоречивость условий одновременного достижения предельно высоких значений $\varepsilon_{\text{л}}$ и f . В [16] показано, что такую противоречивость можно в значительной мере преодолеть за счет одновременной оптимизации состава, давления и условий инициирования. Эти результаты обсуждаются ниже.

Несмотря на то, что максимальные значения $\varepsilon_{\text{л}}$ и f достигаются при существенно различных уровнях инициирования, в промежуточной области значений этого параметра одновременно реализуются довольно высокие значения $\varepsilon_{\text{л}}$ и f : при $\Delta [F_2]/[F_2] = -0,3\%$ $\varepsilon_{\text{л}} = 100$ Дж/л, $f = 750$. Поскольку один лазерный фотон отвечает одному колебательному кванту DF, а среднее число колебательных квантов DF, возбуждаемых в звене цепи, равно 4,5, то эффективная длина цепи $v_{\text{эф}}$ в этой системе в области $\Delta [F_2]/[F_2] = 0,01 \div 1\%$ составляет $v_{\text{эф}} = 300 \div 30$ соответственно. Таким образом, в системе D₂—F₂—CO₂ хорошо проявляется цепной механизм накачивающей реакции.

б) Длительность инициирования.

Константа скорости процесса диссоциации фтора внешним источником



задавалась в виде

$$k_{\text{i}} = \gamma_{F_2} t \exp(-t/t_0),$$

где γ_{F_2} определяет интенсивность, а t_0 — длительность инициирования. Результаты расчета энергии и длительности импульса излучения DF—CO₂-лазера в зависимости от t_0 при фиксированной степени диссоциации F₂ представлены в табл. 2.9. Из этих данных видно, что DF—CO₂-лазер менее критичен к длительности инициирования по сравнению с ФВЛ. Существенное падение энергосъема в ФВЛ имеет место при $t_0 \gtrsim 1$ мкс, тогда как в DF—CO₂-лазере энергия генерации заметно не уменьшается вплоть до $t_0 = 10$ мкс.

в) Начальная температура среды.

Поскольку заселенность нижнего лазерного уровня 10¹⁰ существенно определяет эффективность генерации, представляет интерес влияние начальной температуры на работу DF—CO₂—

лазера. Можно ожидать, что с понижением T_0 энергия генерации будет возрастать. Исходная температура среды в DF—CO₂-лазере не может быть ниже 200 К, так как при более низких температурах углекислый газ конденсируется. Влияние начальной температуры на удельную энергию и длительность излучения при разных условиях по составу смеси и уровню инициирования иллюстрируется в табл. 2.10. Масштаб эффекта зависит от уровня инициирования и состава смеси.

Таблица 2.9

Влияние длительности инициирования на характеристики DF—CO₂-лазера
($\Delta[F_2]/[F_2] = \gamma_{F_2} t^2_0 = 3\%$,
D₂:F₂:CO₂:He = 1:1:4:5, $p = 1$ атм,
 $T_0 = 300$ К)

t_0 , с	$e_{л}$, Дж/л	$t_{л}$, с
10^{-8}	126	10^{-6}
10^{-7}	128	$1,2 \cdot 10^{-6}$
10^{-6}	140	$2,6 \cdot 10^{-6}$
10^{-5}	132	$9 \cdot 10^{-6}$

В условиях, отвечающих наибольшему проявлению эффекта, энергия генерации увеличивается с понижением исходной температуры от 300 до 200 К в 1,6—1,7 раза.

г) Содержание реагентов.

Одним из резервов увеличения энергии генерации является повышение энергоемкости смеси. Представляет интерес исследование возможности увеличения энергии излучения за счет увеличения содержания

реагентов без увеличения общего давления смеси. В табл. 2.11 представлены результаты расчетов лазерных характеристик в зависимости от парциального давления D₂ и F₂ в рабочей смеси атмосферного давления при различных уровнях инициирования. Из этих данных следует существенный вывод о том, что увеличение энергоемкости при фиксированном общем давлении приводит к увеличению энергии генерации лишь в некоторых ограниченных пределах. Увеличение парциального давления реагентов выше 70 мм рт. ст. в смеси атмосферного давления не дает роста энергии генерации. Это объясняется тем, что при фиксированном общем давлении и, следовательно, фиксированной теплоемкости смеси, температура среды при некотором энерговыделении достигает столь высоких значений ($T > 2500$ К), что в дальнейшем ходе реакции поддержание инверсии населенностей в системе уровней CO₂ становится невозможным. В то же время из табл. 2.11 видно, что для более энергоемких смесей предельный энергосъем ($e_{л} \approx 140$ Дж/л) достигается при меньшем уровне инициирования. Таким образом, увеличение содержания реагентов представляет интерес для реализации максимального квантового выхода и технического КПД лазера.

д) Содержание CO₂ и He.

Расчет показывает, что при фиксированных парциальных давлениях реагентов, фиксированном общем давлении смеси и заданном уровне инициирования существует оптимальное

Таблица 2.10

Влияние начальной температуры среды на характеристики DF—CO₂-лазера
(I—D₂:F₂:CO₂:He = 1:1:4:5, p = 1 атм, Δ[F₂]/[F₂] = 3%; II—D₂:F₂:CO₂:He = 1:3:7:4:3:7, p = 1 атм, Δ[F₂]/[F₂] = 0,025%)

	T ₀ , K	ε _Л , Дж/л	t _Л , с
I	200	147	2·10 ⁻⁶
	300	135	2·10 ⁻⁶
II	200	146	10 ⁻⁵
	300	88	8·10 ⁻⁶

относительное содержание CO₂ и He в смеси. Оптимизация по содержанию CO₂ и He дает выигрыш в энергии инициирования и квантовом выходе примерно в 2 раза (табл. 2.12). Оптимальное отношение CO₂:He зависит от уровня инициирования и увеличивается при возрастании последнего.

Таблица 2.12

Влияние содержания CO₂ и He в смеси на характеристики DF—CO₂-лазера

(T₀ = 300 K, p = 1 атм, Δ[F₂]/[F₂] = 3%)

Относительный состав смеси D ₂ :F ₂ :CO ₂ :He	ε _Л , Дж/л	t _Л , с
1:1:2:7	85,4	1,8·10 ⁻⁶
1:1:3:6	117	1,9·10 ⁻⁶
1:1:4:5	137	2·10 ⁻⁶
1:1:5:4	151	2,2·10 ⁻⁶
1:1:6:3	158	2,3·10 ⁻⁶
1:1:7:2	160	2,4·10 ⁻⁶
1:1:8:1	92,6	2,5·10 ⁻⁶

Таблица 2.13

Влияние концентрации реагентов на характеристики DF—CO₂-лазера.

Состав смеси (D ₂ :F ₂ :CO ₂ :He, мм рт. ст.)	Уровень инициирования			
	Δ[F ₂]/[F ₂] = 1%		Δ[F ₂]/[F ₂] = 0,1%	
	ε _Л , Дж/л	t _Л , с	ε _Л , Дж/л	t _Л , с
50:50:200:360	100	5,4·10 ⁻⁶	36	2,3·10 ⁻⁵
70:70:270:340	141	3,3·10 ⁻⁶	70	1,25·10 ⁻⁵
140:140:270:200	130	1,4·10 ⁻⁶	137	5,3·10 ⁻⁶

Влияние давления буферного газа на характеристики DF—CO₂-лазера. (D₂:F₂:CO₂:He = 1:1:4:n, T₀ = 300 K, p = 1 атм при n = 5; Δ[F₂]/[F₂] = 3%)

n	ε _Л , Дж/л	t _Л , с
5	137	0,8·10 ⁻⁶
10	164	2,3·10 ⁻⁶
15	188	2,5·10 ⁻⁶
20	207	2,8·10 ⁻⁶
45	222	3·10 ⁻⁶

e) Увеличение давления буферного газа.

Температура смеси существенно определяет эффективность DF—CO₂-лазера. С понижением средней температуры газа эффективность генерации возрастает, что объясняется уменьшением населенностей нижнего и верхнего лазерных уровней в процессе

генерации, уменьшением констант скорости дезактивации верхнего лазерного уровня и уменьшением скорости обратной передачи энергии с CO₂ на DF. Расчет показывает, что возрастание лазерной эффективности с увеличением теплоемкости смеси за счет увеличения давления буферного газа весьма заметно (табл. 2.13).

ж) Увеличение общего давления смеси.

Энергоемкость смеси можно увеличить путем увеличения общего давления смеси. При этом представляет интерес зависимость удельного энергосъема от общего давления смеси в двух случаях: 1) концентрация активных центров возрастает пропорционально общему давлению (фиксирована степень диссоциации $\Delta[F_2]/[F_2]$); 2) концентрация активных центров остается постоянной (степень диссоциации $\Delta[F_2]/[F_2]$ изменяется обратно пропорционально давлению).

Существенный результат расчета состоит в том, что при не слишком малой концентрации атомов значительного увеличения $\varepsilon_{\text{л}}$ можно достичь за счет повышения давления смеси, сохраняя концентрацию активных центров постоянной (табл. 2.14а). Это означает, что при такой постановке опыта с ростом давления реагентов одновременно с увеличением $\varepsilon_{\text{л}}$ будет увеличиваться и квантовый выход генерации f . Физически эффект объясняется тем, что при достаточно высоком уровне инициирования срыв генерации в DF—CO₂-лазере обусловлен истощением реагентов

Таблица 2.14

Зависимость характеристик DF—CO₂-лазера от общего давления смеси

а) D₂:F₂:CO₂:He = 1:3,8:3:4,8,
 $n_a = 3,7 \cdot 10^{16}$ см⁻³, $t_0 = 10^{-7}$ с

б) D₂:F₂:CO₂:He = 1:1:4:5, $n_a =$
 $= 2,2 \cdot 10^{15}$ см⁻³, $t_0 = 0,5 \cdot 10^{-6}$ с

p , атм	$t_{\text{л}}$, с	$\varepsilon_{\text{л}}$, Дж/л	f	p , атм	$t_{\text{л}}$, с	$\varepsilon_{\text{л}}$, Дж/л	f
1	$1,2 \cdot 10^{-6}$	85	121	1	$1,9 \cdot 10^{-5}$	49	1160
3	10^{-6}	234	333	5	$1,1 \cdot 10^{-5}$	61	1460
10	10^{-6}	740	1050	10	$8 \cdot 10^{-6}$	38	912
				25	$5,6 \cdot 10^{-6}$	4	97

и разогревом смеси до высоких температур (~ 2000 К). Срыв генерации происходит при определенной глубине превращения реагентов, почти не зависящей от уровня инициирования. С увеличением давления смеси глубина выгорания реагентов к моменту срыва излучения сохраняется и, следовательно, лазерная энергия возрастает. При низких концентрациях атомов эффект выражен значительно слабее (табл. 2.14б), и для существенного увеличения $\varepsilon_{\text{л}}$ с ростом давления необходимо поддерживать

фиксированной степени диссоциации $\Delta[F_2]/[F_2]$, а не концентрации атомов.

Для наиболее яркого проявления эффекта одновременного увеличения $\varepsilon_{\text{л}}$ и f с ростом давления, прогнозированного в [16], необходимо оптимизировать относительное содержание CO₂ (табл. 2.15). Из данных табл. 2.15б видно, что при повышенных, но вполне приемлемых давлениях смеси $p \approx 7$ атм величина $\varepsilon_{\text{л}}$

Таблица 2.15

Влияние изменения общего давления смеси и содержания CO₂ на характеристики DF-CO₂-лазера в зависимости от уровня инициирования

a) D₂:F₂:CO₂:He = 61:228:182:289 мм рт. ст.

$\Delta[F_2]/[F_2]$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
n_F , см ⁻³	$3,68 \cdot 10^{11}$	$3,68 \cdot 10^{15}$	$3,68 \cdot 10^{16}$
$\varepsilon_{\text{л}}$, Дж/л	26,6	95	85
f	3800	1360	122

б) D₂:F₂:CO₂:He = 610:2280: p_{CO_2} :2280 мм рт. ст.

p_{CO_2}	2432	1216	243,2	2432	2432
$\Delta[F_2]/[F_2]$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
n_F , см ⁻³	$3,68 \cdot 10^{15}$	$3,68 \cdot 10^{15}$	$3,68 \cdot 10^{15}$	$3,68 \cdot 10^{16}$	$3,68 \cdot 10^{17}$
$t_{\text{л}}$, мкс	3,7	4,5	3,3	1,1	0,24
$\varepsilon_{\text{л}}$, Дж/л	176	323	333	737	494
η_{Φ} , % *) ЭП **) **) УФ**)	2520 15 200	4600 28 000	4750 28 800	1050 6350	71 430
f	2520	4600	4750	1050	71

*) ЭП — электронный пучок;

**) УФ — ультрафиолетовое излучение.

достигает 330 — 740 Дж/л при квантовом выходе генерации 4750—1050, обеспечивающем очень высокий КПД по поглощенной энергии. Оптимальными с точки зрения одновременного достижения высоких значений $\varepsilon_{\text{л}}$ и f представляются условия, указанные в третьем столбце табл. 2.15 б, для которых $\varepsilon_{\text{л}} \approx 330$ Дж/л, $f = 4750$, а длительность генерации $t_{\text{л}} \approx 3$ мкс. Необходимо отметить, что режимы излучения с высоким квантовым выходом генерации критичны к содержанию кислорода в смеси, приводящего к обрыву цепи в процессе тримолекулярной реакции $D + O_2 + M \rightarrow DO_2 + M$. Расчеты показывают, что реализация прогнозированных режимов с высоким квантовым выходом возможна при парциальном давлении кислорода, не превышающем 10 мм рт. ст.

Таким образом, теоретические результаты, полученные в [16], выявляют возможность существенного одновременного увеличения удельного энергосъема $\varepsilon_{\text{л}}$ и квантового выхода генерации f в DF—CO₂-лазере за счет увеличения общего давления смеси до нескольких атмосфер и оптимизации ее состава и условий инициирования.

4. Механизм возбуждения и тушения генерации. Численные расчеты позволили изучить относительную роль различных процессов в лазерной среде. Рис. 2.6—2.12 иллюстрируют динамику излучения и механизм работы DF—CO₂-лазера. Расчет относится к энергоемкой смеси D₂ : F₂ : CO₂ : He = 1 : 1 : 4 : 5 атмосферного давления, причем уровень инициирования $\Delta [F_2]/[F_2] = 3\%$ лежит в области значений, отвечающих максимальным удельным энергосъемам (рис. 2.5), но несколько превышает оптимальный уровень инициирования.

Остановимся на основных выводах численного исследования факторов, определяющих эффективность генерации.

Генерация продолжается до тех пор (рис. 2.6), пока скорость возбуждения уровня 00⁰¹ достаточна для компенсации действия диссипативных процессов (рис. 2.7). Причиной срыва генерации является совместное действие нескольких факторов.

Во-первых, к моменту срыва генерации возрастает скорость дезактивации верхнего рабочего уровня 00⁰¹. Как видно из рис. 2.7, основную роль в дезактивации уровня 00⁰¹ в рассматриваемых условиях играет процесс обратной передачи энергии от CO₂ к DF, который по мере накопления молекул DF сравнивается со скоростью прямой передачи энергии от DF к CO₂. Релаксация с уровня 00⁰¹ на уровне симметричной и деформационной мод *nm*⁰ менее существенна, так как она в значительной степени компенсируется обратными процессами

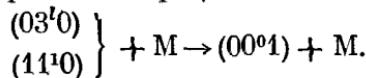


Рис. 2.6. Временная зависимость мощности генерации и плотности инверсной населенности $\Delta N = N_{00^01} - N_{10^00}$ в DF—CO₂-лазере.

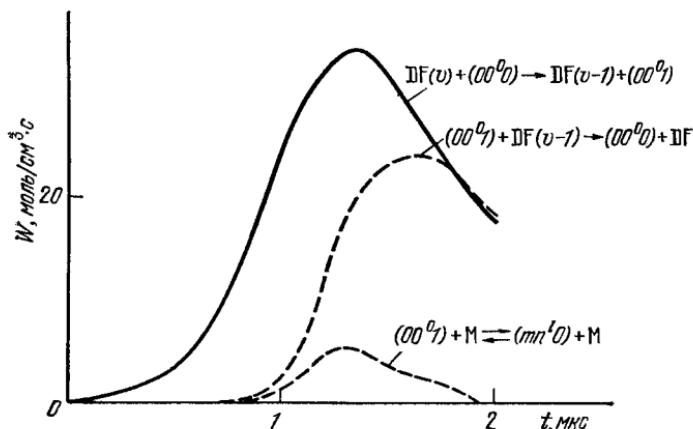
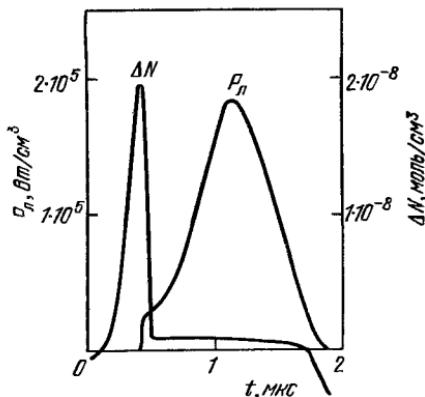
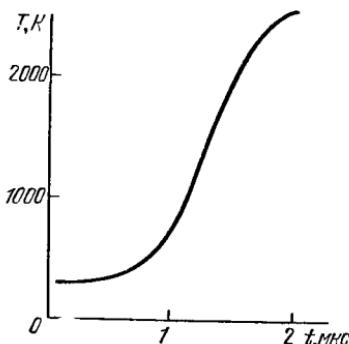


Рис. 2.7. Временная зависимость скоростей процессов возбуждения (сплошная) и дезактивации (пунктир) верхнего лазерного уровня 00⁰1 в DF—CO₂-лазере.

Рис. 2.8. Временная зависимость температуры газа в DF—CO₂-лазере.



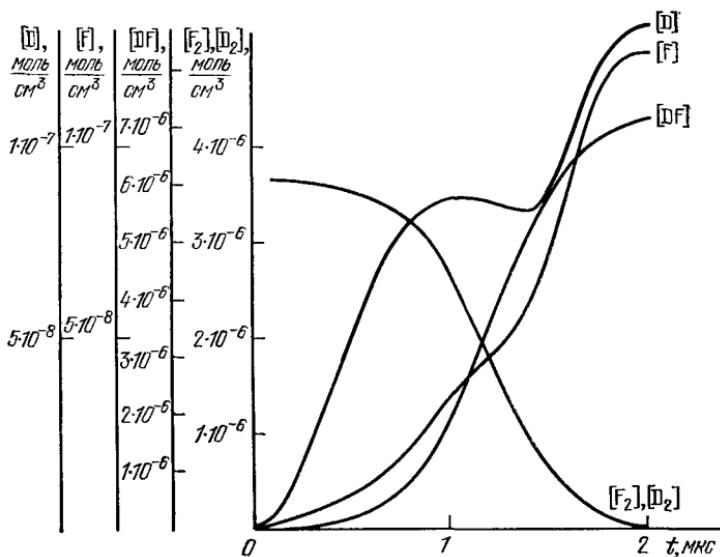


Рис. 2.9. Временная зависимость концентраций компонентов смеси в $\text{DF} - \text{CO}_2$ -лазере.

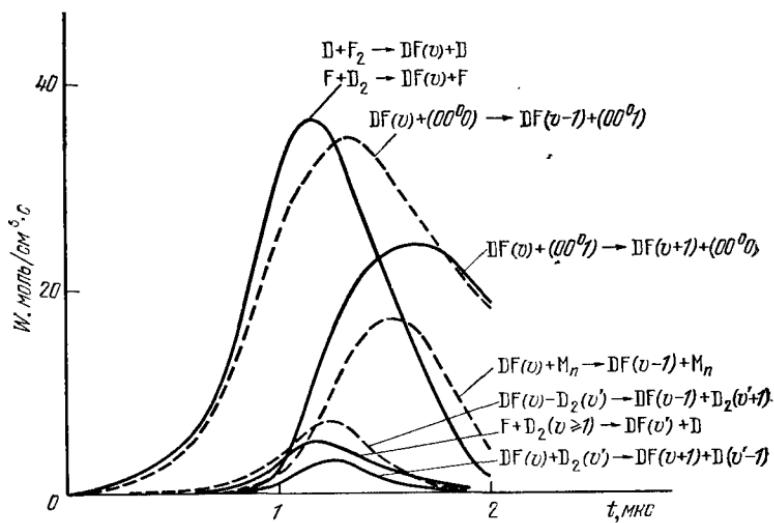


Рис. 2.10. Временная зависимость скоростей процессов возбуждения (сплошные) и дезактивации (пунктир) колебаний DF в $\text{DF} - \text{CO}_2$ -лазере.

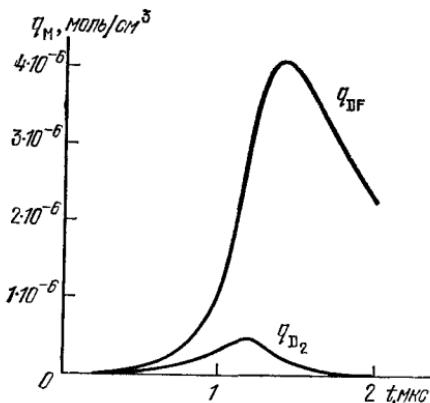


Рис. 2.11. Временная зависимость плотности колебательных квантов, запасенных в DF и D₂ в DF — CO₂-лазере.

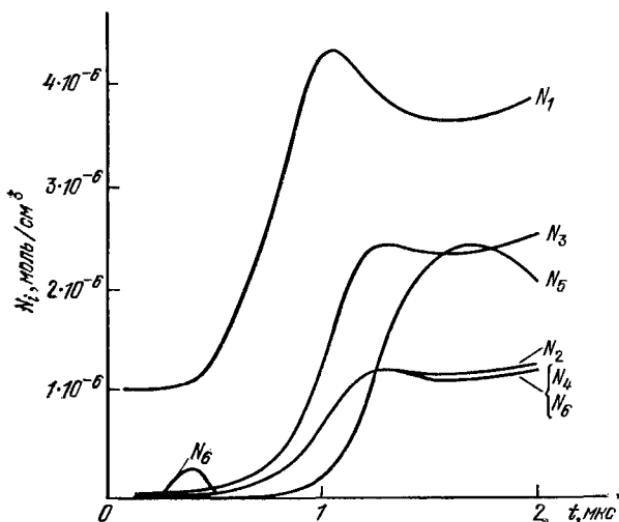


Рис. 2.12. Временная зависимость населения возбужденных колебательных уровней CO₂ в DF — CO₂-лазере: $N_1 = CO_2(01^10)$; $N_2 = CO_2(02^00)$; $N_3 = CO_2(02^20)$; $N_4 = CO_2(10^00)$; $N_5 = CO_2(11^10) + CO_2(03^10) + CO_2(03^30)$; $N_6 = CO_2(00^01)$.

Такая компенсация объясняется существенным увеличением населенности возбужденных состояний первых двух мод CO_2 из-за сильного разогрева газа. К концу импульса генерации газовая температура поднимается до значений, превышающих 2000 К (рис. 2.8).

Во-вторых, истощение запаса реагентов приводит к уменьшению скорости накачивающих реакций. Кинетика выгорания реагентов, наработки DF и временная зависимость концентраций атомов F и D представлены на рис. 2.9. К концу генерации реагенты выгорают на 90%. Скорость процессов возбуждения и дезактивации колебаний DF приведена на рис. 2.10. Скорость возбуждения колебаний DF за счет реакций $\text{F} + \text{D}_2$ и $\text{D} + \text{F}_2$ в течение импульса генерации проходит через максимум. Увеличение скорости возбуждения на начальном этапе связано с увеличением концентрации атомов F и D под действием инициирующего импульса и разогревом среды. Спад скорости возбуждения связан с выгоранием реагентов.

В-третьих, к концу импульса излучения происходит, как видно из рис. 2.10, возрастание скорости дезактивации колебаний DF за счет $V \rightarrow R, T$ -релаксации. Зависимость плотности колебательных квантов, запасенных в DF, от времени показана на рис. 2.11. Видно, что в рассматриваемых условиях интенсивного инициирования к концу импульса излучения не происходит полной передачи энергии колебательного возбуждения от DF к CO_2 и плотность колебательных квантов Q_{DF} продолжает релаксировать к равновесному значению после исчезновения инверсии в CO_2 .

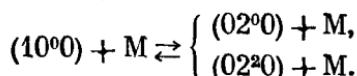
В-четвертых, из-за нагрева среды увеличивается населенность нижнего лазерного уровня 10%. Поэтому механизму накачки最难的,труднее поддерживать необходимую населенность верхнего рабочего уровня, которая с точностью до пороговой населенности следует за населенностью нижнего. Таким образом, рост населенности нижнего уровня приводит к увеличению скорости дезактивации верхнего и более раннему срыву генерации. Этим объясняется увеличение эффективности генерации с ростом теплоемкости смеси при разбавлении ее буферным газом.

Относительная роль кросс-релаксации $00^01 + \text{M} \rightarrow nm^l0 + + \text{M}$ и обратной передачи энергии от CO_2 к DF в дезактивации уровня 00^01 зависит от условий опыта. С уменьшением уровня инициирования увеличивается роль кросс-релаксации из состояния 00^01 в состояния nm^l0 и уменьшается влияние обратной передачи энергии от CO_2 к DF. Наиболее важными релаксационными процессами на верхнем рабочем уровне по каналу $(00^01) + \text{M} \rightarrow \rightarrow (nm^l0) + \text{M}$ являются столкновения с DF (вследствие высокой константы скорости дезактивации), CO_2 и He (вследствие высокого содержания этих компонентов в смеси). Потери нерав-

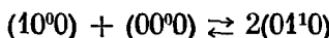
новесной колебательной энергии вследствие релаксации DF существенны лишь при высоком уровне инициирования реакции ($\Delta[F_2]/[F_2] \geq 3\%$), когда скорость передачи энергии от DF к CO₂ недостаточна для опустошения возбужденных состояний DF. Основной вклад в дезактивацию DF' вносят DF, F и D.

Основным механизмом заселения нижнего лазерного уровня 10⁰ при не слишком сильном нагреве является индуцированное излучение. К моменту окончания генерации заметный вклад в образование состояния 10⁰ начинают вносить процессы распада состояний 11¹0 и 03¹0. В свою очередь состояния 11¹0 и 03¹0 заселяются за счет дезактивации состояния 00¹.

В качестве главного механизма расселения нижнего лазерного уровня выступают процессы



Вклад процесса V → V-обмена



меньше, и, кроме того, он уменьшается в ходе реакции из-за увеличения населенности состояния 01¹0 вследствие нагрева газовой смеси. Основным «катализатором» термализации состояний 02⁰ и 01¹0 является He.

Существенно, что состояние 10⁰ и все состояния, расположенные ниже него, заселены почти равновесно в течение всего хода реакции (рис. 2.12).

5. Сравнение энергетики систем H₂—F₂ и D₂—F₂—CO₂. Если отвлечься от длины волны излучения, то уместно спросить, в чем состоит основное различие лазеров на смесях H₂—F₂ и D₂—F₂—CO₂. Можно ли с точки зрения энергетики во всех случаях отдать предпочтение одной из систем? Табл. 2.16 дает ответ на этот вопрос. В ней представлены результаты расчета удельной энергии и длительности лазерного излучения в зависимости от уровня инициирования реакции в смесях H₂—F₂—O₂—He и D₂—F₂—CO₂—He с равным запасом химической энергии. Из этих данных видно, что DF—CO₂-лазер предпочтителен при невысоких уровнях инициирования. Он характеризуется большей длиной лазерной цепи, но процесс передачи энергии становится «узким местом» накачки при высоком уровне инициирования. Следовательно, при интенсивном и быстром инициировании более предпочтительна система H₂(D₂)—F₂.

Интенсивное и быстрое инициирование может быть осуществлено с помощью сильноточных электронных пучков, получаемых от ускорителя, но ускорительная техника является дорогостоящей. Технически более простым является инициирование УФ

излучением ксеноновых ламп или открытого разряда, но интенсивность инициирования в этом случае меньше, а длительность инициирования больше. Поэтому в сочетании с сильноточным электронно-пучковым инициированием имеет преимущества смесь $H_2 - F_2$ без добавления CO_2 . В сочетании с фотолизом имеет преимущества смесь $D_2 - F_2 - CO_2 - He$.

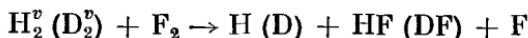
6. О возможности использования энергетического разветвления цепи для генерации когерентного излучения с высоким квантовым выходом. В существующих химических лазерах — ФВЛ и $DF - CO_2$ -лазере — разветвление цепи не вносит существенного

Таблица 2.16

Сравнение характеристик лазеров на смесях $H_2 - F_2$ и $D_2 - F_2 - CO_2$

Состав смеси и характеристика	Уровень инициирования $\Delta [F_2]/[F_2]$, %		
	0,1	1	10
$H_2 : F_2 : O_2 : He = 50 : 50 : 40 : 620$ мм рт. ст.	e_{JL} , Дж/л t_{JL} , мкс		$1,5$ $1,3$
$D_2 : F_2 : CO_2 : He = 50 : 50 : 200 : 360$ мм рт. ст.	e_{JL} , Дж/л t_{JL} , мкс		36 23
	27 $1,97$	100 $5,4$	370 $0,60$
			96 $1,1$

вклада в КПД, так как длительность лазерохимического процесса в исследованных режимах существенно меньше характерного времени разветвления. Последние исследования скорости разветвления в системах $H_2 - F_2$ и $D_2 - F_2$ дали заметно большие ее значения по сравнению с ранними работами (табл. 2.1). Полученные значения для константы скорости процесса энергетического разветвления

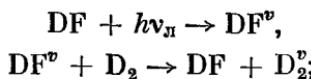


делают целесообразным экспериментальный и теоретический поиск условий работы лазера, при которых наработка центров шла бы в основном за счет процесса разветвления.

Численное исследование этого вопроса на примере системы $D_2 - F_2 - CO_2$ показывает, что такие условия существуют (если верны данные работ [30, 63] по скорости разветвления). Для инициирования лазера за счет процесса разветвления необходимо наличие в смеси колебательно-возбужденных молекул $D_2(H_2)$. Возможны, в частности, два способа получения $D_2^v(H_2^v)$:

а) введение в смесь небольшого количества молекул DF (HF), которые возбуждаются излучением DF (HF)-лазера и передают

энергию молекулам D₂(H₂):



б) слабое фотолизное или иное инициирование цепной реакции (образование небольшого количества атомов F), приводящее к образованию затравочного количества молекул DF^v, передающих энергию молекулам D₂.

Препятствием для развития разветвленного процесса и генерации является релаксация колебательной энергии DF^v и D₂^v, протекающая главным образом по каналу V → V-обмена с CO₂. Поэтому для того чтобы процесс разветвления не был подавлен, нужны смеси с достаточно большим отношением [F₂]/[CO₂] и [D₂]/[CO₂].

В табл. 2.17 представлены результаты расчета характеристик DF—CO₂-лазера для двух способов образования затравочных центров: с помощью ИК излучения и УФ излучения. В обоих

Таблица 2.17

Характеристики DF—CO₂-лазера в условиях развития генерации за счет процесса энергетического разветвления цепи

Состав и давление смеси	D ₂ :F ₂ :CO ₂ :He = 1:3,8:0,4:7, p = 760 мм рт. ст., p _{DF} (0) = 3 мм рт. ст.		
-------------------------	--	--	--

а) ИК инициирование

ϵ_{DF}^*)	1	0,2	0,05
$\epsilon_{\text{и}}^*$), Дж/л	5,54	1,11	$2,77 \cdot 10^{-1}$
$\epsilon_{\text{л}}$, Дж/л	36	37	36,6
$t_{\text{и}}$, с	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

б) УФ инициирование

n_{F} , см ⁻³	$3 \cdot 10^{13}$		$3 \cdot 10^{12}$
$\epsilon_{\text{и}}$, Дж/л	$0,96 \cdot 10^{-2}$		$0,96 \cdot 10^{-3}$
$\epsilon_{\text{л}}$, Дж/л	42,7		28,9
$t_{\text{и}}$, с	$1,2 \cdot 10^{-4}$		$3,1 \cdot 10^{-4}$
η_{Φ} , %	$0,445 \cdot 10^6$		$0,3 \cdot 10^7$
f	$0,74 \cdot 10^5$		$0,5 \cdot 10^6$
	*		

*) ϵ_{DF} — число квантов на одну молекулу DF, возбуждаемых ИК излучением, $\epsilon_{\text{и}}$ — энергия инициирования.

случаях достигается выигрыш в отношении энергии излучения к затратам энергии на инициирование, который не может быть получен в обычных условиях, когда разветвление подавлено. Физический КПД лазера особенно велик при фотолизном инициировании: $\eta_{\phi} = 3 \cdot 10^6 \%$. Однако инициирование ИК излучением может предоставить ряд технических преимуществ.

Заметим, что на начальном этапе развития реакции, когда разветвление осуществляется молекулами D_2 ($v = 1$), не выполнено условие

$$s > \sigma_{21},$$

где s — фактор разветвления, σ_{21} — вероятность релаксации верхнего лазерного уровня. Выполнено лишь условие химической нестабильности, так как расчет проведен для смеси, не содержащей кислорода. На последующих этапах развития цепного взрыва (характерное время периода индукции составляет 10^{-4} — 10^{-3} с) появляются молекулы D_2 , возбужденные на уровень $v = 2$ и приводящие к существенному ускорению процесса и генерации лазерного излучения.

Критическое содержание кислорода, подавляющее цепной взрыв, очень мало ($\gtrsim 0,3$ мм рт. ст. для рассмотренной смеси). Поэтому экспериментальная реализация эффекта требует прежде всего решения проблемы приготовления смесей с очень малым содержанием кислорода. Жесткое условие на содержание кислорода в смеси по-видимому объясняет, почему эффект возникновения генерации за счет разветвленного цепного процесса не наблюдался ранее.

Для входления в область воспламенения и получения генерации может быть рекомендован следующий способ: смесь высокого давления (выше второго предела воспламенения для данного состава), находящаяся в некотором объеме, с помощью соплового блока быстро перекачивается в больший объем, где давление падает ниже второго предела воспламенения, и инициируется слабым ИК или УФ излучением.

ГЛАВА 3

ХИМИЧЕСКИЕ ЛАЗЕРЫ ИМПУЛЬСНОГО ДЕЙСТВИЯ (ИХЛ)

§ 1. Требования к параметрам систем импульсного действия с химической накачкой

Смысль создания импульсных лазеров (в том числе и химических) состоит в том, чтобы за относительно короткие времена получать излучение очень большой мощности. Это означает, что за короткое время, равное длительности импульса генерации лазера, должна излучаться сравнительно большая энергия. Отсюда следует сделать логический вывод, что скорость химической реакции также должна быть очень большой. Требование максимальной компактности системы приводит к задаче получения как можно большей энергии излучения с единицы объема лазерного устройства, что достижимо лишь при сравнительно высоких давлениях реагентов. Поэтому задача создания импульсного химического лазера может быть сформулирована таким образом: за очень короткое время нужно приготовить быстрореагирующую смесь сравнительно высокого давления. Очевидно, что время приготовления смеси должно быть порядка или меньше требуемой длительности лазерного импульса. Пусть она будет составлять $t_l \approx 10^{-4}$ с. Приготовить смесь с давлением реагентов даже в несколько мм рт. ст. за времена короче 10^{-4} с в разумных объемах не представляется возможным. Таким образом, в сформулированной выше постановке задача создания импульсного химического лазера не решается. Однако ее можно решить приготовлением смеси стабильных реагентов с последующим инициированием реакции.

Как уже отмечалось в гл. 1, к инверсной населенности могут приводить лишь быстрые реакции, протекающие с участием свободных атомов или химически активных радикалов. Создание химически активных центров в смеси (инициирование реакции) требует затрат энергии от какого-либо внешнего источника. Очевидно, что химический лазер представляет тем больший интерес, чем меньше отношение энергии, затраченной на инициирование реакции, к энергии лазерного излучения. Отсюда и стремление использовать в химических лазерах импульсного действия цепные реакции с длинной эффективной (лазерной) цепью, когда каждый химически активный центр проводит боль-

шое число превращений (равное $v_{\text{эф}}$), дающих вклад в энергию излучения химического лазера.

Подчеркнем здесь еще раз отличие лазерной длины цепи от ее химической длины. Лазерная длина цепи определяется соотношениями вида (1.35 в), (1.40 в), куда входит отношение скорости продолжения цепи к скорости релаксации активных молекул. Реакции водорода с хлором и водорода со фтором являются цепными, с достаточно большой химической длиной цепи. Однако отношение скоростей продолжения цепи к скорости релаксации возбужденных молекул в смеси $\text{H}_2 - \text{F}_2$ намного больше, чем в смеси $\text{H}_2 - \text{Cl}_2$. Фактически оказывается, что с точки зрения лазерной длины цепи реакция водорода с фтором является цепной ($v_{\text{эф}} > 1$), а реакция водорода с хлором — нецепной ($v_{\text{эф}} \lesssim 1$). Вот почему лазеры на смеси $\text{H}_2 - \text{Cl}_2$ не получили большого развития, несмотря на то, что первый химический лазер был экспериментально осуществлен именно на смеси $\text{H}_2 - \text{Cl}_2$ [1].

Смесь $\text{D}_2 - \text{F}_2 - \text{CO}_2 - \text{He}$ обладает еще более длинной лазерной цепью, чем смесь $\text{H}_2 - \text{F}_2$. В этой смеси излучающими являются молекулы CO_2 , имеющие скорость релаксации, меньшую, чем молекулы HF, излучающие в смеси $\text{H}_2 - \text{F}_2$. Скорости же продолжения цепи у них примерно одинаковы. Укажем еще на одну смесь: $\text{H}_2 (\text{D}_2) - \text{ClF}$, которая обладает лазерной длиной цепи, заметно превышающей единицу.

Детальные численные расчеты, обсуждавшиеся в гл. 2, и экспериментальные исследования показывают, что эффективная лазерная длина цепи достигает значений $\sim 30 - 100$ для системы $\text{H}_2 - \text{F}_2$, $\sim 100 - 400$ для системы $\text{D}_2 - \text{F}_2 - \text{CO}_2$ и ~ 10 для системы $\text{H}_2 - \text{ClF}$. Реакции в других смесях, использованных в химических лазерах, являются нецепными с точки зрения лазерного процесса.

Из сказанного ясно, что химический лазер импульсного действия должен состоять из реактора, в который вводится смесь реагентов, и инициирующего устройства, запускающего реакцию путем создания химически активных центров. Реактор необходимо снабдить окнами для вывода излучения или открывающимися заглушками в случае безоконного варианта [101, 112] и поместить в резонатор, простейшая конструкция которого — два зеркала. Когда необходимо нейтрализовать отработанные газы, используются различные ловушки (азотные, угольные и т. д.). Принципиальная блок-схема химического лазера импульсного действия представлена на рис. 3.1.

Инициирование реакции может быть осуществлено либо фотолитически, либо за счет электронного удара. Каким условиям необходимо удовлетворить, создавая инициирующее устройство? Ответ на этот вопрос может быть найден путем анализа основных кинетических закономерностей развития цепного процесса в химическом лазере.

Из анализа, проведенного в § 1 гл. 1, следует, что:

- 1) существует пороговое значение скорости реакции, а следовательно, и концентрации химически активных центров (атомов, радикалов), ниже которого лазер возбуждаться не будет (см. формулы (1.9) и (1.13));
- 2) длительность генерации обратно пропорциональна общему давлению смеси (1.35 а);
- 3) удельная энергия химического лазера пропорциональна давлению смеси ((1.35б) и (1.37в)) и связана с длительностью-

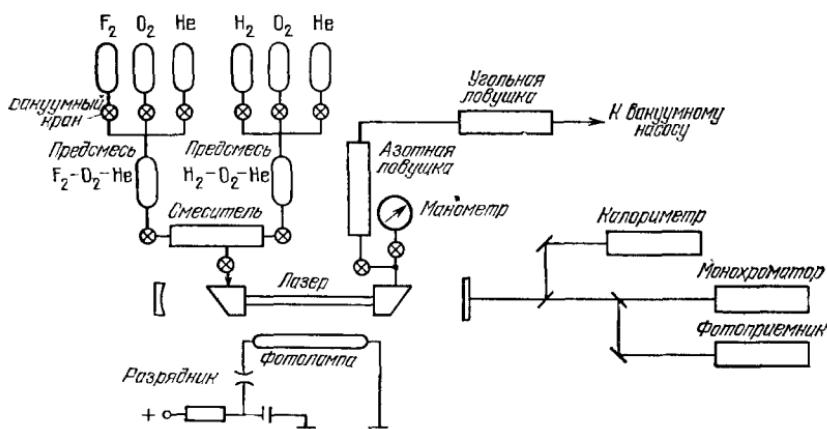


Рис. 3.1. Принципиальная схема химического $H_2 - F_2$ -лазера импульсного действия с инициированием импульсным фотолизом.

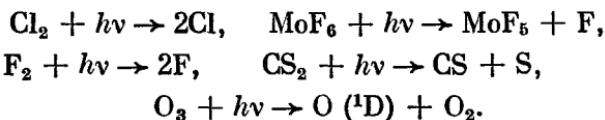
генерации так, что увеличение удельной энергии ведет к уменьшению длительности генерации.

Сформулированные выше выводы позволяют определить требования, предъявляемые к источнику инициирования и давлению лазерной смеси, если задана необходимая энергия генерации. В этом отношении мы можем опираться на результаты, полученные в гл. 2, где проведен анализ энергетических характеристик химических лазеров импульсного действия на основе цепной реакции фотортирования водорода. Изучение таких лазеров вызывает наибольший интерес ввиду возможности достижения в них больших значений технического КПД. Из табл. 2.2 следует, что для смеси $H_2 - F_2$ атмосферного давления величина удельного энергосъема $\sim 50 - 100$ Дж/(л·атм) достигается при длительности инициирования $\sim 2 - 3$ мкс и начальной концентрации активных центров $(3 - 6) \cdot 10^{15}$ см⁻³. При использовании смеси $D_2 - F_2 - CO_2$ ограничения на длительность инициирования несколько смягчаются — она может быть в два — три раза длиннее при тех же значениях начальной концентрации активных центров и удельного энергосъема.

§ 2. Инициирование импульсных химических лазеров

1. Способы инициирования. В этом разделе мы рассмотрим физические процессы, используемые для создания активных центров (в данном случае атомов) в рабочей среде ИХЛ при различных способах инициирования. Также будет уделено внимание требованиям, предъявляемым к интенсивности источников инициирования различного типа, и ограничениям, связанным с физическими основами применяемых способов инициирования.

Инициирование импульсным фотолизом. В основе этого способа инициирования лежат процессы фотодиссоциации типа



Здесь $h\nu$ — квант, соответствующий ультрафиолетовой области, где процесс фотодиссоциации обычно наиболее эффективен. Причем нужно отметить, что его эффективность резко меняется с длиной волны излучения. (Для примера на рис. 3.2 приведены

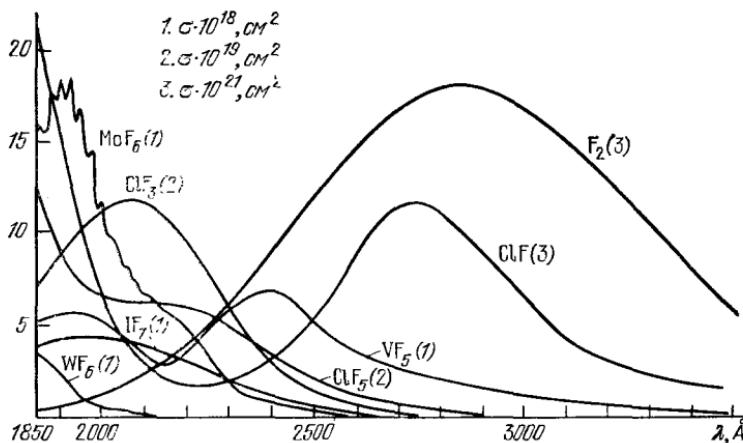


Рис. 3.2. Спектры фотодиссоциации F_2 , ClF , ClF_3 , ClF_5 , VF_5 , WF_6 , MoF_6 , IF_7 [3].

спектры и сечения процесса фотодиссоциации различных фторсодержащих соединений.)

Концентрация активных центров в данном случае находится из кинетического уравнения для скорости рождения активных

центров при фотолизе:

$$dN/dt = \Phi \sigma I_0 N_0, \quad (3.1)$$

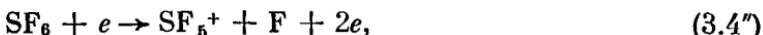
где N — концентрация активных центров, Φ — квантовый выход процесса фотодиссоциации, I_0 — число фотонов с единицы поверхности источника в единицу времени, σ — сечение процесса фотодиссоциации, N_0 — концентрация диссоциируемых молекул. Если поток фотонов от фотоисточника постоянен по времени, а время действия этого фотоисточника составляет τ_i , то из (3.1) получим выражение для интенсивности требуемого потока фотонов:

$$I_0 = \frac{N}{\Phi \sigma N_0 \tau_i}. \quad (3.2)$$

Отсюда можно оценить диапазон величин интенсивности потока фотонов, необходимых для достижения требуемой концентрации атомарного фтора $[F] \approx 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$, образуемого при фотодиссоциации F_2 ($\sigma_{\text{аф}} \approx 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Phi = 2$, $[F_2] \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) за характеристические времена генерации лазера $t_{\text{л}} \approx (1-5) \cdot 10^{-6} \text{ с}$:

$$I_0 = (0,4-20) \cdot 10^{22} \text{ фотон}/\text{см}^2 \cdot \text{с.}$$

Иницирование электронным ударом. Развал молекул при электронном ударе происходит вследствие разнотипных по своей природе процессов. В качестве наиболее важного примера следует привести различные механизмы образования атомов фтора и водорода, свидетельствующие о сложной последовательности процессов, протекающих в рабочей среде фтороводородных лазеров с иницированием реакций электронным ударом:



Зависимость сечений процессов (3.3)–(3.8) от энергии электронов E_e представлена на рис. 3.3. В [5] такая зависимость для молекулы F_2 была измерена в относительных единицах. Тем не менее имеются достаточные основания для проведения оценок абсолютной величины σ_{F_2} . Исходя из экспериментально найденных констант k скорости процесса (3.3) диссоциативного захвата фтором электронов с энергией $E_e \sim 3 \cdot 10^{-2}$ эВ ($k = 3,1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$) [9] и $E_e \sim 1$ эВ ($k \approx 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$) [10] можно оценить величину сечения этого процесса ($\sigma_{F_2} \approx (1-5) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$) для электронов

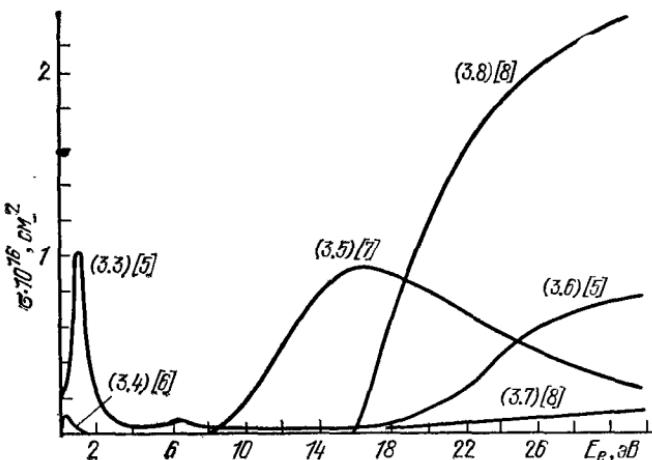


Рис. 3.3. Сечения различных процессов при электронном ударе.

с энергией 1,5–2 эВ. Подобные по порядку величины сечения этого процесса имеют и другие фторосодержащие газы. Наряду с приведенными выше процессами атомарный фтор образуется также в результате реакции



которая протекает достаточно быстро из-за большой величины ее константы скорости ($k \approx 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [10]).

Существует два способа создания свободных электронов в рабочей среде ИХЛ: образование вторичных электронов при ионизации газа в случае прохождения пучка быстрых электронов и образование свободных электронов в процессе развития электрического разряда. Ниже мы более подробно рассмотрим физические основы инициирования ИХЛ этими способами.

Из анализа приведенной выше схемы процессов можно сделать вывод, что атомарный фтор при инициировании смеси $H_2 - F_2$ пучком быстрых электронов образуется в основном в процессах (3.3) и (3.9). Характерное время процесса (3.3) (при концентра-

ции молекулярного фтора $\sim 10^{19}$ см⁻³) порядка 10^{-10} с, для процесса (3.9) (даже при небольших концентрациях вторичных электронов, $\sim 10^{15}$ см⁻³) оно порядка 10^{-7} с, что намного меньше характерного времени генерации при тех же условиях (около 3 мкс, см. табл. 2.2). Следовательно, можно считать, что концентрация активных центров равна учетверенной концентрации вторичных электронов n_e

$$[F] = 4n_e = 4qt_e, \quad (3.10)$$

где t_e — время действия электронного пучка, q — объемная скорость ионизации (ионная пара/см³·с), связанная с плотностью тока пучка $J_{\text{п}}$ (А/см²) следующим соотношением [11]:

$$q = 6,2 \cdot 10^{18} p_{F_2} s_{F_2} J_{\text{п}}. \quad (3.11)$$

Здесь p_{F_2} — давление F_2 ; s_{F_2} (ионная пара/см·мм рт. ст.) — общее число ионных пар, создаваемых на единице длины пробега быстрым электроном при $p_{F_2} = 1$ мм рт. ст. Величина s_{F_2} зависит от энергии электрона и определяется соотношением $s_{F_2} = (dU/dx) w^{-1}$, где dU/dx — потери энергии электронов пучка, определяемые расчетным путем, w — энергия, затрачиваемая на создание одной пары ионов в газе (на одно столкновение); она не зависит от энергии электрона в пучке и слабо различается в разных газах. Характерное значение w составляет 25—35 эВ/на ионную пару [12]. В [11] для пучка быстрых электронов с энергией 1,7—2,0 МэВ было вычислено значение $s_{F_2} = 1,29 \cdot 10^{-2}$ ионная пара/см·мм рт. ст. Если основную массу газа в рабочей среде химического лазера составляет не фтор, а другой газ, то в формулу (3.11) необходимо подставлять значения p и s для другого газа.

Используя выражения (3.10) и (3.11), можно определить плотность тока пучка быстрых электронов, необходимую для получения требуемой концентрации атомарного фтора:

$$J_{\text{п}}^* = 4 \cdot 10^{-20} \frac{[F]}{p_{F_2} s_{F_2} t_e}.$$

Взяв в качестве типичных параметры $[F] \approx (10^{15}—10^{16})$ см⁻³; $s_{F_2} = (10^{-1}—10^{-2})$ ионная пара/см·мм рт. ст.¹⁾, $p_{F_2} = 200$ мм рт.ст.; $t_e \approx 10^{-7}$ с; получим следующий диапазон требуемых плотностей тока пучка: $J_{\text{п}} \approx 10^1—10^8$ А/см².

Проведение подобных оценок для электроразрядного способа инициирования наталкивается на большие трудности, поскольку для этого случая характерна чрезвычайно сложная картина раз-

1) Значение $s_{F_2} \geq 10^{-1}$ ионная пара/см·мм рт. ст. характерно для пучков электронов с энергиями в несколько сотен кэВ.

нообразных, протекающих одновременно процессов, обусловленная наличием широкого распределения электронов по энергиям при наложении на рабочую среду постоянного электрического поля. Определение же вида распределения электронов по энергии представляет очень сложную задачу. Кроме того, сечения многих процессов приведены в литературе с большой погрешностью или вовсе не известны. Все это в совокупности затрудняет проведение точных расчетов.

Для качественного рассмотрения основных закономерностей электроразрядного инициирования запишем кинетическое уравнение для концентрации электронов n_e в следующем приближенном виде:

$$\frac{dn_e}{dt} = q + \sum_i \sigma'_e p_i n'_e v'_e - \sigma_{F_2} n_e v_e [F_2], \quad (3.12)$$

где q — скорость создания электронов внешним источником; σ'_e — сечение процесса ионизации типа (3.7) для компонента смеси с давлением p_i ; v_e и v'_e — скорости электронов с различными энергиями; n_e и n'_e — соответствующие им концентрации электронов. Второй член в уравнении (3.12) отвечает за рождение электронов вследствие столкновительной ионизации в процессах типа (3.7), (3.8); последний член характеризует убыль электронов в процессе диссоциативного захвата (3.3). Это уравнение обычно дополняется для электроионизационного CO_2 -лазера членом, учитывающим диссоциативную рекомбинацию электронов и ионов. Однако при наличии в среде сильно электроотрицательного газа скорость этого процесса можно пренебречь по сравнению со скоростью диссоциативного захвата электронов.

По способу создания свободных электронов электрический разряд может быть двух типов: самостоятельным и несамостоятельным. В самостоятельном разряде электроны образуются в процессах столкновительной ионизации при превышении напряженности приложенного электрического поля пробойного значения. В этом случае $q = 0$ и $\sum_i \sigma'_e p_i n'_e v'_e > \sigma_{F_2} n_e v_e [F_2]$, что достигается, естественно, сдвигом максимума распределения электронов по энергии в сторону больших энергий. Причем «горячий хвост» в распределении может простираться до ~ 20 эВ.

В несамостоятельном разряде свободные электроны создаются внешним источником, а основная энергия вкладывается в рабочую среду за счет постоянного поля с допробойной напряженностью. Сейчас наиболее широко используются два способа создания электронов проводимости внешним источником — фотоионизация и образование вторичных электронов при прохождении электронных пучков сквозь рабочую среду. Условие несамостоятельности

разряда выглядит следующим образом:

$$q \gg \sum_i \sigma_e' p_i n_e' v_e'.$$

Этому соответствует сдвиг максимума в распределении электронов в сторону меньших энергий и исчезновение «горячего хвоста» в распределении. Наличие постоянного электрического поля может существенно повысить вклад реакций (3.4'), (3.4''), (3.5)–(3.8) в образование активных центров и тем самым увеличить эффективность использования каждого электрона проводимости. При увеличении средней энергии электронов скорость прилипания электронов уменьшается, а скорость процессов (3.4'), (3.4''), (3.5)–(3.8) возрастает. Качественно можно оценить эффективность использования каждого электрона проводимости исходя из величины вероятности w_e того, что электрон с нулевой энергией, набрав энергию в электрическом поле, выйдет из области энергий $\sim (0-2)$ эВ (где эффективно идет процесс диссоциативного захвата электронов фтором), а не захватится молекулой фтора. Скорость набора энергии электроном в постоянном электрическом поле с напряженностью E оценивается по формуле

$$\varphi = e^2 E^2 / m_e v_e,$$

где m_e и v_e — масса и частота упругих столкновений электрона. Тогда время выхода электрона из интервала захвата составит $2 \text{ эВ}/\varphi$, а характерное время прилипания — $(\sigma_{F_2} v_e [F_2])^{-1}$. Отсюда искомую вероятность w_e можно определить из отношения указанных времен:

$$w_e = \frac{e^2 E^2}{2m_e v_e \sigma_{F_2} v_e [F_2]} . \quad (3.13)$$

При $p = 1$ атм, $v_e \approx 2,5 \cdot 10^7$ см/с ($E_e \approx 1$ эВ), $[F_2] \approx 10^{19}$ см⁻³, $E \approx 5$ В/см получим $w_e \approx 10$. Эта цифра вероятности использования одного электрона проводимости намного меньше, чем в электроионизационном CO₂-лазере ($w \gtrsim 10^3$). Конечно, нужно отметить, что проведенные расчеты носят лишь оценочный характер. Тем не менее они наглядно характеризуют сложности, возникающие на этом пути инициирования химических лазеров. Провести более строгие и надежные расчеты в настоящее время пока затруднительно, поскольку работа по изучению возможностей электроионизационного способа инициирования химических лазеров еще не вышла из стадии физических исследований. Безусловно, к дальнейшему развитию данного способа инициирования проявляется большой интерес, ведь в этом случае значительно снижаются требования к величине плотности тока электронного пучка, необходимого для создания свободных электронов.

Аналогичные рассуждения можно провести и для химических лазеров на других смесях ($\text{SF}_6 - \text{H}_2$, $\text{CS}_2 - \text{O}_2$, $\text{H}_2 - \text{Cl}_2$ и т. д.). Общей особенностью у них является наличие в смеси сильно электроотрицательных газов. Следовательно, приведенные выше соображения в большей или меньшей степени применимы и для них.

Т е р м и ч е с к о е и н и ц и и р о в а н и е. Эффективная диссоциация фтора и некоторых фторосодержащих молекул и, следовательно, образование атомарного фтора происходят при относительно невысоких температурах ($\sim 800 - 1500$ К). Этот процесс может быть применен для инициирования химических фтороводородных лазеров за счет термической диссоциации, происходящей при импульсном нагреве смеси до высокой температуры. В этом случае представляется возможность использовать запас внутренней энергии рабочей среды, которая может выделяться в результате теплового взрыва, относящегося, как и цепные разветвленные реакции, к классу самоподдерживающихся реакций, но выбор веществ здесь может быть значительно шире.

В настоящее время существуют два способа использования явления теплового взрыва для этой цели: фотоинициирование теплового взрыва импульсными ксеноновыми лампами и применение детонационных волн. Так, в [13] термическая диссоциация SF_6 и NF_3 осуществлялась при фотоинициированном импульсной ксеноновой лампой тепловом взрыве ClN_3 . Выделяющейся при этом теплоты оказалось достаточно, чтобы термически инициировать $\text{SF}_6 - \text{H}_2$ - и $\text{NF}_3 - \text{H}_2$ -лазеры. Наилучшие результаты дала смесь состава $\text{ClN}_3 : \text{NF}_3 : \text{H}_2 = 1 : 1 : 2$ (при $p = (12 - 24)$ мм рт. ст). Генерация на молекулах HF также была получена за фронтом «пересжатой» детонационной волны в смеси $\text{F}_2\text{O} - \text{H}_2 - \text{Ar}$ [14]. Стабильность зоны реакции достигалась разгоном детонационной волны до скоростей ($1,8 - 2,0$) км/с, превышающих критическую скорость Чепмена — Жуге. Здесь определенную проблему представляла большая величина дифракционных потерь резонатора вследствие малой величины зоны реакции (характерный масштаб значительно меньше 1 см), обусловленной как высокой скоростью реакции при температуре за фронтом волны большей 2000 К, так и трудностью получения инверсии при таких высоких температурах среды.

Термическое инициирование, в принципе, можно осуществить не только во фтороводородных лазерах. Так, в [15] теоретически рассматривалась возможность получения генерации на молекуле CO за фронтом волны пересжатой детонации в смеси $\text{CS}_2 - \text{O}_2$. Расчетное значение коэффициента усиления ненасыщающего сигнала $\sim 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о реальности такого лазера, хотя ему будут присущи недостатки HF -лазера с аналогичным способом инициирования.

2. Технические аспекты инициирования. Параметры ИХЛ в значительной степени определяются параметрами используемых источников инициирования. В предыдущем пункте были рассмотрены требования, предъявляемые к энергетическим характеристикам таких источников. Для устранения потерь в КПД ИХЛ, возникающих в случае, когда длительность импульса инициирования (τ_i) больше длительности импульса генерации (t_l), необходимо выполнить условие $\tau_i \leq t_l$, которое определяет верхнюю границу длительности импульса инициирования. Из результатов, изложенных в гл. 2, следует, что длительность импульсов инициирования не должна превышать нескольких микросекунд. Достижение же столь малой величины τ_i представляет собой, как будет показано ниже, довольно сложную техническую задачу.

Помимо интенсивности и длительности импульса инициирования очень важной характеристикой источника инициирования является его КПД. И в самом деле, ведь технический КПД ИХЛ находится в прямой зависимости от КПД самого источника инициирования, представляющего собой отношение той части энергии источника, которая может быть израсходована на создание активных центров, к полной энергии системы питания источника. Поэтому, когда требуется создать ИХЛ с максимальным техническим КПД, при подборе наиболее подходящих источников нужно исходить из сравнения их КПД. Итак, можно сделать общее заключение, что при дальнейшем рассмотрении основных принципов работы и параметров различных источников инициирования, обеспечивающих различные способы инициирования, необходимо прежде всего уделять внимание возможности удовлетворить тем требованиям, которые предъявляются к вышеуказанным параметрам источников.

Фотоиницирование. Принцип действия импульсных фотоисточников основан на явлении свечения плазмы при протекании через нее мощных импульсных токов. В настоящее время широкое распространение получили источники, в которых используются два основных типа сильноточных излучающих разрядов: разряд, ограниченный стенками, в инертном газе при пониженном давлении (импульсные кварцевые лампы), и разряд, свободно развивающийся непосредственно в рабочем газе.

В импульсных лампах кварцевая трубка отделяет лазерную среду от среды, в которой происходят разряд и свечение. Это обстоятельство является преимуществом импульсных ламп, так как дает возможность независимо подбирать составы этих сред. Однако импульсные лампы имеют и недостатки: их стенки не пропускают или плохо пропускают излучение в области вакуумного УФ, а также может происходить порча и даже разрушение этих стенок. Все это свидетельствует о том, что каждый тип сильноточ-

ных излучающих разрядов не имеет безусловных преимуществ, поэтому в зависимости от конкретных требований к ИХЛ применяются оба типа. Рассмотрению их особенностей и будет посвящен данный пункт.

Сначала сформулируем основные закономерности работы ламповых источников света, работающих в режимах, удовлетворяющих необходимым для успешной работы ИХЛ требованиям:

1. Работа при длительностях разрядов в несколько микросекунд налагает особые требования на параметры разрядного контура. Их можно определить из следующих приближенных соотношений для согласованного режима разряда:

$$E_6 = \tilde{C}U_6^2/2 \approx I^2R\tau,$$

$$I = js, R = \rho l/s, \rho \sim j^{-1/2}, \tau \approx \pi\sqrt{LC} = RC.$$

Здесь E_6 — энергия, запасаемая в электрической батарее и вкладываемая в плазму разряда, имеющую сопротивление R ; τ — характерное время разряда; s — площадь поперечного сечения; l — длина разряда; L , C , U_6 — индуктивность контура, емкость и напряжение накопителя соответственно; j — плотность тока в излучающей плазме. Конечно, следует еще раз отметить, что приведенные соотношения имеют приближенный характер, так как, например, они не учитывают изменений параметров разряда во времени и полноту заполнения канала разряда на ранней и поздней стадиях развития разряда. Особенно это относится к условию существования согласованного режима разряда, которое достаточно подробно исследовано в [16]. Тем не менее, приведенные выше соотношения позволяют качественно получить следующие важные выражения:

$$j \sim P_p^{1/2}, \quad U_6 \sim \frac{l^{1/2}}{s} \sqrt{\frac{C}{L}}, \quad L \approx \frac{i\pi^2 U_6^2}{2\pi^2 E_6}$$

(P_p — удельная мощность, вкладываемая в разряд), позволяющие найти соотношение между плотностью тока разряда и удельной вкладываемой мощностью и показывающие, что согласованием разряда можно управлять с помощью изменения его длины, напряжения на нем и вариаций емкости накопителя. Кроме того, из последнего выражения можно оценить индуктивность всего разрядного контура, необходимую для достижения длительности разряда ~ 1 мкс при энергии и напряжении накопителя соответственно ~ 1 кДж и 30 кВ. Получаемая величина оказывается очень малой (~ 50 нГ). Отсюда следует, что и конденсаторы накопителя, и разрядник, и подводящие коммуникации, и сама импульсная лампа должны иметь чрезвычайно малую индуктивность.

2. Известно, что яркостная температура источника $T_a \sim j^{1/2}$. Следовательно, рост плотности тока разряда будет сопровождаться увеличением интенсивности потока излучения. При этом разряд начинает приближаться по характеристикам излучения к абсолютно черному телу. Величина интенсивности излучения в УФ области спектра в условиях высокой плотности разрядного тока связана с ней примерно линейным образом. Отсюда напрашивается вывод о желательности увеличения плотности тока в разряде, если нужно увеличить начальную концентрацию активных центров в ИХЛ. Ведь в обычных режимах импульсные лампы имеют яркостную температуру порядка $T_a \approx 10\,000$ К (плотность тока до 10 кА/см²) [17] и, следовательно, могут обеспечить лишь интенсивность потока излучения в полосе диссоциации фотона $I_0 \approx (5 \cdot 10^{21} - 10^{22})$ фотон/(см²·с). Несколько увеличить интенсивность потока излучения помогает применение отражателей света, которые направляют излучение импульсных ламп в нужную область пространства, занимаемую лазерной средой.

3. Однако в «жестких» режимах разряда возникает серьезная опасность разрушения стенок кварцевой лампы. Именно она ограничивает удельную мощность вклада энергии в объем лампы и, таким образом, ограничивает увеличение плотности разрядного тока. Одной из наиболее существенных причин разрушения стенок кварцевой лампы является неоднородность заполнения объема лампы плазмой. Тем не менее возникающая при этом ударная волна может быть в принципе ослаблена. Это достигается с помощью стабилизирующего действия обратного тока, когда разрядная плазма находится внутри изолированного от нее проводящего корпуса, по которому и протекает обратный ток. Здесь используется эффект отталкивания двух проводников, токи в которых имеют противоположное направление. В этом случае возможны два технических решения.

1) Если необходимо инициировать химическую реакцию в больших объемах, то целесообразно применение стандартных трубчатых ламп, наполненных ксеноном при давлении несколько десятков мм рт. ст. и находящихся в сетке обратных токопроводов. На этом пути, когда рабочая среда окружает импульсную лампу, удалось достигнуть длительности импульса излучения $\tau_i \approx 3$ мкс и яркостной температуры излучения $T_a \approx 22\,000$ К в области 2400—3000 Å при энергии накопителя 1,8 кДж [18].

2) Еще более короткие длительности импульса излучения ($\tau_i \approx 1$ мкс) были получены при использовании так называемых «коаксиальных» ламп [19—21], в которых разряд происходит в пространстве между двумя соосными кварцевыми трубками, а лазерная среда находится внутри трубки с меньшим диаметром. При этом расположенный спаружи отражатель в виде, например, намотанной на коаксиальную лампу алюминиевой фольги служит

одновременно и обратным токопроводом. В [21] сообщалось о получении данным способом излучения с длительностью $\tau_i \approx 1,2$ мкс ($j \approx 2 \cdot 10^5$ А/см²) и $T_i \approx 50$ 000 К при электрической энергии накопителя $\sim 6,8$ кДж.

Аналогичные принципы лежат в основе сильноточных излучающих разрядов, происходящих непосредственно в рабочем газе. В этом случае на формирование и излучательные характеристики разряда может влиять состав рабочего газа, а отсутствие ограничивающих стенок дает возможность расширяться каналу разряда до тех пор, пока кинетическое давление плазмы не будет уравновешено магнитным давлением токового шпура разряда, после этого наступает стадия самосжатия разряда. Образование первоначального тонкого канала горячей плазмы может происходить в результате взрыва тонких металлических проволочек при протекании по ним больших токов или электрического пробоя по их поверхности [22, 23].

Более развитой поверхности разряда можно добиться при замене проволочек тонкими металлическими фольгами. В другом способе (в так называемых «скользящих» или поверхностных разрядах) горячая плазма может образовываться при разряде в испаренном материале поверхности диэлектрика [22, 23], а обратный токопровод находится под этой поверхностью на минимально возможном расстоянии. В обоих случаях появляется возможность значительного уменьшения индуктивности разрядного контура и тем самым укорочения разряда в нем при сохранении высокой яркости излучения плазмы.

Необходимо заметить, что в процессе развития открытого излучающего разряда формируются ударные волны. Поэтому стенки лазерной кюветы должны обладать повышенной прочностью.

Характерная длительность излучения и яркостная температура взрывающейся проволочки составляют соответственно $(1-2) \cdot 10^{-6}$ с и $T_i \approx 30$ 000 К [22, 23]. Меньшие длительности, естественно, достигаются при использовании поверхностных разрядов за счет меньшей индуктивности разрядного контура. В этом случае возможно получение длительности излучения меньше 10 мкс при яркостной температуре, превышающей 30 000 К [24]. Столь высоким температурам соответствует большая интенсивность потока излучения в полосе фотодиссоциации фтора — $(3-10) \cdot 10^{23}$ фотонов/см²·с.

До сих пор основное внимание мы уделяли энергетическим характеристикам фотоисточников. Вопроса достижения максимальной величины их КПД мы касались лишь косвенно, когда подчеркивали необходимость укорочения импульса излучения до величины, не превышающей длительность генерации в ИХЛ. Однако остается открытым вопрос о достижении максимального

КПД импульсных фотоламп, работающих в режиме коротких длительностей разряда ($1\text{--}5\text{ }\mu\text{s}$), путем подбора оптимальной геометрии разряда, давления и состава наполняющего газа, оптимальной вкладываемой в разряд энергии [25]. Комплекс подобных исследований проводился, в основном, при отработке импульсных фотоламп с большой длительностью разряда [17, 26]. Получаемые сейчас КПД импульсных ламп, работающих в режиме коротких длительностей разряда, составляют несколько процентов. И хотя КПД взрывающихся проволочек и поверхностных разрядов несколько выше (5—10%), учет превышения длительности их излучения над длительностью генерации в ИХЛ может в этом случае привести к снижению реального технического КПД ИХЛ.

Электроразрядное инициирование. Когда эксперимент проводится при давлении рабочей среды, не превышающем нескольких мм рт. ст., целесообразно применять обычные схемы создания продольного электрического разряда. Повышение же давления приводит к переходу однородного разряда в дуговой. В этом случае для улучшения однородности электрического разряда в рабочих средах химических лазеров, так же, как и в случае электроразрядных CO_2 -лазеров (см., например, [27]), используются различные схемы создания поперечных самостоятельных разрядов. Ниже мы рассмотрим особенности наиболее часто употребляющихся схем.

Самостоятельный разряд наиболее просто можно получить при подаче импульса перенапряжения между двумя электродами, один из которых представляет собой одномерный или двумерный набор специально изготовленных острый с шагом 6—10 мм (рис. 3.4,а). Второй электрод изготавливается в виде круглого стержня или полированной полосы из стали, латуни, алюминия или меди. Для того чтобы избежать краевых эффектов, ширина полосы должна значительно превышать ширину острыйного электрода или изготавливаться со специальным профилем (наибольшее распространение получили электроды с профилем Роговского). Для предотвращения развития дугового разряда напряжение на каждое острье подается через ограничительное сопротивление, выполняющее роль искрогасителя. При повышении величины тока через одно из острий, где начинает развиваться дуговой разряд, происходит увеличение падения напряжения на ограничительном сопротивлении. В результате этого разрядное напряжение на данном острье падает. Соответственно уменьшается ток разряда, тем самым предотвращая дальнейшее развитие дугового разряда. В некоторых работах [28] пабор ограничительных сопротивлений заменился раствором электролита (например, сульфата меди), который служил распределенным сопротивлением. Варьирование величины сопротивления в этом случае осуществляется измене-

нием концентрации электролита. Наличие ограничительных сопротивлений приводит к падению значительной части энергии накопителя на них, т. е. к снижению технического КПД лазера.

Широкое распространение получили также схемы с двойным разрядом, где отсутствуют ограничительные сопротивления.

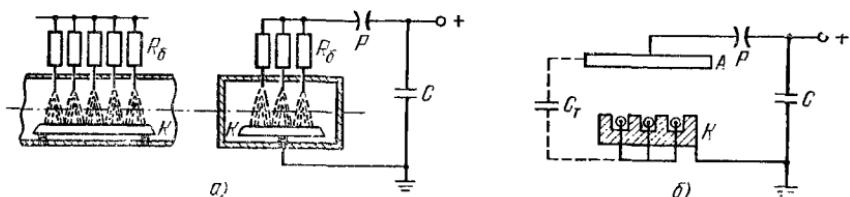


Рис. 3.4. Принципиальные схемы создания поперечного разряда в импульсных химических лазерах: а) с игольчатыми электродами; б) с предварительной ионизацией разрядного промежутка вспомогательным разрядом: А — анод, К — катод, Р — разрядник, С — накопительная емкость, R_b — балластные (ограничительные) сопротивления, C_t — триггерная емкость.

В этих схемах около катода или в рабочем объеме лазера каким-либо способом создаются начальные электроны, которые обеспечивают повышение однородности самостоятельного разряда. В одной из таких схем (см. рис. 3.4, б) катод имеет глубокие продольные пазы, в которых размещаются стеклянные или кварцевые трубочки с проволочками внутри. Напряжение на проволочки подается от анода через триггерную емкость, являющуюся частью емкостного делителя, образованного триггерной емкостью C_t и монтажной емкостью между проволочками и катодом. Так как для каждой конструкции монтажная емкость различна, то величина триггерной емкости подбирается экспериментально. Наличие последней емкости особенно важно для цепей с большой индуктивностью — ее влияние падает с уменьшением индуктивности цепи. В малоиндуктивных цепях эта емкость может совсем не использоваться.

Чтобы исключить осцилляции разрядного тока и добиться оптимального вложения энергии в разряд, необходимо согласовать емкостной накопитель с нагрузкой. Тогда передний фронт импульса тока будет определяться приблизительным соотношением $L/R(t)$, а задний — соотношением $CR(t)$, где L — общая индуктивность цепи, C — емкость накопителя, $R(t)$ — общее сопротивление разрядной цепи. Поэтому форма импульса тока может в широких пределах варьироваться выбором величин L и C . В гораздо меньшей степени форма импульса тока может варьироваться подбором величины $R(t)$, которая определяется в основном сопротивлением разрядного промежутка в рабочем газе и поэтому в некоторой степени зависит от напряжения на разряде.

Отсюда следуют общие правила конструирования таких схем:
 1) с целью предотвращения перехода разряда в дуговую стадию нужно укорачивать время разряда, а это, в свою очередь, обуславливает необходимость добиваться как можно меньших значений индуктивности цепи и емкости накопителя; 2) при условии вложения в разряд определенной энергии уменьшение емкости накопителя приводит к требованию увеличить напряжение на нем; 3) между основными параметрами цепи должно существовать определенное соотношение, называемое условием получения согласованного режима разряда, $R(t) = \pi \sqrt{L/C}$.

Например, в описанной выше схеме двойного разряда [29], общая индуктивность цепи была равна ~ 180 нГ при емкости накопителя $0,02$ мкФ и напряжении 95 кВ, когда измеренное сопротивление разряда составило ~ 5 Ом. Приведенные параметры разрядного контура обеспечили время разряда в нем ~ 100 нс. С целью уменьшения общей индуктивности цепи накопитель соединялся плоскими медными шинами с электродами лазерной кюветы. Таких быстрых разрядов, безусловно, нельзя добиться в схемах острейшего разряда, так как там величина ограничительных сопротивлений должна намного превосходить сопротивление разрядного промежутка.

С наилучшей стороны зарекомендовала себя схема, где вспомогательный разряд производит объемную фотоионизацию (рис. 3.5, а). В этом случае основной разряд происходит между двумя идентичными электродами с профилями Роговского, размещенными на расстоянии $1,5$ — 2 см. Параллельно этим электродам на некотором расстоянии пятачивается тонкая вольфрамовая проволочка, соединенная с одним из электродов через емкость связи. Когда импульс высокого напряжения поступает на основные электроды, инициируется протяженный разряд между проволочкой и анодом. Величина емкости связи (обычно 50 — 200 пФ) подбирается с учетом создания вспомогательного разряда. Такой разряд, ограниченный по энергии величиной емкости связи, инициирует основной однопородный разряд. Считается, что механизм фотоионизации основан или на поверхностной фотоэмиссии, или на влиянии ультрафиолетового излучения из области вспомогательного разряда. Создание начальных электронов улучшает однородность разряда при более высоких давлениях рабочей среды и понижает ее сопротивление, что дает возможность еще больше сократить длительность разряда. Описанные схемы обеспечили наилучшие характеристики как в электроразрядном CO_2 -лазере [30], так и в химических лазерах [31, 32]. В качестве источников фотоионизации иногда используется также набор искровых разрядов, как показано на рис. 3.5, б.

Некоторые специфические приемы получения более однопородного разряда отмечены в [31]. Один из них — это добавки неболь-

ших количеств C_2H_6 . В [31] такой эффект объясняется двумя причинами: 1) C_2H_6 имеет меньший потенциал ионизации, чем H_2 ($C_2H_6 = 12,8$ эВ, $H_2 = 15,6$ эВ), 2) молекула C_2H_6 , как и C_2H_4 , вероятно, имеет гораздо большее сечение фотоионизации, чем H_2 ($C_2H_4 = 50 \cdot 10^{-18}$ см 2 , $H_2 = 7 \cdot 10^{-18}$ см 2). Кроме того, было замечено, что однородности разряда помогало присутствие гелия в оптимальном отношении $He : SF_6 = 1,2 : 1$. Также отмечалось, что при парциальном давлении H_2 выше 20 мм рт. ст. разряд становился неоднородным. Хотя в [31] общая длительность разряда не указывается, однако приведено время нарастания

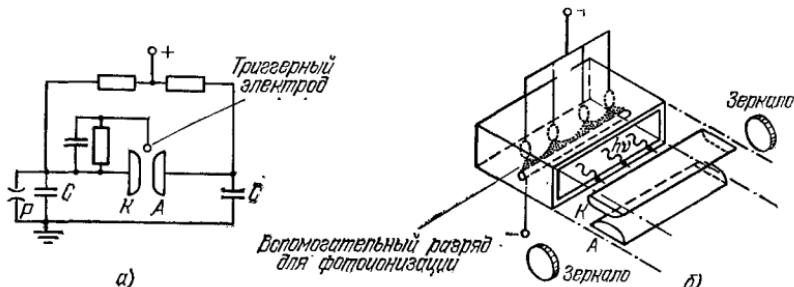


Рис. 3.5. Принципиальные схемы создания поперечного разряда с предварительной фотоионизацией разрядного промежутка в ИХЛ: а) протяженным вспомогательным разрядом, б) набором искровых вспомогательных разрядов.

тока в основной цепи ~ 30 нс и отмечено, что разряд был согласованным, что дает возможность оценить характерное время вклада энергии в разряд (~ 60 — 100 нс). Столь короткие длительности разряда, как и в [33], позволили работать при высоком давлении SF_6 (до 250 мм рт. ст.).

Нужно отметить, что были также предприняты попытки повысить давление SF_6 путем введения в смесь легко ионизующихся добавок органических газов. Среди изучавшихся (ксилена и толуена) лучшие результаты показал ксилен (потенциал ионизации 8,56 эВ) [34]. Не было замечено никакого повышения выходной мощности лазера при давлении смеси ниже 200 мм рт. ст. ($SF_6 : H_2 = 6 : 1$). Максимальное увеличение выходной мощности на 60% наблюдалось при давлении смеси ~ 300 мм рт. ст. Схема инициирования была подобна изображенной на рис. 3.4, а. Поэтому представляет большой интерес введение в смесь добавок органических газов при схеме инициирования, изображенной на рис. 3.5, а, где свойства этих газов могут быть использованы в полной мере. К сожалению, вызывает серьезные сомнения возможность смешения добавок органических газов с фтором.

Электроионизационное инициирование. Техника осуществления вклада электрической энергии этим способом в рабочую среду химических и других газовых лазеров,

в принципе, полностью аналогична. Она заключается в создании каким-либо способом в рабочей среде газового лазера электронов проводимости (электронным пучком или источником фотоионизации), которые и обеспечивают вклад в эту среду энергии постоянного электрического поля с допробной напряженностью в отличие от рассмотренного выше случая самостоятельного перенапряженного разряда. Детали подобной техники можно почерпнуть из работ по электроионизационным CO₂-лазерам [35, 36]. Для химических лазеров данный способ инициирования пока не получил широкого распространения по указанным в предыдущем разделе причинам. Тем не менее по уже имеющимся работам можно получить некоторое представление о возможностях такого метода.

Существуют две схемы ввода электронного пучка в область постоянного электрического поля, когда вектор напряженности постоянного электрического поля, ускоряющего электроны проводимости, может совпадать или быть перпендикулярным направлению распространения электронного пучка. Последний случай изображен на рис. 3.6. В этих схемах оптическая ось лазера перпендикулярна обоим вышеуказанным направлениям.

Расстояние между электродами постоянного электрического поля может варьироваться. Однако поскольку с ростом этого расстояния возрастает и разность потенциалов между электродами, предельная величина расстояния ограничена сверху значением напряжения на электродах, когда начинается автоэмиссия электронов с электрода, имеющего отрицательный потенциал. Другими словами, поднимать напряжение на электродах выше ~100—150 кВ не рекомендуется. Следовательно, зная предпробойную напряженность электрического поля для химических смесей атмосферного давления (~ 15—30 кВ/см·атм), можно оценить максимально достижимое расстояние между электродами — 5—10 см.

Электроды для приложения постоянного поля могут быть различных конструкций в зависимости от геометрии опыта. Когда вектор напряженности постоянного электрического поля параллелен направлению распространения электронного пучка, катод должен пропускать электронный пучок, поэтому в этом случае им обычно служит металлическая сетка, расположенная параллельно разделительной фольге непосредственно в лазерной кювете. Тогда электрические дуги, образующиеся на поздней стадии

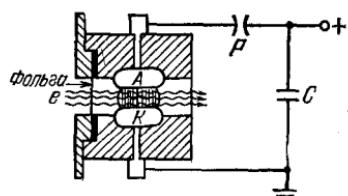


Рис. 3.6. Принципиальная схема электроионизационного инициирования импульсного химического лазера [37]: A — анод, K — катод, e — электронный пучок, C — накопительная емкость, P — разрядник.

несамостоятельного разряда, не приводят к разрыву разделительной фольги. Для предотвращения развития таких дуг анод изготавливается с профилем Роговского. Когда направления электрического поля и электропногого пучка перпендикулярны друг другу (рис. 3.6), желательно, чтобы профиль Роговского имели оба электрода.

Необходимость использования электронных ускорителей и наличие такого слабого узла, как разделительная фольга, значительно осложняют технику эксперимента. Поэтому в настоящее время ведется также поиск других путей создания электронов проводимости в рабочей среде. В этом отношении наибольший интерес представляет создание таких электронов при фотоионизации, как и в случае разрядного инициирования, а также при применении короткого импульса перенапряжения [38, 39], длительность которого должна быть такой, чтобы за это время не успели развиться неустойчивости в перенапряженном разряде. В обоих рассматриваемых вариантах создания электронов проводимости в рабочей среде вложение основной части электрической энергии обеспечивается постоянным предпробовым электрическим полем. Особых требований к разрядной цепи для получения такого поля не предъявляется, если удовлетворено основное условие — время вложения энергии с помощью этой цепи не должно превышать длительность генерации лазера.

Электроннопучковое инициирование. Принцип действия источников электронных пучков заключается в эмиссии электронов с поверхности катода вакуумного диода и в ускорении этих электронов при приложении большой разности потенциалов между катодом и анодом такого диода [40]. Конструкция анода выбирается такой, чтобы электронный пучок проходил сквозь него (например, применяется металлическая сетка). Затем электронный пучок из вакуумированного объема диода вводится в рабочую среду лазера через разделительную фольгу из алюминия или нержавеющей стали толщиной несколько десятков или сотен микрон. Столь большая толщина обусловлена особой необходимостью увеличения прочности разделительной фольги в химических лазерах с цепным механизмом развития реакции, когда возможно значительное повышение температуры рабочей среды и, следовательно, давления. Вообще говоря, путь увеличения толщины фольги перационален, поскольку приводит к большим потерям энергии электропногого пучка. Уменьшить потери удается применением протектора в виде одного или двух металлических фланцев с большим числом отверстий, т. е. своеобразной сетки. При наличии одного фланца он располагается перед разделительной фольгой вплотную к ней со стороны вакуумного диода. В случае двух фланцев фольга зажимается между ними.

Большая разность потенциалов между анодом и катодом вакуумного диода создается генератором импульсных напряжений. Он обычно собирается по схеме Маркса (рис. 3.7) или представляет собой высоковольтный накопитель с импульсным трансформатором. Малая индуктивность генератора импульсных напряжений позволяет соединять его через коммутирующее устройство непосредственно с вакуумным диодом в ускорителях со временем действия несколько микросекунд (в отдельных случаях даже — несколько ниже одной микросекунды) [41]. Если же время действия ускорителя должно быть меньше 100 нс, то необходимо дополнить генератор импульсных напряжений формирующей линией для создания импульсов высокого напряжения соответствующей длительности.

Применение других типов ускорителей с большим временем действия (десятки и даже сотни микросекунд), как, например, для электроионизационных CO_2 -лазеров, неделесообразно, поскольку характерное время генерации в химических лазерах, представляющих практический интерес, меньше 10 мкс.

Для получения электронных пучков подходящей длительности используются холодноострийные катоды. В основе принципа их действия лежит явление взрывной автоэмиссии электронов при приложении электрического поля с высокой напряженностью [42]. Характерные параметры таких ускорителей определяются физикой этого явления и имеют следующие значения: энергия электронов — 100 кэВ — 2 МэВ, время действия от 5 нс до нескольких микросекунд, плотность тока пучка от нескольких $\text{A}/\text{см}^2$ до нескольких $\text{kA}/\text{см}^2$, общий ток — от сотен ампер до нескольких мегаампер.

Современные электронные ускорители в комплексе представляют собой довольно сложные и дорогостоящие устройства. Следует отметить, что большие трудности вызывает не только создание сильноточных пучков релятивистских электронов, но и вложение их энергии в рабочую среду лазера. Процесс прохождения электронного пучка через плотный газ сложен и недостаточно изучен [43, 44]. Для узких слабых несфокусированных пучков

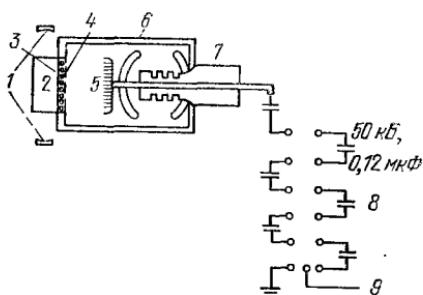


Рис. 3.7. Схема инициирования химического лазера попеченным электронным пучком, создаваемым с помощью генератора импульсных напряжений, собранного по схеме Маркса [41]: 1 — зеркала резонатора, 2 — лазерная кювета, 3 — фольга, 4 — протектор, 5 — холодный катод, 6 — вакуумная камера, 7 — высоковольтный изолятор, 8 — шестипаскальный генератор импульсных напряжений, 9 — запускающий импульс.

опытом установлено расплывание пучка в объеме, близкий по форме к сфере [45]. При большом токе пучка (десятки кА) вследствие отражения пучка от созданной им плотной плазмы наступает самоторможение пучка и пробег электронов также резко сокращается по сравнению с величинами, характерными для слабых токов.

Однако существует практический способ удержания пучка и транспортировки его через плотный газ (рис. 3.8). Он заключается в создании внешнего продольного магнитного поля, намного превосходящего по величине собственное магнитное поле пучка и

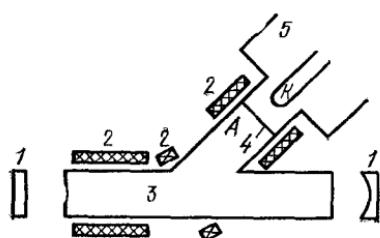


Рис. 3.8. Схема инициирования химического лазера с транспортировкой электронного пучка вдоль оптической оси лазерной кюветы с помощью внешнего аксиального магнитного поля:
1 — зеркала резонатора, 2 — катушки соленоида, 3 — лазерная кювета, 4 — фольга, 5 — ускоритель электронов, A — анод, K — катод ускорителя.

обеспечивающего приблизительную прямолинейность направления распространения пучка электронов. Если ларморовский радиус электронов гораздо меньше радиуса пучка, то скорость размытия пучка уменьшается. Значению радиуса пучка соответствует определенная напряженность магнитного поля, необходимая для удержания пучка и зависящая от энергии электронов. Например, для пучка с энергией ~ 1 МэВ и диаметром ~ 10 см напряженность удерживающего магнитного поля должна превышать 1000 Гс. Проведенные эксперименты подтверждают правильность подобного подхода (см. ниже табл. 3.3, 3.6).

3. Вопросы однородности инициирования и масштабирования размеров рабочей среды. Для получения больших энергий когерентного излучения, необходимых для различных практических применений, помимо задачи увеличения удельных параметров ИХЛ нужно рассмотреть возможности однородного инициирования рабочей среды таких лазеров в больших объемах. В данном разделе основное внимание будет уделено вопросу однородности инициирования в направлении, поперечном направлению распространения лазерного излучения, поскольку обеспечение однородного инициирования вдоль направления распространения лазерного излучения представляет в большинстве случаев чисто техническую задачу. Нам предстоит выявить принципиальные факторы, ограничивающие глубину достаточно однородного инициирования в поперечном направлении. Данный вопрос чрезвычайно важен, поскольку такая глубина, как правило, характеризует поперечный размер эффективно инициируемого рабочего объема, что, следовательно, определяет возможности масштабирования размеров рабочей среды в поперечном направлении.

Кроме того, неоднородность инициирования приводит к резкому ухудшению расходимости лазерного излучения вследствие возникающих при этом поперечных градиентов показателя преломления рабочей среды и коэффициента усиления ненасыщающего сигнала (см. § 8 данной главы).

При инициировании химических лазеров импульсным фотолизом характерная глубина проникновения фотонов в рабочую среду равна

$$l \approx (\sigma N_0)^{-1}. \quad (3.14)$$

Отсюда при обычно используемом в экспериментах диапазоне парциальных давлений фтора 50—200 мм рт. ст. получим величину $l \approx 12—50$ см ($\sigma_{\text{эфф}} \approx 10^{-20} \text{ см}^2$). Следовательно, на достаточно однородное инициирование импульсным фотолизом можно рассчитывать лишь при поперечных размерах рабочей среды, не превышающих указанных выше значений l . Следует сделать еще одно замечание, связанное с цилиндрической геометрией источников фотоинициирования, имеющих диаметр в несколько сантиметров. Интенсивность излучения одного такого источника с увеличением расстояния от него спадает по закону $r_{\text{и}}/r$, где $r_{\text{и}}$ — радиус источника, r — расстояние от него. Повысить однородность инициирования можно за счет применения отражателей. При подборе формы отражателя имеется возможность резкого ослабления указанной зависимости.

Из вычисленных выше значений l вытекает, что хорошую однородность можно получить в средах, имеющих поперечный диаметр в несколько сантиметров. Но в этом случае будет незначительна не только энергия лазера, но и мал его КПД, поскольку при таких поперечных размерах среды поглощается лишь небольшая часть излучения. Следовательно, для того чтобы добиться более полного использования излучения фотоисточника, нужна либо среда с большими поперечными размерами, либо чрезвычайно эффективные отражатели. На практике в экспериментах с ИХЛ первый путь достижения высоких значений технического КПД оказывается более предпочтительным (на этом мы остановимся ниже). Таким образом, можно сделать вывод, что в ИХЛ с инициированием импульсным фотолизом масштабирование в поперечном направлении полезно не только для целей получения хорошей расходимости лазерного излучения, но и для достижения высоких значений технического КПД.

Рассмотрим теперь характерную глубину однородного инициирования при использовании пучков быстрых электронов. Если считать, что электронный пучок удерживается от рассеяния внешним магнитным полем и что потери энергии быстрых электронов обусловлены, в основном, ионизацией газа, то глубину проникновения этих электронов в газ можно оценить из отноше-

ния начальной энергии электрона U к энергии, теряемой им на пути 1 см:]

$$l \approx \frac{U}{w p_{F_2} s_{F_2}} . \quad (3.15)$$

Подставляя сюда, как и в п. 1, следующие типичные параметры: $w = 35$ эВ/ионная пара, $p_{F_2} = 200$ мм рт. ст., $s_{F_2} = 1,3 \cdot 10^{-2}$ ионная пара/см·мм рт. ст., для $U = 2$ МэВ получим значение $l \approx 200$ м. С уменьшением энергии электронов U величина l будет понижаться не только за счет падения U , но и за счет увеличения значения s_{F_2} . Отсюда следует, что при использовании пучков быстрых электронов с энергией $U \approx 300$ кэВ поперечный размер лазера может составлять $\sim (1\text{--}3)$ м, когда пучок электронов распространяется в этом направлении. Однако нужно подчеркнуть, что формула (3.15) соответствует действительности только в том случае, когда пучок электронов удерживается от рассеяния вспомогательным однородным магнитным полем, создание которого в больших объемах представляет довольно серьезную техническую задачу.

Значительные трудности в деле обеспечения однородного инициирования в достаточно больших объемах рабочей среды, как уже указывалось выше, возникают при использовании электроразрядного способа инициирования. Это связано, прежде всего, с необходимостью корреляции условий существования однородного разряда со свойствами самой рабочей среды. Наличие сильно электроотрицательных газов приводит к повышению пробойного напряжения. В этом случае самостоятельный разряд даже при невысоких давлениях быстро переходит в дуговую стадию, когда объемное инициирование исключается, что приводит к снижению эффективности обычных для других газовых лазеров методов борьбы с этим недостатком путем применения схем двойного поперечного разряда. Это было наглядно продемонстрировано, например, в работе [46]. В ней специально указывалось, что однородный по объему двойной поперечный разряд в смеси $D_2 - CO_2 - He$ удавалось создать в широком диапазоне давлений. Добавка же в эту смесь незначительного количества фтора (около 2%) приводила к невозможности получения однородного разряда при давлениях смеси выше 250 мм рт. ст. Причем расстояние между электродами не превышало 2 см. Такое расстояние по порядку величины является достаточно типичным, по нему можно судить о масштабе глубины накачки в электроразрядном способе.

Значительно повысить общее давление смеси до 5,5 атм и содержание другого электроотрицательного газа SF_6 — до 0,22 атм удалось при создании HF -лазера на смеси $SF_6 - H_2 - He$ с возбуждением в самостоятельном высоковольтном разряде наносе-

кундной длительности (межэлектродное расстояние не было увеличено) [33]. Достигнутый успех можно объяснить тем, что при столь коротких длительностях разряд не успевает перейти в дуговую стадию. Особенно наглядно это видно при сравнении вышеупомянутой работы с более ранней работой той же группы [47], где применение самостоятельного разряда микросекундной длительности не позволило поднять давление смеси $SF_6 - H_2 - Ne$ выше 0,9 атм. Тем не менее, несмотря на очевидные преимущества, создание разряда наносекундной длительности с технической точки зрения представляет серьезные трудности, фактически те же самые, что и при формировании электронных пучков.

Большие глубины накачки при разрядном инициировании могут быть, в принципе, достигнуты при использовании несамостоятельного разряда. Однако и здесь существуют свои проблемы. Прежде всего, это опять-таки наличие электроотрицательного газа, обуславливающего, как было показано в п. 2, резкое понижение эффективности многократного использования при инициировании электронов проводимости. Выражение (3.13) показывает, что вредное влияние процесса диссоциативного захвата электронов можно уменьшить путем увеличения напряженности постоянного электрического поля E . Качественно максимальное значение напряженности E определяется наступлением момента, когда

$$\sigma_{F_2} v_e n_e [F_2] = \sum_i \sigma'_e p_i n'_e v'_e$$

Тогда эффективность многократного использования каждого электрона проводимости будет максимальной. Отсюда следует естественный вывод — к рабочему объему нужно прикладывать постоянное электрическое поле с напряженностью, лишь немногого уступающей пробойной напряженности поля. Таким образом, мы сталкиваемся с противоречивой ситуацией — для максимальной эффективности использования электронов проводимости необходимо, чтобы начинали играть существенную роль процессы размножения электронов (3.4''), (3.7), (3.8), что обусловливает тенденцию такого разряда к приобретению черт самостоятельного разряда, предрасположенного к различного рода неустойчивостям. В настоящее время, как уже упоминалось в п. 1, работа по изучению возможностей электроионизационного способа инициирования химических лазеров еще далека от завершения, поэтому сейчас трудно сделать какие-либо определенные выводы.

Значительные проблемы при обеспечении однородного инициирования существуют также в случае термического инициирования химических лазеров в больших объемах. Действительно, ведь достаточно небольшой неоднородности при инициировании теплового взрыва, чтобы в лазерной среде возникли детонацион-

ные волны. А детонация характеризуется наличием локальных неоднородностей температуры и плотности, чередованием зон непрореагировавшей смеси и продуктов горения. Использование же «пересжатых» детонационных волн, где неоднородности существенно меньше, приводит, как уже указывалось в п. 1, к очень малой толщине зоны реакции, поэтому поиск возможностей масштабирования размеров химических лазеров с таким способом инициирования практически бесперспективен.

4. Сравнение инициирования импульсным фотолизом и пучками быстрых электронов. После рассмотрения основных физических и технических аспектов различных способов инициирования возникает закономерный вопрос, существует ли какой-либо объективный физический критерий для сравнения этих способов. Действительно, анализ сообщений о достижении рекордных значений удельного энергосъема в химических лазерах (и не только в химических) показывает, что зачастую это достигается ценой резкого уменьшения глубины однородного инициирования со всеми показанными выше отрицательными последствиями. Отсюда следует, что само по себе значение удельного энергосъема не является абсолютным критерием. Чтобы разобраться в этом вопросе, обратимся к уравнению (3.1), написанному для случая инициирования импульсным фотолизом. Если для простоты считать, что интенсивность потока фотонов от источника постоянна во времени, а время его действия составляет τ_i , то с учетом (3.14) уравнение (3.1) можно переписать в следующем модифицированном виде:

$$Nl \approx \Phi I_0 \tau_i,$$

или в случае диссоциации фтора, когда $\Phi = 2$ [48],

$$[F]l \approx 2I_0 \tau_i. \quad (3.16)$$

Поскольку величина удельного энергосъема $\epsilon_l \approx \beta h\nu_l N v_{\text{эфф}}$, то

$$\epsilon_l l \approx \Phi I_0 \tau_i \beta h\nu_l v_{\text{эфф}},$$

здесь β — среднее количество фотонов, излучаемых одной возбужденной молекулой. Отсюда можно сделать вывод, что наиболее объективным критерием при сравнении газовых лазеров с инициированием (или накачкой) импульсным фотолизом является значение произведения удельного энергосъема на глубину накачки. Для газовых лазеров с нехимической накачкой $v_{\text{эфф}} \lesssim 1$. В то же время имеются сообщения о получении в $H_2 - F_2$ -лазере значения $v_{\text{эфф}} \gtrsim 100$. Это означает, что в $H_2 - F_2$ -лазере величина $\epsilon_l l$ намного выше, чем в лазерах с нехимической накачкой. Следовательно, при одном и том же удельном энергосъеме можно в таком лазере достичь намного большей глубины накачки. Примерно во столько же раз может быть выше и технический КПД $H_2 - F_2$ -лазера,

если КПД фотоисточника существенно не меняется при изменении времени его действия.

Соотношение, аналогичное (3.16), можно вывести и в случае инициирования химических лазеров пучками быстрых электронов. Чтобы использовать уже полученные выражения, сделаем это на примере $H_2 - F_2$ -лазера. Для этого нужно перемножить выражения (3.10) и (3.15):

$$[F] l = 2,5 \cdot 10^{19} (J_{\text{п}} U/w) t_e.$$

В данном случае роль интенсивности потока фотонов I_0 выполняет выражение $10^{19} J_{\text{п}} U/w$. При характерных параметрах: сильноточных электронных пучков $U = 2 \text{ МэВ}$, $J_{\text{п}} \approx 10^8 \text{ А/см}^2$ ($t_e \lesssim 10^{-7} \text{ с}$) и слаботочных электронных пучков $U = 300 \text{ кэВ}$, $J_{\text{п}} \approx 10 \text{ А/см}^2$ ($t_e = 10^{-7} \text{ с} — \text{несколько мкс}$) — оно составляет соответственно 10^{27} и $10^{24} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Таким образом, произведение удельного энергосъема на глубину накачки в случае сильноточных пучков более, чем на порядок может превосходить аналогичную величину для самых мощных фотоисточников ($I_0 \lesssim 10^{24} \text{ фотон/см}^2 \cdot \text{с}$, $\tau_i < 10^{-5} \text{ с}$) и может быть сравнимо с ней в случае слаботочных пучков с временем действия в несколько микросекунд.

Однако следует напомнить, что увеличение удельного энергосъема в химических лазерах сопровождается сокращением длительности генерации в них. И здесь возможность укорочения времени действия электронных ускорителей до значений $t_e \lesssim 10^{-7} \text{ с}$ оказывается очень привлекательной. Ведь при использовании мощных источников инициирования длительность генерации может уменьшаться до сотен и даже нескольких десятков наносекунд. Следовательно, в этих режимах инициирования применение электронных пучков должно помочь устранить потери в КПД за счет превышения времени инициирования над длительностью генерации, чего с технической точки зрения трудно добиться при мощном¹ фотолизе. Но картина будет неполной, если мы еще раз не подчернем, что этот успех достигается высокой ценой: электронные ускорители являются очень сложными и дорогими устройствами. Поэтому нельзя¹ отдать безусловного предпочтения инициированию ни импульсным фотолизом, ни пучками электронов. В каждом конкретном случае в зависимости от предъявляемых к химическому лазеру требований (особенно к длительности генерации в нем) более подходящим может оказаться или тот, или иной способ инициирования.

§ 3. Проблемы приготовления рабочей смеси

Если используемая химическая реакция является нецепной или смесь содержит малоактивный окислитель, то приготовление такой смеси не вызывает сложностей. Примером служат смеси

$\text{SF}_6 - \text{H}_2$ и $\text{NF}_3 - \text{H}_2$. Иное дело, когда реакция имеет цепной разветвленный механизм. В таких случаях при определенных условиях процесс разветвления может начать играть столь существенную роль, что смесь станет способной к самовоспламенению [49], т. е. нестабильной. В общих чертах вопрос стабильности смеси можно рассмотреть на примере $p - T$ диаграммы (рис. 3.9), характерной для цепных разветвленных реакций. Если изотерма при комнатной температуре проходит левее оконечности полуострова самовоспламенения (изотерма 1), то образующаяся в процессе смешения смесь

будет стабильной вплоть до очень высоких давлений, определяемых третьим пределом самовоспламенения. Такое положение характерно для смесей $\text{CS}_2 - \text{O}_2$ и $\text{H}_2 - \text{Cl}_2$. Следовательно, эти смеси при комнатной температуре достаточно стабильны в широком диапазоне давлений.

Когда же изотерма при комнатной температуре пересекает полуостров самовоспламенения (изотерма 2), смесь будет стабильной только в интервалах давлений $0 < p < p_1$ и $p_2 < p < p_3$. В этом случае (характерном для фтороводородных смесей) приготовление смеси при комнатной температуре вызывает большие сложности. Рассмотрим сугубо качественно причины существования различных пределов самовоспламенения на $p - T$ -диаграмме для смеси фтора с водородом, поскольку сейчас именно эта смесь наиболее широко используется

Рис. 3.9. Диаграмма, характеризующая положение пределов самовоспламенения для смесей, химическая реакция в которых имеет цепной разветвленный характер.

ется в импульсных химических лазерах. Ее самовоспламенение обусловлено наличием процесса энергетического разветвления (6) в схеме цепной фтороводородной реакции (3.17), обуславливающего возможность размножения активных центров:

- (1) $F + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF}^* + \text{H}$,
- (2) $\text{H} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF}^* + \text{F}$,
- (3) $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$,
- (4) $\text{F} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{FO}_2 + \text{M}$,
- (5) $\text{HF}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^* + \text{HF}$, (3.17)
- (6) $\text{HF}^* + \text{M} \rightarrow \text{HF} + \text{M}$,
- (7) $\text{H}_2^* + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H} + \text{F}$,
- (8) $\text{H}_2^* + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$.

При небольших давлениях ниже первого предела (меньше 0,01 атм) за счет большой скорости диффузии частиц при таких давлениях гибель илиdezактивация активных центров (F , H , H_2^* , HF^*) происходит с гораздо большей эффективностью на стенках лазерной кюветы, чем при их столкновениях с другими частицами. Условие равенства скорости исчезновения активных центров за счет диффузии и скорости размножения числа активных центров обуславливает положение первого предела самовоспламенения. Когда же скорость процесса разветвления превзойдет скорость диффузии активных центров к стенкам кюветы, смесь самовоспламенится.

При дальнейшем повышении давления наступит момент, когда скорость гибели атомов водорода и фтора в процессе трехчастичной рекомбинации (3) благодаря квадратичной зависимости от давления сравняется со скоростью процесса разветвления (6). Этот момент и обусловливает появление второго предела самовоспламенения. На практике нас, естественно, интересует область давлений выше второго предела. Добавка кислорода и смесь при этом является, безусловно, решающим фактором. Для качественного понимания влияния различных факторов на положение второго предела самовоспламенения следует написать кинетические уравнения, соответствующие приведенной выше схеме реакции (3.17), и решить их (кроме уравнения для $[H_2^*]$) методом квазистационарных концентраций [50, 51]. Тогда для фактора разветвления получим следующее выражение:

$$s = \frac{14k_1 k_6 [F_2]^2}{\sum_i k_3^i [O_2][M_i]} \frac{1}{1 + \sum_j k_5^j [M_j]/k_4 [H_2]} - \sum_n k_7^n [M_n]. \quad (3.18)$$

Очевидно уравнение для второго предела (условие $s = 0$) примет вид

$$\frac{14k_1 k_6 [F_2]^2}{\sum_n k_7^n [M_n] \sum_i k_3^i [O_2] [M_i]} \frac{1}{1 + \sum_j k_5^j [M_j]/k_4 [H_2]} = 1. \quad (3.19)$$

Анализ последнего выражения позволяет сделать следующие качественные выводы:

- 1) чем выше концентрация фтора в смеси постоянного давления, тем смесь менее стабильна;
- 2) увеличение концентрации водорода в смеси постоянного давления не оказывает такого отрицательного влияния на стабильность смеси, как увеличение концентрации фтора;
- 3) увеличение процентного содержания кислорода по отношению ко фтору при неизменном общем давлении смеси позволяет приготавливать смесь с более высоким содержанием фтора;
- 4) введение в смесь хороших «релаксантов» возбужденных молекул HF^* типа HF или CO_2 позволяет также снизить второй пре-

ние практически не привело к заметному улучшению энергетических параметров химических CO-лазеров.

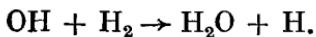
Тем не менее существует интересная возможность отыскания цепного механизма в случае использования смеси, состоящей из радикалов CS и молекулярного кислорода. Ведь из рассмотрения процессов (1) и (4) следует, что в данной смеси должна протекать цепная химическая реакция. К сожалению, радикал CS является нестабильным. Следовательно, данную смесь можно приготовить лишь в проточном режиме. Возможности такого лазера сейчас с успехом исследуются [109].

Существует целый ряд других химических процессов с участием атомарного кислорода, на основе которых в настоящее время получена генерация на молекулах CO:



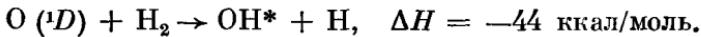
Во всех экспериментах необходимый здесь атомарный кислород образовывался или при разряде в O₂ [186], или при фотолизе O₃ и SO₂ [184, 187]. Однако в использованных реакциях и в данном случае не удалось отыскать цепного механизма, а все эти лазеры уступают по своим параметрам CS₂ — O₂-лазеру.

Существует еще одна смесь (H₂ — O₃), при использовании которой была надежда получить генерацию на основе цепной реакции:

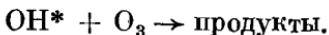


Привлекательность данной смеси состоит также в том, что продукты реакции являются абсолютно нетоксичными.

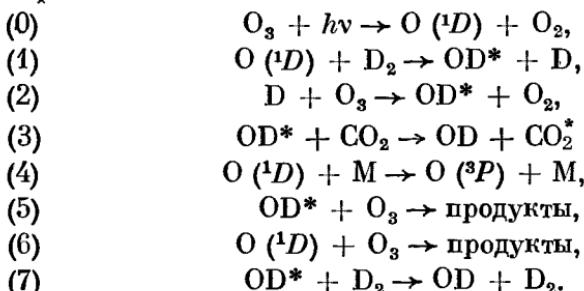
При импульсном фотолизе смеси H₂ — O₃, когда атомарный кислород образуется в состоянии ¹D, имеет место и следующий процесс:



Однако несмотря на заметную экзотермичность указанных выше реакций, генерация в эксперименте была очень слабой, что можно объяснить быстрым исчезновением инверсии населенностей колебательных уровней радикала OH вследствие или релаксации, или химической реакции:



Но тогда повысить эффективность лазера можно, использовав передачу колебательной энергии более медленно релаксирующей молекуле CO_2 по аналогии с $\text{D}_2 - \text{F}_2 - \text{CO}_2$ -лазером [188]. Механизм образования инверсии населенностей на молекулах CO_2 виден из рассмотрения следующей схемы основных процессов, протекающих в смеси $\text{D}_2 - \text{O}_3 - \text{CO}_2$ при инициировании импульсным фотолизом:



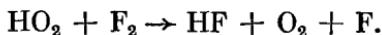
Поскольку константы скорости процессов (3), (5), (7) не были известны, в [189] они были определены лазерным способом по специально разработанной методике. В результате экспериментов по оптимизации параметров этого лазера энергосъем достиг 1 Дж/л при общем давлении 0,5 атм смеси состава $\text{D}_2 : \text{O}_3 : \text{CO}_2 = 24 : 1 : 10$ [190]. Замена дейтерия водородом приводила к некоторому уменьшению энергии лазера, очевидно, ввиду некоторого уменьшения скорости передачи энергии от OH^* к CO_2 . Помимо генерации за счет передачи энергии от OD^* к CO_2 генерация была также получена и при передаче энергии к молекулам N_2O [191]. К сожалению, цепной механизм с точки зрения лазерного процесса и в данном случае оказался крайне неэффективным. Попытки использовать для создания цепи процесс восстановления атомарного дейтерия путем добавки в смесь молекул $\text{CO} : \text{CO} + \text{OD} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{D}$ также были неудачными, так как стабильность смеси ухудшалась и лазерная энергия снижалась [190].

дел самовоспламенения; например, для отношения $[CO_2]/[H_2] = 6$ второй член в выражении (3.19) становится меньше 0,1, что свидетельствует о возможности приготовления в этом случае стабильной смеси при намного меньшем процентном содержании кислорода;

5) если учесть температурную зависимость входящих в выражение (3.19) констант скорости, то следует сделать вывод, что понижение температуры полезно для стабилизации смеси;

6) при увеличении концентрации фтора повышение общего давления смеси (до определенного предела) является благоприятным фактором. Следует особо обратить внимание на то обстоятельство, что ни понижение температуры, ни введение CO_2 в смесь не позволяют полностью исключить добавку кислорода, а лишь снижают ее необходимую концентрацию.

Каждый из эффективных способов стабилизации смеси путем повышения общего давления дает результат только до определенных значений этого давления, обусловленных появлением третьего предела самовоспламенения. Его природа однозначно пока не установлена. Возможные причины — это тепловой взрыв или появление нового процесса, препятствующего обрыву цепи. Например, в [52] было предположено, что существенная роль при регенерации активных центров принадлежит процессу



Однако в [192] отмечалось, что с ним успешно конкурирует процесс гибели радикалов HO_2 :



а наличие наблюдаемого значительного предвзрывного разогрева и предельной скорости реакции, выше которой реакция протекает со взрывом, указывает на тепловую природу третьего предела самовоспламенения. Причем оказалось, что на его положение оказывает существенное влияние свободная конвекция, возникающая из-за саморазогрева смеси теплом цепной экзотермической реакции. Следовательно, с увеличением диаметра цилиндрической лазерной кюветы положение третьего предела должно понижаться. Оно также понижается с увеличением концентрации фтора при постоянном отношении $[F_2]/[O_2]$ и повышается с увеличением относительной концентрации кислорода [53]. Так ценой резкого увеличения содержания кислорода в смеси удалось значительно отодвинуть вверх третий предел самовоспламенения и приготовить смесь при общем давлении до 11 атм [54]. На рис. 2.2 показаны зависимости требуемого относительного содержания кислорода $[O_2]/([F_2] + [H_2])$ от суммарной концентрации $[F_2] + [H_2]$. Таким образом, можно сделать вывод, что диапазон стабильности фтороводородной смеси между вторым и третьим пределами становится шире

с увеличением концентрации O_2 , CO_2 , NF или с уменьшением начальной температуры смеси и уже — с увеличением диаметра цилиндрической кюветы, начальной температуры смеси, концентрации F_2 и с уменьшением разбавления смеси.

Нужно указать, что на положение второго и третьего пределов самовоспламенения могут также влиять и другие факторы. Самовоспламенение смеси, даже когда она, будучи перемешанной, должна в принципе быть стабильной, может возникнуть от некоторых причин, трудно поддающихся точному контролю: в процессе перемешивания в течение короткого времени возникают локальные точки, где смесь может войти в область самовоспламенения; при химическом взаимодействии фтора с внутренними поверхностями кюветы и системы газонапуска могут образовываться атомы фтора; при плохом состоянии или неправильном изготовлении системы газонапуска вместе с потоками газов в кювету могут попадать также пылинки или крошки мелких частиц, которые сгорая, выделяют теплоту, тем самым вводя часть смеси в область самовоспламенения; наличие примесей органических или горючих веществ в используемых газах также может привести к самовоспламенению смеси. Поэтому в различных конкретных лазерных кюветах поведение второго и третьего пределов может существенно различаться. И задача экспериментатора состоит в том, чтобы максимально устраниТЬ причины, мешающие приготовлению стабильной смеси при достаточно высоком давлении. Рассмотрим, какие же экспериментальные методы используются для этого.

1. Ограбатывается технология смешения. В отдельных смесителях приготавливаются раздельные предсмеси $F_2 - O_2 - He$ и $H_2 - O_2 - He$ (см. рис. 3.1). Затем осуществляется смешение этих предсмесей тремя основными путями: 1) последовательным напуском в кювету в большинстве случаев сначала предсмеси $F_2 - O_2 - He$, затем $H_2 - O_2 - He$ [54—56]¹⁾; 2) приготовлением смеси в отдельном смесителе при давлениях заведомо выше второго предела самовоспламенения, и только потом напуском ее в рабочую кювету [57]; 3) динамическим смешением текущих потоков указанных предсмесей [37, 53, 58]. Во всех случаях желательно, чтобы давление предсмеси $F_2 - O_2 - He$ и относительное содержание в ней кислорода $[O_2]/[F_2]$ было таким, чтобы перемешивание осуществлялось при давлениях выше второго предела для богатых фтором смесей, так как в момент напуска предсмеси $H_2 - O_2 - He$ в пограничной области образуются как раз такие смеси. Когда работа проводится при не слишком высоких давлениях смеси недалеко от второго предела самовоспламенения, второй способ предпочтительнее. Он дает возможность приготовить смесь при давлениях много выше второго предела, а уже затем

¹⁾ В [193] порядок напуска был обратным.

осуществить ее напуск в рабочую кювету при необходимом давлении [57]. Однако, если рабочая кювета вначале вакуумирована, то при напуске смеси в нее в первый момент давление смеси может резко понизиться и она войдет в область самовоспламенения. Поэтому рабочую кювету необходимо сначала заполнить каким-либо инертным разбавителем, а уже затем смесь следует напускать методом вытеснения этого разбавителя. Давление разбавителя должно быть выше второго предела самовоспламенения напускаемой фтороводородной смеси. Стабильность смеси намного улучшается, когда предсмеси и саму смесь охлаждают до ~ 200 К [59] или даже до 100 К [60].

2. Чтобы предотвратить химическое взаимодействие фтора с поверхностью кюветы, производится пассивация этой поверхности, заключающаяся в заполнении кюветы фтором и выдерживании его в ней в течение нескольких часов. Иногда эту операцию повторяют несколько раз, пока изменение давления очередной порции фтора не станет совсем малым. Пассивация приводит к образованию защитной пленки фторидов металлов и, следовательно, препятствует зарождению активных центров на стенах. Хорошие результаты дает пассивация при повышенной температуре стенок кюветы, когда это возможно. Следует избегать применения в лазерной кювете материалов, которые пассивации не поддаются (например, кварц, стекло). В [194] было обнаружено автокаталитическое ускорение темновой реакции на поверхности кварцевой кюветы, приводящее к выгоранию уже приготовленной смеси. Поэтому когда в эксперименте без кварца и стекла нельзя обойтись (например, при ламповом фотолизе в качестве материала для стенок кюветы и импульсных ламп используется кварц), нежелательно долгое хранение смеси в таких кюветах.

3. Попадающие в кювету горючие пылинки, частички или вредные примеси могут содержаться в исходных газах. Если степень технической чистоты водорода и гелия вполне достаточна ($\sim 99,9\%$), то степень чистоты фтора зачастую значительно ниже ($\leq 98\%$). Следовательно, в системе газонапуска должна быть предусмотрена очистка фтора, в первую очередь от фтористого водорода, пропусканием через ловушки, охлаждаемые жидким азотом или заполненные фтористым патрисм [61]. Особенно тщательная очистка требуется при применении углекислого газа технической чистоты. Пылинки и крошки мелких частиц могут образовываться в системе газонапуска при недостаточной ее чистоте и использовании в сборке непригодных материалов, которые не образуют защитной пленки и, реагируя со фтором, в месте локальных разогревов могут служить источником этих мелких примесей. Поэтому все элементы системы газонапуска и рабочей кюветы должны изготавливаться из стойких к фторной среде материалов: нержавеющей стали, меди, алюминия, никеля, монеля. Вакуумно-плотные сочле-

нения деталей осуществляются с помощью медных, алюминиевых или фторопластовых прокладок. Возможно также использование стекла и кварца, хотя и с указанными выше оговорками. Следует избегать применения любых органических веществ, хорошо реагирующих со фтором. Приборами для измерения давления могут служить стандартные манометры и вакууметры с трубкой Бурдона из сплава меди с бериллием, а также U-образные манометры с фторированным маслом.

Если какой-либо из описанных выше методов оказался недостаточно эффективным, например в смесь все же попали горючие пылинки, то начнут развиваться локальные микровзрывы, в которых будут образовываться невозбужденные молекулы HF. Но даже если в каком-либо локальном месте кюветы смесь вошла в область самовоспламенения, это еще не значит, что вся смесь воспламенится. Для ее воспламенения необходимо определенное характерное время, называемое периодом индукции, в течение которого реакция разгоняется до критической температуры, уже не обратимо приводящей к воспламенению смеси. Если смесь находится около второго предела самовоспламенения, то приближенно период индукции τ можно оценить из условия $1/\tau = s$. Тогда чем меньше разность в выражении (3.18) для фактора разведения s , тем длинее период индукции. Из анализа формулы (3.18) следует, что период индукции увеличивается с ростом давления смеси, особенно давления разбавителя, давления кислорода и HF. Поэтому пока смесь не достигла критической температуры, совместное действие кислорода, образующегося HF и процесса теплопередачи (также и динамики смещающихся потоков) могут привести к локализации микровзрыва и его затуханию. Таким образом, поскольку согласно (3.19) положение второго предела зависит от концентрации молекул HF в смеси, возможно существование режимов самостабилизации смеси при переходе этого предела [195]. При этом небольшая часть смеси прореагирует, что приведет к образованию некоторого количества невоизбужденных молекул HF. Ниже будет показано, что данный процесс является вредным, так как может привести к резкому снижению лазерных параметров. На первый взгляд, казалось бы, должно помочь безграничное увеличение содержания кислорода в смеси с целью уверенного подавления самовоспламенения. Но, как будет показано ниже, в определенных условиях эксперимента это также может привести к резкому уменьшению энергии лазера.

В тех случаях, когда приемлемыми способами стабилизировать смесь не удается, работу проводят в режиме динамического смешения реагентов непосредственно на входе в рабочую кювету и непрерывной прокачкой смеси через нее. При этом время смены газа в кювете должно быть меньше периода индукции. Такое положение имеет место для ClF₃ — H₂ [150] и Cl₂ — H₂ [202].

Какой общий вывод напрашивается из анализа рассмотренных выше вопросов приготовления фтороводородных смесей при давлениях выше второго предела? Прежде всего, приготовление смеси является сложным экспериментальным искусством, зависящим от конструктивных элементов системы газонапуска и рабочей кюветы, технологии подготовки газовой системы к работе и осуществления перемешивания предсмесей. Конкретные составы и давления используемых в экспериментах смесей приведены в табл. 3.4—3.6. Положение осложняется еще и тем, что в процессе приготовления смеси пока недостаточно используются методы контроля степени выгорания смеси, при этом в момент перед инициированием смеси в ней содержится неконтролируемое число невозбужденных молекул HF. Это обстоятельство является одной из причин большого разброса в результатах не только разных работ, но и передко и одной работы.

§ 4. Импульсные химические фтороводородные лазеры на основе нецепных реакций

В табл. 3.1—3.3 приведены основные характеристики импульсных химических фтороводородных лазеров на основе нецепных реакций, протекающих в различных смесях: технический КПД η_t , физический КПД η_f , химический КПД η_x , удельный e_L и полный E_L энергосъемы, спектральный состав излучения, давления и составы смесей, размеры или объем лазерной кюветы V_L , характерные времена инициирования t_i и генерации t_g , параметры системы инициирования и степень инициирования ¹⁾ $\Delta[RF]_0/[RF]_0$ (относительное изменение начальной концентрации RF вследствие развала при действии источника инициирования). Лазеры разнесены по таблицам в зависимости от способа инициирования. В таблицах приведены, как правило, максимальные значения характерных параметров лазеров, полученных на сегодняшний день при оптимальном составе смеси, энергии инициирования и т. д.

Наилучшие энергетические характеристики среди ИХЛ, как уже было показано выше, имеют лазеры на основе цепной реакции фторирования водорода. Тем не менее фтороводородные ИХЛ на основе нецепных реакций сыграли важную роль в процессе развития и исследования химических лазеров. Кроме того, существуют различные практические применения ИХЛ, для которых больше всего подходят фтороводородные ИХЛ на основе нецепных реакций; особенно в том случае, когда требуется излучение с длиной

¹⁾ Этот термин введен, чтобы более однозначно отразить физический смысл процесса создания активных центров в рабочей смеси и иметь возможность наглядно сравнивать эксперименты, выполненные при различных концентрациях молекул RF в смеси.

Таблица 3.4

Химические НФ (DF)-лазеры с инициированием неценных фтороводородных реакций импульсным фотолизом

Смесь	Давление, мм рт. ст.	Спектр излучения	$t_{\text{л}}$, мкс	Литература
UF ₆ —(H ₂ , D ₂ , HD)	2,25	$P_2(3)—P_2(8)$	10	[64, 65]
UF ₆ —(CH ₄ , CD ₄ , CH ₃ F, C _n H _{2n+2} , CH ₂ F ₂ , CHF ₃ , CH ₃ Cl, CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃)	2,25	$P_2(4)—P_2(18)$	4—8	[66]
UF ₆ —H ₂	2—5			[67]
SbF ₅ —H ₂	6		1	[68]
UF ₆ —CH ₃ Cl		P_1, P_2, P_3		[69]
WF ₆ —H ₂	6,5	$P_1(3)—P_1(8),$ $P_2(2)—P_2(8),$ $P_3(1)—P_3(5)$	1—2	[70]
(UF ₆ , MoF ₆)—H ₂	2—45	$P_2(4)—P_2(7)$	7—10	[71]
WF ₆ —(H ₂ , D ₂ , CH ₄ , C ₄ H ₁₀ , HCl)				[72]
MoF ₆ —H ₂				[73]
XeF ₄ —(H ₂ , CH ₄)	2,5—10		1	[68]
F ₂ O—H ₂	100		5	[75]
N ₂ F ₄ —(HCl, CH ₄ , CH ₃ F, CH ₂ F ₂ , CH ₃ Br, C ₂ H ₆ , C ₂ H ₅ F, C ₂ H ₅ I)	1—24	$P_1(6)—P_1(9),$ $P_2(4)—P_2(8)$	4	[76]
N ₂ F ₄ —CH ₃ I	12	$P_2(2)$	20	[77]
N ₂ F ₄ —CD ₄	80	Излучение на 2-й гармонике пере- ходов DF	20	[78]
CF ₃ I—HI				[79]
CF ₃ I—(C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CH ₄)				[80]
CF ₃ I—CH ₃ I	5—40	$P_1(3)—P_1(10),$ $P_2(3)—P_2(5)$		[81]
CF ₃ I—C ₂ H ₂ O				[82]
O ₃ —CH _n X _{4-n} (X=F, Cl; n = 1, 2, 3)	30	$P_1(6)—P_1(10),$ $P_2(4)—P_2(6)$	2	[83]

Г а б л и ц а 3.3

Основные параметры ИХЛ с инициированием нецепных фтороводородных реакций пучками быстрых электронов

состав и давление смеси	$V_{\text{л}}$, л	$U, I, J_{\text{п}}, \tau_{\text{е}}$, раздаты катода	$\frac{\Delta [RF]}{[RF]}_0$, %	$t_{\text{п}}, \text{ нс}$	$E_{\text{п}}, \text{ Дж}$	спектр излучения	$\frac{\varepsilon_{\text{п}}}{\text{Дж}}$	$\frac{\varepsilon_{\text{п}}/P}{\text{Дж}}$, л/атм	$\eta_{\Phi}, \%$	$\eta_{\text{X}}, \%$	лито-ратура		
$\text{N}_2\text{F}_4 = (\text{H}_2, \text{B}_2\text{H}_6)$, $\text{NF}_3 - \text{H}_2$, $p=10-250 \text{ мм рт. ст.}$	0,0125	1,4 Дж, 50 нс, \perp	400	10		$P_1(4) - P_1(6)$, $P_2(3) - P_2(6)$, $P_3(3) - P_3(4)$					[86]		
$\text{SF}_6: \text{C}_2\text{H}_6 = 6:1$, $p=140 \text{ мм рт. ст.}$		60 кэВ, 5 кДж, 10—15 кГс, \parallel	250	60							[88]		
$\text{SF}_6: \text{H}_2 = 11:1$, $p=450 \text{ мм рт. ст.}$	1	120 кэВ, 4,65 кА, 26 нс, $3,5 \times 35$ см^2 , \perp	$4 \cdot 10^{-4}$	20—30	0,2				0,2	0,35	5,2	[89]	
$\text{SF}_6: \text{C}_2\text{H}_6 = 5:4$, $p=24 \text{ мм рт. ст.}$	1,4	300 кэВ, 25 кА, 30 нс, $\mathcal{O} 10 \text{ см}$, 6 кГс, \angle	4,7	45	5,5	$P_1(3) - P_1(9)$, $P_2(2) - P_2(9)$, $P_3(3) - P_3(9)$			4	120	4	[90]	
$\text{SF}_6: \text{C}_2\text{H}_6 = 10:4$, $p=440 \text{ мм рт. ст.}$	22	2МэВ, 55 кА, 70 нс, 15,2 см, 2кГс, \parallel	1—2	55	228				10,5	18	8	[91]	
$\text{SF}_6: \text{C}_2\text{H}_6 = 10:1$, $p=300-400 \text{ мм рт. ст.}$	26	2МэВ, 55 кА, 70 нс, $\mathcal{O} 14,9 \text{ см}$, 2,5 кГс, \angle	1—2	23	380	$P_1(3) - P_1(9)$, $P_2(2) - P_2(9)$, $P_3(3) - P_3(9)$			15	30	14	28	[92]
$\text{SF}_6: \text{H}_2 = 7:1$, $p=0,7 \text{ атм}$	$8 \cdot 10^{-3}$	50 кэВ, 75 А, 100 нс, 7 А/см ² , \perp			10^{-2}				1,25	1,7	14	[93]	

8 Под ред. Н. Г. Басова

1) Здесь же указана величина удерживающего магнитного поля и геометрия входа электронного пучка в лазерный квотер относительно ее оптической оси: \parallel — параллельно, \perp — перпендикулярно, \angle — под углом

ми волн в области 2,6—3,3 мкм и умеренными значениями энергии, порядка нескольких джоулей, например для целей лазерохимии. Поэтому, не вдаваясь в подробности, рассмотрим основные характеристики таких лазеров.

В ИХЛ на основе ионизационных реакций в качестве экзотермической реакции, обеспечивающей химическую накачку, используются реакции замещения типа



где R — подходящий атом или радикал. Величина энерговыделения — ΔH в таких реакциях зависит от энергии связи атома H в молекуле RH. Если в качестве RH используются молекулы C_2H_6 , H_2 , HCl , HBr , HI , то соответственно — $\Delta H = 37,5; 31,5; 32,1; 46,3; 69,5$ ккал/моль. Специально проведённые исследования показали, что на колебательное возбуждение образующейся в таких случаях молекулы HF идет 62% [94], 66% [95, 96], 59% [97, 98], 55% [98], 62% [98] полного энерговыделения в соответствующей реакции. Эти доли энергии являются одновременно предельными значениями химического КПД HF-лазеров на смесях, содержащих указанные выше молекулы RH.

Приведенных значений энерговыделения достаточно, чтобы возбудить молекулу HF соответственно до $v = 3, v = 3, v = 3, v = 4, v = 6$. Конечно, нужно учитывать, что это максимальные возможные значения v_{\max} . Тогда спектр излучения таких лазеров может быть обусловлен переходами с колебательных уровней $1 \leq v \leq v_{\max}$. В экспериментах, в которых в качестве RH выбираются молекулы H_2 и C_2H_6 , наблюдаются, как правило, переходы в колебательных полосах $v = 3 \rightarrow v = 2, v = 2 \rightarrow v = 1, v = 1 \rightarrow v = 0$. Излучение с более высоких колебательных уровней обнаружено при использовании таких водородосодержащих молекул, как, например, HBr ($v_{\max} = 4$) [99] и особенно HI ($v_{\max} = 6$) [100, 132]. На интенсивность излучения на каждом колебательно-вращательном переходе влияет вид первоначального распределения по колебательным уровням энергии, идущей на колебательное возбуждение образующейся молекулы HF, скорость колебательной релаксации, а также скорость установления вращательного равновесия в пределах каждой колебательной полосы. В свою очередь, вид указанного выше распределения зависит от сорта водородосодержащей молекулы RH, а скорости колебательной релаксации и установления вращательного равновесия определяются как сортом используемых для приготовления рабочей смеси молекул, так и давлением смеси (см. гл. 1). При полном вращательном равновесии появление отдельных колебательно-вращательных линий происходит в строгой последовательности, характеризующейся увеличением с течением времени вращательного квантового числа генерирующего перехода в пределах каждой колебательной

полосы. В ИХЛ на основе нецепных реакций вращательное равновесие было достигнуто при сильном разбавлении рабочей смеси инертными газами или сложными соединениями фтора (SF_6 , C_2F_6) [65, 81].

Для инициирования ИХЛ на основе нецепных реакций используются все описанные в § 2 данной главы способы инициирования. Импульсный фотолиз применялся, главным образом, для чисто исследовательских целей: поиска новых рабочих сред, определения механизма образования инверсии в них, изучения спектрального состава излучения лазеров и т. д. (см. табл. 3.1). Лучшие энергетические характеристики были получены при инициировании электронным ударом. Здесь наилучшие параметры были достигнуты для смесей, содержащих в качестве донора атомов фтора гексафторид серы (SF_6) и в качестве водородосодержащего компонента — молекулы H_2 и C_2H_6 . Рассмотрим полученные на этих смесях основные результаты.

Из табл. 3.1—3.3 следует, что уровень достигнутых энергий излучения зависит от интенсивности используемых источников инициирования, времени действия этих источников и от возможности эффективного вложения их энергии в рабочую среду. Замечено, что энергия лазера и величина удельного энергосъема растут с увеличением давления лазерной смеси до тех пор, пока рост давления не ограничит возможность однородного инициирования рабочей смеси. В этой связи в табл. 3.2 не приводятся величины приведенного к атмосферному давлению удельного энергосъема, поскольку в электроразрядном способе достаточно однородное инициирование достигается лишь при давлении, меньшем атмосферного. В этом случае введение понятия приведенного удельного энергосъема теряет физический смысл.

Соотношение между SF_6 и водородосодержащим компонентом в различных экспериментах колебалось от 5 до ~ 20 . Причем при электроразрядном инициировании оптимальной оказывается величина этого соотношения, большая 10, а при инициировании пучками быстрых электронов — меньшая 10. Это обстоятельство, очевидно, связано с возможностью эффективного вложения энергии инициирования в рабочую среду в случае электроразрядного инициирования именно при таких величинах данного соотношения.

Наибольшие энергии излучения в ИХЛ на основе нецепных реакций (до 380 Дж [92]) получены при инициировании указанных смесей пучками быстрых электронов, поскольку в этом случае удается вложить в рабочую среду лазера очень большую энергию за очень короткое время. Однако интересно отметить, что хотя при электроразрядном инициировании удается вкладывать в смесь существенно меньшую общую энергию и получать соответственно ненамного меньшую энергию излучения лазера (до 11 Дж [28]), тем не менее при достаточно удачной конструкции электроразряд-

ного лазера величина его удельного энергосъема оказывается той же самой (до 16 Дж/л [31]), что и при инициировании мощными электронными пучками (до 15 Дж/л [92]). Длительность импульсов генерации в ИХЛ на основе нецепных реакций определяется временем действия источника инициирования и, как правило, не превышает его при любых значениях этого времени вплоть до десятков наносекунд.

Предельный физический КПД $SF_6 - H_2$ -лазера составляет около 22 %. Эту величину оценивали, исходя из измеренного значения затраты энергии на отрыв одного атома фтора от молекулы SF_6 (4,5 эВ [89]) при прохождении сквозь рабочую среду, содержащую SF_6 , пучка быстрых электронов и той доли энергии, которая идет на возбуждение колебательной моды молекулы HF в реакции $F + H_2 = 0,66 \times 31,5$ ккал/моль [95]. Аналогичные оценки дают для $SF_6 - C_2H_6$ -лазера значение предельного физического КПД $\sim 25\%$. Экспериментально получено, что максимальное значение физического КПД в $SF_6 - H_2$ -лазере равно 11 % [93], а в $SF_6 - C_2H_6$ -лазере — 14 % [92], что составляет 50 % от приведенных выше предельных значений и соответствует 1 излученному кванту на 1 образованный при инициировании атом фтора. Недобор энергии в таких лазерах может быть обусловлен подъемом температуры смеси в результате выделения энергии в реакции химической накачки и отрицательным влиянием релаксационных процессов. Совместное действие обоих указанных факторов и приводит к преждевременному срыву генерации. Отсюда понятно, почему экспериментально измеряемый химический КПД этих лазеров также меньше предельного в 2—3 раза.

Зная физический КПД лазера η_f и КПД источника инициирования η_i , можно вычислить технический КПД лазера по формуле $\eta_t = \eta_f \cdot \eta_i$. И учитывая тот факт, что КПД современных электронных ускорителей достигает 20—50 %, оцененное максимальное значение η_t HF-лазеров на основе нецепных реакций, инициируемых пучками быстрых электронов, должно составлять 2—5 % для $SF_6 - H_2$ -лазера и 3—7 % — для $SF_6 - C_2H_6$ -лазера. Подобные значения η_t , находящиеся в указанных интервалах, получены и при электроразрядном инициировании HF-лазеров на указанных смесях (см. табл. 3.2).

§ 5. $H_2(D_2) - F_2$ -лазеры

Наиболее существенные параметры ИХЛ на основе цепной реакции фторирования водорода приведены в табл. 3.4—3.6. Они в достаточной мере характеризуют уровни результатов, полученных со времени создания этих лазеров [2, 203] к моменту написания данной книги. По каждой цитируемой в таблицах работе даны, главным образом, максимальные достигнутые значения

Таблица 3.4

Основные параметры ИХЛ с инициированием цепной фотородородной реакции импульсным фотолизом

Состав и давление смеси	V _л , л	Источник инициирования, E _б , эВ	$\frac{\Delta F_2)_0}{[F_2]_0}$, %	t _л , мкс	E _п), Дж	Спектр излучения	$\frac{e_p}{E_p/p}$, Дж/л	η_r , %	η_x %,	Литература
F ₂ :D ₂ :CO ₂ :He = 2:1.0,1:5:10, p = 300 мм рт.ст.	10	трубчатая ксеноновая лампа			189		19	50	42	3,7 [101]
F ₂ :D ₂ :CO ₂ :He = 3:1:24:(0,095)	0,29	трубчатая ксеноновая лампа, 2400 Дж, 50 мкс		17	2,8		10	20	0,4	5,4 (45,3) [102]
F ₂ :D ₂ :CO ₂ :He = 1:6:19, p = 1 атм	0,23	трубчатая ксеноновая лампа, 350 Дж, 25 мкс		1	4,5	5 (0,03 см ⁻¹)	20	20	1,5	3,2 (>20) [103]
F ₂ :D ₂ :CO ₂ :He = 1:1:4:11, p = 1 атм		взрывающаяся проволочка, 13,5 кДж, >10 мкс		2—3 (оценка)	7—10 (≥0,024 см ⁻¹)			>20	>20	[104, 105]
F ₂ :D ₂ :CO ₂ :He = 1:1:4:5, p = 1 атм, пр.ст., p = 1 атм		скользящий разряд, 50 кДж, 5—10 мкс		3—7 (оценка)	8—12 (0,07 см ⁻¹)	P(20), P(22)	150	150	7	[106]
F ₂ :D ₂ :CO ₂ :He = 1:1:4:5, p = 0,5 атм	0,1 (0,04)	трубчатая ксеноновая лампа, 790 Дж, 13 мкс	0,43	4	2,5		25	50	2(5)	[107]

Таблица 3.4 (продолжение)

Состав и давление смеси	$V_L, \text{л}$	Источник инициирования, E_6, eV	$\frac{\Delta [F_2]_0}{[F_2]_0}, \%$	$t_{\pi}, \text{мкс}$	$E_{\pi}^2, \text{Дж}$	Спектр излучения	$\varepsilon_{\pi}, \text{Дж/л}$	$\eta_{\pi}, \%$	$\eta_X^1, \%$	Литература
$F_2 : D_2 : O_2 = 1 : 1 : 1$ $: CO_2 \approx 3 : 1 : 1$ $: O_4 : 6$ $p = 1 \text{ атм}$	0,6	коаксиальная ксенонаовая лампа, 20 кДж, 7 мкс	0,5—0,9	1	42	$P(14) : P(16) : P(18) : P(20) : P(22) : P(24) \approx 1 : 8 : 8 : 80 : 2 : 1$	70	0,2	3,5	[496]
$F_2 : H_2 : MoF_6 : He = 1 : 1 : 1 : 0,25$ $: 40$ $p = 600 \text{ мм рт. ст.}$	0,02	трубчатая ксенонаовая лампа, 3 мкс	5	65			3,3	4	0,8	[108]
$F_2 : H_2 : O_2 = 10 : 3 : 5$ $: 0,3 \text{ атм}$	4,5	трубчатая ксенонаовая лампа, 940 Дж		37			8	24	3,9	[121]
$F_2 : H_2 : O_2 = 1 : 3 : 1$ $: 20$ $p = 1 \text{ атм}$	0,6	коаксиальная ксенонаовая лампа, 10 кДж, 7 мкс	0,15	1,5—2	9		15	15	0,4	[196, 197]
$F_2 : H_2 : O_2 = 1 : 0,05$ $T = 243 \text{ К}$ $p = 114 \text{ мм рт. ст.}$	0,0057	трубчатая ксенонаовая лампа, 500 Дж, $\geq 10 \text{ мкс}$	0,75	0,4	0,035	$P_1(3) - P_1(8), \frac{P_2(3)}{P_2(10)}, \frac{P_3(4)}{P_3(8)}, \frac{P_4(3)}{P_4(8)}$	6	40 (77)	0,5	[59]

Таблица 3.4 (продолжение)

Состав и давление смеси	V _п , л	Источник инициирования, E _б , τ _и	$\Delta [F_2]_0 / [F_2]_0$, %	t _л , мкс	E _{л2} *, Дж	Спектр излучения	ε _л , Дж/л	η _л , %	η _т , %	η _{х1} *, %	Литература
F ₂ : H ₂ : O ₂ : Ar ≈ 6,4:1,8:1; p = 560 мм рт. ст.	0,04	трубчатая ксеноновая лампа	0,035	0,25	0,83	$P_1(5) - P_1(40)$, $P_2(4) - P_2(10)$, $P_3(4) - P_3(9)$, $P_4(5), P_4(6)$, $P_4(8), P_5(5), P_6(6)$	20	30	0,8	[410]	
F ₂ : H ₂ : O ₂ : Fe = 1:2; 0,025:9,5; p = 1,1 атм	0,1	коаксиальная ксеноновая лампа, 600 Дж, 1–4,5 мкс	0,4 ± 0,1	2	8	$P_1(3) - P_1(9)$, $P_2(3) - P_2(16)$, $P_3(4) - P_3(8)$, $P_4(4) - P_4(7)$, $P_5(3) - P_5(6)$, $P_6(1) - P_6(5)$	80	73	1,3	[20]	
F ₂ : H ₂ : O ₂ : Ar = 10:1,2; 0,7:88,1, p = 1 атм	12,8	U-образные лампы, 1–4,5 кДж, 3 мкс		2,7	292	P_1, P_2, P_3	23	23	20–30	8	[142]
F ₂ : D ₂ : O ₂ : Ar = 10:1,2; 0,7:88,1, p = 1 атм	12,8	U-образные лампы, 1–4,5 кДж, 3 мкс		3,8	144		11	11	14	4	[142]
F ₂ : H ₂ : O ₂ : He = 20:3; 2:75, p = 1 атм	7,3	трубчатые ксеноновые лампы, 650 Дж, 2,5 мкс	~10 ⁻²	3,5	194		26	26	30	3	[146]

*) Цифры, приведенные в круглых скобках, относятся к случаю, когда в качестве пасленого объема учитывался объем, занимаемый излучающими молдами.

**) В круглых скобках указаны значения коэффициента усиления. При других условиях эксперимента наблюдалась слабые линии P₁(9), P₁(10), P₄(13), P₄(11)—P₄(8), P₅(5) — P₄(8), P₆(6) — P₆(7).

Таблица 3.5

Основные параметры ИХЛ с инициированием цепной фтороводородной реакции азотистым разрядом

Состав и давление смеси	Область разряда, см	Схема разряда, U_0 , E_0 , τ_0	$\frac{\Delta(F_2)_0}{(F_2)_0}$, %	t_{pl} , мкс	E_{pl} , Дж	Спектр излучения	ε_{pl} , Дж/л	η_{tr} , %	η_X , %	Литература
$F_2 : H_2 : O_2 : He = 1 : 0,23 : 0,08 : 12$, $p = 240$ мм рт. ст.	$\varnothing 2,5 \times 130$	рис. 3.4, а, 25 кВ, 0,1 Дж, 0,1 мкс	0,2	40	0,15		0,25	144		[113]
$F_2 : H_2 : O_2 : He = 1 : 0,25 (0,06) : 10$, $p = 36—420$ мм рт. ст.	$0,8 \times 1 \times 15$	рис. 3.5, б, 3—5 кВ, 0,016—0,12 Дж, 0,2—0,7 мкс	0,2—2	<4	$(1 \times 10^{-2}) \times$	$P_1(3) - P_1(14)$, $P_2(3) - P_2(13)$, $P_3(3) - P_3(9)$, $P_4(5) - P_4(9)$, $P_5(5) - P_5(8)$, $P_6(5), P_6(6)$	2—3	25—100	1—2	[32]
$D_2 : F_2 : O_2 : CO_2 : He = 2 : 4,5 : 6 : 6 : 82$, $p = 300—760$ мм рт. ст.	$2,2 \times 4,3 \times 43$	рис. 3.5, а, 50 кВ, 7 Дж, 0,15 мкс		15		$P(18, 20, 26,$ $34, 42, 50)$				[114]
$D_2 : F_2 : O_2 : He = 2 : 4,5 : 6 : 88$, $p = 300—760$ мм рт. ст.	$2,2 \times 4,3 \times 43$	рис. 3.5, а, 50 кВ, 7 Дж, 0,15 мкс				$P_2(9),$ $P_3(4) - P_3(7),$ $P_4(5) - P_4(6)$				[114]
$D_2 : F_2 : CO_2 : He = 1 : 3 : 20$, $p = 250$ мм рт. ст.	$\varnothing 1,2 \times 65$	рис. 3.4, а, 30 кВ, 2,5 Дж, 0,3 мкс		50	0,5		8	20	2,4	[45]

основных параметров лазеров: технический КПД, физический КПД, химический КПД, длительность генерации, удельный энергосъем и полная энергия, спектральный состав излучения. При этом указываются и такие условия эксперимента, как оптимальный состав и общее давление смеси, размеры лазерной кюветы, схема инициирования, параметры источника инициирования, при которых получены максимальные результаты, и степень инициирования $\Delta [F_2]_0/[F_2]$ (относительное изменение начальной концентрации F₂ за счет его раз渲ла при действии источника инициирования).

Для полной характеристики любого лазера необходимо знать зависимость его основных параметров от состава и давления смеси, энерговклада на инициирование реакции и т. п. Такая необходимость вытекает хотя бы из того обстоятельства, что условия достижения максимальных значений различных параметров отнюдь не тождественны. Знание же этих условий помогает не только понять химическую и физическую стороны происходящие в химическом лазере процессов, но и определить потенциальные возможности дальнейшего улучшения параметров H₂ — F₂-лазеров. Поэтому в данном пункте этой стороне вопроса будет уделено особое внимание.

На характеристики H₂ — F₂-лазеров также в значительной степени влияет технология приготовления фтороводородной смеси. К сожалению, приходится констатировать, что в подавляющем большинстве работ контроль качества приготовленной смеси отсутствует. К тому же часто приводятся зависимости параметров H₂ — F₂-лазеров от энергии источника инициирования, а не от энерговклада на инициирование реакции. А ведь уже показывалось выше, что это не одно и то же. Также следует еще раз напомнить о такой особенности фтороводородного лазера, как чрезвычайно высокий коэффициент усиления, что очень сильно облегчает условия возникновения в нем паразитной генерации. Но в этом случае значительная часть энергии излучения лазера теряется бесполезно, вследствие чего реально регистрируемые энергетические параметры лазера на самом деле являются заниженными. Все это свидетельствует о сложности сопоставления различных экспериментов. Зачастую значительный разброс в результатах существует не только между различными работами, но и в рамках одной и той же работы. Тем не менее, на основании сопоставления результатов большого числа различных работ можно достаточно достоверно описать принципиальные зависимости параметров H₂ — F₂-лазера.

1. Спектральные и временные характеристики. На поведение спектра излучения H₂ — F₂-лазеров в первую очередь оказывает влияние первоначальное относительное распределение возбужденных молекул HF, образующихся в реакциях химической на-

Таблица 3.6

Основные параметры ИХЛ с инициированием цепной фотородиодной реакции пучками быстрых электронов

Состав и давление смеси	$V_{\text{п}, \text{л}}$	$U, I, J_{\text{п}, \text{А}},$ размеры катода 1)	$\frac{\Delta [F_1]_0}{[F_2]_0} \cdot$ %	$t_{\text{п}, \text{нс}}$	$E_{\text{п}},$ Дж	Спектр излучения	$\varepsilon_{\text{п}}/p,$ $\frac{\text{Дж}}{\text{л} \cdot \text{атм}}$	$\eta_{\Phi}, \%$	$\eta_{\text{х}}, \%$	Лите- ратура	
$F_2 : H_2 = 4 : 1,$ $p = 200-660 \text{ мм}$ рт. ст. $T \approx 100 \text{ К}$	0,011	2 МэВ, 4 кА, $6 \cdot 10^{-8} \text{ с},$ $5 \cdot 2,25 \text{ см}^2,$ \perp		2,40 ³	$3,5 \cdot$ 10^{-2}		3,5		150— 180	[445]	
$F_2 : H_2 : SF_6 =$ $= 4 : 1 : 1,5,$ $p = 420 \text{ мм рт. ст.}$	0,236	300 кэВ, 3 кА, $1 \text{ мкс},$ $3,8 \cdot 20,3 \text{ см}^2,$ \perp		500	14		46	84	6	[41]	
$F_2 : H_2 : O_3 \approx$ $\approx 4,4 : 4,8 : 0,8,$ $p = 620 \text{ мм рт. ст.}$	0,67	2 МэВ, 1,5 кА, $80 \text{ нс},$ $\varnothing 2,4 \text{ см}, 7 \text{ кГц},$ \perp		60	13		20	25	100	0,25	
$F_2 : H_2 : SF_6 :$ $: O_2 \approx 5,1 : 4,4 :$ $: 1,4 : 2,$ $p = 700 \text{ мм рт. ст.}$	<28	2 МэВ, 50 кА, $70 \text{ нс},$ $\varnothing 14,9 \text{ см},$ $790 \text{ Гц},$ \parallel		35	$2 \cdot 3 \cdot$ 10^8	$P_1^{(4)} - P_1^{(13)},$ $P_1^{(15)} - P_1^{(18)},$ $P_1^{(24)},$ $P_2^{(4)} -$ $P_2^{(14)},$ $P_2^{(16)},$ $P_3^{(4)} -$ $P_3^{(12)},$ $P_4^{(7)} - P_4^{(10)},$ $P_5^{(4)}, P_6^{(7)} -$ $P_6^{(10)},$ $P_5^{(13)} - P_6^{(45)},$ $P_5^{(17)},$ $P_6^{(3)}, P_6^{(5)},$ $P_6^{(10)}$	≥ 100	≥ 100	180	3,3	[447]

F ₂ :H ₂ :O ₂ :SF ₆ = = 1:0,25:0,3:0,125, p = 1300 мм пр. ст.	<32	2 МэВ, 50 кА, 70 нс, ∅ 44,9 см, 3 кГц, ↘	20 .10 ³	4,2. .10 ³	P ₁ , P ₂ , P ₃ , P ₄ , P ₅ , P ₆	≥130 ≥80	140	3,5	[56]	
F ₂ :H ₂ :O ₂ :He = = 0,3:0,08:0,04: 0,61, p = 1 атм	0,4 (∅ 2,3 см)	140 кэВ, 200 нс, 10×25 см ² , 20 А/см ² (B, KIO- Бете 12 А/см ²), ↘	5,1			54	51	875	2,8	[58]
F ₂ :H ₂ :O ₂ :SF ₆ = = 10:3:4:10, p = 400 мм пр. ст.	8·10 ⁻³	50 кэВ, 75 А, 100 нс, 7 А/см ² , ↘		1,1 .10 ⁻¹			14 (28, 2)	26 (52, 2)	200 (400) ²	[93]
F ₂ :H ₂ *O ₂ :He = = 15:6:1,2:50, p = 720 мм пр. ст.	0,12	200 кэВ, 800 А, 35 нс, ∅ 2 см, 6 кГц, ↘	0,1	~10 ³	11		91	96	940	4,7
F ₂ :D ₂ :O ₂ : CO ₂ :He = 150:60: 12:150:375 мм пр. ст.	0,12	200 кэВ, 800 А, 35 нс, ∅ 2 см, 6 кГц, ↘	0,08 .10 ³	3,5· 7,2			60	60	330	3,5
F ₂ :D ₂ :O ₂ : CO ₂ :He = 50:20:4: 50:125 мм пр. ст.	0,12	—»—	0,08 9·10 ³	2,6		22	66	360	3,5	[419]
F ₂ :D ₂ (H ₂):O ₂ :He = = 50:20:4:125 мм пр. ст.	0,12	—»—	0,08 (0,08)	3,5· .10 ³ (2,88) (3,5· .10 ³)		10 (24)	38 (94)	375 (900) (3,7)	1,6	[419]

1) Здесь же указаны величина удерживаемого магнитного поля и геометрия входа электронного пучка в лазерную головку относительно ее оптической оси: || — параллельно, ↘ — перпендикулярно, ↙ — под углом.

2) Оцененные значения, полученные при учете неоптимальности связи резонатора.

качки (1) и (2) (см. схему реакций (3.17)), которое обычно характеризуется относительными константами скорости $k(v)$ заселения отдельных колебательных уровней v . Выполнено большое число экспериментальных работ по определению значений этих констант. Например, в [111] для реакции (1) получено $k(1) : k(2) : k(3) = 0,31 : 1,0 : 0,48$, а в [123] для реакции (2) — $k(1) : k(2) : k(3) : k(4) : k(5) : k(6) : k(7) : k(8) : k(9) = 0,12 : 0,13 : 0,25 : 0,35 : 0,78 : 1,0 : 0,4 : 0,26 : 0,16$. Таким образом, отсюда можно сделать вывод, что в распределении молекул HF по колебательным уровням имеется два максимума: при $v = 2$, обусловленного реакцией (1), и при $v = 6$, обусловленного реакцией (2). Эту особенность отражает в общих чертах и экспериментально измеренное распределение выходной энергии лазера на смеси $H_2 - F_2$ по колебательным переходам [120] (рис. 3.10). В качестве примера в табл. 3.7 приведены линии, наблюдавшиеся в пределах каждой колебательной полосы вместе с их относительной энергией [124]. Полный спектральный интервал длин волн излучения молекул HF в $H_2 - F_2$ -лазерах простирается от 2,67 мкм до 3,33 мкм.

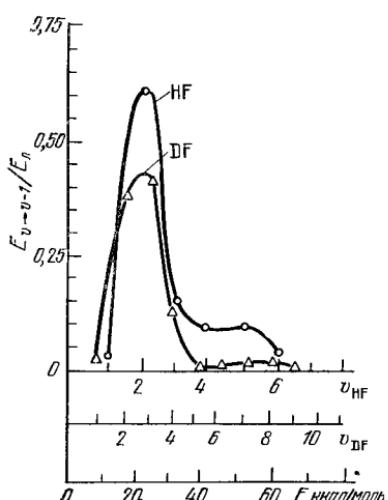


Рис. 3.10. Относительная энергия различных колебательных полос излучения E_{v-v-1}/E_{v-1} $H_2 - F_2$ - и $D_2 - F_2$ -лазеров в зависимости от колебательного квантового числа v верхнего лазерного уровня [120].

качки, большое влияние оказывают также и другие причины: 1) присутствие молекул HF ($v = 0$) в приготовленной смеси, приводящее к исчезновению генерации на переходе $1 \rightarrow 0$ [122], 2) величина добротности резонатора (для наблюдения всего набора переходов от $1 \rightarrow 0$ до $6 \rightarrow 5$ необходимы высокодобротные резонаторы [120]), 3) состав смеси, 4) уровень инициирования. Причем увеличение мощности инициирования приводит к расширению спектра излучения в сторону более высоких значений v и J , что наглядно иллюстрируется данными работ [111] (табл. 3.4) и [117] (табл. 3.6). Отсюда можно понять, почему существует разброс в измеренном в различных работах распределении энергии излучения $H_2 - F_2$ -лазера по колебательным полосам. Так, в [120, 124]

Таблица 3.7

Линии, наблюдавшиеся в спектре излучения химического лазера на смеси H₂—F₂ [124]

Измеренная длина волнны, мкм	Идентификация			Измеренная длина волнны, мкм	Идентификация			Относительная максимальная мощность	
	Полоса	Переход, J	Вычисленная длина волнны, мкм		Полоса	Переход, J	Вычисленная длина волнны, мкм		
2,6721	1—0	5	2,6720	1	2,9216	4—3	1	2,9212	2920
2,7070		6	2,7068	2190	2,9542		2	2,9539	3710
2,7432		7	2,7434	6910	2,9890		3	2,9887	5980
2,7817		8	2,7820	4390	3,0257		4	3,0254	3125
2,8224		9	2,8224	781	3,0644		5	3,0642	2225
2,8650		10	2,8650	89	3,4053		6	3,4052	684
				3,4483			7	3,4484	1024
				3,2416			9	3,2419	295
2,6955	2—1	2	2,6956	872	3,0628	5—4	1	3,0625	1120
2,7267		3	2,7267	1405	3,0973		2	3,0972	1725
2,7599		4	2,7597	2985	3,4342		3	3,4339	500
2,7946		5	2,7945	3850	3,4733		4	3,4728	148
2,8312		6	2,8311	6100	3,2142		5	3,2139	177
2,8696		7	2,8697	4340	3,3520		8	3,3516	377
2,9100		8	2,9104	536	3,4031		9	3,4026	527
2,9529		9	2,9532	449					
2,8531	3—2	3	2,8534	622					
2,8881		4	2,8881	1195					
2,9249		5	2,9248	1650					
2,9635		6	2,9636	496					
3,0044		7	3,0044	1785					
3,0473		8	3,0473	3750					
3,0926		9	3,0926	573					

основная часть энергии излучения (от 65 до 80 %) была сосредоточена в первых трех колебательных полосах, в [20] примерно 90% энергии излучения снималось в первых двух колебательных полосах, а в [122] та же доля энергии снималась в полосе 1 → 0.

Типичное поведение спектра излучения H₂ — F₂-лазера во времени показано на рис. 3.11. Его характерной особенностью является одновременная генерация на нескольких врачательных переходах в пределах каждой колебательной полосы, что, безусловно, свидетельствует об отсутствии полного врачательного равновесия у излучающих молекул HF (см. также [111]). Это может приводить к существенному недобору выходной энергии лазера [125, 126], причины которого уже были рассмотрены в § 2 гл. 2. Другая характерная особенность заключается в увеличении с течением времени врачающего квантового числа генерирующего

перехода в пределах каждой колебательной полосы (рис. 3.11). Это явление обусловлено повышением температуры рабочей среды в ходе химической реакции и свидетельствует о том, что отсутствие вращательного равновесия является лишь частичным. Таким образом, на спектр излучения HF-лазера существенное влияние должен оказывать состав смеси, особенно присутствие компонент, обеспечивающих быстрое установление вращательного равновесия. Экспериментальные измерения показали, что такими компонентами могут служить как сама молекула HF [127, 128], так и сложные соединения фтора типа C_5F_{12} [128].

Как следует из рис. 3.10, измеренное распределение выходной энергии излучения $D_2 - F_2$ -лазера по колебательным переходам имеет те же особенности, что и в $H_2 - F_2$ -лазере, с отличием лишь в количестве заселяемых колебательных уровней. В табл. 3.8 представлены наблюдавшиеся линии и их относительные энергии [120]. Следует специально указать, что результаты всех спектральных измерений, приведенных в табл. 3.7 и 3.8, получены при возбуждении продольным импульсным разрядом текущих смесей водорода (дейтерия) с фтором. Поскольку в таком разряде нет возможности значительно повысить давление, то давления реагентов не превышали нескольких мм рт. ст.

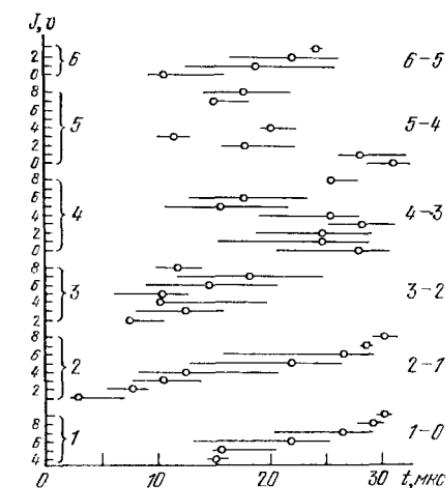


Рис. 3.11. Последовательность во времени лазерных переходов, наблюдавшихся при инициировании смеси $H_2 : F_2 : He = 0,5 : 1 : 40$ ($p = 50$ мм рт. ст.) импульсным фотолизом [124]. Справа указана колебательная полоса. Точка означает момент максимума мощности генерации.

Из изложенного в данном разделе материала следует, что изучение спектрально-временных характеристик излучения $H_2 (D_2) - F_2$ -лазеров имеет чрезвычайно важное значение как для понимания физико-химических процессов, происходящих в активной среде, так и для применения таких лазеров. Особенно большое значение имеют знание спектра излучения и умение им управлять при создании систем задающий генератор — усилитель, где вопрос оптимального согласования спектральных характеристик задающего генератора и усилителя является наиболее существенным (см. § 10 данной главы).

Остановимся теперь на поведении общей длительности генера-

Таблица 3.8

Линии, наблюдавшиеся в спектре излучения химического лазера на смеси D₂—F₂ [120]

$\nu_{\text{набл}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{расч}}, \text{см}^{-1}$	Идентификация		Относительная энергия линии	$\nu_{\text{набл}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{расч}}, \text{см}^{-1}$	Идентификация		Относительная энергия линии
		полоса	переход				полоса	переход	
2665,2	2665,20	1—0	P(10)	1,00	2388,0 2323,9 2301,6	2388,02 2323,89 2301,60	6—5	P(4) P(7) P(8) P(9) P(10) P(11)	0,003 0,045 0,09 0,19 0,07
2727,3	2727,28	2—1	P(4)	0,04	2278,9	2278,87			
2704,0	2703,97		P(5)	0,26	2255,7	2255,71			
2680,1	2680,14		P(6)	0,94	2232,1	2232,15			
2655,8	2655,82		P(7)	1,36					
2631,0	2631,02		P(8)	2,37	2286,5	2286,45	7—6	P(5) P(6)	0,016 0,11
2605,8	2605,76		P(9)	2,68	2265,6	2265,65		P(7)	0,06
2580,0	2580,04		P(10)	4,24	2244,4	2244,38		P(8)	0,19
2553,9	2553,90		P(11)	3,46	2222,7	2222,68			
2617,3	2617,32	3—2	P(5)	0,41	2200,5	2200,94		P(9)	
2594,1	2594,10		P(6)	1,14	2178,0	2177,99		P(10)	
2570,4	2570,45		P(7)	1,79	2155,0	2155,03		P(11)	
2546,3	2546,30		P(8)	2,74	2131,7	2131,68		P(12)	
2521,7	2521,70		P(9)	5,38					
2496,6	2496,65		P(10)	3,35	2206,9	2206,87	8—7	P(5) P(6)	0,01 0,08
2471,2	2471,18		P(11)	2,26	2186,6	2186,63		P(7)	0,18
2445,3	2445,30		P(12)	0,29	2165,9	2165,93		P(8)	0,11
2419,0	2419,02		P(13)		2144,8	2144,80		P(9)	0,03
2392,4	2392,36		P(14)		2123,2	2123,24		P(10)	
					2101,3	2101,27		P(12)	
2509,8	2509,82	4—3	P(6)	0,38	2056,1	2056,14		P(13)	
2486,7	2486,77		P(7)	0,91	2033,0	2033,01			
2463,2	2463,25		P(8)	1,08	2108,5	2108,48	9—8	P(6) P(7)	0,01 0,06
2439,3	2439,29		P(9)	1,78	2088,3	2088,34		P(8)	0,08
2414,9	2414,89		P(10)	0,65	2067,8	2067,76		P(9)	0,0008
2390,1	2390,07		P(11)	0,19	2046,8	2046,77		P(10)	
					2025,4	2025,36		P(11)	
2404,6	2404,63	5—4	P(7)	0,016	2003,6	2003,56		P(12)	
2381,7	2381,73		P(8)	0,065	1981,4	1981,38			
2334,6	2334,63		P(10)						
2310,4	2310,45		P(11)						
2285,9	2285,88		P(12)						
2260,9	2260,92		P(13)						

ции в H₂ — F₂-лазерах в зависимости как от состава и давления смеси, так и вкладываемой в смесь энергии инициирования. Из анализа результатов, представленных на рис. 3.12, можно сделать следующий вывод: уменьшение длительности генерации происходит не только с увеличением давления фтора и водорода в фикси-

рованном отношении (т. е. энергозапаса смеси), но и с ростом одной лишь относительной концентрации фтора при фиксированном содержании водорода. Последнее обстоятельство, очевидно, в значительной мере связано с повышением вкладываемой при этом в смесь энергии инициирования. В явном виде зависимость длительности генерации от этой энергии в широких пределах не измерялась. Тем не менее о ее поведении можно достаточно достоверно судить на основании результатов по электроннопучковому инициированию, представленных в табл. 3.6. Например, при сравнимых давлениях фтора и водорода, но совершенно различных степенях инициирования, в работах [58, 117] длительности генерации отличаются более, чем на порядок. Следовательно, из изложенного материала вытекает заключение, что длительность генерации в $H_2 - F_2$ -лазере уменьшается с увеличением не только энергосодержания смеси, но и степени инициирования.

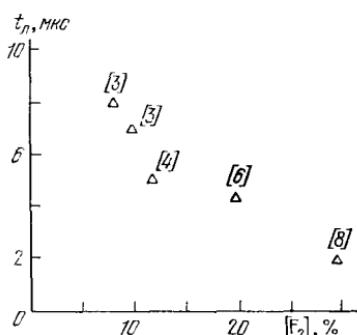


Рис. 3.12. Зависимость длительности генерации от содержания F_2 в смеси $H_2 - F_2 - O_2 - \text{Не}$ атмосферного давления [58]. $[F_2]/[O_2] = 25$. Цифры в квадратных скобках означают процентное содержание H_2 в смеси.

2. Влияние кислорода и технологии приготовления смеси на параметры лазера. В § 3 данной главы было показано, что для приготовления стабильной фтороводородной смеси в нее необходимо добавлять в качестве ингибитора кислород. Положительное влияние добавок кислорода оказывается в предупреждении не только спонтанного самовоспламенения смеси, но и медленного выгорания реакцию, кислород уменьшает наработку молекул HF ($v = 0$) в рабочей среде до начала импульса инициирования. Наличие молекул HF ($v = 0$) в рабочей среде, безусловно, отрицательно сказывается на энергетических характеристиках лазера, поскольку может исчезнуть генерация на колебательном переходе $v = 1 \rightarrow v = 0$. Кроме того, присутствие молекул HF ($v = 0$) в смеси ускоряет как процесс $V - T$ -релаксации возбужденных молекул HF, так и перераспределение колебательной энергии в $V - V$ -процессах. Эти эффекты особенно важны в условиях слабого инициирования. Действительно, в экспериментах с ламповым инициированием было обнаружено, что примесь 0,1 мм рт. ст. HF приводила к исчезновению генерации на переходе $v = 1 \rightarrow v = 0$ и значительному уменьшению выходной энергии лазера [122].

Однако кажущееся хорошим выходом намерение стабилизировать любую фтороводородную смесь путем неограниченной до-

бавки кислорода и тем самым обойти все технологические сложности приготовления смеси явилось бы ошибочным, поскольку наличие кислорода в рабочей смеси может приводить к уменьшению энергии и КПД лазера. Качественное объяснение может быть дано из рассмотрения механизма цепной реакции при наличии процесса обрыва цепи (3.17). Тогда условие влияния процесса обрыва цепи (3) на энергетические характеристики лазера ($t_{\text{ж}} \gg (k_3 [O_2]M)^{-1}$) в случае мгновенного инициирования с учетом (1.40a)¹⁾ качественно можно представить в виде

$$\frac{[F]}{[F_2]} \ll \frac{k_3^2 (\alpha^* - \alpha) M^2}{4k_2 k_5} \frac{[O_2]^2}{[F_2]^2}. \quad (3.20)$$

В условиях лампового фотоинициирования или инициирования слаботочными электронными пучками, когда степень инициирования невысока, указанное неравенство может выполняться. Тогда роль кислорода в ухудшении лазерных параметров становится значительной. Это хорошо проиллюстрировано на рис. 3.13, где показано, что при добавке 2 мм рт. ст. O₂ в смесь H₂ : F₂ = 1 : 1 ($p = 20$ мм рт. ст.) пикивая мощность лазера уменьшилась почти вдвое при слабом инициировании и в ~1,5 раза — при более сильном. Такая же тенденция видна и из сравнения поведения кривых 1 и 2 на рис. 3.14, *a*, полученных при различных содержаниях кислорода в смеси: увеличение парциального давления кислорода с 70 до 85 мм рт. ст. привело к уменьшению энергии генерации.

Следовательно, при малой степени инициирования оптимальное содержание кислорода в смеси является очень критичной величиной. Чтобы неравенство (3.20) не выполнялось, отношение концентраций [F₂]/[O₂] должно быть очень большим, что может привести к спонтанному самовоспламенению смеси, конкретные пределы которого зависят от совершенства технологии приготовления смеси (см. § 3). Наибольшая достигнутая в экспериментах величина отношения [F₂]/[O₂] = 12–40 [20, 58, 112, 118]. При большем отношении смесь была недостаточно стабильной, а при

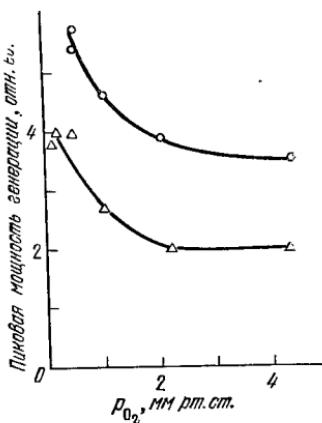


Рис. 3.13. Зависимость пикивой мощности генерации в H₂ — F₂-лазере от давления O₂ ($P_{F_2} = p_{H_2} = 10$ мм рт. ст., $T = 97$ К) [59]. Верхняя кривая снята при большей энергии накачки.

1) В формуле (1.40a) α — вероятность образования HF в определенном состоянии.

меньшем — энергия лазера уменьшалась. Трудность приготовления стабильной фтороводородной смеси с малым содержанием кислорода по отношению ко фтору привело в некоторых работах [32, 37, 58] к решению работать в условиях непрерывного протекания смеси, когда за время перемешивания и протекания через кювету малокислородная смесь выгорает незначительно.

Ситуация существенно упрощается в случае использования источников, обеспечивающих высокую степень инициирования. Это понятно из вида неравенства (3.20), из которого следует, что допустимая величина содержания кислорода в смеси увеличивается пропорционально росту степени инициирования. Качественно данный эффект продемонстрирован на рис. 3.14, а, где показано, что разница в выходной энергии лазера при различном содержании

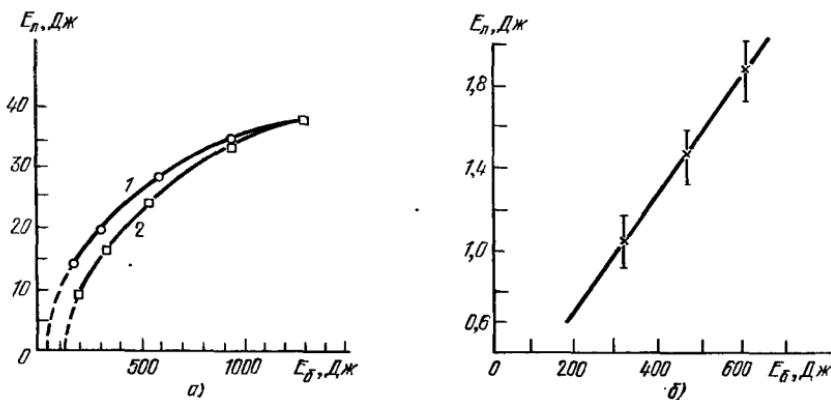


Рис. 3.14. Зависимость энергии излучения $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -лазера от энергии фотоподжига: а) трубчатой лампой (кривая 1 — смесь $\text{F}_2 : \text{H}_2 : \text{O}_2 = 10 : 3 : 5$, $p = 250$ мм рт. ст.; кривая 2 — содержание кислорода в смеси было увеличено с 70 до 85 мм рт. ст.) [121]; б) коаксиальной лампой ($\text{F}_2 : \text{H}_2 : \text{He} = 0,04 : 0,12 : 0,84$, $p = 1,1$ атм, $[\text{F}_2]/[\text{O}_2] = 20$) [20].

кислорода в смеси может сократиться до пуля с ростом энергии инициирования [121]. Значительное уменьшение влияния кислорода на энергетические характеристики $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -лазера при сильном инициировании позволило достигнуть хороших выходных параметров лазера даже при уменьшении величины отношения $[\text{F}_2]/[\text{O}_2]$ до 2,5 (см. [117] в табл. 3.6).

3. Энергетические характеристики. Прежде чем описать максимально достигнутые параметры $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -лазеров, остановимся на их основных энергетических характеристиках. Помимо технологии приготовления смеси на энергетические характеристики, как и в любых других лазерах, влияет организация вывода излучения из оптического резонатора. $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -лазеры имеют такую особенность, как чрезвычайно большой коэффициент усиления,

достигающий даже при слабом инициировании значений в несколько десятых долей см⁻¹. Это свойство лазера намного упрощает проблему вывода энергии из резонатора. На рис. 3.15 изображена экспериментально снятая зависимость выходной энергии H₂—F₂-лазера с фотоинициированием коаксиальной лампой от величины связи резонатора. Оптимум выходной энергии достигался при использовании в качестве выходного зеркала плоскопараллельной пластинки из сапфира (величина связи ~88%). Соответственно и коэффициент заполнения объема резонатора мо-

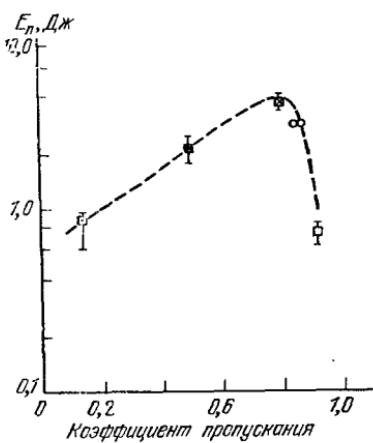


Рис. 3.15. Зависимость энергии излучения H₂—F₂-лазера от коэффициента пропускания (в отн. ед.) выходного зеркала резонатора. Точнее см. [20].

дами излучения гораздо выше, чем в других лазерах с меньшим коэффициентом усиления. Поэтому в H₂—F₂-лазерах наиболее распространено использование для обеспечения выходной связи резонатора одной или двух плоскопараллельных пластинок из сапфира или CaF₂.

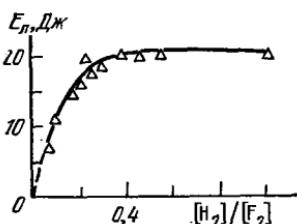


Рис. 3.16. Зависимость энергии излучения H₂—F₂-лазера, инициируемого импульсным фотолизом, от отношения [H₂]/[F₂] при p_{F₂} = 74 мм рт. ст., p_{O₂} = 37 мм рт. ст. [121].

Рассмотрим теперь влияние состава и давления смеси на энергию излучения, физический и химический КПД H₂—F₂-лазера. На рис. 3.16, 3.17 и 3.18 приведены соответствующие зависимости, характеризующие влияние состава смеси на указанные параметры лазера при различных способах и степенях инициирования. Какие же основные выводы можно сделать из сопоставления этих рисунков? Во-первых, для смесей с постоянным давлением F₂ (общее давление смеси при этом слабо меняется за счет изменения парциального давления H₂) при слабом инициировании как импульсным фотолизом, так и пучками быстрых электронов существует величина отношения [H₂]/[F₂] = 0,3—0,5, при повышении которой энергия лазера и его физический КПД далее не растут. В то же время при сильном инициировании энергия и физический КПД лазера увеличиваются непрерывно с ростом отношения [H₂]/[F₂] по крайней мере до единицы. Причина такого расхожде-

ния до конца не ясна. Скорее всего, она связана с разной степенью инициирования. Во-вторых, химический КПД лазера с увеличением отношения $[H_2]/[F_2]$, наоборот, довольно резко уменьшаются при любой степени инициирования, за исключением участка при слабом инициировании, характеризующегося величиной отношений $[H_2]/[F_2] < 0,25$ (рис. 3.17). Спад параметров лазера на этом участке, очевидно, связан с незначительным превышением пороговых условий.

Для снижения отрицательной роли чрезмерного нагрева активной среды лазера в процессе химической реакции и облегчения приготовления $H_2 - F_2$ -смеси она разбавляется какими-либо теплоемкими добавками, не оказывающими отрицательного влияния

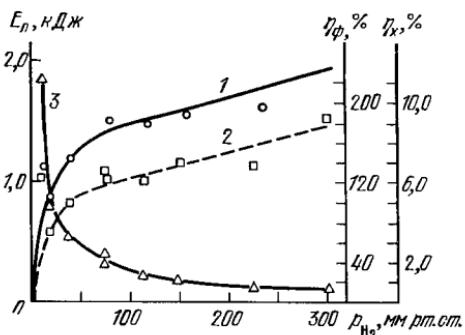
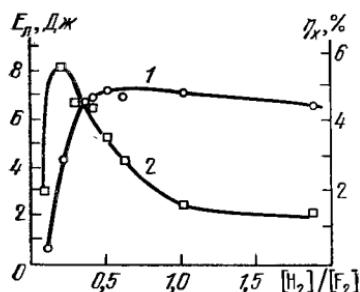


Рис. 3.17. Зависимость энергии излучения (1) и химического КПД (2) $H_2 - F_2$ -лазера, инициируемого слаботочечным электронным пучком, от отношения $[H_2]/[F_2]$ в смеси $F_2 : H_2 : O_2 : He = 100 : [H_2] : 8 : 333$ мм рт. ст. [118].

Рис. 3.18. Зависимости энергии излучения (1), физического (2) и химического КПД (3) $H_2 - F_2$ -лазера, инициируемого сильноточечным электронным пучком, от давления H_2 при фиксированных давлениях F_2 (300 мм рт. ст.) и O_2 (90 мм рт. ст.) [56].

на энергетические параметры лазера. Обычно в качестве таких добавок используют инертные газы или азот. Характерная зависимость энергии излучения $H_2 - F_2$ -лазера от общего давления смеси при малом и большом уровнях инициирования приведена на рис. 3.19 и 3.20. Видно, что указанная зависимость является линейной вплоть до атмосферного давления. При дальнейшем увеличении давления смеси в зависимости энергии излучения лазера наблюдается отклонение от линейности при любой степени инициирования. Еще более сильное отклонение от линейного характера рассматриваемой зависимости (вплоть до насыщения) имеет место при добавке 100 мм рт.ст. SF_6 . Однако причины этого обстоятельства при разных уровнях инициирования также различны. Для слабого инициирования отклонение от линейности объяс-

няется неоднородностью вклада энергии пучка электронов вдоль направления его распространения при повышении давления, поскольку начальная энергия электронов в этом случае составляет обычно примерно 200—300 кэВ. Для сильного инициирования возникающая нелинейность обусловлена укорочением задержки и длительности генерации до времен, меньших времени инициирования. Тогда увеличение давления смеси сопровождается замедлением роста степени инициирования и, следовательно, замедлением

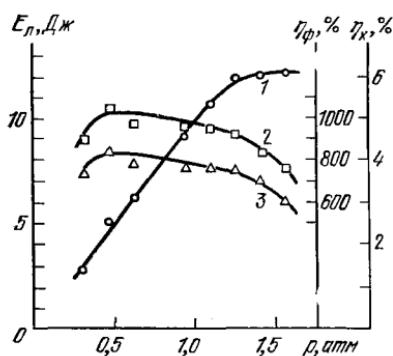


Рис. 3.19. Зависимости энергии излучения (1), физического (2) и химического КПД (3) H₂—F₂-лазера, инициируемого слаботочечным электронным пучком, от общего давления смеси состава H₂ : F₂ : O₂ : He = 6 : 15 : 1,2 : 50 [118].

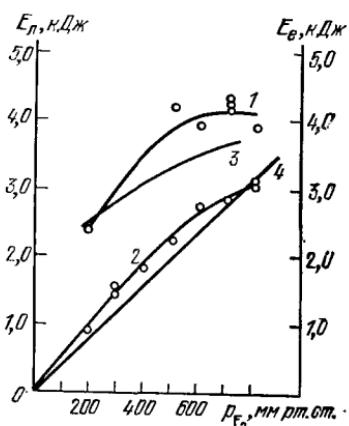


Рис. 3.20. Зависимости вкладываемой в рабочую смесь энергии электронного пучка E_e и энергии излучения H₂—F₂-лазера, инициируемого сильноточечным электронным пучком, от давления F₂ в смеси состава F₂ : H₂ : O₂ = 1 : 0,25 : 0,3 [56].

1 — смесь с добавкой 100 мм рт. ст. SF₆; 2 — смесь без добавки SF₆; 3 — вкладываемая в смесь с добавкой SF₆ энергия электронного пучка; 4 — вкладываемая в смесь без добавки SF₆ энергия электронного пучка.

роста энергии излучения лазера. Таким образом, можно сделать заключение, что поскольку выходная энергия H₂—F₂-лазера при давлении смеси, существенно не превосходящем атмосферного, пропорциональна давлению (т. е. как вкладываемой энергии инициирования, так и запасаемой в смеси химической энергии), то физический и химический КПД лазера должны лишь слабо зависеть от давления смеси в указанных пределах при любой степени инициирования. Это обстоятельство наглядно продемонстрировано на рис. 3.19 для случая слабого инициирования.

На энергетические параметры H₂—F₂-лазера также очень сильно влияет величина энергии, расходуемой на инициирование

цепной реакции или, другими словами, степень инициирования. Изображенные на рис. 3.14 зависимости энергии излучения лазера от электрической энергии, запасаемой в батарее конденсаторов в случае инициирования коаксиальной и трубчатой импульсными лампами, имеют на первый взгляд различный характер. Однако при инициировании данной коаксиальной лампой было установлено, что концентрация атомарного фтора приблизительно линейно увеличивается с ростом запасаемой в батарее конденсаторов энергии. Тогда можно считать, что энергия излучения $H_2 - F_2$ -лазера также линейно растет с увеличением степени инициирования, по крайней мере, до 0,4% (см. [20] в табл. 3.4). В случае же инициирования трубчатой лампой зависимость степени инициирования от запасаемой в электрической батарее энергии не измерялась, а на самом деле такая зависимость не обязательно носит линейный характер. Кроме того, возможной причиной расхождения является различие давлений и составов использованных смесей. Поэтому указанное противоречие, скорее всего, является мнимым. Из рис. 3.14, б следует, что физический КПД $H_2 - F_2$ -лазера не должен зависеть от степени инициирования (до значения $\sim 1\%$), а химический КПД должен расти пропорционально ей. В заключение нужно сделать одно общее замечание относительно поведения энергетических характеристик $H_2 - F_2$ -лазера. Все зависимости приводились в случае вариации одной переменной: или состава, или давления смеси, или степени инициирования. В экспериментах же часто изменяются все переменные, тогда отыскать основные закономерности из различных работ становится значительно труднее, а иногда и невозможно. Кроме того, из большого числа экспериментальных работ использовались те, где эксперимент поставлен наиболее адекватно изучаемым вопросам.

После рассмотрения поведения основных энергетических параметров $H_2 - F_2$ -лазеров в зависимости как от состава и давления рабочей смеси, так и степени инициирования, следует указать, какие же совокупности максимальных энергетических параметров достигнуты к моменту написания данной книги. Для этой цели воспользуемся сведениями, приведенными в табл. 3.3—3.6, составленными в соответствии с применяемым способом инициирования. Обращают на себя внимание два результата, полученные при инициировании импульсным фотолизом. Для смеси атмосферного давления на установке с небольшим объемом при инициировании коаксиальной лампой измеренный удельный энергосъем составил ~ 80 Дж/л при $\eta_t \approx 1,3\%$ и $\eta_x \approx 4\%$ [20]. Выше уже было показано, что на больший технический КПД можно надеяться лишь при увеличении габаритов установки до размеров, позволяющих «перехватить» значительную часть энергии излучения фотоисточника. И действительно, на установке с рабочим объемом 12,8 л и диаметром активной области ~ 10 см при ини-

цировании U-образными импульсными лампами удалось получить относительно небольшой удельный энергосъем, ~ 23 Дж/л, но с высокими значениями $\eta_t \approx 20\text{--}30\%$ и $\eta_x \approx 8\%$ [112]. Примерно такие же параметры были достигнуты и в [146].

Более высокие значения технического КПД достигнуты при электроразрядном инициировании: 100% [32] и даже 144% [113]. Однако удельный энергосъем при данном способе инициирования остается довольно низким ввиду трудностей с повышением энергосодержания рабочей смеси. Естественно, что инициирование пучками быстрых электронов позволяет совместить высокие значения удельного энергосъема и физического КПД. При инициировании богатой смеси почти атмосферного давления сильноточным пучком быстрых электронов измеренный удельный энергосъем составил не менее 100 Дж/л при $\eta_\Phi \approx 180\%$ и $\eta_x \approx 3,3\%$ [117]. Более точные оценки величины удельного энергосъема затруднены ввиду неопределенности размеров активного лазерного объема из-за отсутствия сведений о рассеянии пучка электронов при прохождении через рабочую среду лазера. Хороших результатов удалось достичь при использовании менее сильноточных пучков электронов — удельного энергосъема ~ 91 Дж/л при $\eta_\Phi \approx 940\%$ и $\eta_x \approx 4,7\%$ [118].

Последний результат ярко показывает еще неиспользованные возможности в улучшении параметров импульсных H₂—F₂-лазеров. Действительно, исходя из того, что на создание одного атома фтора при инициировании пучками быстрых электронов требуется $\sim 8\text{--}12$ эВ [11, 58, 129, 130], а при фотоинициировании ~ 2 эВ, и что реальный КПД фотоисточников составляет несколько процентов, оценка η_t такого лазера при инициировании импульсным фотолизом дает величину не менее 100% (причем при высоком значении удельного энергосъема), что намного выше достигнутых к настоящему времени параметров. Это означает, что особое внимание следует обращать на вопросы согласования характеристик фотоисточников с характеристиками рабочей среды химических лазеров. Тогда может оказаться возможным получение и при таком технически более простом по сравнению с электронными пучками способе инициирования, как импульсный фотолиз, удельных энергосъемов ~ 100 Дж/л при η_t около 100%, если удастся создать надежные импульсные фотоисточники с необходимым КПД и длительностью действия 1—2 мкс.

Другая пока недостаточно используемая возможность улучшения параметров химических лазеров заключается в отыскании условий эффективного применения электроионизационного способа инициирования. Для смеси SF₆—H₂ приложение постоянного электрического поля, близкого к пробойному, дало небольшое (в 2—3 раза) увеличение выходной энергии [89, 93]. Аналогичное улучшение наблюдалось и для смеси F₂:H₂:He:Ar = 6:3:

: 54 : 37 атмосферного давления [37]. Приложение постоянного электрического поля с напряженностью ~ 11 кВ/см обеспечило четырехкратное увеличение энергосъема до 42 Дж/л при $\eta_t \approx \approx 150\%$ и $\eta_x \approx 6,3\%$. Причем интересно отметить, что без наложения постоянного электрического поля физический КПД такого лазера составил $\sim 850\%$. Однако ввиду сложности процессов, происходящих в рабочей среде $H_2 - F_2$ -лазера с электроионизационным способом инициирования, пока нет ясности в вопросе о предельных возможностях такого лазера, и здесь необходимы дальнейшие исследования.

$D_2 - F_2$ -лазеры исследовались намного меньше, чем $H_2 - F_2$ -лазеры. Однако нет принципиальных оснований считать, что вид основных зависимостей в этих лазерах будет различным. Энергетические же параметры $D_2 - F_2$ -лазеров в аналогичных экспериментальных условиях обычно меньше в 2—2,5 раза (см. [112] в табл. 3.4 и [119] в табл. 3.6).

§ 6. $D_2 - F_2 - CO_2$ -лазеры

Всестороннему исследованию импульсных химических $D_2 - F_2 - CO_2$ -лазеров со времени первого запуска [4] посвящено намного меньше работ, чем исследованию $H_2 - F_2$ -лазеров. Поэтому еще рано считать вполне понятными все особенности поведения характеристик данного лазера. Тем не менее имеющиеся сведения позволяют сделать некоторые основополагающие заключения по рассматриваемому вопросу, базирующиеся на ра-

ботах, в которых для инициирования цепной реакции используется импульсный фотолиз. В этом случае степень инициирования определяется только интенсивностью и временем действия источника инициирования и остается постоянной при вариации состава и давления смеси (при условии, что длительность генерации пре- восходит время действия источника).

Оптимальный состав рабочей смеси можно определить путем анализа рис. 3.21—3.23. На рис. 3.21 характерным является существование оптимума при отношении $[CO_2]/[D_2] \approx 5$. Он может быть объяснен двойной ролью молекул CO_2 : сначала рост давления CO_2 сопровождается увеличением скорости передачи энергии от молекул DF к молекулам CO_2 и соответственно увеличением энергии излучения лазера, затем дальнейший рост давления CO_2 может приводить к появлению ряда

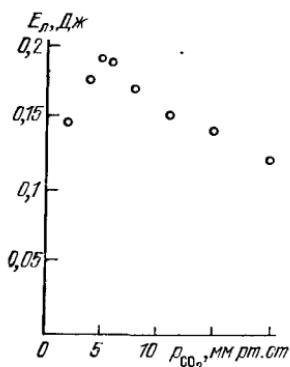


Рис. 3.21. Зависимость энергии излучения $D_2 - F_2 - CO_2$ -лазера, инициируемого импульсным фотолизом, от парциального давления CO_2 в смеси $D_2 : F_2 : CO_2 : He = 1 : 3 : p : 70$ мм рт. ст. [107].

отрицательных факторов — увеличению пороговой населенности верхнего лазерного уровня, уменьшению коэффициента усиления за счет возрастания ширины линии рабочего перехода, увеличению скорости столкновительной релаксации молекул на верхнем лазерном уровне, уменьшению скорости химической реакции вследствие увеличения теплоемкости смеси и роста скорости процесса обрыва цепи, когда M≡CO₂. В [196] было высказано мнение, что последнее обстоятельство является основным, поскольку выполненные в этой работе эксперименты показали, что при постоянной начальной скорости реакции и скорости обрыва цепи (это достигалось соответствующим

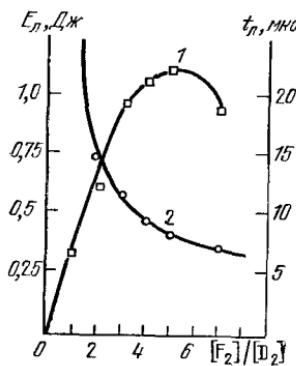


Рис. 3.22. Зависимости энергии (1) и длительности (2) генерации D₂—F₂—CO₂-лазера, инициируемого импульсным фотополизом, от отношения [F₂]/[D₂] при [CO₂]/[D₂]=6 и p_{D₂}=10 мм рт. ст. [107].

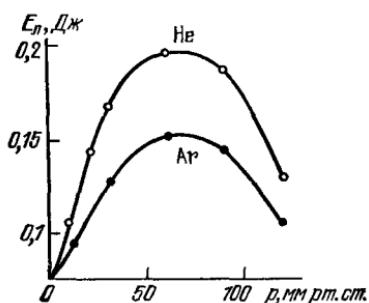


Рис. 3.23. Зависимость энергии излучения D₂—F₂—CO₂-лазера, инициируемого импульсным фотополизом, от парциального давления He и Ar в смеси D₂:F₂:CO₂:He(Ar)=1:3:6:p при p_{D₂}=1 мм рт. ст. [107].

изменением начальной концентрации кислорода и энергии инициирования) зависимость удельного энергосъема от концентрации CO₂ выходит на насыщение и нет никакого падения вплоть до полной замены He на CO₂.

Максимум наблюдался также в зависимости энергии лазера от относительного содержания фтора (см. рис. 3.22). До значения отношения [F₂]/[D₂] ≈ 3 имеет место линейный рост энергии лазера, который может быть объяснен увеличением скорости реакции при постоянной степени инициирования. Однако при дальнейшем увеличении отношения [F₂]/[D₂] рост энергии лазера сначала замедляется, а затем происходит спад, объяснение которому, скорее всего, следует искать в экспериментальных трудностях приготовления стабильной смеси с высоким содержанием фтора,

а также в возможном увеличении скорости релаксации возбужденных молекул CO_2 на молекулах фтора.

Поскольку нагрев активной среды лазера в процессе химической реакции приводит к уменьшению инверсии между рабочими уровнями молекулы CO_2 , смесь $\text{D}_2 - \text{F}_2 - \text{CO}_2$ обычно разбавляется какими-либо теплоемкими добавками. На рис. 3.23 представлены экспериментальные зависимости лазерной энергии от давления инертных разбавителей He и Ar . Здесь также имеется максимум (при отношении $[\text{He}]/[\text{D}_2] = 60$). Использование такой смеси ($\text{D}_2 : \text{F}_2 : \text{CO}_2 : \text{He} = 1 : 3 : 6 : 60$, $p = 70$ мм рт. ст.) привело к получению очень большого химического КПД — 6,4% при учете объема, занимаемого модой излучения ($\sim 1,6\%$ при учете полного активного объема). Однако следует заметить, что такие смеси, обладая малым энергозапасом, будут обеспечивать, естественно, лишь малые значения энергострема. Механизм влияния добавок кислорода на энергетические характеристики $\text{D}_2 - \text{F}_2 - \text{CO}_2$ -лазеров в принципе должен быть таким же, как и в $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -лазерах. И хотя стабилизирующее действие молекулы CO_2 довольно велико, тем не менее при приготовлении смеси атмосферного давления ($T \approx 300$ К) в нее все же приходится добавлять $\geq 5\%$ кислорода по отношению ко фтору, что составляет в единицах парциальных давлений несколько мм рт. ст. [106]. Так как длительность генерации в данном лазере при сходных начальных условиях превосходит соответствующую величину в $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -лазере (см. [119] в табл. 3.6), то можно считать, что отрицательный эффект добавок кислорода в рабочую смесь $\text{D}_2 - \text{F}_2 - \text{CO}_2$ -лазера также должен иметь место. К сожалению, специальных количественных исследований подобного рода для данного лазера не проводилось.

Поведение зависимостей энергии излучения и длительности генерации $\text{D}_2 - \text{F}_2 - \text{CO}_2$ -лазеров от общего давления смеси и энергии инициирования, в принципе, такое же, что и в $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -лазерах. Другими словами, с ростом энергии инициирования и давления смеси, так же, как и парциального давления фтора (см. рис. 3.22), длительность генерации уменьшается, а лазерная энергия возрастает. Однако еще рано считать до конца понятными все особенности поведения основных характеристик $\text{D}_2 - \text{F}_2 - \text{CO}_2$ -лазеров. Так, в различных работах имеет место несовпадение характера зависимости лазерной энергии от давления смеси. Если в [103] эта зависимость линейна вплоть почти до атмосферного давления (рис. 3.24, а), то в [107] уже при давлении ~ 300 мм рт. ст. начинается отклонение от линейности (рис. 3.24, б). Такое же расхождение наблюдается и в зависимостях лазерной энергии от энергии фотоисточника. В [103] эта зависимость проявляет тенденцию к насыщению (рис. 3.25), причем длительность генерации при всех условиях превосходит время инициирования. В то

же время в [106] для смеси почти такого же состава насыщения нет даже при гораздо большей энергии фотоисточника (рис. 3.26). К сожалению, в обеих работах использовались фотоисточники различных типов, а зависимость степени инициирования от энергии фотоисточников не была приведена. Поэтому истинность наблюдаемого расхождения требует дополнительной проверки. Хотя объяснение происхождения такого расхождения может быть найдено из анализа результатов работы [196], где было обнаружено, что удельный энергосъем при всех давлениях смеси определенного состава сначала монотонно растет с увеличением степени инициирования, а затем при больших степенях инициирования

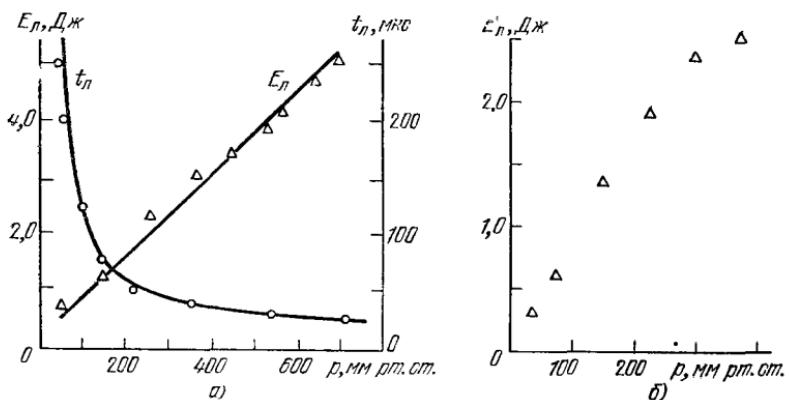


Рис. 3.24 Зависимость энергии излучения D₂ — F₂ — CO₂-лазера, инициируемого импульсным фотолизом, от полного давления смеси составов D₂ : F₂ : CO₂ : He = 1 : 1 : 6 : 19 [103] (a) и D₂ : F₂ : CO₂ = 1 : 3 : 5 [107] (б). Для (a) также приведена зависимость длительности импульса генерации такого лазера от полного давления смеси.

имеет тенденцию к насыщению, причем отклонение от линейной зависимости наступает тем раньше, чем меньше давление смеси. А в [103] давление смеси как раз и было существенно ниже, чем в [106]. Так же может обстоять дело и с несовпадением характера зависимости от давления смеси. Ведь в [107] степень инициирования была намного ниже, чем в [103]. Т. е. здесь наглядно проявляется то обстоятельство, что D₂ — F₂ — CO₂-лазер — система многопараметрическая.

Сравнительное изучение генерации в H₂ — F₂- и D₂ — F₂ — CO₂-лазерах¹⁾ при инициировании слаботочным электронным пучком показало, что в одинаковых экспериментальных условиях

1) Ранее подобное исследование было выполнено в [196] при инициировании импульсным фотолизом. Однако полученные там результаты не совпадают с выводами [119].

(одинаковы давления F_2 , H_2 , общее давление смеси, а также степень инициирования) удельный энергосъем и КПД по отношению к вложенной во фтор энергии инициирования в $D_2 - F_2 - CO_2$ -лазере практически не уступает аналогичным параметрам $H_2 - F_2$ -лазера (см. [119] в табл. 3.6). Причем характерной особенностью является тот факт, что длительность импульса генерации в $D_2 - F_2 - CO_2$ -лазере в 2,5 раза больше, чем в $H_2 - F_2$ -лазере. Спектр излучения такого лазера, как правило, состоит из нескольких P -линий. Причем основная часть излучения сосредоточена в линиях $P(16)$, $P(18)$ и $P(20)$ (см., например, [131, 196]). Именно на переходе

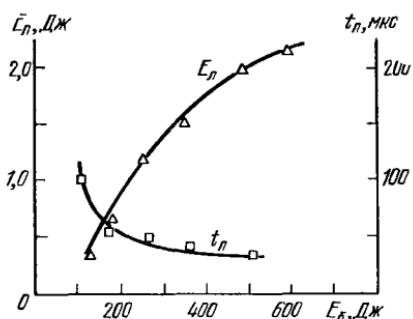


Рис. 3.25. Зависимости энергии (1) и длительности (2) генерации $D_2 - F_2 - CO_2$ -лазера, инициируемого импульсным фотолизом, от энергии фотоисточника для смеси состава $D_2 : F_2 : CO_2 : He = 1 : 1 : 6 : 19$ ($p = 250$ мм рт. ст.) [103].

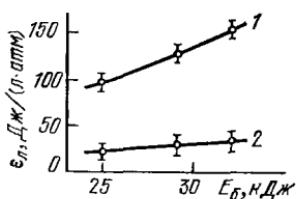


Рис. 3.26. Зависимость удельного энергосъема $D_2 - F_2 - CO_2$ -усилителя атмосферного давления, инициируемого излучением скользящего разряда, от энергии фотоисточника [106].

$$1 - D_2 : F_2 : CO_2 : He = 1 : 1 : 4 : 5; 2 - D_2 : F_2 : CO_2 : He = 1 : 1 : 6 : 15.$$

$P(20)$ был достигнут максимальный коэффициент усиления ненасыщенного сигнала ($\sim 0,07 \text{ см}^{-1}$) в $D_2 - F_2 - CO_2$ -лазере с инициированием излучением мощного скользящего разряда [106]. Лишь немногим меньшее значение этого коэффициента было получено при инициировании коаксиальной ксеноновой лампой ($0,04 - 0,06 \text{ см}^{-1}$) [198].

Остановимся на вопросе достижения максимального химического КПД и удельного энергосъема в $D_2 - F_2 - CO_2$ -лазерах. Поскольку измеренные значения коэффициента усиления ненасыщающего сигнала в таких лазерах при использовании лампового фотолиза обычно невелики ($0,02 - 0,03 \text{ см}^{-1}$ [103, 105]), то приходится использовать достаточно добротный резонатор, в котором объем рабочей моды излучения составляет лишь часть объема лазера. Поэтому в различных работах часто производится пересчет полученных параметров на объем, занимаемый рабочей модой.

Согласно такому пересчету химической КПД в [107] должен был достигать значения $\sim 16\%$, а в [103] даже несколько превосходить 20% , в то время как предельное теоретическое значение $\eta_x D_2 - F_2 - CO_2$ -лазера составляет $\sim 20\%$. Если подобный пересчет для η_x , проведенный в [103], считать правомочным, то аналогичный пересчет по удельному энергосъему результатов работы [107] (см. табл. 3.4) даст цифру не менее $120 \text{ Дж}/(\text{л}\cdot\text{атм})$. Тем не менее, в другом эксперименте даже при гораздо более сильном инициировании смеси почти такого же состава и работе лазера в режиме усилителя, когда происходит полное заполнение рабочего объема излучением, удельный энергосъем оказался меньше $50 \text{ Дж}/(\text{л}\cdot\text{атм})$ [106]. Все это свидетельствует о необходимости очень осторожного подхода к вопросу о достоверности такого рода пересчетов.

Из табл. 3.4 можно видеть, что на сегодняшний день максимальное значение удельного энергосъема $D_2 - F_2 - CO_2$ -лазера (инициирование осуществлялось излучением мощного скользящего разряда) составляет $\sim 150 \text{ Дж}/(\text{л}\cdot\text{атм})$ при работе лазера в режиме усилителя ($\eta_x \approx 7\%$) и $70 \text{ Дж}/(\text{л}\cdot\text{атм})$ при работе лазера в режиме генератора [106]. Высокое значение ($\sim 70 \text{ Дж}/(\text{л}\cdot\text{атм})$) было достигнуто при инициировании $D_2 - F_2 - CO_2$ -лазера коаксиальной ксеноновой лампой [196]. При инициировании импульсным фотолизом так же, как и в случае $H_2 - F_2$ -лазера, проведение экспериментальных исследований в достаточно больших объемах позволило получить технический КПД, равный примерно 12% [101]. Здесь также имеются еще неиспользованные возможности в деле увеличения технического КПД $D_2 - F_2 - CO_2$ -лазера, инициируемого импульсным фотолизом, о чем свидетельствует тот факт, что КПД такого лазера по отношению ко вложенной во фтор энергии инициирования практически не уступает аналогичному КПД $H_2 - F_2$ -лазера. Тогда все соображения, приведенные на этот счет в § 5 настоящей главы, будут применимы и в данном случае.

§ 7. Влияние добавок, ускоряющих цепную реакцию фторирования водорода

Из предыдущих параграфов следует, что энергетические параметры фтороводородных лазеров на основе цепной реакции фторирования водорода зависят как от парциального давления фтора, так и от степени инициирования лазеров. И если задана смесь определенного состава, то степень инициирования можно поднять путем увеличения энергетики источника инициирования, но в широких пределах это не всегда технически осуществимо. Существует другой способ ускорения цепной фтороводородной реакции, заключающийся во введении во фтороводородную смесь

специальных добавок, являющихся донорами атомов фтора. Иными словами, под действием того же источника инициирования (например, электронного пучка или импульсного фотолиза) на эти добавки они должны поставлять дополнительное количество атомов фтора. Тогда концентрация атомарного фтора прямо не связана с концентрацией молекулярного, что позволяет варьировать в широких пределах степень инициирования лазера, не меняя энергию источника инициирования.

Механизм действия этих добавок может быть различным в зависимости от того, инициируется ли химический лазер электронными пучками или импульсным фотолизом. Так как в основе инициирования фторосодержащих смесей электронным ударом лежат процессы диссоциативного захвата электронов, приводящие к гибели электронов, то введение добавок целесообразно лишь тогда, когда электронный пучок имеет избыточную энергию. Такие эксперименты были проведены при инициировании электронным пучком цепной реакции в $H_2 - F_2$ -смеси с добавкой SF_6 [56]. Положительный эффект введения молекул SF_6 в смесь даже при сильном инициировании хорошо проиллюстрирован на рис. 3.20.

При рассмотрении влияния указанных добавок, когда фтороводородная смесь инициируется импульсным фотолизом, нужно учесть два случая: если области поглощения добавки и фтора совпадают, то этот случай с принципиальной точки зрения аналогичен инициированию электронными пучками; если же области поглощения добавки и фтора не совпадают, то введение добавки может иметь смысл с точки зрения увеличения технического КПД лазера за счет более полного «перехвата» излучения фотоисточника, поскольку спектральный диапазон поглощаемых рабочей средой световых квантов, излучаемых фотоисточником, в данном случае как бы расширяется. Вводимые при инициировании импульсным фотолизом добавки иногда называют еще фотоинициирующими компонентами (ФИК). Вклад от введения ФИК согласно (3.1) будет заметен при выполнении следующего неравенства:

$$(\Phi \sigma I_0 N_0)_{\text{ФИК}} \gtrsim (\Phi \sigma I_0 N_0)_{F_2}. \quad (3.21)$$

Для полноты анализа его необходимо дополнить соотношением между глубиной однородного инициирования во фторе и в ФИК. Если $l_{F_2} \gg l_{\text{ФИК}} \gg l_l$ (l_l — поперечный размер лазерной кюветы), то $(\sigma N)_{\text{ФИК}} \gg (\sigma N)_{F_2}$, и тогда неравенство (3.21) заведомо выполняется, поскольку величина квантового выхода обычно варьируется довольно незначительно в пределах 0,5—2 [132]. Другими словами, если эксперимент ведется в условиях, когда парциальное давление фтора и поперечные размеры лазерной кюветы невелики, то роль ФИК становится существенной независимо от совпадения или несовпадения областей поглощения ФИК и фтора.

Для проведения количественных оценок преобразуем неравенство (3.21) к виду

$$N_{F_2}/N_{\text{ФИК}} \leq (\Phi \sigma I_0)_{\text{ФИК}} / (\Phi \sigma I_0)_{F_2}$$

и воспользуемся измерениями относительных величин произведения $\Phi \sigma I_0$ (табл. 3.9), результаты которых даны в [3] для конкрет-

Таблица 3.9

Величины эффективностей фотолиза $\Phi \sigma I_0$ для некоторых фторидов по отношению ко фтору [3]

Вещество	F_2	CIF	CIF ₆	IF ₇	MoF ₆	VF ₆	WF ₆
$\Phi \sigma I_0$	1	0,25	15	64	64	225	5

ной импульсной ксеноновой лампы и некоторых фторидов, которые могут применяться в качестве ФИК. Приведенные в табл. 3.9 численные значения характеризуют необходимую относительную концентрацию различных ФИК.

Ситуация изменяется, когда $I_{F_2} = I_{\text{ФИК}} = I_{\text{л.}}$. Тогда $(\sigma N)_{\text{ФИК}} = (\sigma N)_{F_2}$ и неравенство (3.21) может выполняться лишь с трудом или даже не выполняться. Отсюда можно сделать вывод, что в том случае, когда парциальное давление фтора и поперечные размеры лазерной кюветы достаточно велики, влияние добавки ФИК резко снижается. И она имеет смысл, только если области поглощения ФИК и фтора не совпадают.

Экспериментально в качестве ФИК в основном исследовалась молекула MoF₆. При использовании смеси $F_2 : H_2 : MoF_6 : He = 1 : 1 : 0,25 : 40$ с общим давлением 600 мм рт. ст. получена лазерная энергия 65 мДж [108]. В этой же смеси без MoF₆ удалось достичь лишь энергии 16 мДж, а без F₂ — 9 мДж. Следовательно, введение MoF₆ в рабочую смесь фтороводородного лазера позволило повысить примерно в 2,5 раза энергию лазерного импульса по сравнению с суммарной энергией лазеров на смесях MoF₆ — H₂ — He и F₂ — H₂ — He. В данной работе специально отмечено, что при уменьшении давления смеси роль ФИК проявляется более ярко.

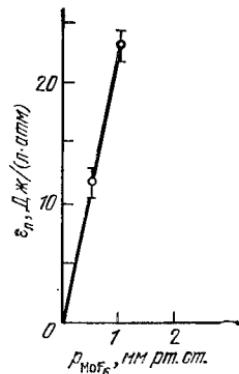


Рис. 3.27. Зависимость удельного энергосъема D_2 — F_2 — CO₂-лазера атмосферного давления, инициируемого излучением взрывающейся проволочки, от парциального давления фотоинициирующего компонента MoF₆ [105].

Добавка молекул MoF_6 также вводилась в смесь, составленную из F_2 (45 мм рт.ст.), D_2 (45 мм рт.ст.), CO_2 (187 мм рт.ст.) и He (480 мм рт.ст.), которая инициировалась излучением взрывающейся проволочки [104, 105]. На рис. 3.27 представлена зависимость удельного энергосъема от парциального давления MoF_6 с максимальным значением удельного энергосъема немногим выше 20 Дж/(л·атм) при давлении MoF_6 1 мм рт.ст. При больших давлениях MoF_6 результаты плохо воспроизводились из-за образования тумана в рабочей кювете. Причина образования тумана точно не выяснена. Одной из возможных причин может явиться образование комплексов с участием молекул MoF_6 или продуктов их разложения при фотолизе.

§ 8. Расходимость излучения фтороводородных лазеров

Как и в случае других типов лазеров, расходимость излучения фтороводородных лазеров зависит, в основном, от двух факторов: от типа резонатора и от изменения показателя преломления рабочей среды в попечном направлении. В этом отношении характерны результаты, полученные при исследовании $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -лазера и приведенные в [56], где из трех типов использованных резонаторов — с плоскими зеркалами, с вогнутыми зеркалами и неустойчивого — наихудшая расходимость наблюдалась для резонаторов с плоскими и вогнутыми зеркалами — $35 \cdot 10^{-3}$ рад. Но уже применение неустойчивого резонатора, как и в других лазерах с большим коэффициентом усиления ненасыщающего сигнала, позволило улучшить расходимость почти на порядок — до $4 \cdot 10^{-3}$ рад. Поэтому вопрос отработки оптических резонаторных систем, наиболее подходящих для фтороводородных лазеров, до сих пор остается актуальным.

В этом отношении могло бы помочь использование режима усилителя, поскольку в данном случае резонатор отсутствует. Тогда имеется возможность улучшить расходимость до предела, обусловленного неоднородностью инициирования рабочей среды в попечном направлении. Возникающее при этом в ходе химической реакции изменение показателя преломления активной среды лазеров может быть вызвано рядом причин: 1) неоднородным нагревом активной среды, 2) изменением поляризуемости активной среды из-за образования новых и исчезновения первоначальных молекул, 3) газодинамическим перемещением активной среды за счет существования областей с различным давлением. Хотя, в принципе, малая длительность генерации во фтороводородных ИХЛ (до нескольких микросекунд) приводит к тому, что за это время не должны успевать происходить большие газодинамические перемещения активной среды. Влияние же первых двух причин изучено еще недостаточно хорошо. Неоднородность иницииро-

вания помимо изменения показателя преломления лазерной среды также обуславливает возникновение поперечного градиента коэффициента усиления, который в свою очередь может оказать существенное влияние на величину расходимости излучения лазера. Использование режима усилителя и здесь должно привести к ослаблению влияния этого эффекта [199].

Экспериментально изменение показателя преломления в активной среде фтороводородных лазеров при инициировании ламповым фотолизом изучалось в [133, 134]. Было обнаружено, что основная доля энергии лазера ($>85\text{--}95\%$) выделяется к тому моменту, когда изменение показателя преломления составляет $|\Delta n| \leq 2 \cdot 10^{-7}$. Причем замечено, что показатель преломления начинает резко изменяться только к концу импульса генерации, скорее всего, вследствие первых двух причин. Также экспериментально установлен факт, заключающийся в уменьшении изменения показателя преломления при введении в рабочую среду лазера таких многоатомных газов, как CO_2 и SF_6 .

Расходимость излучения θ , оцененная по формуле $\theta = 2\sqrt{2\Delta n}$, для $|\Delta n| = 2 \cdot 10^{-7}$ будет составлять величину $\theta = 10^{-3}$ рад. На самом деле, чтобы вычислить расходимость излучения более точно, нужно знать зависимости от времени как изменения показателя преломления Δn , так и выделения энергии лазера, а затем проводить усреднение Δn по времени, зная соответствие между значением Δn в любой момент времени и выделяющейся энергией. Поэтому вычисленная выше величина расходимости излучения $\theta = 10^{-3}$ рад является лишь верхней границей. Предстоит провести еще немало исследований, чтобы разобраться в этом вопросе и найти способы уменьшения расходимости излучения вместе с возможностью обеспечения максимальных энергетических параметров ИХЛ. Здесь очень многое зависит от технических решений при создании системы инициирования.

§ 9. Импульсные химические лазеры на обертонах молекул HF и DF

Возможности импульсных химических лазеров, безусловно, намного расширяются в том случае, если удастся укоротить длину волны их излучения. Одним из возможных путей достичь этого является использование генерации на обертонах различных рабочих молекул. Тогда, например, в случае HF-лазеров проявятся технологические достоинства перехода от кварцевой оптики или оптики на солевой основе к оптике, изготавливаемой из стекла. С этой точки зрения укорочение длины волны всего в два раза представляется принципиальным. Уменьшение длин волн излучения лазеров также важно для уменьшения его расходи-

ности. Помимо всего этого, излучение на длинах волн, соответствующих колебательно-вращательным переходам молекулы HF с $\Delta v = 1$, характеризуется большим поглощением в атмосфере (за исключением небольших «окон прозрачности») по сравнению с более коротковолновым с $\Delta v > 1$. К тому же не вызывает сомнений полезность получения когерентного излучения в новых спектральных диапазонах.

В связи с изложенными выше соображениями безусловный интерес представляет изучение фтороводородного лазера на обертонах молекулы HF. О том, что такой лазер реален, свидетельствуют

Таблица 3.10

Соотношение матричных элементов различных колебательных переходов в молекулах HF и DF

Переход $v + f \rightarrow v$	λ , мкм (центр полосы)	$ m_v^v + f _z \times$ $\times m_0^1 ^{-2}$	Переход $v + f \rightarrow v$	λ , мкм (центр полосы)	$ m_v^v + f _z \times$ $\times m_0^1 ^{-2}$
Молекула HF			Молекула DF		
1—0	2,52	1	1—0	3,44	1
2—1	2,64	2	2—1	3,55	2
3—2	2,76	3	3—2	3,67	3
4—3	2,89	4	4—3	3,79	4
5—4	3,04	5	5—4	3,92	5
6—5	3,18	6	6—5	4,05	6
2—0	1,29	$1,1 \cdot 10^{-2}$	2—0	1,75	$0,79 \cdot 10^{-2}$
3—1	1,35	$3,3 \cdot 10^{-2}$	3—1	1,8	$2,4 \cdot 10^{-2}$
4—2	1,41	$6,5 \cdot 10^{-2}$	4—2	1,86	$4,7 \cdot 10^{-2}$
5—3	1,48	$10,9 \cdot 10^{-2}$	5—3	1,93	$7,9 \cdot 10^{-2}$
6—4	1,55	$16,3 \cdot 10^{-2}$	6—4	1,99	$11,8 \cdot 10^{-2}$
3—0	0,88	$3,2 \cdot 10^{-4}$			
4—1	0,92	$12,6 \cdot 10^{-4}$			
5—2	0,963	$31,5 \cdot 10^{-4}$			
6—3	1,01	$63 \cdot 10^{-4}$			

приведенные ниже в табл. 3.10 результаты расчета относительных интенсивностей различных переходов. Отношение относительных интенсивностей для переходов с $\Delta v = 1$ и $\Delta v = f$ определяется соотношением соответствующих матричных элементов дипольного момента рассматриваемых переходов:

$$\frac{|m_v^{v+f}|^2}{|m_0^1|^2} = X_e^{f-1} \frac{(v+f)!}{f^2 v} \quad \text{для } (2v+f) < X_e^{-1}.$$

где X_e — спектроскопическая константа молекулы ($X_e = 0,0218$ для HF [135]; $X_e = 0,01575$ для DF [136]). Экспериментально наблюдаемые значения коэффициента усиления пенасыщающего сигнала α в лазерах на бедных смесях составляют $10^{-1} - 10^{-2}$ см $^{-1}$ ($\Delta\nu = 1$). Например, в [61] измерения дали величину $\alpha \approx 3 \cdot 10^{-2}$ см $^{-1}$ для смеси F₂ : H₂ : He = 3 : 1 : 60 с общим давлением 128 мм рт. ст., инициированной импульсным фотолизом. Отсюда для переходов с $\Delta\nu = 2$ согласно табл. 3.10 можно ожидать получения коэффициента усиления $\alpha \approx 10^{-3} - 10^{-4}$ см $^{-1}$. Т. е. при длине лазерной среды $L = 1$ м генерация на переходах с $\Delta\nu = 2$ возможна при коэффициенте отражения зеркал резонатора 90—98%. Создание же лазера с генерацией на переходах с $\Delta\nu = 3$ более проблематично.

Наиболее простым путем получения генерации на первом обертонае галогеноводородных молекул предстаетается использование реакций, в которых максимум в распределении по колебательным уровням выделяющейся в химической реакции энергии приходится на высокие колебательные уровни (см. § 5). Такая генерация в экспериментах была получена не только при инициировании поперечным острыйным разрядом смеси SF₆ — HBr [137], но и при инициировании продольным электрическим разрядом смеси SF₆ — H₂S (HBr) [138]. В обоих случаях генерация наблюдалась на переходах P_{3-1} и P_{4-2} при коэффициенте отражения выходного зеркала 99,5% на $\lambda \approx 1,3$ мкм. Очень интересным результатом следует считать получение отношения выходной энергии генерации на обертоне к таковой на основной гармонике $\sim 15\%$ в аналогичных условиях эксперимента [138]. Причем при работе лазера на основной гармонике резонатор оптимизировался, а в случае работы на первом обертоне оптимизация резонатора не проводилась; т. е. эту цифру нельзя считать предельной.

Генерация на первом обертоне экспериментально была достигнута и в случае молекулы DF при инициировании смеси N₂F₄ — CD₄ импульсным фотолизом и введении в резонатор селективного фильтра для ослабления излучения молекул DF на переходах с $\Delta\nu = 1$ [78]. Нужно отметить, что это было первое наблюдение генерации на обертоне галогеноводородной молекулы.

Специфической особенностью лазеров на обертонных переходах, как следует из описанных экспериментов, является необходимость подавления генерации на переходах с $\Delta\nu = 1$. Помимо использования селективных элементов работа проводилась в условиях низкого энергосодержания смесей и большого их разбавления инертными газами. В случае использования более энергоемких смесей, представляющих практический интерес, особенно смеси H₂ — F₂, где достигаются большие коэффициенты усиления ($\alpha \gtrapprox 1$ см $^{-1}$), быстрое развитие суперлюминесценции на пере-

ходах с $\Delta\nu = 1$ приведет к ухудшению инверсий населенностей на переходах с $\Delta\nu = 2$. Этую проблему можно решать двумя путями. Прежде всего, введением в активную среду поглощающих добавок, уменьшающих коэффициент усиления ненасыщающего сигнала на переходах с $\Delta\nu = 1$. На этом пути необходимо подобрать поглотители, которые, во-первых, смешивались бы со фтором и, во-вторых, практически не поглощали бы на переходах с $\Delta\nu = 2$. Отыскание таких поглотителей представляет очень сложную задачу. Поэтому наиболее перспективным решением проблемы извлечения энергии из активной среды $H_2 - F_2$ -лазера на переходах с $\Delta\nu = 2$ представляется использование системы задающий генератор — усилитель, когда инверсия в усилителе будет контролироваться излучением задающего генератора на основе нецепных реакций, работающего на обертоне молекулы HF. Расчеты такого режима показали, что на обертоне молекулы HF может быть извлечено до 30% энергии излучения по отношению к энергии $H_2 - F_2$ -лазера на основной гармонике [139].

§ 10. Работа импульсных фотоводородных лазеров в режиме усилителя

Различные применения химических лазеров, когда требуется излучение с большой энергией, например для целей лазерного управляемого термоядерного синтеза, связаны с созданием системы задающий генератор — усилитель. Какие недостатки имеет мощный лазер, работающий в режиме генератора? Во-первых, для генератора требуется высококачественная оптика, способная выдерживать большие плотности мощности излучения в оптическом резонаторе. Во-вторых, возникающие при недостаточной однородности инициирования химической реакции неоднородности показателя преломления рабочей среды приводят к увеличению расходимости излучения генератора вследствие многократного происхождения излучения в резонаторе через области с этими неоднородностями. В-третьих, в генераторе больших размеров становятся существенными потери энергии за счет суперлюминесценции, которая к тому же в свою очередь ухудшает расходимость излучения в генераторе.

Использование системы задающий генератор — усилитель позволяет устраниТЬ или, по крайней мере, существенно уменьшить влияние указанных факторов. Требования к оптическим элементам в усилителе ввиду отсутствия необходимости установки оптического резонатора не столь существенны; влияние неоднородностей показателя преломления в усилителе минимально вследствие однократного прохождения лазерного луча через рабочую среду; излучение задающего генератора может значительно

снижать уровень инверсии населеностей в рабочей среде усиителя, затрудняя тем самым возникновение суперлюминесценции.

Кроме решения практических задач исследование работы системы задающий генератор — усилитель необходимо для понимания предельных возможностей химических лазеров. Именно в режиме усилителя, особенно в случае химических лазеров с небольшим коэффициентом усиления ненасыщающего сигнала (например, $D_2 - F_2 - CO_2$ -лазеров), можно получить максимальные энергетические характеристики без различного рода сомнительных пересчетов. Действительно, в усилителе отсутствует проблема оптимизации выходной связи оптического резонатора, весьма сложная для химических лазеров с неоднородным в пространстве, быстро изменяющимся во времени коэффициентом усиления ненасыщающего сигнала, что должно способствовать максимальному извлечению запасенной энергии из активной среды. Отсутствие модовой структуры поля, присущей генератору, упрощает оценку истинных значений удельных параметров. Наконец, так как возможность усиления всегда существует дольше интервала времени, в течение которого выполняется пороговое условие генерации, это должно отразиться в увеличении энергии и технического КПД усилителя по сравнению с генератором при тех же начальных условиях.

Химические лазеры на смесях $H_2 - F_2$ и $D_2 - F_2 - CO_2$ при их работе в режиме усилителя имеют принципиальные отличия. Во-первых, как мы уже указывали выше, в спектре излучения $D_2 - F_2 - CO_2$ -лазера присутствует малое число линий (две — три) по сравнению с $H_2 - F_2$ -лазером, где число спектральных линий достигает нескольких десятков. Во-вторых, в $H_2 - F_2$ -лазере коэффициент усиления ненасыщающего сигнала по крайней мере на порядок величины выше, чем в $D_2 - F_2 - CO_2$ -лазере, а это резко облегчает условия возникновения в усилителе паразитной генерации.

Для оценок воспользуемся формулой для вычисления порогового коэффициента усиления ненасыщающего сигнала вдоль оптической оси усилителя (рис. 3.28): $\alpha \leq -m(\ln R)/2L$. Здесь m — число отражений, необходимых для восстановления первоначального волнового фронта, R — коэффициент отражения от одной поверхности на пути хода луча (для простоты будем считать, что все поверхности имеют одинаковый коэффициент отражения), L — длина усилывающей области. Тогда при $m = 6$, $R = 5\%$, $L = 1$ м получим $\alpha \leq 0,1 \text{ см}^{-1}$. При аналогичных попечеренных размерах усилителя с металлическими стенками требования к максимальной величине коэффициента усиления α еще

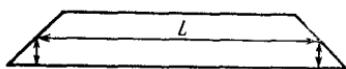


Рис. 3.28. Ход лучей в усилителе при его самовозбуждении в направлении вдоль оптической оси.

жестче. Поэтому в $D_2 - F_2 - CO_2$ -усилителе проблема борьбы с паразитной генерацией менее актуальна. К тому же здесь существует принципиальная возможность введения в активную среду усилителя поглощающих добавок небольшой концентрации для понижения коэффициента усиления ненасыщающего сигнала (если необходимо, вплоть до пуля). Напротив, в $H_2 - F_2$ -усилителе, имеющем характерную величину $\alpha \gtrsim 1 \text{ см}^{-1}$, эта проблема приобретает решающее значение.

В обоих типах усилителей паразитная генерация может быть подавлена в том случае, если излучение задающего генератора достаточной мощности присутствует в активной среде усилителя, что намного снижает уровень инверсии населенностей в этой среде, тем самым затрудняя условия возникновения паразитной генерации. Если для $D_2 - F_2$ — CO_2 -усилителя с большими размерами эффективность этого пути вполне очевидна (требуется уменьшение уровня инверсии населенностей в десяток или несколько десятков раз), то для $H_2 - F_2$ -усилителя необходимо более существенное уменьшение уровня инверсии, причем на гораздо большем числе переходов и к тому же в условиях частичного вращающего равновесия.

Экспериментальные исследования основных принципов работы $D_2 - F_2 - CO_2$ -усилителя [106] показали, что использование в качестве задающего генератора TEA- CO_2 -лазера, работающего на

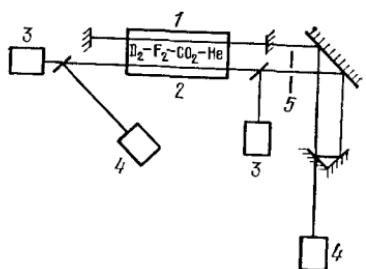


Рис. 3.29. Принципиальная схема эксперимента с $D_2 - F_2 - CO_2$ -усилителем и внутренним задающим генератором [106]. 1 — химический генератор, 2 — химический усилитель, 3 — калориметры, 4 — фотоприемники, 5 — диафрагма.

переходах $P(20)$ и $P(22)$, и химического лазера с такой же величиной инициирования и с той же рабочей смесью, как и в усилителе (рис. 3.29), дает одинаковые результаты. Применение мощного источника УФ излучения на основе скользящего разряда позволило получить максимальный удельный энергосъем в усилителе ~ 150 Дж/л·атм на линиях $P(20)$, $P(22)$ при использовании смеси $D_2 : F_2 : CO_2 : He = 1 : 1 : 4 : 5$ атмосферного давления. Необходимая для эффективного съема энергии плотность мощности излучения задающего генератора была 150 кВт/см². Коэффициент усиления ненасыщающего сигнала составил при этом 0,07 см⁻¹. При тех же условиях в

$D_2 - F_2 - CO_2$ -генераторе удельный энергосъем не превышал 70 Дж/л·атм. Это может быть связано как с принципиальной возможностью улучшения энергетических характеристик лазера, работающего в режиме усилителя, так и с возмож-

нностью порчи зеркал резонатора генератора при столь высоких плотностях излучения. Действительно, при осмотре зеркал в ходе работы наблюдались очаги разрушения их поверхности. То, что последнее предположение имеет серьезные основания, подтверждается другим экспериментом [198], где энергетические характеристики $D_2 - F_2 - CO_2$ -лазера, работавшего в режимах генератора и усилителя с удельным энергосъемом, не превышавшим 40 Дж/л·атм, совпадали.

Режим усилителя в HF(DF)-лазерах на нецепных реакциях ($SF_6 : C_2H_6 = 10 : 1$, $p \approx 0,5$ атм) изучался при аксиальном инициировании усилителя электронным пучком [140]. При мощности излучения на входе усилителя ~ 40 кВт/см² удалось снять с двухпроходного усилителя энергию 11,6 Дж, в то время как энергия

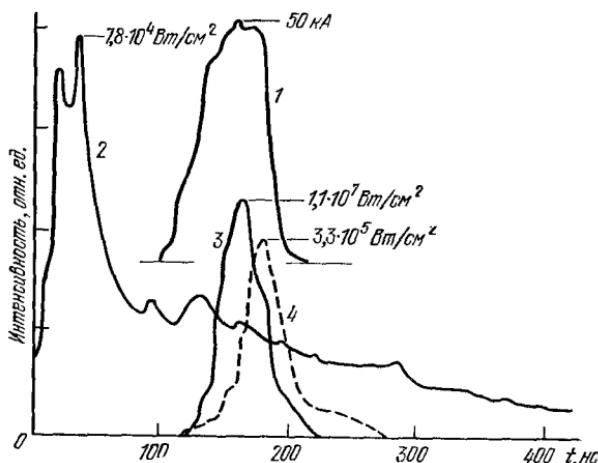


Рис. 3.30. Поведение во времени тока электронного пучка (1), плотности мощности сигнала $SF_6 - H_2$ -задающего генератора (2), плотности мощности излучения $H_2 - F_2$ -усилителя в прямом (3) и обратном (4) направлениях [141].

при работе этого усилителя в режиме суперлюминесценции составила лишь $\sim 7,7$ Дж. К сожалению, в [140] не приведена энергия, которую можно было бы снять с усилителя при его работе в режиме генератора.

Более полные исследования HF-усилителя, к тому же на основе цепной реакции в смеси $H_2 - F_2$, были проведены опять же с аксиальным инициированием электронным пучком [141]. Усилителем служил ранее использованный в качестве генератора $H_2 - F_2$ -лазер с поворотом пучка (см. [56] в табл. 3.6). Суммарная по 17-ти линиям $P_1(3) - P_1(8)$, $P_2(3) - P_2(8)$, $P_3(3) - P_3(7)$ плотность мощности излучения задающего генератора на входе уси-

лителя составляла $\sim 20 \text{ кВт}/\text{см}^2$. Из рис. 3.30 следует, что коэффициент усиления по мощности излучения достигал значения ~ 500 .

Важным результатом данной работы является измерение интенсивности суперлюминесценции в обратном направлении. Полученная величина (в максимуме $3,3 \cdot 10^5 \text{ Вт}/\text{см}^2$) в ~ 30 раз уступала интенсивности излучения на выходе усилителя в прямом направлении. Это обстоятельство подтверждает, в принципе, правильность рассматриваемого пути подавления суперлюминесценции. Однако съем энергии с усилителя был явно недостаточным. Он не превышал $\sim 110 \text{ Дж}$, в то время как съем энергии в режиме суперлюминесценции достигал 500 Дж, а в режиме генератора — 1800 Дж; т. е. эффективность преобразования химической энергии в энергию когерентного излучения составляла в режиме усилителя

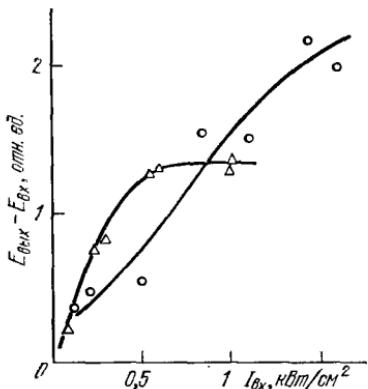


Рис. 3.31. Зависимость энергии излучения на выходе $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -усилителя от плотности мощности входного сигнала при составе смеси $\text{F}_2 : \text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{He} = 3 : 1 : 0,6 : 10$ и давлении 230 (треугольники) и 450 мм рт. ст. (кружки) [142].

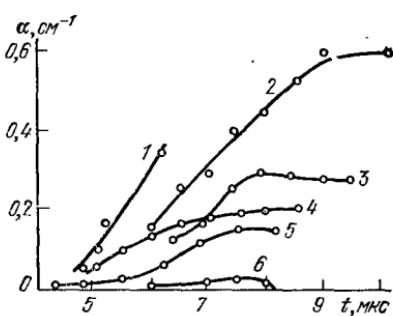


Рис. 3.32. Поведение во времени коэффициентов усиления $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -усилителя в отсутствие излучения задающего генератора α_0 (1) и в присутствии такового α_s (2—6) при длине усилителя $L = 3$ (2); 5 (3); 10 (4); 15 (5); 55 см (6) [142].

по отношению к режиму генератора всего лишь примерно 6 %. Скорее всего, причина таких низких результатов заключается в плохом согласовании спектральных характеристик генератора и усилителя, хотя возможной причиной наряду с указанной выше может явиться и недостаточная мощность излучения на выходе усилителя.

Дальнейший прогресс в понимании основных принципов работы $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -усилителя был достигнут в [142]. В качестве задающего генератора использовался $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -лазер с инициированием импульсным фотолизом. $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -усилитель инициировал-

ся аксиальным электронным пучком, для удержания и поворота которого применялось магнитное поле, создаваемое секционированным соленоидом. Из анализа вида зависимости энергии излучения на выходе усилителя от плотности мощности входного сигнала при двух различных значениях давления рабочей смеси (рис. 3.31) становится ясно, что особое внимание следует обратить на величину плотности мощности излучения на выходе усилителя.

Для меньшего давления удалось достичнуть уровня насыщения при плотности мощности входного излучения, равной примерно $0,5 \text{ кВт/см}^2$. В этих условиях эффективность преобразования химической энергии в лазерную энергию в режиме усилителя по отношению к режиму генератора составила $35\text{--}45\%$. В то же время увеличение давления смеси всего лишь в два раза привело к тому, что насыщения достичь не удалось даже при втрое большей мощности входного излучения. В работе не было предпринято никаких специальных попыток согласовать спектральные характеристики генератора и усилителя, кроме использования одних и тех же смесей. Кроме того, трудность представляла и синхронизация генератора и усилителя во времени.

С целью проверки важности этих факторов в [142] был использован метод, хорошо зарекомендовавший себя еще при исследовании $\text{D}_2 - \text{F}_2 - \text{CO}_2$ -усилителя (см. рис. 3.29) [106], когда для достижения почти полной спектральной и временной синхронизации в качестве задающего генератора служила часть активной среды усилителя. В этих условиях эффективность съема лазерной энергии с $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -усилителя составила приблизительно 73% , что еще раз подтвердило необходимость тщательного спектрально-временного согласования характеристик задающего генератора и усилителя, работающих на большом числе переходов.

Для выяснения возможности подавления суперлюминесценции в $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -усилителе проводилось изучение поведения коэффициента усиления ненасыщающего сигнала в отсутствие излучения задающего генератора $\alpha_0(t)$ и в присутствии такового — $\alpha_s(t)$ [142]. Величина $\alpha_s(t)$ в усилителе определялась из формулы $I_{\text{вых}} = I_{\text{вх}} \exp(\alpha_s L)$ с использованием осциллографм входного и выходного импульсов излучения ($I_{\text{вых}}, I_{\text{вх}}$ — интенсивности выходного и входного сигналов, L — длина активной области усилителя). Влияние интенсивности излучения задающего генератора на величину коэффициента усиления активной среды $\alpha_s(t)$ хорошо видно на рис. 3.32. Эффект резкого уменьшения α_s становится все более выраженным при увеличении длины усиливающей области и плотности мощности излучения задающего генератора. Такое значительное снижение величины α_s при наличии излучения задающего генератора указывает на эффективность борьбы с суперлюминесценцией в $\text{H}_2 - \text{F}_2$ -усилителе путем подбора величины плотности мощности входного излучения.

Проведенные работы по изучению $H_2 - F_2$ -усилителя можно считать лишь начальным этапом в его детальном исследовании. Предстоит еще найти ответы на целый ряд вопросов, необходимые для окончательного понимания основных принципов его работы: 1) какова эффективность съема энергии в усилителе на отдельных колебательно-вращательных переходах, 2) какие возможности существуют для увеличения скорости вращательной релаксации, 3) насколько реален путь увеличения эффективности съема энергии с усилителя при использовании переходов с большими номерами вращательного квантового числа J (см. § 2 гл. 2), 4) какие конкретные условия полного подавления суперлюминесценции в больших объемах.

§ 11. Работа химических лазеров в импульсно-периодическом режиме

Для получения генерации в лазерах, работающих в импульсно-периодическом режиме, необходимо осуществить непрерывную прокачку рабочей смеси. Создание таких лазеров на нецепных реакциях не представляет особой сложности. Так, на смесях $SF_6 - H_2$ и $SF_6 - D_2$ ($1,5 : 1$, $p = 600$ мм рт. ст.) при электроннолучковом инициировании была достигнута частота повторения 5 Гц [143]. Максимальный удельный энергосъем в одном импульсе составил на смеси $SF_6 - H_2 \approx 1$ Дж/л и был вдвое меньше на смеси $SF_6 - D_2$. Еще большая частота повторения (до 1100 Гц) получена при электроразрядном инициировании смеси $SF_6 - C_3H_8$ ($p = 50$ мм рт. ст.), движущейся со скоростью $\approx 1,5$ м/с ($\eta_T \approx 0,7\%$, средняя мощность равна 7,2 Вт) [144]. Также уже созданы HF (DF)-лазеры на смесях $SF_6 - H_2$ и $SF_6 - D_2$ замкнутого цикла с инициированием поперечным разрядом (удельный энергосъем 3 Дж/л, $\eta_T \approx 2\%$) [145]. Образующиеся в ходе химической реакции молекулы HF удаляются в них с помощью поглотителя (гидроокиси натрия и цеолита) при непрерывной циркуляции газов по замкнутому контуру.

Значительно труднее создать такие лазеры на цепной разветвленной фтороводородной реакции, когда в зоне реакции выделяется значительное количество тепла, приводящее к воспламенению смеси. В зависимости от концентрации фтора, водорода и кислорода пламя может распространяться со скоростями от нескольких м/с до сверхзвуковых, порядка 2—3 км/с. Импульсно-периодический режим работы можно осуществить, когда скорость потока рабочей смеси больше скорости распространения пламени. Тогда пламя будет гаситься потоком непрерывно движущихся холодных газов.

Режимы распространения пламени во фтороводородных смесях экспериментально изучались в [53]. Смещение стабильных

предсмесей $F_2 - O_2 - \text{Не}$ и $H_2 - \text{Не}$ осуществлялось в лазерной кювете в области до резонатора (рис. 3.33). Непрерывно текущая смесь инициировалась ламповым фотолизом. При исследовании

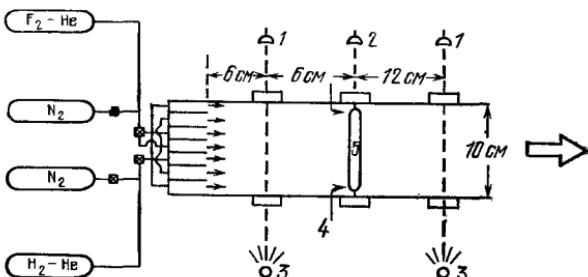


Рис. 3.33. Принципиальная схема экспериментальной установки для изучения зависимости скорости распространения пламени в потоке смешения предсмесей $F_2 - O_2 - \text{Не}$ и $H_2 - \text{Не}$ от состава смеси [146]: 1 — фотоумножитель для регистрации концентрации F_2 в потоке, 2 — приемник ИК лазерного излучения, 3 — ртутная лампа (2537 Å), 4 — вдув потока Не для создания пограничного слоя, 5 — импульсная лампа для инициирования лазера.

зависимости скорости распространения пламени от состава смеси было обнаружено существование двух областей по составу и давлению исходных газов. Между этими областями лежит четкая граница, которую можно сдвигать, варьируя содержание кислорода (рис. 3.34). Области по разные стороны этой границы резко отличаются по режиму распространения пламени — в малоконцентрированных смесях пламена распространяются со скоростями горения, равными нескольким десяткам м/с, в высококонцентрированных смесях пламена распространяются со скоростью детонации. Так, например, для состава смеси 4% F_2 , 4% H_2 , 0,4% O_2 и 91,6% Не при общем давлении 1 атм (энергосъем ~ 10 Дж/л) скорость распространения пламени оказалась меньше скорости газового потока (35 м/с). В [53] уже достигнута частота повторения импульсов 10 Гц при прогнозах на будущее поднять частоту до 100 Гц.

Работа с высококонцентрированными смесями, обеспечивающими

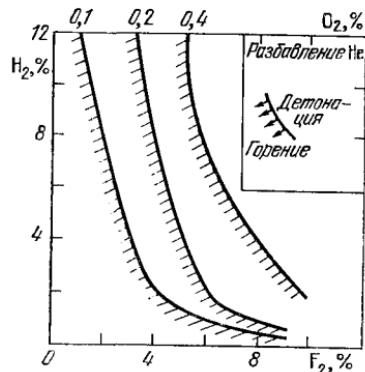


Рис. 3.34. Положение границы между двумя режимами распространения пламени в смеси $H_2 - F_2 - O_2 - \text{Не}$ — атмосферного давления — со скоростью горения и со скоростью детонации — в зависимости от состава смеси [146].

хорошие удельные параметры, приводят к необходимости организовывать проток газа со сверхзвуковыми скоростями. Это в принципе возможно, хотя и намного усложняет конструкцию лазера. Более рационален другой путь, связанный с модуляцией потока водорода. Основной проблемой здесь является разработка контролирующего поток H_2 надежного быстродействующего устройства. В [147] удалось сделать такое устройство, способное работать с частотой 370 Гц. Рабочая смесь атмосферного давления содержала 11,6% F_2 , 8% H_2 , 0,5% O_2 и 79,9% He .

Суммирование уже полученных результатов позволяет считать, что в направлении создания импульсных фтороводородных химических лазеров, работающих в импульсно-периодическом режиме, уже сделаны первые успешные шаги, хотя еще предстоит ответить на ряд вопросов, связанных, в основном, с повышением энергетики, частоты действия и масштабированием размеров таких лазеров.

§ 12. Импульсные химические лазеры на основе других цепных реакций

Помимо фтороводородной цепной реакции существуют другие цепные реакции, которые могут приводить к образованию инверсии населенности. Прежде всего следует указать смесь H_2 — Cl_2 , поскольку именно на ее основе был создан первый химический лазер в 1965 г. [1]. Однако звено реакции $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$ эндотермично, а его энергия активации довольно велика (≈ 5 ккал/моль). Это объясняет, почему лазерная длина цепи в H_2 — Cl_2 -лазере, наблюдаемая в экспериментах, мала ($\lesssim 1$). Несколько ускорить реакцию удается при увеличении отношения $[H_2] / [Cl_2]$ до значений > 10 [148]. Другим способом ускорения реакции является увеличение константы скорости указанного звена при росте температуры. Экспериментально наблюдалось возрастание коэффициента усиления ненасыщающего сигнала в H_2 — Cl_2 -лазере вдвое от $0,0058 \text{ см}^{-1}$ при начальной температуре смеси $T = 300 \text{ K}$ до $0,012 \text{ см}^{-1}$ при $T = 510 \text{ K}$ [148]. Однако при дальнейшем росте начальной температуры смесь может самовоспламеняться, что, естественно, затрудняет использование этого эффекта в полной мере.

Существование цепного механизма развития реакции, в принципе, возможно также в смесях IF_5 — H_2 [74] и IF_7 — H_2 [87]. Например, факт получения в лазере на смеси IF_7 — H_2 при инициировании электронным пучком КПД выше 100% по отношению к вложенной энергии электронного пучка, безусловно, свидетельствует в пользу цепного механизма реакции в этой смеси. Последовательность элементарных актов, обеспечивающих цепное развитие реакции в смесях IF_5 — H_2 и IF_7 — H_2 , пока не установлена.

Большая информация имеется о цепном механизме реакций фторидов хлора с водородом. Причем, поскольку здесь молекулы фторидов хлора содержат атомы фтора и хлора, то и генерация возможна одновременно на двух молекулах: HF и HCl. Такая особенность наблюдалась на смесях всех фторидов хлора с водородом: ClF — H₂ [150], ClF₃—H₂ [150—155], ClF₅ — H₂ [155, 156]. На механизмах реакций во всех указанных смесях подробно останавливаться смысла не имеет, поскольку перспективность их резко различна. Так, в [157—159] были проведены измерения констант скорости релаксации колебательно-возбужденных молекул HF* на фторидах хлора. Если сравнивать полученные значения этих констант: 5·10⁻¹² см³·с⁻¹ для ClF₅, ClF₃ и 1,5·10⁻¹³ см³·с⁻¹ для ClF [159], можно сделать вывод, что возможность в достаточной мере поднять давление имеется только в случае смеси ClF—H₂. Указание на то, что в ней протекает цепная реакция, содержится в [155]. Кинетическая модель химического лазера на основе этой реакции, развитая в [200], показала, что эффективная лазерная длина цепи в нем может достигать значений ~10. В дополнение укажем, что привлекательным моментом использования смеси ClF — H₂ помимо генерации на молекуле HCl является ее большая стабильность по сравнению с фтороводородной. Это и понятно, поскольку реакция разветвления цепи, подобная (6) в схеме (3.17), здесь затруднена из-за большей величины энергии связи в молекуле ClF, а процесс обрыва цепи такой же, как во фтороводородной смеси. В экспериментах с инициированием электронным пучком смеси ClF : H₂ : He = 2,5 : 1 : 2,5 ($p = 360$ мм рт. ст.) был достигнут удельный энергостем ≈ 22 Дж/л, причем энергия генерации на молекулах HCl составила 24% от суммарной выходной энергии лазера [201]. КПД лазера по отношению к вложенной энергии был примерно в 4 раза ниже, чем в случае H₂ — F₂-лазера при аналогичных начальных условиях.

Большие надежды возлагались на использование реакции в смеси CS₂ — O₂, поскольку более раннее изучение ее механизма, проведенное в 30-е годы данного столетия, показало, что она является цепной и разветвленной [160], а генерация на ее основе была получена еще в 1966 г. при инициировании смеси CS₂ — O₂ импульсным фотолизом [161]. В настоящее время рядом исследований установлено, что цепной механизм может обеспечиваться в результате протекания следующих основных процессов (см., например, [149, 162]):

- (1) S + O₂ → SO + O, $\Delta H = -5,6$ ккал/моль,
- (2) SO + O₂ → SO₂ + O, $\Delta H = -42,8$ ккал/моль,
- (3) O + CS₂ → CS + SO, $\Delta H = -31,1$ ккал/моль,
- (4) O + CS → CO* + S, $\Delta H = -85$ ккал/моль.

Причем процесс (4) приводит к образованию инверсии населенности колебательных уровней молекулы CO. Инициирование реакции, т. е. создание атомов кислорода или серы, может осуществляться за счет раз渲ала молекулярного кислорода или сероуглерода в электрическом разряде или фотодиссоциации сероуглерода при импульсном фотолизе. В генерации обычно участвует очень большое число различных колебательно-вращательных переходов молекулы CO. Например, сообщалось о наблюдении генерации на 270 переходах P - и R -ветвей от P_{16} до P_1 (5,805—4,745 мкм) и от R_{15} до R_9 (5,374—5,109 мкм) [163]. Как правило, генерация начинается на переходах полос 13—12 и 11—10, затем последовательно включаются полосы 10—9, 9—8, 8—7 и т. д. Это обстоятельство свидетельствует о высокой селективности заселения высоко расположенных колебательных уровней молекулы CO и каскадном механизме генерации в химическом CS₂ — O₂-лазере. При исследовании химических CO-лазеров был обнаружен эффект, заключающийся в увеличении выходной энергии лазера при добавлении небольших количеств CO, N₂O, OCS [164, 165]. Считается, что положительная роль этих добавок обусловлена ускорением релаксации низких колебательных уровней CO, приводящим к увеличению времени существования инверсии и ее величины. Все названные молекулы имеют частоты основных колебаний, близкие к частотам переходов между низкими колебательными уровнями CO.

Привлекательность реакции в смеси CS₂ — O₂ для использования в химических лазерах помимо ее цепного механизма и нового диапазона длин волн объясняется с физической точки зрения двумя причинами. Во-первых, эта реакция обладает большой экзотермичностью, причем, как видно из схемы реакции, значительная часть выделяющейся в реакции энергии приходится именно на процесс (4), обусловливающий возбуждение колебательных степеней свободы генерирующей молекулы CO. Причем из выделяющейся в этом процессе полной энергии, 84,7 ккал/моль, на возбуждение колебательной степени свободы молекулы CO идет, по оценкам различных авторов, очень большая часть — от 66 до 90% [166—168] при высокой селективности возбуждения. Во-вторых, константа скорости процесса колебательной саморелаксации рабочих молекул CO относительно мала [169—171], что позволяет надеяться на получение генерации при высоких давлениях, когда преимущества цепного механизма используются в полной мере.

Генерация в CS₂ — O₂-лазере была получена в большом числе различных экспериментов при инициировании как импульсным фотолизом [161, 163, 172—174], так и продольным [175—177] либо поперечным [178, 179] электрическим разрядом. Однако оказалось, что оптимальное давление CS₂ во всех экспериментах не превыша-

ет нескольких мм рт. ст. Была сделана попытка объяснить этот эффект наличием процесса тройной рекомбинации атомарной серы [172]



конкурирующего с процессом наработки атомарного кислорода (1). Но поскольку при этом использовалось значение константы скорости процесса (1), почти на три порядка меньшее уточненного значения, то это обстоятельство обусловливает ошибочность подобного предположения. Более вероятным объяснением нужно считать большую скорость релаксации возбужденных молекул CO ($v = 1$) на молекулах CS_2 ($k = 3,5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при $T = 296 \text{ К}$ [180]), к тому же увеличивающейся с ростом номера v , а также в случае инициирования импульсным фотолизом сокращение глубины слоя однородного инициирования рабочей среды, связанное с очень большим значением сечения поглощения CS_2 в полосе фотодиссоциации 1800—2200 Å, которое превосходит 10^{-17} см^2 [181].

Возникающие при повышении парциального давления CS_2 трудности усугубляются тем фактом, что технический КПД $CS_2 - O_2$ -лазера с электроразрядным инициированием не превышает нескольких процентов. Это свидетельствует о неэффективности цепного механизма с точки зрения лазерного процесса. Здесь основным препятствием является медленность процесса (2), константа скорости которого ($k = 6 \cdot 10^{-13} \exp(-6500/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [182]) настолько мала, что за время генерации вклад цепного механизма в энергию излучения лазера оказался крайне несущественным.

Поиски более эффективных окислителей привели к использованию озона вместо кислорода [173]. При инициировании импульсным фотолизом смеси $CS_2 : O_3 : N_2O : SF_6 = 3 : 5 : 6 : 15$ с общим давлением 58 мм рт. ст. лазерная энергия составила приблизительно 0,28 Дж, а удельный энергосъем — 4,5 Дж/л, что в два раза выше, чем при использовании кислорода вместо озона. Измерения КПД $CS_2 - O_2$ -лазера по отношению к вложенной энергии инициирования в случае импульсного фотолиза дали величину $\approx 14\%$, что также свидетельствует о неэффективности или даже отсутствии цепного механизма и в смеси $CS_2 - O_3$. А увеличение вдвое значения удельного энергосъема можно объяснить непосредственной дополнительной наработкой атомарного кислорода в результате процесса фотодиссоциации озона. Поскольку области фотодиссоциации озона и сероуглерода не совпадают, происходит одновременная наработка атомарного кислорода и радикалов CS, что позволяет увеличить мощность излучения и КПД лазера. Другими возможными заменителями кислорода являются NO_2 [183], SO_2 [184], SO_3 [185]. Однако их использова-

ГЛАВА 4

ХИМИЧЕСКИЕ ЛАЗЕРЫ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

§ 1. Физические принципы работы непрерывных химических лазеров (НХЛ)

В основе непрерывного режима работы химического лазера лежит слияние потоков реагентов, вступающих в реакцию. Реакция должна протекать очень быстро, чтобы успешно конкурировать с релаксационными процессами, тушащими возбужденное состояние молекул, образовавшихся в процессе реакции. Этим условиям удовлетворяют обменные реакции атомов или радикалов с молекулами, рассмотренные в первой главе. Как и в случае импульсного режима, в химическом непрерывном лазере используются два типа основных кинетических механизмов возбуждения рабочих молекул: 1) образование активного состояния газовой среды непосредственно в ходе реакции (лазеры на галогеноводородах, СО-лазер) и 2) создание инверсии в процессе передачи энергии от химически возбуждаемых молекул к рабочим (лазеры на галогено-водородах — углекислом газе).

Чтобы поддерживать генерацию на постоянном уровне непрерывно, необходимо обеспечить быструю смену реагентов в реакторе. Очевидно, что смена реагентов должна быть организована за время, более короткое по сравнению с длительностью процессов тушения возбужденных состояний. Для типичных смесей, используемых в химических лазерах, время тушения τ уже при относительно невысоких давлениях реагентов (от единиц до нескольких десятков мм рт. ст.) порядка 10^{-4} — 10^{-5} с. Столь короткие времена навязывают необходимое требование на скорость прокачки газовой смеси через реактор. При наименьшем линейном размере реактора l (порядка 1 см) требуемые скорости потоков $u \sim \sim l/\tau \approx 10^4 \div 10^5$ см/с. Таким образом, для создания НХЛ уже при невысоких рабочих давлениях необходимо использовать потоки реагентов, скорости которых близки к околозвуковым или сверхзвуковым.

Другое физически ясное требование, диктуемое самой природой НХЛ, связано с достаточно быстрым перемешиванием исходных химически активных струй. Характерное время диффузии в режиме ламинарного смешения двух газовых потоков оценивается

из соотношения $\Delta t \sim \delta^2/D$, где D — коэффициент диффузии, δ — глубина перемешивания в направлении, поперечном к направлению скорости потоков. В наиболее благоприятном случае (смесь $H_2 - He$) коэффициент $D \approx \frac{10^3}{p} \left(\frac{T}{300}\right)^{1/2}$. Здесь D выражается в cm^2/c , давление газа p — в $mm\text{ рт. ст.}$, температура T — в K ; так что при $T \approx 300 K$, $p \approx 1 \div 5 mm\text{ рт. ст.}$ и глубине перемешивания, например, $\delta \approx 0,2 cm$ получаем оценку $\Delta t \approx 4 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-4} s$. Как видим, характерное время диффузии — порядка или больше времени дезактивации возбужденного состояния лазерных молекул.

Таким образом, основные требования при создании эффективных НХЛ сводятся к следующим: 1) использование быстрых химических реакций, 2) осуществление быстрой прокачки рабочих газовых смесей, 3) быстрое и глубокое перемешивание газовых струй. Прежде чем приступить к описанию конструкций и анализу режимов работы химических непрерывных лазеров, коротко остановимся на ряде особенностей, характерных для систем такого класса, предопределляемых требованиями, сформулированными выше.

НХЛ включает в себя следующие основные элементы: газогенератор, где происходит наработка активных центров; газодинамический тракт, где исходная газовая смесь разгоняется до соответствующих скоростей; инжекторная система; оптический резонатор; система откачки (эжектор). Важным преимуществом НХЛ является то, что при быстрой смене реагентов в зоне генерации можно использовать компоненты, реагирующие друг с другом без внешнего инициирования, благодаря чему значительно упрощается проблема создания чисто химического лазера; кроме того, специфика непрерывного режима позволяет расширить круг рабочих газовых реагентов, пригодных для генерации.

Использование в НХЛ сверхзвуковой прокачки, как и в других типах проточных лазеров, позволяет осуществить быстрый конвективный теплоотвод из зоны генерации, что принципиально важно для создания высокоэффективных лазерных систем непрерывного действия. В химических непрерывных лазерах начальные условия в области оптического резонатора контролируются условиями, создаваемыми в газогенераторе. В сверхзвуковых НХЛ необходимая композиция химических реагентов (и в частности, требуемая концентрация активных центров) может быть «заморожена» в процессе быстрого расширения потока в соплах. При этом в отличие от импульсных лазеров создание низких начальных температур не требует использования криогенных охлаждающих систем, поскольку процесс охлаждения газа в рассматриваемом случае органично связан с формированием сверхзвукового потока.

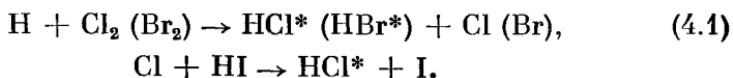
Реализация относительно низких уровней статического давления в области резонатора НХЛ благоприятствует созданию лазерных установок с высоким качеством излучения, позволяя, в принципе, получить расходимость луча, близкую к дифракционной.

Вместе с тем низкие давления создают трудность на пути создания высокомощных непрерывных химических лазеров. В первую очередь сюда относится техническая проблема, связанная с системой откачки отработанных реагентов. Недостаточный уровень давления в резонаторе делает систему откачки сложной и громоздкой. Соответствующее повышение статического давления сверхзвукового потока позволяет с помощью диффузора поднять давление в откачиваемом потоке до атмосферного, что радикально упрощает систему откачки.

Стремление повысить эффективность сверхзвукового НХЛ сталкивается с необходимостью решения важного технологического вопроса — обеспечить быстрое смешение потоков исходных реагентов. На практике этот вопрос решается разбиением общего потока на очень узкие струи посредством использования набора малогабаритных сопел с высотой критического сечения порядка десятых и даже сотых долей миллиметра.

Для создания оптимальной конструкции лазера и определения оптимального состава смеси необходимо ответить на ряд вопросов. Укажем важнейшие из них: каково наибольшее статическое давление реагентов в резонаторе, при котором обеспечивается наибольшая мощность генерации; каков химический КПД лазера в зависимости от параметров системы; каков оптимальный парциальный состав смеси с точки зрения наибольшей мощности генерации; каково оптимальное взаимное расположение инжектирующих систем и резонатора. Ответ на первый из вопросов важен для конструирования откачивающих (эжектирующих) систем. Повышение химического КПД означает уменьшение расхода реагентов на единицу мощности лазерного излучения. Оптимизация конструктивных параметров системы и состава смеси для достижения максимальных энергетических показателей обеспечивает минимальные размеры системы для достижения необходимого уровня мощности.

Впервые усиление излучения за счет химических реакций в непрерывном режиме наблюдалось авторами [1]. Эксперимент проводился при очень низких давлениях (10^{-2} — 10^{-3} мм рт. ст.) и малых расходах реагентов, так что их смену можно было осуществить, используя обычную лабораторную технику откачки. Для получения возбужденных молекул использовались реакции



Атомарное состояние водорода или хлора получалось после прохождения потока соответствующих молекул через разрядный промежуток. В дальнейшем атомарный поток смешивался с потоком вторичных реагентов, что и приводило к образованию активной усиливающей среды в результате процессов (4.1). Нетрудно оценить, что в условиях опытов [1] мощность генерации, если бы была предпринята попытка ее получения, не может превосходить долей 1 мВт на 1 см³ реактора. Работа [1] носила чисто исследовательский характер, но она по существу явилась первым прямым доказательством возможности получения непрерывного стимулированного излучения при использовании химически активных газовых потоков.

В настоящее время наиболее интенсивное развитие получили два типа НХЛ: чисто химический DF—CO₂ и сверхзвуковой НФ-лазеры. Успехи, связанные с созданием, разработкой и усовершенствованием непрерывных лазерных систем этих типов, обусловлены прежде всего двумя факторами: 1) большим запасом химической энергии используемых газовых смесей и 2) высокой скоростью элементарных химических процессов, трансформирующих энергию химических связей в энергию возбуждения рабочих молекул, и, в конечном итоге, обеспечивающих высокую эффективность преобразования химической энергии в энергию когерентного лазерного излучения.

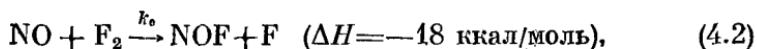
В последующих параграфах рассматриваются основные схемы, конструктивные и физические особенности, анализируются принципы и режимы работы, обсуждаются пути развития указанных типов лазеров; также проведено рассмотрение других непрерывных лазерных систем с химическим возбуждением.

§ 2. Чисто химический дозвуковой DF—CO₂-лазер

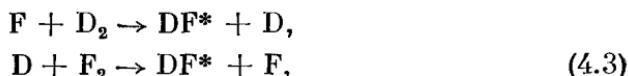
1. Основные схемы. Состояние эксперимента. Первый чисто химический лазер непрерывного действия был создан авторами [2—4]. Разработанная ими система воплотила в себе две идеи, высказанные ранее: возможность использования процесса передачи энергии от возбужденных молекул, образующихся в химической реакции, к холодным рабочим молекулам [5] и возможность использования вспомогательных (затравочных) реагентов для инициирования реакции [6].

В основу лазера была положена реакция фторирования дейтерия с последующей передачей колебательных квантов от нарабатываемых возбужденных молекул фтористого дейтерия молекулами CO₂. Как уже отмечалось, эта реакция обладает наибольшей длиной лазерной цепи. Для «поджига» реакции в качестве вспомогательного реагента применялась окись азота, существующая при комнатной температуре в виде устойчивого радикала NO. При смешении этих

радикалов с молекулами фтора образуется атомарный фтор F:



который и служит активным центром, начинающим лазеро-химическую цепь в смеси $\text{D}_2 + \text{F}_2 + \text{CO}_2$:



С точки зрения химической и колебательной кинетики после получения атомарного фтора процесс полностью аналогичен рассмотренному ранее. Особенности процесса, предъявляющие определенные требования к конструкции лазера, связаны с последовательным вводом и смешением потоков реагентов.

Первоначально должны быть смешаны два потока: NO и F_2 . При этом NO удобнее подавать в смеси с гелием, необходимость введения которого обусловлена теми же соображениями, что и в импульсных системах. Последующим вводом в смесь CO_2 и D_2 обеспечивается полный набор компонентов, необходимых для получения генерации. Высказанные соображения проиллюстрированы принципиальной схемой (рис. 4.1).

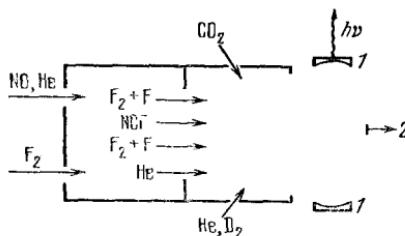


Рис. 4.1. Принципиальная схема чисто химического лазера, работающего на смеси $\text{NO} + \text{F}_2 + \text{D}_2 + \text{CO}_2 + \text{He}$. 1 — зеркала; 2 — к насосу.

Первый чисто химический непрерывный $\text{DF} - \text{CO}_2$ -лазер [2, 3] был выполнен в продольном варианте (рис. 4.2). Особенность этого варианта состоит в том, что направление оптической оси совпадает с направлением потока. Трубка, где происходит наработка атомов фтора, имела длину 45 см; длина тефлоновой реакционной трубки — 21 см, ее внутренний диаметр — 9 мм, давление в левом конце реакционной трубки — 19 мм рт. ст., средняя скорость потока — 400 м/с. При суммарном расходе рабочих компонентов 0,0062 моль/с и соотношениях $\text{F}_2 : \text{NO} : \text{D}_2 : \text{CO}_2 : \text{He} = 0,39 :$

: 0,019 : 0,36 : 1,57 : 3,83, близких к оптимальным, была реализована лазерная мощность 8 Вт [1], чему соответствует удельная мощность около 45 Вт·с/г.

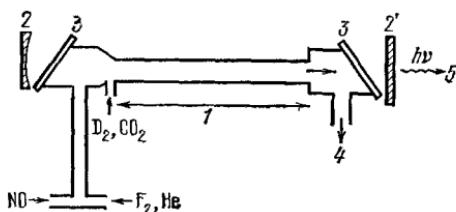


Рис. 4.2. Схема чисто химического дозвукового DF — CO₂-лазера в продольном варианте [2, 3]. 1 — зона смешения и реакции; 2 — зеркало с коэффициентом отражения 99,4% и радиусом кривизны 2 м; 2' — плоское зеркало с коэффициентом отражения 99%; 3 — окна из NaCl; 4 — откачка отработанных реагентов; 5 — лазерное излучение ($\lambda = 10,6 \mu$).

Продольный вариант был испытан и в ряде других работ [7—9], но широкого распространения не получил. На практике более предпочтительна поперечная схема, так как она обеспечивает более

Таблица 4.1

Основные параметры чисто химического дозвукового DF — CO₂-лазера [4, 10, 13]

Лазерные характеристики	Их назначения										
Мощность генерации	160 Вт										
Основной генерирующий переход в CO ₂	$P(20) 00^01 \rightarrow 10^00$										
Химический КПД по отношению к реакции F ₂ + D ₂ → 2DF	4,6%										
Насыщающая интенсивность излучения	140 Вт/см ²										
Оптическая система	5-проходный резонатор										
Максимальный коэффициент усиления	$3,3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$										
Средний коэффициент усиления по пяти проходам	$2,0 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$										
Максимум населенности уровня CO ₂ (00 ⁰¹)	$1,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$										
Оптимальное пропускание прозрачного зеркала	33%										
Средняя скорость потока	200 м/с										
Вращательная температура CO ₂ в зоне реакции	$400 \pm 25 \text{ К}$										
Статическое давление в резонаторе	15 мм рт. ст.										
Оптимальные расходы реагентов (в ммоль/с)	<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>He</td> <td>112</td> </tr> <tr> <td>CO₂</td> <td>57</td> </tr> <tr> <td>F₂</td> <td>7,3</td> </tr> <tr> <td>D₂</td> <td>6,5</td> </tr> <tr> <td>NO</td> <td>1,2</td> </tr> </table>	He	112	CO ₂	57	F ₂	7,3	D ₂	6,5	NO	1,2
He	112										
CO ₂	57										
F ₂	7,3										
D ₂	6,5										
NO	1,2										

быстрое и более однородное смешение реагентов. Такая схема особенно удобна при масштабировании системы.

В создании чисто химических лазеров на основе смеси $D_2 + F_2 + CO_2 + He$ с «поджигом» вспомогательным реагентом достигнуты серьезные успехи с точки зрения получения значительных мощностей [4, 10–14]. В указанных работах реализован поперечный вариант лазера (оптическая ось перпендикулярна потоку). Авторы этих работ изучали влияние мольного состава и давления потока на мощностные характеристики лазера.

В [4, 10] сообщалось о создании лазера общей мощностью 160 Вт. Схема этого лазера приведена на рис. 4.3 [4, 13], а основные параметры — в табл. 4.1. В эксперименте использовался плоский канал с поперечными размерами 1 см × 15 см. Реагенты инжектировались через трубки малого диаметра ($\approx 0,8$ мм), расстояние между трубками составляло 1,5–2,5 мм. Первая система трубок содержала два ряда: первый ряд — для инжекции смеси $He + F_2$, второй — для смеси $CO_2 + NO$. Обе смеси перемешиваются в потоке. Длина пролетного участка, где нарабатывались атомы фтора, порядка 30–60 см. В конце пролетного участка устанавливался третий ряд трубок, из которых инжектировался D_2 , диаметр отверстий в эти трубках был порядка 0,1 мм. Особенностью оптической схемы лазера [4, 10] является использование многоходового резонатора, позволяющего эффективно снять энергию, накопленную в потоке за счет химической энергии.

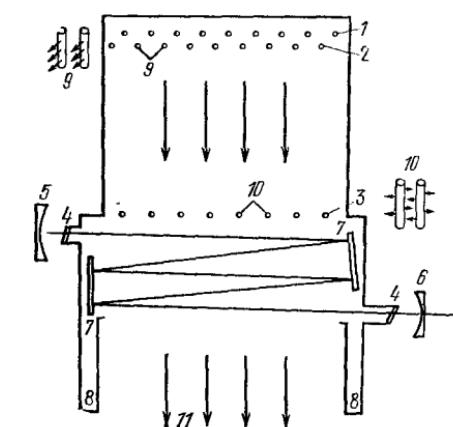


Рис. 4.3. Схема 160-ваттного дозвукового химического DF — CO₂-лазера (поперечный вариант) [4, 10, 13]. 1 — инжекторы He и молекул F₂; 2 — инжекторы CO₂ и NO; 3 — инжекторы молекул D₂; 4 — окна из NaCl; 5 — зеркала с коэффициентом отражения 99,4% и радиусом кривизны 10 м; 6 — полупрозрачное сферическое зеркало с радиусом кривизны 10 м; 7 — плоские зеркала с коэффициентом отражения 99,4%; 8 — камера для зеркал, обдуваемая азотом; 9 — деталь инжектора CO₂ и NO; 10 — деталь инжектора молекулдейтерия; 11 — откачка отработанных реагентов.

лей: получена общая мощность генерации в 560 Вт. Принципиальная схема лазера отличалась от изображенной на рис. 4.3 конструкцией резонатора. Последний состоял из двух зеркал прямоугольной формы, расположавшихся по обе стороны от канала, через который проходил поток активной среды. Одно из зеркал — для

вывода излучения из резонатора — было выполнено в виде многодырчатой пластины. Поперечное сечение канала для прохождения газового потока было прямоугольным с размерами 2,5 см × 15 см. Коэффициент преобразования химической энергии в излучение (~ 4%) близок к максимальному значению КПД, достигнутому экспериментально для этого типа лазеров. Излучалась мощность генерации в зависимости от статического давления реагентов в потоке в области резонатора. Генерация была зафиксирована вплоть до давлений ~ 0,1 атм, но составляла ничтожную долю максимальной мощности (560 Вт), полученной при давлении в 17 мм рт. ст.

Измерения, проведенные в [4, 10, 12], показывают, что существует оптимальное соотношение концентраций различных компонентов в потоке, близкое к следующему: NO : D₂ : F₂ : CO₂ : He = 1 : 5 : 6 : 45 : 100.

Одним из важнейших параметров лазера является насыщающая интенсивность излучения, обеспечивающая полный съем энергии, запасенной возбужденными частицами в потоке активной среды. Эта интенсивность зависит от конкретного сорта излучающих молекул, состава и давления смеси, скорости потока и т. п. В оптимальных условиях, реализованных в [4, 10, 12], значение интенсивности насыщения порядка 140 — 160 Вт/см².

Существенный прогресс в области создания мощных дозвуковых автономных DF—CO₂-лазеров был достигнут в [14]. Авторами указанной работы сообщалось о реализации 15-киловаттного уровня мощности излучения на крупногабаритной лазерной установке IRIS-I (канал газодинамического тракта имел поперечные размеры 10,7 см × 76 см). Важной особенностью непрерывного лазера являлось использование инжекторов оригинальной конструкции, позволяющих более эффективно осуществлять смешение потоков исходных реагентов в широкой области рабочих давлений. Инжекционная система (для дейтерия) включала набор полых стоек с двойным рядом отверстий, расположенных в шахматном порядке. В результате были зарегистрированы высокие уровни лазерной мощности при давлениях вплоть до 60 мм рт. ст. (см. рис. 4.5, a), оптимальное давление, отвечающее 15 кВт мощности, составляло 35 мм рт. ст. В качестве оптической системы в лазере [14] применялся конфокальный неустойчивый резонатор с коэффициентом пропускания 50%, апертура малого (выпуклого) зеркала имела размеры 6 см × 9,5 см (или 7,2 см × 10 см); оптические окна были выполнены из NaCl (или KCl).

Модификация инжекторного устройства для ввода D₂ позволила на базе той же установки перейти к сверхзвуковому режиму (установка IRIS-II). Для этого инжекционные стойки объединились со сверхзвуковыми соплами в одном блоке. Правда, химико-газодинамические факторы ограничивали возможность перехода на высокие скорости потока в зоне резонатора. (Число Маха со-

Таблица 4.2

Экспериментальные данные, полученные на установке IRIS-II [14]

Мощность, кВт	Давление, мм. рт. ст.		Мольные отношения		
	в канале инициирования атомов фтора	в резонаторе	D ₂ /F ₂	NO/F ₂	CO ₂ /F ₂
6	77,2	22,6	1,1	0,45	8,68
5,2	86,5	30,7	0,84	0,39	6,66
7,7	74,7	14,1	1,4	0,45	11,03

ставляло величину $M = 1,75$ при соответствующем перепаде давлений 6 : 1.) Тем не менее, на установке IRIS-II была достигнута мощность излучения около 8 кВт при статическом давлении в резонаторе $p \approx 15$ мм рт. ст. В табл. 4.2 представлены некоторые экспериментальные результаты, полученные на установке IRIS-II. Из таблицы видно, что лазерные операции осуществлялись при повышенном мольном отношении радикалов NO к молекулярному фтору. Увеличение этого отношения связано с необходимостью повышения температуры перед сопловым блоком. Авторы [14] ожидают определенного улучшения в работе установки, в частности, при использовании оптимальной резонаторной системы. Другие, более перспективные сверхзвуковые модели автономных DF — CO₂-лазеров будут рассмотрены в § 6 настоящей главы.

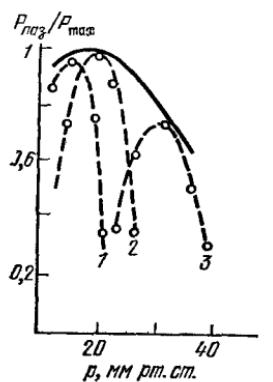


Рис. 4.4. Зависимость выходной мощности DF — CO₂-лазера от статического давления в резонаторе при различных концентрациях [NO] [12]: 1 — 0,011; 2 — 0,007; 3 — 0,002; точки — эксперимент, сплошная — изменение мощности генерации с изменением давления при оптимальной концентрации NO.

2. Упрощенная теоретическая модель лазера. Обсуждение экспериментов. В работах [4, 10—13, 14] были проведены исследования по изучению зависимости мощности лазерного излучения от статического давления смеси в резонаторе. Рис. 4.4. и 4.5 демонстрируют типичный характер такого рода зависимости [12, 14]. Приведенные графики показывают, что при фиксированном мольном составе смеси существует оптимальное давление, обеспечивающее максимальную мощность генерации. Из рис. 4.4 и 4.5, б следует, что оптимальное общее давление зависит от концентрации иници-

ществует оптимальное давление, обеспечивающее максимальную мощность генерации. Из рис. 4.4 и 4.5, б следует, что оптимальное общее давление зависит от концентрации иници-

ирующего реагента NO — высоким уровням давления соответствуют более низкие значения молярной концентрации NO. Для сравнения напомним, что в случае импульсного DF — CO₂-лазера основные энергетические зависимости имеют иной характер, а именно: при увеличении давления (вплоть до 1 атм) общий энергосъем растет [21]. С увеличением уровня инициирования (доли активных центров от концентрации F₂) в пределах 10⁻³ — 10⁻¹ энергия лазерного излучения также возрастает [22].

При анализе качественных особенностей непрерывного DF — CO₂-лазера с инициирующим реагентом необходимо принимать во

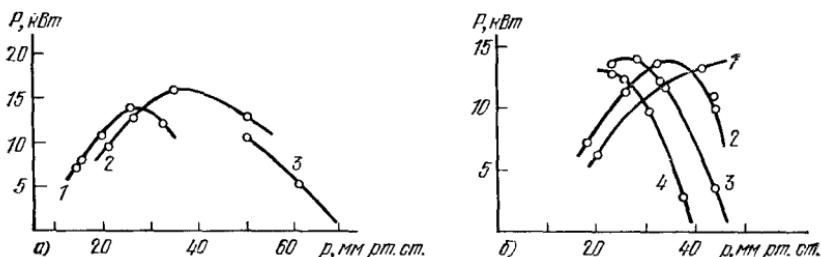


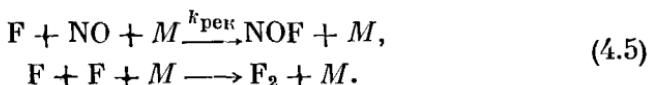
Рис. 4.5. Зависимость выходной мощности DF — CO₂-лазера от статического давления в резонаторе [14] при различных значениях отношения мольных концентраций.

a) [CO₂]/[F₂]: 1 — 3,2; 2 — 4,3; 3 — 6,3 ([NO]/[F₂] — фиксировано и равно 0,22);

б) [NO]/[F₂]: 1 — 0,14; 2 — 0,22; 3 — 0,34; 4 — 0,44 ([CO₂]/[F₂] — фиксировано и равно 5,8). Экспериментальные точки получены для нестабильного резонатора с апертурой малого зеркала 9,5 × 6 см².

внимание целый ряд физико-химических факторов, влияющих на формирование активной среды и ее взаимодействие с оптическим резонатором,— процессы смешения химически активных струй, кинетические процессы, тепловые и газодинамические эффекты и т. д. В этой связи очевидны и трудности построения адекватной математической модели, описывающей лазерную систему в целом.

Трудности усугубляются и тем, что ряд важных процессов, которые необходимо учитывать, сами по себе еще недостаточно изучены. В частности, это относится к процессу, ключевому для рассматриваемого типа лазера,— наработке активных центров (атомов фтора) в той части газодинамического канала, где протекает реакция (4.2) и дополняющие ее реакции рекомбинации:

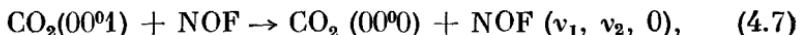


К сожалению, нет надежных экспериментальных данных по константам указанных процессов. Значение константы реакции (4.2) 3 · 10⁻¹³ см³/с [23] подвергается сомнению автором [24], который

считает ее значительно меньшей. Автором [24] для процессов (4.2) и (4.5) рекомендованы следующие значения констант:

$$\begin{aligned} k_0 &= 5,5 \cdot 10^{-14} \exp(-750/T) \text{ см}^3/\text{с}, \\ k_{\text{рек}} &= 9,1 \cdot 10^{-29}/T \text{ см}^6/\text{с}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Представляется вероятным, что роль молекулы NOF весьма существенна в общем химико-кинетическом процессе, происходящем в резонаторе, хотя эта роль еще мало изучена. Молекула NOF может, в принципе, являться сильным дезактиватором возбужденного состояния излучающей молекулы CO₂ в соответствии с процессом



где ν_1 и ν_2 обозначают первые возбужденные состояния колебательных мод молекул NOF. Поскольку процесс (4.7) носит характер квазирезонансного обмена, то его скорость может быть достаточно высокой. Согласно данным, приведенным в [25], константа процесса (4.7) порядка $2 \cdot 10^{-12}$ см³/с, при комнатной температуре эта величина втрое превосходит значение константы дезактивации 00⁰ 1 CO₂ при столкновении с молекулой DF. Молекула NOF может принимать участие еще в обменном процессе



который хотя и идет с образованием возбужденных молекул фотристого дейтерия, но оказывает ингибирующее влияние на развитие цепной реакции (4.3), так как скорость образования атомов фтора за счет реакции молекул фтора с NO (4.2) меньше, чем скорость реакции молекулярного фтора с атомарным дейтерием. По поводу величины константы процесса (4.8) в литературе содержатся противоречивые сведения (см. [14]).

Указанные неопределенности затрудняют интерпретирование экспериментальных результатов по непрерывному DF — CO₂-лазеру с инициирующим реагентом и обусловливают неоднозначность в прогнозировании новых более эффективных режимов работы лазера такого типа. В этой связи представляет интерес рассмотрение упрощенных теоретических моделей, которые бы учили наиболее существенные кинетические процессы, что важно для понимания ряда общих особенностей в мощностных характеристиках, и, с другой стороны, позволяли бы выяснить предельные энергетические возможности лазера. Ниже развит один из таких подходов, в рамках которого получены соотношения для лазерных энергетических параметров. Этот подход относится к рассматриваемой смеси, в которой источником накачки является цепная реакция (4.3) и молекулы CO₂ возбуждаются в обменном процессе (4.4). Основные допущения сводятся к следующему:

1) пренебрегается конечностью скорости смешения первичного потока (содержащего компоненты F, F₂, NO, NOF, CO₂ и He) со вторичным (содержащим молекулы D₂);

2) тепловые эффекты в потоке не учитываются;

3) полагается, что колебательные температуры v₁ и v₂ мод CO₂ совпадают с газовой температурой T;

4) кинетические процессы в лазерной зоне характеризуются некоторыми эффективными временами.

Введем обозначения E и E* для плотности колебательных квантов (квант/см³), запасенных в v₃-моде CO₂ и моде молекул DF соответственно. Система балансных уравнений, описывающая кинетику перераспределения энергии между v₃-модой CO₂ и модой DF в присутствии лазерного поля, может быть записана в виде

$$u \frac{dE_*}{dx} = Q_{\text{хим}} - \frac{E_*}{\tau_1} - \frac{E_*}{\tau_2}, \quad (4.9)$$

$$Q_{\text{хим}} = e_1^* k_1 [F] [D_2] + e_2^* k_2 [D] [F_2],$$

$$u \frac{dE}{dx} = \frac{E_*}{\tau_2} - \frac{E}{\tau} - gI, \quad (4.10)$$

где u — скорость потока исходных реагентов, x — координата вдоль потока (рис. 4.6); первый член в (4.9) соответствует химической накачке за счет цепного процесса (4.3); k₁ и k₂ — константы скоростей соответствующих элементарных актов; e₁* и e₂* имеют смысл средних чисел квантов (на один осциллятор), получаемых молекулами DF в этих актах; концентрации [F], [D], [F₂] и [DF] выражаются в единицах (частица/см³); τ₁ — время дезактивации возбужденных молекул DF; τ₂⁻¹ — скорость передачи колебательных квантов от молекул DF молекулам CO₂; τ⁻¹ — скорость дезактивации v₃-моды CO₂; член gI характеризует убыль энергии в v₃-моде за счет радиационно-индукционных переходов лазерных молекул; I — интенсивность излучения (квант/см²·с); коэффициент усиления g рабочего перехода [00⁰1] → [10⁰0] может быть представлен в виде

$$g = \sigma [CO_2] (e_3 - e_1) (1 + e_1)^{-2} \times \\ \times (1 + e_2)^{-2} (1 + e_3)^{-2}. \quad (4.11)$$

В (4.11) e_i — средние запасы квантов на один осциллятор соответствующих мод CO₂, σ — сечение индуцированного перехода. Так как e₃ = E/[CO₂], то связь между плотностью колебательных

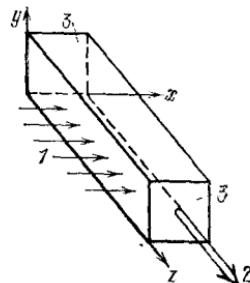


Рис. 4.6. Схема, иллюстрирующая взаимную ориентацию направления оси резонатора и оси вдоль активного потока.
1 — газовый поток;
2 — лазерное излучение;
3 — зеркала резонатора.

квантов E и коэффициентом усиления g дается выражением

$$E = e_1 [\text{CO}_2] + \frac{g}{\sigma} (1 + e_1)^2 (1 + e_2)^2 (1 + e_3)^2. \quad (4.12)$$

Воспользовавшись соотношением $k_2 \ll k_1$, характерным для цепной реакции фторирования водорода, при равных начальных концентрациях F_2 и D_2 член, отвечающий в (4.9) химической начальке, нетрудно привести к виду

$$e_1^* k_1 [\text{F}] [\text{D}_2] + e_2^* k_2 [\text{D}] [\text{F}_2] = \frac{e_1^* + e_2^*}{\tau_0} [\text{F}_2]_0 e^{-x/u\tau_0}, \quad (4.13)$$

где $\tau_0^{-1} = k_2 [\text{F}]_0$ — время развития цепного процесса; $[\text{F}_2]_0$ и $[\text{F}]_0$ — начальные концентрации молекулярного и атомарного фтора. Учитывая (4.13), находим из (4.9) выражение для плотности колебательных квантов, запасенных в продуктах реакции:

$$E_* = [\text{F}_2]_0 \frac{e_1^* + e_2^*}{[\tau_0 (\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1}) - 1]} [e^{-x/u\tau_0} - e^{-(x/u)(\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1})}]. \quad (4.14)$$

Для того чтобы определить лазерную мощность, можно воспользоваться методом квазистационарной генерации [27]. Пороговая плотность колебательных квантов находится из (4.12), где следует положить $g = g_{\text{пор}} = \frac{1}{L} \ln \frac{1}{\sqrt{R_0}}$ (R_0 — коэффициент отражения зеркала, через которое выводится излучение, L — длина активной зоны, совпадающая с шириной потока). Итак,

$$E_{\text{пор}} \approx e_1 [\text{CO}_2] + \frac{g_{\text{пор}}}{\sigma} (1 + e_1)^2 (1 + e_2)^2. \quad (4.15)$$

В соответствии с принятым методом из уравнения (4.10) находится интенсивность выходного лазерного излучения

$$I_{\text{вых}} = L g_{\text{пор}} I = L \left(\frac{E_*}{\tau_2} - \frac{E_{\text{пор}}}{\tau} \right). \quad (4.16)$$

Выражение для лазерной мощности получается интегрированием (4.16) по координате x от порогового сечения x_0 до сечения x_+ , где происходит срыв генерации. Координаты x_0 и x_+ определяются стандартным способом. Для практически важного случая, когда выполнены соотношения

$$\tau_0^{-1} < \tau^{-1} < \tau_1^{-1} + \tau_2^{-1}, \quad (4.17)$$

нетрудно найти

$$x_0 = u\tau \ln \frac{1}{1-a}, \quad x_+ = u\tau_0 \ln \frac{1}{a}, \quad (4.18)$$

где

$$a = \frac{E_{\text{пор}}}{E_0} \frac{\tau_0}{\tau} \left(1 + \frac{\tau_2}{\tau_1} \right), \quad E_0 = [\text{F}_2]_0 (e_1^* + e_2^*). \quad (4.19)$$

Из (4.18) непосредственно следуют условия генерации:

$$\alpha < 1 \text{ и } \tau/\tau_0 < \ln \alpha / \ln (1 - \alpha).$$

Приведенные неравенства выделяют в плоскости $(\tau/\tau_0, \alpha)$ область параметров и отвечают физически прозрачным требованиям на исходный запас энергии, скорости соответствующих процессов и пороговый уровень генерации.

В наиболее интересном случае, когда пороговый уровень генерации относительно невысокий, ширина лазерной зоны определяется x_+ , при этом выражение для лазерной мощности, приведенной к единице площади поперечного сечения потока, записывается в простом виде:

$$P \left(\frac{\text{квант}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}} \right) = P_0 \left[1 - \alpha \left(1 + \ln \frac{1}{\alpha} \right) \right], \quad (4.20)$$

где

$$P_0 = u (e_1^* + e_2^*) [F_2]_0 \left/ \left(1 + \frac{\tau_2}{\tau_1} \right) \right. = u E_0 \left/ \left(1 + \frac{\tau_2}{\tau_1} \right) \right.$$

— предельная мощность лазера. Для химической эффективности соответственно имеем

$$\begin{aligned} \eta_{\text{хим}} &= \kappa_1 \cdot \kappa_2 \cdot \kappa_3, \\ \kappa_1 &= h\nu_{\text{CO}_2} / h\nu_{\text{DF}}, \quad \kappa_2 = h\nu_{\text{DF}} (e_1^* + e_2^*) / Q, \\ \kappa_3 &= \left[1 - \alpha \left(\ln \frac{1}{\alpha} + 1 \right) \right] \left/ \left(1 + \frac{\tau_2}{\tau_1} \right) \right., \end{aligned} \quad (4.21)$$

где κ_1 — отношение кванта лазерного перехода излучающей молекулы к кванту молекулы, возбуждаемой в цепном процессе; κ_2 — доля энергии, локализующейся в колебательной mode продуктов реакции, от полного запаса выделяющейся энергии (на одну частицу продуктов цепной реакции); κ_3 — эффективность преобразования исходного запаса колебательной энергии в лазерную. Как следует из (4.21), предельный кинетический КПД равен ($\alpha \rightarrow 0$)

$$\kappa_3^0 = \left(1 + \frac{\tau_2}{\tau_1} \right)^{-1}.$$

Заметим, что полученные энергетические соотношения с точностью до преобразований справедливы и для импульсного химического DF—CO₂-лазера¹⁾.

При анализе энергетических зависимостей непрерывного DF—CO₂-лазера необходимо учитывать специфику в начальных данных, обусловленную самим способом наработки активных цент-

¹⁾ Нетрудно видеть, что все основные качественные особенности, присущие импульсному режиму, находят объяснение в рамках простого представления, развитого выше,— энергия импульса пропорциональна давлению p , средняя мощность $\sim p^2$, длительность импульса $\sim p^{-1}$ и т. д.

ров, что, как показано ниже, существенно сказывается на характере их поведения. Рассмотрим две возможные ситуации.

1. Ситуация, когда процессами рекомбинации (4.5) можно пренебречь.

(а) Если длина l канала, где нарабатываются активные центры, относительно небольшая ($k_0 [NO]_0 l/u < 1$), то скорость их наработки w_F пропорциональна произведению концентраций NO и F₂ (см. [26]):

$$w_F = k_0 [NO]_0 [F_2]_0, \quad (4.22)$$

а концентрация атомов фтора в области инжекции дейтерия

$$[F] = w_F \frac{l}{u} \sim k_0 [NO]_0 [F_2]_0 \sim p^2 \xi_{NO}^0, \quad (4.23)$$

где ξ_{NO}^0 — молярная концентрация молекул NO.

(б) Если канал инициирования достаточно протяженный, то к его сечению, где инжектируется дейтерий, радикалы NO практически полностью вырабатываются, а концентрация атомарного фтора будет близка к начальной концентрации [NO]₀:

$$[F] \approx [NO]_0 \sim p \xi_{NO}^0. \quad (4.24)$$

Таким образом, в обоих случаях плотность атомов фтора пропорциональна исходной молярной концентрации радикалов и увеличивается с ростом давления в первом (а) — по квадратичному закону (4.23), во втором (б) — линейно (4.24). Следовательно, для времени развития цепного процесса в резонаторе имеем

$$(a) \tau_0^{-1} \sim \xi_{NO}^0 p^2, \quad (4.25)$$

$$(b) \tau_0^{-1} \sim \xi_{NO}^0 p.$$

Воспользовавшись (4.20) и (4.25), нетрудно установить, что с ростом давления лазерная мощность увеличивается (линейно при достаточно больших p). При этом следует учитывать, что формула (4.20) отвечает оптимальному расположению резонатора с оптимальными размерами. (Имеется в виду плоско-параллельный резонатор, размер зеркал которого вдоль потока совпадает с размером активной области, т. е. области потока, для которой выполнено пороговое условие.) Однако на эксперименте как положение оси резонатора, так и его размеры могут быть не оптимальными. Это обстоятельство, а также недостаточная эффективность процесса смешения при повышенных давлениях, могут в рассматриваемой ситуации являться причинами ухудшения мощностных показателей лазера с увеличением давления.

Если допустить существование оптимального времени развития цепной реакции τ_0 , то согласно (4.25), мольная доля NO должна уменьшаться обратно пропорционально квадрату (а) или первой

степени (б) общего давления в резонаторе. Существование оптимального времени реакции может быть обусловлено рядом причин. Одна из них — оптимальное положение максимума инверсии активной среды относительно резонатора. Нетрудно понять, что положение максимума инверсии определяется скоростью химической реакции (при фиксированной длине смешения). С уменьшением τ_0 распределение инверсии населенности становится более резко меняющимся с расстоянием от инжектора дейтерия; максимум смещается в направлении инжектора. Поэтому для каждого положения резонатора существует оптимальная скорость реакции.

2. Рассмотрим вторую ситуацию, когда процесс рекомбинации (4.5), наряду с (4.2), играет существенную роль (повышенные давления, высокие значения константы рекомбинации). Процессам (4.2) и (4.5) отвечает следующая система кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [F_2] &= -k_0 [NO] [F_2], \\ \frac{d}{dt} [F] &= k_0 [NO] [F_2] - k_{\text{рек}} [NO] [F] [M]. \end{aligned} \quad (4.26)$$

В соответствии с законом сохранения химических элементов систему (4.26) следует дополнить соотношениями

$$[NO] + [NOF] = [NO]_0, \quad (4.27)$$

$$[F] + 2[F_2] + [NOF] = 2[F_2]_0. \quad (4.28)$$

Из (4.26) нетрудно найти связь между концентрациями молекулярного и атомарного фтора:

$$\frac{[F]}{[F_2]_0} = \frac{1}{q-1} \frac{[F_2]}{[F_2]_0} \left\{ 1 - \left(\frac{[F_2]}{[F_2]_0} \right)^{q-1} \right\}, \quad (4.29)$$

где $q = k_{\text{рек}} [M]/k_0$. Если ориентироваться на значения констант $k_{\text{рек}}$ и k_0 , рекомендованные в [24], то из оценки следует, что при $T \approx 300$ К параметр $q \approx 1$ уже при давлении $p \approx 0,5$ мм рт. ст., следовательно, при давлениях порядка 10 мм рт. ст. и выше величина $q \gg 1$.

Соотношение (4.28) показывает, что между концентрациями F и F₂ существует жесткая связь, хотя уровень концентрации атомарного фтора при этом регулируется быстрым рекомбинационным процессом (4.5). Из (4.29) следует, что плотность активных центров ограничена значением

$$[F]_{\max} = \frac{[F_2]_0}{q} \left(\frac{1}{q} \right)^{\frac{1}{q-1}}. \quad (4.30)$$

Реализация этого значения возможна при

$$\frac{[F_2]}{[F_2]_0} = \left(\frac{1}{q} \right)^{\frac{1}{q-1}}.$$

Если $q \gg 1$, то $[F]_{\max} = [F_2]_0/q \ll [F_2]_0$.

(а) Если длина канала инициирования невелика ($q^{-1} \leq k_0 [NO]_0 l/u < 1$), то к сечению инжектирования дейтерия концентрация F_2 уменьшится на величину

$$[F_2]_0 (1 - \exp(-k_0 [NO]_0 l/u)) \approx k_0 [F_2]_0 [NO]_0 l/u,$$

при этом израсходуется $2k_0 [F_2]_0 [NO]_0 l/u$ молекул NO и соответственно нарабатывается почти столько же молекул NOF, в то время как концентрация активных центров составит, согласно (4.29), величину

$$[F] = \frac{[F_2]_0}{q} (1 - \exp(-k_0 q [NO]_0 l/u)).$$

Величина q пропорциональна давлению; при относительно высоких p

$$[F] \sim \frac{[F_2]_0}{q} \sim \xi_{F_2}^0, \quad [NOF] \sim p^{2\xi_{NO}^0}. \quad (4.31)$$

(б) Если длина канала инициирования достаточна протяженная, а именно это и должно быть предусмотрено в конструкции лазера, то к началу инъекции D_2 химическая смесь близка к своему стационарному состоянию. При этом концентрация молекул NOF пропорциональна начальной концентрации радикалов NO:

$$[NOF] \sim [NO]_0 \sim p^{\xi_{NO}^0}, \quad [F] \sim \frac{[F_2]_0}{q} \sim \xi_{F_2}^0. \quad (4.32)$$

Как видим, в обоих случаях концентрация активных центров и, следовательно, время цепной реакции τ_0 практически не зависят от давления. Данный вывод физически понятен — атомы фтора медленно нарабатываются в реакции (4.2) и быстро уничтожаются в процессе рекомбинации (4.5), причем тем быстрее, чем выше давление газовой смеси. Поэтому в системе поддерживается квазистационарный уровень концентрации F, не зависящий от давления. Обращаясь к соотношениям (4.20), (4.21) и (4.18) и учитывая, что $E_{\text{поп}} \sim E_0 \sim p$, $P_0 \sim p$, $\tau_1^{-1} \sim \tau_2^{-1}$, $\tau^{-1} \sim p$ и $\tau_0^{-1} \sim p^0$, при фиксированных молярных концентрациях компонентов исходной смеси получаем зависимости лазерной мощности, химического КПД и ширины лазерной зоны от давления в следующей функциональной форме:

$$\begin{aligned} P &\sim p \left[1 - Ap \left(1 + \ln \frac{1}{Ap} \right) \right], \\ \eta_{\text{хим}} &\sim \left[1 - Ap \left(1 + \ln \frac{1}{Ap} \right) \right], \\ x_+ &\sim \ln \frac{1}{Ap}, \end{aligned} \quad (4.33)$$

где величина $A \sim \sum_i \xi_i k_i$; ξ_i — молярные концентрации компонентов; k_i — соответствующие константы скоростей дезактивации

уровня [00⁰¹] CO₂; причем, согласно (4.31) и (4.32), $\xi_{\text{NOF}} \sim \xi_{\text{SNOP}}^0$ (а) и $\xi_{\text{NOF}} \sim \xi_{\text{NO}}^0$ (б).

Из (4.33) следует, что лазерная мощность как функция от давления имеет максимум при некотором оптимальном статическом давлении $p_{\text{опт}}$. Наличие экстремума в данном случае, очевидно, не связано с неоптимальным расположением резонатора, а имеет чисто кинетическую природу, хотя в реальных условиях неоптимальность расположения резонатора тоже существует. Из (4.33) также вытекает, что повышение давления вызывает снижение КПД. Причина спада в зависимостях лазерной мощности и химической эффективности с повышением давления легко усматривается в особенности инициирования цепной реакции возбуждения молекул фтористого дейтерия. Ввиду медленности процесса наработки активных центров (вспомогательная реакция (4.2)) процессы рекомбинации проявляются уже при достаточно низких значениях давления газовой смеси (эти значения малы по сравнению с давлением, обеспечивающим максимум мощности генерации). С повышением давления плотность активных центров и связанная с ней скорость развития цепи перестают зависеть от давления. С другой стороны, скоростьdezактивации возбужденных молекул возрастает линейно с давлением. По этим причинам при некотором фиксированном давлении, зависящем от исходной мольной композиции смеси, лазерная генерация срывается.

Если допустить, что молекула NOF является сильнымdezактиватором возбужденного состояния CO₂, то при относительно высоких значениях ξ_{NO}^0 величина $A \sim k_{\text{NOF}} \xi_{\text{NO}}^0$ (а) и $A \sim k_{\text{NOF}} \xi_{\text{NO}}^0$ (б), тогда функциональная зависимость мощности от давления (4.33) принимает вид

$$P \sim \begin{cases} p \left[1 - A' p^{2\xi_{\text{NO}}^0} \left(1 + \ln \frac{1}{A' p^{2\xi_{\text{NO}}^0}} \right) \right] & (\text{а}), \\ p \left[1 - A'' p^{\xi_{\text{NO}}^0} \left(1 + \ln \frac{1}{A'' p^{2\xi_{\text{NO}}^0}} \right) \right] & (\text{б}). \end{cases} \quad (4.34)$$

Соответственно для ширины лазерной зоны x_+ и химической эффективности $\eta_{\text{хим}}$ имеем

$$x_+ \sim \begin{cases} \ln \frac{1}{A' p^{2\xi_{\text{NO}}^0}} & (\text{а}), \\ \ln \frac{1}{A'' p^{\xi_{\text{NO}}^0}} & (\text{б}), \end{cases} \quad (4.35')$$

$$\eta_{\text{хим}} \sim \begin{cases} 1 - \dot{A}' p^{2\xi_{\text{NO}}^0} \left(1 + \ln \frac{1}{A' p^{2\xi_{\text{NO}}^0}} \right) & (\text{а}), \\ 1 - A'' p^{\xi_{\text{NO}}^0} \left(1 + \ln \frac{1}{A'' p^{\xi_{\text{NO}}^0}} \right) & (\text{б}). \end{cases} \quad (4.35'')$$

Из (4.34) непосредственно следует, что при фиксированной исходной молярной концентрации радикалов $\text{NO}(\xi_{\text{NO}}^0)$ существует оптимальное значение комбинации $p^2\xi_{\text{NO}}^0$ (случай (а)) или комбинации $p\xi_{\text{NO}}^0$ (случай (б)), при котором мощность лазерного излучения достигает максимума. Из данного обстоятельства вытекает, что оптимальное значение давления тем выше, чем меньше молярная концентрация исходных радикалов NO : $\xi_{\text{NO}}^0 \sim p_{\text{opt}}^{-2}$ (случай (а)) и $\xi_{\text{NO}}^0 \sim p_{\text{opt}}^{-1}$ (случай (б)). Таким образом, фактически получены те же соотношения, что и в первой ситуации, но в основе этих соотношений лежит иная физическая сущность. В рассматриваемой ситуации полученные соотношения обусловливаются сильным дезактивирующим влиянием молекул NOF на возбужденные молекулы CO_2 (напомним, что согласно (4.31) и (4.32) концентрация молекул NOF в сечении канала, где инжектируется дейтерий, $\sim p^2$ (а) и $\sim p$ (б)).

Проведенное выше упрощенное рассмотрение в рамках исходных предположений позволило определить связь между оптимальным давлением и концентрацией затравочного реагента NO . Эта связь качественно согласуется с результатами экспериментов по дозвуковым DF— CO_2 -лазерам [12, 14]. В работе [12], где исследовалась малогабаритная модель лазера, показано, что молярная концентрация NO обратно пропорциональна квадрату оптимального статического давления. В экспериментах на установке IRIS-I [14] эта зависимость более слабая.

Два подхода, рассматриваемые выше, с разных позиций дают качественную интерпретацию этим экспериментальным результатам, но не исключают возможность иного (или дополняющего) объяснения, учитывающего более полно специфику процессов как в канале инициирования, так и в области оптического резонатора. В частности, в области потока, где нарабатываются активные центры, при определенных условиях, по-видимому, могут сказываться рекомбинация атомов фтора на стенках канала, реакция $\text{F}_2 \rightleftharpoons 2\text{F}$, разогрев смеси (при повышенных концентрациях радикалов NO или относительно невысоких концентрациях разбавителя). Возможно, в области резонатора важную роль играет процесс (4.8).

3. Расчетно-теоретическая модель непрерывного DF— CO_2 -лазера. В предыдущем пункте на основе простейшей расчетной схемы был получен ряд принципиальных результатов, характерных для непрерывного автономного DF— CO_2 -лазера. Разумеется, полное описание лазеров данного класса должно основываться на значительно более сложной расчетно-теоретической модели, учитывающей всю совокупность газодинамических, кинетических и радиационных процессов в лазере, а сама модель с неизбежностью должна быть ориентирована на применение электронно-вычислительной техники.

Несмотря на отсутствие достаточно надежных констант скоростей ряда кинетических процессов (включая первичные), численное моделирование непрерывного режима работы DF—CO₂-лазера представляется полезным. И прежде всего потому, что теоретические расчеты способствуют пониманию физико-химических механизмов, лежащих в основе лазера данного типа, и выяснению общих тенденций в поведении системы в различных условиях. С другой стороны, сопоставление расчетных и экспериментальных данных может дать информацию о самих кинетических процессах. Полная расчетная модель непрерывного химического лазера включает в рассмотрение химическую и колебательную кинетику, тепловые и газодинамические эффекты, радиационную кинетику. Причем собственно лазерной задаче предшествует задача по расчету плотности активных центров (атомов фтора) и других реагентов, а также газодинамических параметров в первичном газовом потоке.

Численные расчеты по химическим непрерывным DF—CO₂-лазерам были выполнены в [25, 29—33]; работы [15, 29, 31] относятся к дозвуковому лазеру с инициирующим реагентом, авторы работ [30, 32, 33] рассчитывали сверхзвуковой вариант лазера.

Особенности химической и колебательной кинетики для смеси D₂ + F₂ + CO₂ + Не детально анализировались в ряде работ [21, 22, 26, 34]. Дополнительная информация по кинетическим константам соответствующих процессов для смеси NO + D₂ + F₂ + CO₂ + Не приведена в [4, 10, 13, 25, 29].

В соответствии с вышеизложенным система уравнений, моделирующая химический непрерывный DF—CO₂-лазер, включает четыре взаимосвязанных группы уравнений, которые описывают соответственно химическую, колебательную, радиационную кинетику и газодинамические изменения в потоке. Система уравнений химической кинетики и уравнение кинетики радиационных процессов записываются стандартным образом (см. гл. 1), и поэтому конкретная запись здесь не приводится. При описании колебательной кинетики в смеси D₂ + F₂ + CO₂ + Не обычно используется один из двух подходов. Первый из них связан с рассмотрением на основе системы балансных уравнений для населенностей колебательных уровней молекул CO₂, D₂ и DF [25, 31].

Второй метод описания колебательной кинетики в газовых лазерах, предложенный и обоснованный в [28] на примере системы N₂ — CO₂, связан с использованием балансной системы уравнений для средних чисел квантов колебательных мод, причем каждая из мод многоатомных молекул характеризуется своей Больцмановской температурой (энергетический подход). Один из способов вывода такой системы был приведен в гл. 2. В случае химических непрерывных лазеров эту систему целесообразно записывать для количеств молей колебательных квантов ϵ_i , запасенных в каждой

парциальной моде на 1 г смеси. Величины ε_i , которые могут быть названы моль-массовыми концентрациями колебательных квантов, связаны со средними числами квантов на один осциллятор мод e_i соотношениями

$$\varepsilon_i = n_i e_i,$$

где n_i — моль-массовая концентрация соответствующего компонента, имеющая размерность моль/г. Удобство введения ε_i очевидно, поскольку ε_i можно рассматривать как концентрации дополнительных компонентов, принимающих участие в общем цикле химических превращений.

Следует отметить, что энергетический подход при описании колебательной кинетики ввиду его удобства и физической наглядности широко применяется в расчетах газодинамических лазеров с тепловой [28, 36, 37], химической [29, 30, 32, 33] и электрической [174] накачкой, а также в расчетах импульсных лазеров с электрическим [173] и химическим [21, 26, 35] возбуждением.

Вводя обозначения $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$ и ε_5 для количеств молей квантов на 1 г смеси в v_1 -, v_2 -, v_3 -модах CO_2 и модах DF и D₂ соответственно (с учетом вырождения полная энергия деформационных колебаний v_2 (CO_2) равна $2\varepsilon_2$), запишем систему колебательной кинетики для смеси $\text{NO} + \text{D}_2 + \text{F}_2 + \text{CO}_2 + \text{He}$ в виде

$$\begin{aligned} \frac{u}{\rho} \frac{d}{dx} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) &= -\frac{3}{2} L_{3,12} + \frac{3}{2} L_{3,2} + R_{12} + R_{\text{рад}}, \\ \frac{u}{\rho} \frac{d}{dx} \varepsilon_3 &= -L_{3,12} - L_{3,2} + L_{34} + R_3 - R_{\text{рад}}, \\ \frac{u}{\rho} \frac{d}{dx} \varepsilon_4 &= -L_{34} - L_{45} + R_4 + R_{\text{хим}}, \\ \frac{u}{\rho} \frac{d}{dx} \varepsilon_5 &= -L_{35} + L_{45} + R_5, \end{aligned} \quad (4.36)$$

где u , ρ , x — скорость, плотность, координата потока соответственно и введены обозначения:

$$\begin{aligned} L_{3,12} &= \left(\sum_M k_{3,12}(M) n_M \right) \left[\varepsilon_3 \left(1 + \frac{\varepsilon_1}{n_{\text{CO}_2}} \right) \left(1 + \frac{\varepsilon_2}{n_{\text{CO}_2}} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \exp \left(-\frac{500}{T} \right) \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{n_{\text{CO}_2}^2} (\varepsilon_3 + n_{\text{CO}_2}) \right], \\ L_{3,2} &= \left(\sum_M k_{3,2}(M) n_M \right) \left[\varepsilon_3 \left(1 + \frac{\varepsilon_2}{n_{\text{CO}_2}} \right)^3 - \right. \\ &\quad \left. - \exp \left(-\frac{500}{T} \right) \left(\frac{\varepsilon_2}{n_{\text{CO}_2}} \right)^3 (\varepsilon_3 + n_{\text{CO}_2}) \right], \\ L_{34} &= k_{34} \left[\varepsilon_4 (\varepsilon_3 + n_{\text{CO}_2}) - \exp \left(-\frac{800}{T} \right) \varepsilon_3 (\varepsilon_4 + n_{\text{DF}}) \right], \end{aligned}$$

$$L_{35} = k_{35} \left[\varepsilon_5 (\varepsilon_3 + n_{\text{CO}_2}) - \exp \left(-\frac{920}{T} \right) \varepsilon_3 (\varepsilon_5 + n_{\text{D}_2}) \right],$$

$$L_{45} = k_{45} \left[\varepsilon_4 (\varepsilon_5 + n_{\text{D}_2}) - \exp \left(-\frac{420}{T} \right) \varepsilon_5 (\varepsilon_4 + n_{\text{DF}}) \right],$$

$$R_{12} = \left(1 - \exp \left(-\frac{960}{T} \right) \right) \left(\sum_M k_{12}(M) n_M \right) \left[\frac{n_{\text{CO}_2}}{\exp(960/T) - 1} - \varepsilon_2 \right],$$

$$R_3 = \left(1 - \exp \left(-\frac{3380}{T} \right) \right) k_3 n_{\text{NOF}} \left[\frac{n_{\text{CO}_2}}{\exp(3380/T) - 1} - \varepsilon_3 \right],$$

$$R_4 = \left(1 - \exp \left(-\frac{4180}{T} \right) \right) \left(\sum_M k_4(M) n_M \right) \left[\frac{n_{\text{DF}}}{\exp(4180/T) - 1} - \varepsilon_4 \right],$$

$$R_5 = \left(1 - \exp \left(-\frac{4300}{T} \right) \right) \left(\sum_M k_5(M) n_M \right) \left[\frac{n_{\text{D}_2}}{\exp(4300/T) - 1} - \varepsilon_5 \right],$$

$$R_{\text{хим}} = e_1^* k_1 n_{\text{F}} n_{\text{D}_2} + e_2^* k_2 n_{\text{D}} n_{\text{F}},$$

$$R_{\text{рад}} = gI/h\nu N_A \rho^2.$$

Члены, входящие в (4.36), имеют следующий смысл:

$L_{3,12}$ и $L_{3,2}$ отвечают комплексным каналам дезактивации ν_3 -моды CO₂ ($\nu_3 \rightarrow \nu_1 + \nu_2$, $\nu_3 \rightarrow 3\nu_2$);

L_{34} соответствует квазирезонансному обмену квантами между молекулами DF и CO₂, за счет этого обмена энергия возбуждения молекул DF, запасаемая в ходе цепной реакции, трансформируется в энергию колебаний ν_3 -моды CO₂;

L_{35} описывает обменный процесс между ν_3 -модой CO₂ и молекулами D₂;

L_{45} отвечает обмену квантами между молекулами DF и D₂;

R_{12} , R_3 , R_4 , R_5 описывают процессы колебательно-поступательной релаксации ν_2 , ν_3 -мод CO₂ и колебательных мод молекул DF и D₂ соответственно (для простоты процесс дезактивации ν_3 -моды при столкновении CO₂ с NOF рассматривается как обычный процесс $v - T$ -релаксации);

$R_{\text{хим}}$ эквивалентен члену $Q_{\text{хим}}$, фигурирующему в (4.9), и отвечает процессу химической накачки ($e_1^* = 2,5$, $e_2^* = 6,5$);

$R_{\text{рад}}$ описывает индуцированные переходы молекул CO₂ между уровнями [0001] и [1000] в поле интенсивности I (Вт/см²) ($h\nu$ — квант рабочего перехода молекулы CO₂, N_A — число Авогадро, $h\nu N_A = 11,44$ Дж/моль).

Кинетические константы $k_{3,12}$, $k_{3,2}$ и т. д. выражаются в см³/(моль·с). Моделируя непрерывный режим работы DF—CO₂-лазера¹⁾, обычно можно ограничиться одномерными уравнениями

¹⁾ В [38] проведены расчеты химического сверхзвукового DF—CO₂-лазера в рамках двумерного приближения.

газодинамики:

$$\begin{aligned} \rho u S &= G = \text{const}, \\ \rho u \frac{du}{dx} + \frac{dp}{dx} &= 0, \\ \rho u \frac{d}{dx} \left(h + \frac{u^2}{2} \right) &= -gI. \end{aligned} \quad (4.37)$$

Эти уравнения отвечают законам сохранения массы, импульса и энергии. В (4.37) p и h — давление и удельная энталпия газової смеси; S — площадь поперечного сечения канала; член gI определяет потери энергии активного потока на излучение в оптическом резонаторе. Система (4.37) дополняется термическим и калорическим уравнениями состояния:

$$p = \frac{R}{W} \rho T, \quad h = \sum_i n_i H_i,$$

где W — молекулярный вес смеси, H_i — молярные энталпии ее компонентов.

В случае дозвукового DF—CO₂-лазера с инициирующим реагентом принятие одномерной модели для газодинамического течения предполагает, что процесс смешения первичного потока, содержащего атомарный и молекулярный фтор, с потоком, содержащим дейтерий, осуществляется на расстояниях, более коротких по сравнению с шириной активной области потока. В этой связи необходимо сделать следующие замечания [25].

Из экспериментов по турбулентному смешению следует, что при оптимальном способе инжекции расстояние, на котором осуществляется полное смешение, равно 10—15 калибрам. Под калибром в рассматриваемом случае понимается диаметр отверстий в трубках, из которых инжектируется дейтерий. В действующих лазерах [10, 14] применяются инжекторные системы с отверстиями диаметра $d_* \sim 0,01$ см, так что длина турбулентной диффузии составляет $x_D \approx (0,1—0,15)$ см. Характерная же протяженность активной области в типичных лазерных условиях $\sim (5—10)$ см. Однако следует иметь в виду, что на расстоянии $\sim x_D$ происходит лишь смешение на макроуровне, которому соответствует преобладание в потоке крупномасштабных турбулентных пульсаций [39, 175]. Согласно общей теории турбулентности [39] скорость разбиения крупномасштабных элементов на мелкие, порядка скорости диссипации турбулентной кинетической энергии в тепло. Временной масштаб диссипации $\tau \approx 10\lambda/u$, где λ — масштаб крупных вихрей. Если учесть, что конвективная скорость, связанная с движением крупномасштабных вихрей, $u' \approx 1/2u$, то характерная длина, на которой произойдет смешение до молекулярного уровня, составляет величину $x_D \sim u'\tau \approx 5\lambda$. Приняв для

λ значение, равное расстоянию между инжекторными трубками $l_0 \approx 0,2 \div 0,4$ см, получаем оценку $x_D \sim (1 \div 2)$ см.

Ясно, что если характерная ширина активной области $\sim x_D' \gg x_D$, то, вообще говоря, необходимо учитывать влияние на лазерную кинетику процесса распада турбулентных пульсаций. Это влияние можно учесть введением в кинетические уравнения эффективных констант скоростей $\{k_{\text{эфф}}\}$ процессов, протекающих при столкновении компонентов первичного и вторичного потоков [25, 29, 31]. Причем связь между $\{k_{\text{эфф}}\}$ и обычными значениями констант $\{k\}$, отвечающими гомогенной фазе, удобно задавать в виде $\{k_{\text{эфф}}\} = \{k\} (1 - e^{-x/l_D})$, где $l_D \approx x_D'$ — эффективная длина смешения.

Авторы [29] выполнили расчеты, ориентируясь на условия, характерные для экспериментов [4, 10]. Численный параметрический анализ показал, что композиция исходной смеси NO : F₂ : CO₂ : D₂ : He = 1,5 : 7 : 60 : 7 : 100 при статическом давлении $p \approx 15$ мм. рт. ст. по основным мощностным показателям близка к оптимальной. В данном случае в области канала инициирования к сечению инъекции D₂ разлагается примерно 2,5 % молекулярного фтора при 15 % убыли затраченного реагента NO. Оптимальной композиции соответствуют следующие энергетические параметры лазера: химический КПД $\eta_x \approx 5\%$, приведенная лазерная мощность $P \approx 10$ Вт/см², удельная энергия $E \approx 50$ Дж на 1 г смеси и $E_F \approx 650$ Дж на 1 г исходного молекулярного фтора, интенсивность насыщения $I \approx 150$ Вт/см², ширина активной области $\Delta x_L \approx 8$ см. Срыв генерации происходит при 55 % выгорания фтора, при этом температура газовой смеси составляет около 600 К.

Сопоставление конкретных расчетных [25, 31] и экспериментальных [10, 12, 14] результатов позволило установить достаточно хорошую корреляцию в распределениях коэффициента усиления в активной области. Авторы [25] проанализировали роль различных столкновительных процессов, ответственных за возбуждение и разрушение уровня [00⁰1] CO₂ в условиях опытов [12]. Было показано, что помимо доминирующего процесса передачи квантов от возбужденных молекул DF в заселении уровня [00⁰1] CO₂ может определенную роль играть процесс передачи квантов от D₂, причем вклад этого процесса возрастает к концу активной области. Наиболее важные механизмы девозбуждения уровня [00⁰1] в случае гелиевого разбавления на протяжении всей активной области связаны с образованием молекул CO₂(11¹0) и, в первую очередь, при столкновениях с DF, F и D₂. В случае разбавления азотом основную роль в девозбуждении уровня [00⁰1] на ранних стадиях играет $v - v$ -обмен между N₂ и CO₂ и на последующих — комплексная дезактивация. Оказалось, что к концу активной области роль N₂ меняется на противоположную — накопленная колебательная энергия азота перетекает к CO₂.

§ 3. Сверхзвуковые HF(DF)-лазеры. Обзор экспериментальных работ

Авторами [10, 19] была получена непрерывная генерация на молекулах HF и DF в лазере с чисто химическим инициированием за счет реакции (4.1). Эксперимент проводился на базе дозвуковой установки [4] в отсутствие потока CO_2 . Было установлено, что уровень мощности (10 Вт) в этом случае значительно уступает уровню мощности лазера с передачей возбуждения на молекулу CO_2 . Это объясняется прежде всего высокими пороговыми скоростями реакции, необходимыми для возбуждения молекул HF(DF), и большими скоростями релаксации. Поэтому достижение больших уровней мощности при генерации на молекулах HF и DF связано с использованием сверхзвуковых потоков. Для получения больших скоростей истечения необходимо нагреть газ до высоких температур, что, в свою очередь, приводит к диссоциации молекул и образованию активных центров. Именно на этой основе были созданы первые модели сверхзвуковых HF- и DF-лазеров [40–42].

В соответствии с классификацией по типу инициирования выделяются два класса химических непрерывных лазера на фтористом водороде — лазеры, использующие внешний источник энергии, обычно дуговой разряд [40, 43–57, 60], и полностью автономные лазеры, в которых инициирование осуществляется за счет

вспомогательной экзотермической реакции [57–64, 16]. Для возбуждения генерации этих лазеров используются процессы

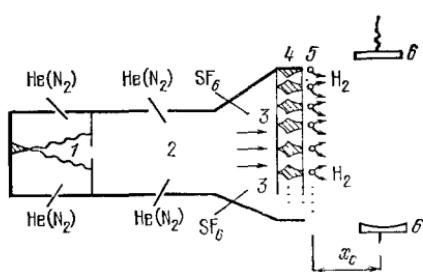
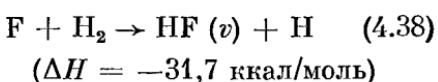
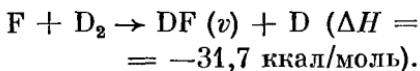


Рис. 4.7. Схема сверхзвукового химического лазера с внешним источником инициирования [48]. 1 — нагревательная камера; 2 — вторичная камера для управления температурой и массой теплоносителя; 3 — инжектор химического реагента (окислителя); 4 — блок сверхзвуковых сопел; 5 — инжектор «горючего»; 6 — зеркала резонатора.



или



1. Плазмотронный вариант. Принципиальная схема сверхзвукового лазера с внешним источником инициирования представлена на рис. 4.7. Газогенераторный блок лазерной установки включает последовательно расположенные камеры, куда подаются соответственно теплоноситель (разогрев его осуществляется за счет энергии источника) и химический реагент. Последний, сме-

довательно расположенные камеры, куда подаются соответственно теплоноситель (разогрев его осуществляется за счет энергии источника) и химический реагент. Последний, сме-

шиваясь с горячим теплоносителем, диссоциирует, являясь, таким образом, источником химически активных центров.

Струя теплоносителя в смеси с химически активными центрами выпускается через сопловой блок, приобретая сверхзвуковую скорость. На выходе соплового блока располагается инжектор «горючего», молекулы которого при смешении со сверхзвуковой струей вступают в реакцию с химически активными центрами, содержащимися в струе. За счет этой химической реакции и получаются активные молекулы, возбуждающие генерацию в резонаторе, расположенному «ниже» по течению струи за сопловым блоком. В ка-

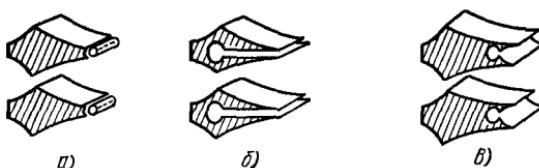


Рис. 4.8. Конструкции ячейки соплового блока, применяемые в сверхзвуковых HF (DF)-лазерах. Инжекция H_2 (D_2) осуществляется: а) через отверстия перфорированных трубок, б) через узкие щели, в) через сопла.

честве нагревателя обычно используется плазмотрон (дуговой разряд), особенности работы которого широко освещены в специальной литературе. Вторичная камера с инжектором дополнительного теплоносителя служит для регулировки температуры теплоносителя и его массы (теплоемкости).

Для получения лучшего смешения реагентов сопловой блок обычно выполняется в виде сотовообразного набора небольших сопел, в плоскости среза которых располагаются инжекторы «горючего». Типичные конструкции ячейки соплового блока представлены на рис. 4.8. На рис. 4.9 схематически показан процесс смешения струи химически активных центров и теплоносителя с потоком горючего.

В качестве теплоносителя используется азот или гелий. В качестве термодиссоциирующего компонента обычно применяется гексафторид серы (SF_6). Теплоноситель — азот или гелий — после нагревания имеет температуру в диапазоне 2000 — 4000 К. Гексафторид серы, смешиваясь с горячим теплоносителем, диссоциирует на атомы фтора, радикалы типа SF_n ($n \leq 5$) и атомарную серу с преоб-

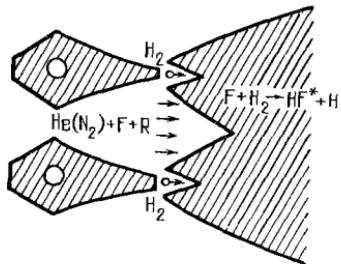


Рис. 4.9. Схема смешения реагентов в сверхзвуковом «окислительном» потоке.

ладанием атомарного фтора и свободной серы. На срезе соплового блока инжектируется H_2 (или D_2).

Состав струи и ее характеристики определяются параметрами состояния исходной газовой смеси в газогенераторе и отношением площадей критического сечения A^* и среза сопла A . В табл. 4.3 даны типичные для экспериментов отношения параметров сверхзвуковой струи на выходе из сопла к параметрам газа на входе в сопло для двух теплоносителей — азота и гелия [48].

Как уже отмечалось, важными характеристиками лазера являются положение максимума и ширина области генерации вдоль потока. В [48] измерение этих характеристик проводилось путем

Таблица 4.3

Отношения параметров сверхзвуковой струи к параметрам в газогенераторе [48]

Теплоноситель	N_2	He
Отношение площадей, A/A^*	15,3	15,3
Число Маха сверхзвуковой струи, M	4,4	5,9
Отношение статического давления в струе к давлению в газогенераторе, p/p_0	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Отношение температуры струи к температуре торможения, T/T_0	0,20	0,079
Отношение скорости потока к скорости звука в газогенераторе, u/a_0 (N_2)	1,99	4,80
Отношение скоростей для смесей с разными теплоносителями		2,4

регистрации интенсивности излучения, выходящего из отверстий зеркала плоско-параллельного резонатора, расположенных вдоль потока. Было установлено, что в случае гелиевого разбавления ширина области инверсии Δx больше и максимум ее отстоит дальше от среза соплового блока, чем в случае азота. Отношение координат максимумов ($x_{\text{He}}^0/x_{\text{N}_2}^0$) примерно совпадает с отношением ширин областей инверсии ($\Delta x_{\text{He}}/\Delta x_{\text{N}_2}$) и соответствует отношению скоростей ($u_{\text{He}}/u_{\text{N}_2}$):

$$(x_{\text{He}}^0/x_{\text{N}_2}^0) \approx (\Delta x_{\text{He}}/\Delta x_{\text{N}_2}) \approx (u_{\text{He}}/u_{\text{N}_2}).$$

Скорость струи при использовании He в качестве теплоносителя примерно вдвое превышает скорость струи при использовании в этом качестве N_2 ¹⁾.

¹⁾ В экспериментах [48] мощность дугового разряда варьировалась в диапазоне $\approx 35-50$ кВт, соответственно температура торможения $T_0 \approx 2000-4000$ К. При номинальных условиях $p_0 \approx 1$ атм и $T_0 \approx 2000$ К, в случае N_2 $p \approx 3$ мм рт. ст., $T \approx 400$ К и $u \approx 1,8 \cdot 10^5$ см/с, в случае гелия $p \approx 1,4$ мм рт. ст., $T \approx 160$ К и $u \approx 4,3 \cdot 10^5$ см/с.

Изучение распределения интенсивности вдоль потока может быть проведено также путем перемещения резонатора с малым размером зеркал вдоль потока. Таким способом был изучен профиль мощности излучения из резонатора в зависимости от расстояния центра резонатора до плоскости среза соплового блока, т. е. плоскости расположения инжекторов водорода [48]. Представленные на рис. 4.10, а кривые указывают на то, что использование гелия в качестве теплоносителя дает более широкое и плавное распределение мощности излучения вдоль струи. Максимум интенсивности при одном и том же молярном расходе компонентов в случае He на 25 % больше, чем в случае азота. Рис. 4.10, б иллюстрирует распределение мощности для различных расходов SF₆. Из этого

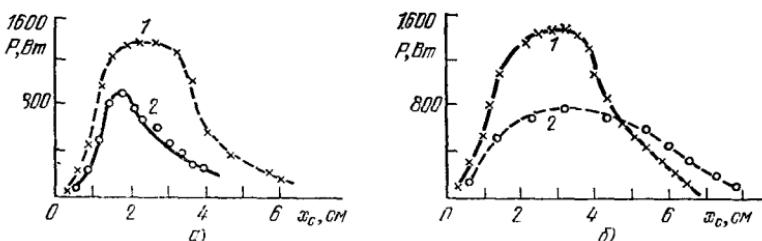


Рис. 4.10. Мощность излучения HF-лазера как функция смещения x_c резонатора в направлении потока. Расстояние x_c измеряется от инжектора водорода до центра зеркал резонатора (см. рис. 4.7). Массовые расходы $\dot{m}_{H_2} = 1$ г/с; $\dot{m}_{O_2} = 0,8$ г/с [48].

а) для различных теплоносителей: (1) $\dot{m}_{He} = 2,06$ г/с и (2) $\dot{m}_{N_2} = 8,5$ г/с при $\dot{m}_{SF_6} = 2,2$ г/с; б) для двух расходов SF₆: (1) $\dot{m}_{SF_6} = 2,2$ г/с и (2) $\dot{m}_{SF_6} = 0,8$ г/с при $\dot{m}_{He} = 2,06$ г/с.

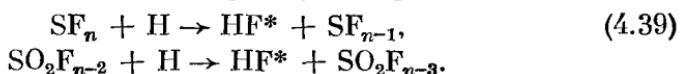
рисунка следует, что повышение расхода гексафторида фтора приводит к росту максимума интенсивности, при этом профиль распределения сужается.

Изучение характеристик лазера в зависимости от плотности газового потока и его состава показало существование оптимальных расходов и соотношений компонентов рабочей смеси. Рассмотрим проблему оптимальных расходов компонентов на примере зависимости мощности генерации и его КПД от расхода SF₆.

Во-первых, было обнаружено, что добавление в смесь небольшого количества кислорода в теплоноситель (азот или гелий) приводит к возрастанию мощности излучения на 20—30 % при относительно больших расходах SF₆. По-видимому [47, 48], это связано с образованием дополнительного количества атомарного фтора за счет реакций .



где предпочтение отдается процессу с участием радикала SF_4 [47]. Такое объяснение выглядит правдоподобным, поскольку с ростом концентрации SF_6 в потоке количество не полностью диссоциировавших молекул возрастает. Можно было бы предположить также, что с возрастанием концентрации радикалов SF_n и появлением радикалов SO_2F_{n-2} начинают играть роль процессы



Энергия, выделяющаяся в результате этих реакций, заметно больше, чем в результате процесса (4.38). Поэтому должно было бы наблюдаться возрастание хемилюминесценции молекул HF с уровня $v = 3$. Наблюдать такой факт, однако, не удалось [48]: распределение молекул HF по колебательным уровням при добавлении кислорода оставалось подобным таковому в его отсутствие. Изучение спектра генерации (рис. 4.11) также не дает оснований

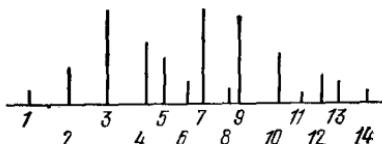


Рис. 4.11. Спектр генерации HF-лазера с теплоносителем гелием [48]: 1 — $P_1(4)$, 2 — $P_1(5)$, 3 — $P_1(6)$, 4 — $P_1(7)$, 5 — $P_2(4)$, 6 — $P_1(8)$, 7 — $P_2(5)$, 8 — $P_1(9)$, 9 — $P_2(6)$, 10 — $P_2(7)$, 11 — $P_3(4)$, 12 — $P_2(8)$, 13 — $P_3(5)$, 14 — $P_2(9)$.

предполагать участие процессов типа (4.39) в создании активной среды.

Во-вторых, исследование зависимости общей лазерной мощности от расхода SF_6 показало, что в случае теплоносителя — азота имеется четко выраженный оптимум. При теплоносителе — гелии мощность проявляет тенденцию к насыщению, в этом случае отчетливого максимума не наблюдается (рис. 4.12, а). Для объяснения этого факта можно предположить [48], что при дуговом (плазменном) нагреве часть атомов гелия переходит в метастабильные состояния $2s^2S$ и $2s^1S$, энергии которых 19,8 и 20,6 эВ соответственно. Эти состояния могут служить дополнительным источником энергии при диссоциации SF_6 в процессе столкновений. Присутствие в смеси $He(2s^2S)$ и $He(2s^1S)$ было зафиксировано путем подмешивания в струю неона и наблюдения люминесценции неона на длине волны 6328 Å за счет передачи энергии от $He(2s^2S)$ и $He(2s^1S)$ неону. Однако количество таких атомов гелия оценить не удалось. Дуги, применяемые для нагрева газа высокого давления, являются плавковольтными, и поэтому трудно ожидать в нагретом гелии большого количества атомов в метастабильных со-

стояниях ввиду большой энергии, требуемой для их возбуждения. Каждый атом в метастабильном состоянии несет в 40—50 раз большую энергию, чем кинетическая энергия атома при температуре в 3000—4000 К, так что уже 1% возбужденных атомов гелия дает заметный вклад в общий энергетический баланс.

Другое возможное объяснение особенностей поведения мощности генерации в зависимости от расхода SF₆ связано с особенностями режимов работы нагревателя. Увеличение концентрации SF₆ в потоке приводит к увеличению диффузии этих молекул в нагреватель, что вызывает повышение напряжения и уменьшение тока

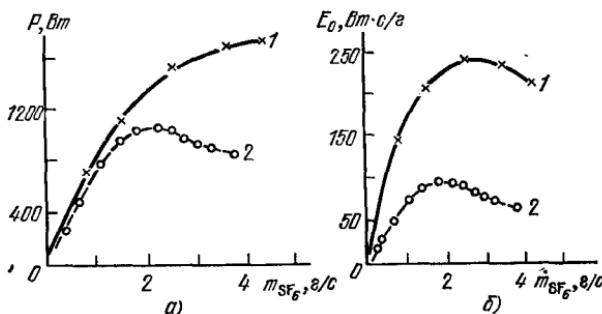


Рис. 4.12. Зависимость мощностных показателей НФ-лазера от расхода SF₆ [48]: а) полная P ; б) удельная E_0 мощность генерации.
1 — теплоноситель — гелий ($\dot{m}_{He} = 2,06$ г/с, $\dot{m}_{O_2} = 0,75$ г/с, $\dot{m}_{H_2} = 1,0$ г/с);
2 — теплоноситель — азот ($\dot{m}_{N_2} = 0,85$ г/с, $\dot{m}_{O_2} = 0,4$ г/с, $\dot{m}_{H_2} = 1,25$ г/с).

разряда. Разрядная дуга в азоте работает в области характеристики, близкой к режиму постоянной мощности. В этой области увеличение напряжения и уменьшение тока происходят так, что их произведение (мощность) остается постоянным. Иная кривая наблюдается при работе с гелием, в этом случае разрядная дуга работает в области пониженного напряжения, когда с возрастанием напряжения, несмотря на некоторое падение тока, общая мощность, рассеиваемая разрядом, увеличивается. Таким образом, большая мощность генерации в потоке с гелиевым теплоносителем по сравнению с теплоносителем — азотом при больших расходах SF₆ может быть объяснена просто большей мощностью, потребляемой в нагревателе. Возможно, что оба описанных обстоятельства вносят свой вклад в наблюдаемые на опыте результаты.

Хотя увеличение расхода SF₆ приводит к увеличению общей мощности генерации, повышение расходов вещества приводит в конце концов к уменьшению мощности генерации, отнесенной к расходу газовой смеси* (удельной мощности генерации, Вт·с/г). Этот вывод вытекает из экспериментальных данных, представленных на рис. 4.12, б. Из графиков, показанных на этом рисунке, следует, что оптимальный расход SF₆ для достижения максималь-

ной удельной мощности примерно равен 2,5 г/с при теплоносителе — гелии и 1,8 г/с при теплоносителе — азоте. Достигаемые при этом удельные мощности порядка 250 Вт·с/г и 100 Вт·с/г соответственно.

Располагая зависимостью выходной мощности от потока SF_6 , можно рассчитать химический КПД лазера. В данном случае под химическим КПД следует понимать отношение генерируемой мощности лазера к мощности, поставляемой реакцией (4.38) в предположении полной диссоциации SF_6 . Данные, полученные на основе такого расчета, представлены в виде графиков (рис. 4.13).

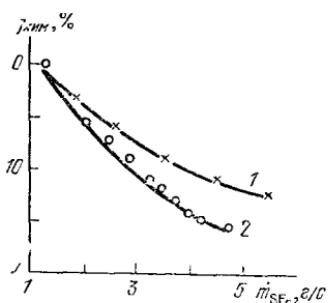


Рис. 4.13. Значение химического КПД в зависимости от расхода SF_6 [48].
1 — теплоноситель — гелий ($\dot{m}_{He} = 2,06$ г/с, $\dot{m}_{H_2} = 1,25$ г/с, $\dot{m}_{O_2} = 0,75$ г/с);
2 — теплоноситель — азот ($\dot{m}_{N_2} = 8,5$ г/с, $\dot{m}_{H_2} = 1,0$ г/с, $\dot{m}_{O_2} = 0,75$ г/с).

мальное соотношение компонентов в сверхзвуковом потоке для получения максимальных технического КПД, удельной и общей мощности лазерного излучения. В цитированной выше работе [48] были достигнуты рекордные параметры сверхзвукового HF-лазера по удельной энергетике. Соответствующие данные представлены в табл. 4.4.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что лазер с гелием в качестве теплоносителя имеет лучшие характеристики, чем лазер с теплоносителем — азотом. Особенно заметно преимущество гелия в лазере, генерирующей молекулой в котором является DF. Согласно [48] при одинаковых молярных расходах компонентов максимально достижимая мощность генерации на DF составляет лишь 70% от максимума мощности генерации на HF, если теплоносителем является азот. В то же время в случае теплоносителя — гелия мощности, генерируемые лазерами на молекулах HF и DF, практически одинаковы (рис. 4.14).

Уменьшение КПД с ростом расхода SF_6 связано скорее всего с уменьшением степени диссоциации SF_6 .

При инициировании реакции за счет внешнего источника энергии следует говорить и о техническом КПД, определяемом отношением мощности генерации к мощности, потребляемой от внешнего источника. Очевидно, что технический КПД растет в области изменения параметров, обеспечивающих превышение роста мощности генерации над увеличением затрат на инициирование реакции.

Изучение характеристик лазера в зависимости от изменения других параметров (в частности, расхода водорода) может быть осуществлено методами, аналогичными описанным. Такое изучение, проведенное в ряде работ [40, 43—49], позволило установить опти-

Таблица 4.4

Данные по удельной энергетике сверхзвукового HF-лазера [48]

Параметры лазера	Теплоноситель	
	He	N ₂
Плотность парциальных расходов*, г/см ² ·с		
He или N ₂	0,091	0,376
H ₂	0,055	0,044
O ₂	0,033	0,018
SF ₆	0,111	0,08
Плотность общего расхода, г/см ² ·с	0,290	0,518
Удельная мощность, Вт·с/г	240	95
Химический КПД, %	12	12
Технический КПД, %	3,5	3

* Плотности расходов оптимизированы для получения максимальных удельной мощности и технического КПД.

Для указанных в табл. 4.4 плотностей парциальных расходов уровни мощности, приведенные к единице общей площади среза соплового блока, составляли 70 Вт/см² (разбавитель He) и 45 Вт/см² (разбавитель N₂). В случае гелия с повышением расхода SF₆ (см. рис. 4.12) приведенная мощность возрастала до 80 Вт/см² и полная мощность — до 1,8 кВт, при этом удельные характеристики были более низкими (химический КПД составлял 7,5%, удельная мощность 200 Вт·с/г). Автором [60] сообщалось о создании установки сверхзвукового HF-лазера в плазмотронном варианте с полной мощностью 11,8 кВт.

Высокие уровни удельных параметров [48] были реализованы при низких рабочих давлениях в резонаторе. С переходом в область повышенных давлений в сверхзвуковом потоке может проявляться ряд эффектов, влияющих на мощностные характеристики лазера (ударные волны, турбулизация газа, термические «пробки» и т. д.). В этой связи особую значимость приобретают комплексные экспериментальные исследования, позволяющие получить информацию о характере процессов сме-

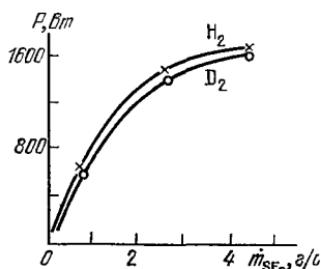


Рис. 4.14. Мощность генерации HF- и DF-лазеров как функция расхода SF₆ [48]; расход компонентов: $\dot{m}_{\text{He}} = 2,06 \text{ г/с}$, $\dot{m}_{\text{O}_2} = 0,8 \text{ г/с}$, $\dot{m}_{\text{H}_2} = 0,5 \text{ г/с}$; расстояние от среза соплового блока до центра резонатора $x_c = 2,5 \text{ см}$.

ния, о распределении газодинамических параметров в потоке, о распределении населенностей лазерных молекул [50—54, 56, 70].

2. Автономный вариант лазера. Особенность второго сверхзвукового варианта HF(DF)-лазера связана с тем, что наработка активных центров (атомов фтора) в его энергетическом блоке происходит за счет процесса сгорания соответствующего топлива в атмосфере фторосодержащего реагента. Принцип действия такого лазера сводится к следующему (рис. 4.15). В камеру сгорания поступают горючее (например, D_2 или H_2) и фторосодержащий реагент (F_2 , ClF_5 или др.) с избыточным содержанием. Выделяющееся

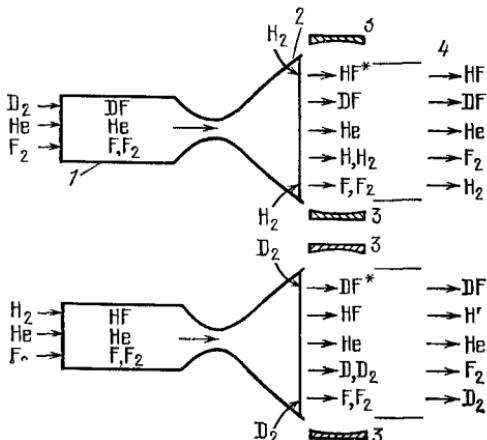


Рис. 4.15. Принципиальная схема автономного сверхзвукового HF(DF)-лазера [58]: 1 — камера сгорания; 2 — сопловой блок; 3 — зеркала резонатора; 4 — система откачки.

в реакции тепло приводит к диссоциации последнего. Температура газа, как обычно, регулируется вводимым в смесь теплоносителем (He или N_2). В дальнейшем исходная газовая смесь прокачивается на сверхзвуковом сопловом канале, на выходе которого подмешивается H_2 (или D_2). В результате образуются возбужденные молекулы HF (или DF), которые и «высвечиваются» в резонаторе. Таким образом, рассматриваемый вариант сверхзвукового HF(DF)-лазера не требует внешнего источника питания и поэтому является полностью автономным.

В настоящее время проблеме создания высокоеффективных автономных сверхзвуковых НХЛ на фтористом водороде уделяется самое серьезное внимание [58—69, 71]. Уже созданы установки HF(DF)-лазеров мощностью 5 кВт [58—60]. Судя по публикациям, работы по усовершенствованию лазеров такого класса ведутся по всем направлениям — конструкции и технологии изготовления камер сгорания и сопловых блоков, отработке систем откачки и выхлопа, конструкции резонаторной системы, подбору новых

топливных композиций, отличающихся улучшенными эксплуатационными и энергетическими характеристиками. В работе [59] изучался автономный сверхзвуковой DF(HF)-лазер. Необходимые энергетические параметры потока в газогенераторе обеспечивались за счет реакции между $H_2(D_2)$ и F_2 — в типичных тестах $T_0 \sim 1600$ К. Существенной особенностью конструкции газогенератора являлось применение системы регенеративного охлаждения. Генерация осуществлялась при давлении в резонаторе $\sim 0,01$ атм. Эффективная работа лазера при таком давлении обеспечивалась рациональной организацией процесса смешения в области резонатора, прежде всего за счет использования малогабаритных сопловых блоков.

Таблица 4.5

Данные по сопловому блоку [59]

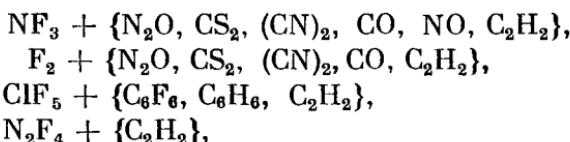
Параметры	Сопло для окислительного потока	Сопло для дейтерия
Количество струй, n	36	37
Высота критического сечения, h_*	0,07 мм	0,3 мм
Степень расширения, A/A_*	35	12
Число Маха, M	7	4
Общая площадь среза составного соплового блока	$2,54 \times 22,86$ см ²	

ритных сопел для окислительного потока и использования сверхзвуковых инжекторов для дейтерия (рис. 4.8, в). Конкретная информация, относящаяся к сверхзвуковому блоку лазера, приведена в табл. 4.5.

Малогабаритная модель НФ-лазера [59], использующая регенеративное охлаждение, позволила достичь мощности в 7,3 кВт, при этом удельный энергосъем составлял 105 Дж/г и приведенная лазерная мощность — 125 Вт/см².

Одним из важных аспектов проблемы создания НХЛ с высоким уровнем мощности является разработка методов эффективного восстановления давления сверхзвукового потока в диффузоре. Успех в решении этой задачи прямо влияет на мощность системы откачки. На практике данная задача обычно решается путем подбора специальных контуров диффузорного тракта. Авторы [66], проанализировав конструктивные принципы и характеристики эжектора на твердом топливе, показали, что при отношении давлений на входе и выходе эжектора, меньшем 0,1, коэффициент эжекции превышает 20 и быстро растет при уменьшении входного давления. В указанной работе рассмотрен также метод по дегазации токсичных продуктов выхлопа НХЛ, основанный на введении соединений щелочных металлов в эжекторное топливо.

Эффективность работы автономного сверхзвукового лазера на фтористом водороде существенным образом зависит от вида топливной композиции, используемой в камере сгорания. Не останавливааясь на чисто технических требованиях к топливу (удобство хранения, возможность неконтролируемого зажигания, специфика эжектирования и т. д.), сформулируем основные физические принципы, на основе которых должны выбираться топливные смеси: 1) обеспечение необходимой энергетики в камере сгорания; 2) создание максимально возможной концентрации атомов фтора; 3) обеспечение низкой плотности побочных продуктов реакции, интенсивно дезактивирующих лазерные молекулы. В работах [67, 68] с этих позиций проанализирован целый ряд топливных смесей — возможных кандидатов на замену обычно используемой смеси $F_2/H_2(D_2)$. В качестве окислительных соединений (содержащих F) рассматривались F_2 , ClF_5 , N_2F_4 , NF_3 . Анализ показал [67], что наиболее предпочтительны следующие «окислитель + + {горючее}»:



т. е. круг потенциальных кандидатов, как мы видим, достаточно широк. Очевидно, степень правомерности рекомендаций [67] может быть надежно апробирована лишь на эксперименте. И такие эксперименты уже ведутся (см., например, [61]).

Разработка сверхзвуковых установок высокой мощности связана с масштабированием системы, т. е. с увеличением выходной площади сопловых блоков. При ее плоской конфигурации данное обстоятельство влечет за собой определенные трудности в проектировании оптической системы лазера. В этой связи в [65] обсуждается цилиндрическая конфигурация соплового блока, позволяющая создать компактные конструкции. При этом резонатор предполагается строить на зеркалах с торроидальной формой поверхности.

§ 4. Принципиальные особенности в межсистемных характеристиках сверхзвуковых НХЛ на фтористом водороде

1. Вводные замечания. Концепция фронта пламени. Рассмотрение, проведенное в предыдущем параграфе, показывает, что характеристики сверхзвукового химического лазера диффузионного типа влияет большое многообразие физико-химических процессов. Сформулируем основные задачи, характерные для этих систем.

1) Определение мольного состава продуктов, давления и температуры в газогенераторном блоке по исходному давлению, составу и термодинамическим параметрам начальных компонентов смеси (и мощности источника в случае внешнего инициирования). Необходимым элементом этого рассмотрения является учет тепловых потерь, неизбежно присутствующих при контакте разогретой газовой смеси со стенками газогенератора.

2) Расчет многокомпонентного химически неравновесного потока, содержащего диссоциированный окислитель, в сверхзвуковом канале с заданным профилем и размерами. Здесь, вообще говоря, необходимо принимать во внимание наличие пристеночных слоев, влияние которых на потоки с относительно невысокими числами Рейнольдса может быть существенным.

3) Задача, непосредственно связанная с расчетом энергетических характеристик химического лазера по заданным параметрам первичного (окислительного) и вторичного потоков, а также параметрам оптической системы. Эта задача, в отличие от импульсных систем, значительно усложняется тем, что развитие в рассматриваемом случае кинетических процессов происходит на фоне смешения газовых струй с изменением температуры и плотности.

4) Расчет оптимальной эжекторной системы, являющейся необходимой составной частью всего лазеро-энергетического комплекса.

Следует отметить, что если подход к первой, второй и четвертой задачам достаточно изучен (см., например, [176—179]), то для анализа третьей (собственно лазерной) задачи ввиду ее сложности необходима разработка специальной методики. Не случайно, что в большинстве из опубликованных теоретических работ по сверхзвуковому химическому НФ-лазеру данному вопросу уделяется значительное внимание. В методическом отношении эти работы целесообразно подразделить на несколько групп.

К первой группе относятся работы, в которых описание активной среды проводится в рамках одномерных уравнений, не учитывающих процессы смешения [71, 125—133, 26]. Такой подход полезен при выяснении роли различных кинетических механизмов, формирующих саму активную среду, но мало пригоден при описании реальных лазерных моделей, где фактор смешения существенно влияет на энергетические параметры лазера.

Вторая группа объединяет теоретические работы, основанные на применении двумерных гидродинамических уравнений в приближении пограничного слоя. Сюда относятся работы, где исследовался режим ламинарного смешения [146—148] и режим смешения в условиях развитой турбулентности [149—155]. Наиболее последовательные численные расчеты должны, вообще говоря, проводиться с использованием полной системы уравнений Навье — Стокса (см., например, [163—165]; запись соответствующих урав-

нений применительно к НХЛ с плоской и цилиндрической геометрией соплового блока дана в [156, 157]). Однако отметим, что в данном случае необходимость интегрирования большого числа уравнений с высокой точностью, диктуемой самой газокинетической системой, приводит к большим затратам времени даже для наиболее мощных современных ЭВМ [157].

Последнее обстоятельство инициирует разработку более простых методов, учитывающих ключевые факторы задачи. Сюда относится метод, основанный на квазидисперсионном подходе [134—145, 158—162, 202]. Достоинство этого метода состоит в том, что он, существенно упрощая математическую сторону вопроса, позволяет наглядно интерпретировать экспериментальные результаты и выявлять общие тенденции в поведении системы при изменении внешних параметров. В работе [135] для описания химического диффузионного лазера был предложен подход, основанный на модели фронта пламени. Излучающая молекула моделировалась двухуровневой схемой; тепловые эффекты не учитывались. Работа [139] обобщает подход, развитый в [135], позволяя учитывать многоуровневый характер возбуждения лазерных молекул, вращательную структуру их уровней (см. также [140]), тепловые эффекты в потоке и влияние последних на газодинамические движения. Ниже дается пояснение к концепции фронта пламени и ее применению для описания НХЛ диффузионного типа.

Принцип самого подхода широко используется в теории горения неперемешанных газов [166—168] и основывается на известном качественном представлении о том, что поверхность пламени отделяет область, в которой имеется окислитель и нет горючего, от области, в которой нет окислителя, но есть горючее. Один из наиболее важных выводов [168] сводится к следующему: при быстром горении неперемешанных газов в зоне реакции получается точно такая же концентрация продуктов горения, как если бы исходные газы были перемешаны в стехиометрическом соотношении на поверхности пламени и была произведена реакция горения без всякого диффузионного обмена.

В непрерывном химическом HF-лазере на одноактивной реакции $F + H_2 \rightarrow HF^* + H$ потоки окислителя (F) и горючего (H_2) на выходе из сверхзвуковых сопел не перемешаны и процесс горения носит диффузионный характер. Концентрация водорода обычно намного превышает стехиометрическое значение. В результате диффузии молекул H_2 как более легкого компонента в поток окислителя происходит смешение химически активных струй. При достаточно высокой скорости горения химические превращения происходят в сравнительно узких зонах, отделенных от зон непрореагировавшего потока поверхностями пламени (рис. 4.16). В общем случае форма и структура поверхности пламени должны находиться из решения самосогласованной задачи,

включающей рассмотрение кинетических процессов и процессов диффузионного переноса (см., например, [146]), при этом пространственная локализация поверхности определяется условием стехиометрическости.

Квазиодномерный подход, предложенный в [139], основываясь на концепции фронта пламени, предполагает поверхность смешения заранее определенной. Ее координата y_f находится из дополнительных соображений, в частности, используются эмпирические данные о характере смешения. Ситуацию можно представить себе

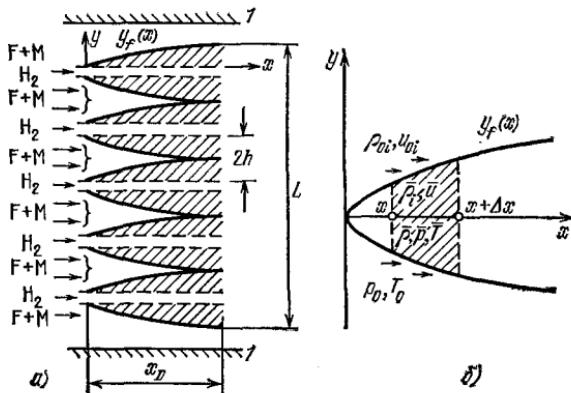


Рис. 4.16. К модельному описанию смешения химически активных струй на основе квазиодномерного подхода: 1 — зеркала резонатора.

таким образом, как будто на эту поверхность набегает поток предварительно перемешанных реагентов, а реакция между ними «включается» и быстро протекает на поверхности (см. рис. 4.16).

В соответствии с квазиодномерным подходом процесс смешения учитывается усреднением динамических переменных задачи (плотностей реагентов ρ_i и газодинамических параметров потока u, ρ, p, T) по поперечному сечению в области резонатора.

Пусть x — координата вдоль направления движения потока, y — вдоль оптической оси резонатора, y_f — координата фронта смешения (плоский случай). В рамках рассматриваемой модели нетрудно получить уравнения для средних величин:

$$\bar{\varphi} \equiv \varphi(x) = \frac{1}{y_f(x)} \int_0^{y_f(x)} \varphi(x, y) dy,$$

где $\varphi(x, y)$ — любая из независимых переменных. Например, обратившись к рис. 4.16, б, запишем закон сохранения потока массы i -го компонента для участка $(x, x + \Delta x)$ с учетом притока

частиц через поверхность $y_f(x)$:

$$(\rho_i u y_f)_{x+\Delta x} - (\rho_i u y_f)_x = \rho_0 u_{0i} \Delta y_f + y_f \Delta x \left(\frac{d\rho}{dt} \right)_i. \quad (4.40)$$

Здесь индексом «0» обозначены значения соответствующих величин на фронте смешения и $(d\rho/dt)_i$ — скорость наработки частиц i -го сорта за счет химических превращений в активной области; для лазерных молекул член $(d\rho/dt)_i$ учитывает также процессы колебательной и радиационной кинетики.

Пределенный переход $\Delta x \rightarrow 0$ в (4.40) дает

$$\frac{d}{dx} (\rho_i u y_f) = \rho_0 u_{0i} \frac{dy_f}{dx} + y_f \left(\frac{d\rho}{dt} \right)_i. \quad (4.41)$$

Аналогично могут быть получены уравнения, отвечающие законам сохранения суммарного потока массы, количества движения и энергии:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} (\rho u y_f) &= \rho_0 u_0 \frac{dy_f}{dx}, \\ \frac{d}{dx} (\rho u^2 y_f) &= \rho_0 u_0^2 \frac{dy_f}{dx} - y_f \frac{dp}{dx}, \\ \frac{d}{dx} \left[\rho u y_f \left(h + \frac{u^2}{2} \right) \right] &= \rho_0 u_0 \left(h_0 + \frac{u_0^2}{2} \right) \frac{dy_f}{dx} - y_f \frac{dW}{dV}. \end{aligned} \quad (4.42)$$

Здесь $h = \sum_i (\rho_i/\rho) h_i$ — удельная энталпия смеси; h_i — парциальные энталпии; W — полная лазерная мощность, снимаемая со всей активной среды; $dV = 2\pi y_f z dx$ — дифференциал объема активной области; n — число струй окислителя (горючего); z — координата вдоль оси, перпендикулярной плоскости (x, y).

Член, описывающий процесс индуцированного излучения и входящий в уравнение баланса энергии, удобно представить в виде

$$\frac{dW}{dV} = \sum_v g_{v, v-1} I_{v, v-1}, \quad (4.43)$$

где $g_{v, v-1}$ — коэффициент усиления на колебательно-вращательном переходе ($v, J \rightarrow v-1, J$); $I_{v, v-1}$ — соответствующая интенсивность излучения.

Дополняя (4.41) — (4.42) уравнениями термического и калорического состояния (см. § 3 настоящей главы), мы получаем полную систему, описывающую активную газовую среду в НХЛ диффузионного типа.

Следует подчеркнуть, что квазиодномерный подход позволяет учитывать неоднородное распределение газодинамических параметров потока на срезе соплового блока, связанное, в частности, с пограничными слоями на поверхности сверхзвуковых каналов

[203, 204]. Отметим также, что такой подход особенно удобен при расчете непрерывных химических лазеров с нестабильными резонаторными системами [159—162, 205].

2. Оценка масштабных параметров. Квазиодномерный подход позволяет относительно просто проанализировать характер зависимостей энергетических показателей диффузационного сверхзвукового HF-лазера. Предварительно оценим масштабные параметры задачи для типичных условий: длину смешения x_D , линейный размер зоны реакции $x_{\text{хим}} = u\tau_{\text{хим}}$ и размер, отвечающий столкновительной дезактивации возбужденных молекул, $x_{VT} = u\tau_{VT}$.

Характерные длины для химической реакции и дезактивации оцениваются из соотношений

$$\begin{aligned} x_{\text{хим}} &= u \left(\frac{1}{[F]} \frac{d[F]}{dt} \right)^{-1} = \frac{u}{k_{\text{хим}} [H_2]_0}, \\ x_{VT} &= u \left(\frac{1}{[HF^*]} \frac{d[HF^*]}{dt} \right)^{-1} = \frac{u}{k_{VT} [M]}. \end{aligned} \quad (4.44)$$

Эти соотношения определяют масштабы длины, на которых происходит уменьшение в e раз концентраций атомов фтора и возбужденных молекул фтористого водорода соответственно.

Экспериментальные исследования по диагностике области смешения сверхзвуковых струй в HF-лазере [56] показали, что в расчетном режиме (данному режиму отвечает равенство давлений в смешиваемых струях) при достаточно малой начальной толщине пограничного слоя эта область разбивается на три последовательных участка — зона ламинарного смешения, переходной участок и зона развитой турбулентности. Имея в виду это обстоятельство и предполагая основные условия ламинарного смешения в области оптического резонатора выполнеными, для координаты поверхности фронта пламени можно использовать выражение [163]:

$$y_f(x) = \begin{cases} h(x/x_D)^{1/2}, & x \leq x_D, \\ h, & x > x_D, \end{cases} \quad (4.45)$$

где h — полувысота струи. Согласно [146], в первом приближении для диффузионной длины можно принять

$$x_D = \frac{h^2 u}{D} \left(\frac{\rho_1}{2\rho_2 f_0} \right)^2, \quad (4.46)$$

где $D = CT^{1/2}/p$ — коэффициент диффузии (если давление p измерено в мм рт. ст., то $C = 0,22$ в случае, когда поток окислителя разбавлен He, и $C = 0,12$ — для разбавления N_2); $f_0 = 0,45 + 0,6 \lg (y_{H_2}/y_F)$; y_F и y_{H_2} — моль-массовые концентрации атомов F и молекул H_2 в исходных первичном и вторичном потоках; ρ_1 и ρ_2 — полные массовые плотности тех же потоков.

Формула (4.45) основывается на очевидном соотношении, отвечающем условиям ламинарного смешения и связывающем глубину y и время Δt смешения: $y \sim \sqrt{D\Delta t}$. Поскольку $\Delta t \sim x/u$, то, следовательно, ширина ламинарного слоя смешения двух потоков возрастает пропорционально квадратному корню из расстояния. Фактор, определяемый второй скобкой в (4.46), учитывает влияние перепада плотностей в струях и отношения концентраций атомов фтора и молекул водорода в них на длину смешения.

Проводя оценки характерных масштабов длины по формулам (4.44) и (4.46), будем ориентироваться на случай гелиевого разбавления. Этот случай наиболее интересен, так как разбавление гелием, как мы видели в § 3, обеспечивает более высокие (по сравнению с разбавлением N_2) энергетические показатели лазера. Данное обстоятельство, очевидно, связано, в первую очередь, с его низким молекулярным весом. Кроме того, использование Не обуславливает более высокие скорости прокачки активной среды в области оптического резонатора (так как $u \sim (T_0/W_1)^{1/2}$, T_0 — температура торможения, W_1 — молекулярный вес первичного газового потока) и, следовательно, более широкие лазерные зоны. Последнее весьма важно с точки зрения улучшения расходимости лазерного излучения (предельная расходимость, определяемая дифракцией, $\sim \lambda/\Delta x_{\text{лаз}}$, λ — длина волны излучения, $\Delta x_{\text{лаз}}$ — ширина лазерной зоны).

Исходная концентрация гелия, используемого как разбавитель, контролирует температуру торможения, мольный состав и относительные концентрации конечных продуктов в газогенераторе. В типичных условиях $T_0 \approx 1500\text{--}2000$ К и отношение концентраций активных центров и разбавителя $\alpha = [F]_1 : [\text{He}]_1 \approx 1 : 5$. При этом на выходе сверхзвукового канала в процессе расширения первичного потока скорость потока достигает значения $u_1 \approx 3,5$ км/с и температура $T_1 \approx 300 \div 400$ К.

При заданных мольных расходах компонентов первичного потока выбор мольного расхода водорода (вторичный поток) в большей степени диктуется условиями, которые реализуют в зоне смешения. В условиях расчетного режима ($p_1 = p_2$) плотности частиц и температуры первичного и вторичного потоков связаны соотношением

$$N_1/N_2 = T_2/T_1,$$

где $N_1 = [F]_1 + [\text{He}]$ и $N_2 = [\text{H}_2]_2$. Из этого соотношения следует

$$[F]_1/[\text{H}_2]_2 = \frac{\alpha}{1+\alpha} \frac{T_2}{T_1}.$$

Отношение мольных расходов атомарного фтора и водорода определяется выражением

$$G_F/G_{\text{H}_2} = uS_1[F]_1/u_2S_2[\text{H}_2]_2 \approx S_1[F]_1/S_2[\text{H}_2]_2,$$

где S_1 и S_2 — площади поперечных сечений первичного и вторичного потоков и для простоты принято, что $u_1 \approx u_2$. В расчетном режиме имеем

$$\frac{G_F}{G_{H_2}} = \frac{S_1}{S_2} \frac{T_2}{T_1} \frac{\alpha}{1+\alpha}.$$

Приняв $S_1/S_2 \approx 4$; $T_2/T_1 \approx 1/4$ и $\alpha \approx 1/6$, что обычно выполняется на эксперименте по непрерывным химическим HF-лазерам, для отношения мольных расходов фтора и водорода получаем значение $G_F/G_{H_2} \approx 1/6$. Как видим, мольный расход H_2 (по отношению к мольному расходу F) значительно превышает соответствующее стехиометрическое значение.

Далее, принимая для констант $k_{\text{хим}}$ и k_{VT} соотношения из [126]: $k_{\text{хим}} = 3 \cdot 10^{-10} \exp(-805/T)$ и $k_{VT}(\text{HF} - \text{HF}) = 1,66 \cdot 10^{-8} T^{-1,43}$ ($\text{см}^3/\text{с}$) — и ориентируясь на типичные условия: $p \approx 5$ мм рт. ст., $T \approx 300$ К, $u \approx 3,5 \cdot 10^6$ см/с, $h \approx 0,2$ см, $[\text{F}] : [\text{He}] : [\text{H}_2] = 1 : 5 : 6$, — из (4.44) и (4.45) получаем оценки характерных масштабов:

$$x_{\text{хим}} \approx 0,2 \text{ см}, x_{VT} \approx 5 \text{ см}, x_D \approx 15-20 \text{ см}.$$

Как видим, протяженность зоны химической реакции значительно меньше релаксационного и диффузионного масштабов, в свою очередь, релаксационная длина меньше диффузионной: $x_{\text{хим}} \ll x_{VT} < x_D$.

Процессы диффузионного переноса в общем случае носят более сложный характер, нежели ламинарный. Существенное влияние на характер смешения оказывают начальные газодинамические параметры потоков и условия, при которых происходит смешение. Можно указать ряд факторов, заметно усложняющих картину смешения: рассогласованность по давлениям и скоростям смещающихся потоков, наличие пограничных слоев струй и зазоров между ними, интенсивное тепловыделение за счет химических процессов, присутствие ударных скачков и т. д.

Экспериментальные исследования [52, 56] показали, что определенным условиям, которые могут реализовываться в сверхзвуковом HF-лазере, соответствует турбулентный механизм переноса. В этом случае для координаты фронта смешения имеем эмпирическое соотношение [163, 178]

$$y_f(x) = hx/x_D,$$

причем $h/x_D = C \approx 10^{-1}$. В зависимости от условий [52, 56] константа C принимала значения $0,14 \div 0,07$. Для этих значений C при $h \approx 0,2$ см получаем оценку

$$x_D \approx 1,5 \div 3 \text{ см}.$$

Таким образом, в режиме турбулентной диффузии при характерном давлении $p \approx 5$ мм рт. ст. может быть выполнено условие $x_D \leqslant x_{VT}$. Следует отметить, что для каждого из режимов смешения существует критическое давление потока p_{kp} , при котором диффузионный масштаб сравнивается с масштабом $V - T$ -релаксации ($x_D = x_{VT}$). Если $p > p_{kp}$, то $x_D > x_{VT}$, если $p < p_{kp}$, то $x_D < x_{VT}$. Используя полученные выше оценки, нетрудно найти, что $p_{kp} \approx 2,5$ мм рт. ст.— для ламинарного смешения и $p_{kp} \approx 10 \div 15$ мм рт. ст.— для турбулентного.

3. Зависимость энергетических характеристик лазера от давления смеси. Качественные особенности в поведении энергетических характеристик химического диффузионного лазера могут быть поняты без конкретизации механизма смешения. Из соображений простоты последующий анализ проводится в рамках изотермической модели, предполагается также, что давление и скорость постоянны. В этом случае кинетическую систему уравнений (4.41) удобно представить в виде

$$\frac{d}{dx} (n_i y_f) = n_{0i} \frac{dy_f}{dx} + y_f \left(\frac{dn}{dx} \right)_t, \quad (4.47)$$

где n_i выражено в единицах частица/см³, $(dn/dx)_i = (1/u) (dn/dt)_i$.

В HF-лазере с одноактным механизмом возбуждения изменения концентраций активных центров n_F и продуктов реакции N в соответствии с (4.47) описываются уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} (N y_f) &= N_0 \frac{dy_f}{dx} - \frac{d}{dx} (n_F y_f) = y_f \left(\frac{dN}{dx} \right), \\ \left(\frac{dN}{dx} \right) &= \frac{n_F}{x_{\text{хим}}}, \quad \frac{1}{x_{\text{хим}}} = k_{\text{хим}} n_{H_2} \frac{1}{u}, \end{aligned} \quad (4.48)$$

здесь N_0 — начальная концентрация атомов фтора.

Уравнения для концентраций молекул HF в различных колебательных состояниях v имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} (n_v y_f) &= y_f \{ Q_{\text{хим}}(v) + Q_{vv}(v) + Q_{vT}(v) + Q_{\text{рад}}(v) \}, \\ \sum_{n=0}^m n_v &= N, \end{aligned} \quad (4.49)$$

где Q_{vv} — член, соответствующий процессам $v - v$ -обмена квантами между молекулами HF; Q_{vT} отвечает $v - T$ -релаксации; для химического $Q_{\text{хим}}(v)$ и радиационного $Q_{\text{рад}}(v)$ членов справедлива запись

$$\begin{aligned} Q_{\text{хим}}(v) &= \alpha_v \left(\frac{dN}{dx} \right), \\ Q_{\text{рад}}(v) &= \frac{1}{u} \{ g_{v+1, v} I_{v+1, v} - g_{v, v-1} I_{v, v-1} \}, \end{aligned} \quad (4.50)$$

α_v — вероятности заселения v -го уровня в элементарном акте; интенсивности $I_{v+1, v}$ имеют размерность квант/(см²·с). Выражения для коэффициентов усиления $g_{v+1, v}$ в случае P -переходов имеют вид

$$\begin{aligned} g_{v+1, v} &= \sigma_{v+1, v} (n_{v+1} - \beta n_v), \\ \beta &= \exp(-2J\theta_{\text{rot}}/T). \end{aligned} \quad (4.51)$$

Здесь $\sigma_{v+1, v} = \sigma_{v, J+1}^{v+1, J}$ — сечение индуцированного перехода ($v + 1, J \rightarrow v, J + 1$); J — вращательное квантовое число, θ_{rot} — вращательная характеристическая температура молекулы НФ. Предполагается, что вращательные уровни находятся в равновесии с поступательными степенями свободы и уширение линий носит доплеровский характер.

Как и в п. 2, § 2, введем в рассмотрение величину $E = \sum_{v=0}^m v n_v$ для плотности колебательных квантов, запасенных в моде молекулы, и $\epsilon_{\text{хим}} = \sum_{v=0}^m v a_v$ для среднего числа квантов возбуждения за счет химической реакции (для элементарного акта между атомом фотона и молекулой водорода $m = 3$ и $\epsilon_{\text{хим}} \approx 2,1$). Если связь между вероятностями v — T -релаксации задается законом гармонического осциллятора $P_{v, v-1} = v P_{1, 0}$ (для нашего рассмотрения это не принципиально), то из (4.49) нетрудно получить уравнение энергобаланса в виде

$$\frac{d}{dx} (y_f E) = y_f \left\{ \epsilon_{\text{хим}} \left(\frac{dN}{dx} \right) - \frac{E - E_0}{x_{vT}} - \frac{1}{u} \sum_{v=1}^m g_{v, v-1} I_{v, v-1} \right\}, \quad (4.52)$$

где $E_0 = N \epsilon_0$ — равновесный запас колебательной энергии; ϵ_0 — среднее число равновесных квантов на осциллятор,

$$x_{vT}^{-1} = u^{-1} \sum_M k_{vT}(M) n_M,$$

где n_M — концентрация частиц сорта M ; $k_{vT}(M)$ — соответствующая константа.

При описании генерации удобно воспользоваться методом, предложенным в [129]. В рамках квазистационарного подхода допускается, что: 1) генерация захватывает все полосы $1 \rightarrow 0, 2 \rightarrow 1, \dots, m \rightarrow m - 1$ (вращательное квантовое число J для простоты можно принять одинаковым для всех полос) и 2) генерация начинается и заканчивается на всех переходах одновременно. Таким образом, в условиях квазистационарной генерации одновременно выполняется m пороговых условий:

$$g_{v, v-1} = \sigma_{v, v-1} (n_v - \beta n_{v-1}) = g_{\text{пор}}, \quad v = 1, 2, \dots, m, \quad (4.53)$$

$$g_{\text{пор}} = \frac{1}{2ny_f} \ln \frac{1}{\sqrt{r_0 r_L}}, \quad (4.54)$$

где выражение порогового коэффициента усиления учитывает специфику диффузионного лазера, связанную с тем, что реакционные зоны в данном случае не заполняют объем резонатора полностью (по всей высоте соплового блока), как это имело бы место при мгновенном смешении. Сразу отметим, что именно эта специфика и определяет особенности в зависимостях энергетических характеристик от давления.

Если ограничиваться вычислением суммарной интенсивности излучения $I = \sum_{v=1}^m I_{v, v-1}$, то совокупность пороговых условий (4.53) целесообразно свести к одному, а именно условию на плотность колебательных квантов, запасенных в лазерных молекулах. Умножая (4.53) на v и суммируя, получаем

$$E_{\text{пор}}(1-\beta) - \beta N + \beta(m+1)n_m = \sum_{v=1}^m v \left(\frac{g_{\text{пор}}}{\sigma_{v, v-1}} \right). \quad (4.55)$$

Концентрация n_m находится из решения алгебраических уравнений (4.53). Определив значение n_m и подставив его в (4.55), находим

$$E_{\text{пор}} = Ne_J + \frac{g_{\text{пор}}}{\sigma_{1,0}} B_J, \quad (4.56)$$

где

$$\epsilon_J = \frac{\beta}{1-\beta} \left[1 - (m+1)\beta^m \left(\frac{1-\beta}{1-\beta^{m+1}} \right) \right], \quad (4.57)$$

$$B_J = \frac{1}{1-\beta} \left[\sum_{v=1}^m v \left(\frac{\sigma_{1,0}}{\sigma_{v, v-1}} \right) - \frac{(m+1)\beta^{m+1}}{(1-\beta^{m+1})} \sum_{v=1}^m \left(\frac{\sigma_{1,0}}{\sigma_{v, v-1}} \right) \left(\frac{1}{\beta^v} - 1 \right) \right]. \quad (4.58)$$

Подставляя в (4.52) пороговые значения плотности колебательных квантов (4.56) и коэффициентов усиления (4.54) и учитывая (4.48), запишем выражение для интенсивности в виде

$$\frac{I}{u} = \frac{1}{g_{\text{пор}}} \left\{ (\epsilon_{\text{хим}} - \epsilon_J) \left(\frac{dN}{dx} \right) - \frac{E_{\text{пор}} - E_0}{x_{vT}} \right\}. \quad (4.59)$$

С использованием (4.59) мощность генерации и химическая эффективность находятся стандартным способом, при этом следует иметь в виду, что координата начала генерации x_0 определяется с помощью уравнения (4.52), где следует «выключить» радиационный член, и выражения (4.56). Координата срыва генерации x_+ находится из (4.59) приравниванием фигурной скобки нулю.

Однако, не проделывая соответствующих выкладок, можно установить ряд общих закономерностей в поведении мощностных характеристик диффузионного НФ-лазера, исходя лишь из соотношений (4.59).

Прежде всего заметим, что если давление превосходит критическое, то положение максимума интенсивности излучения x_m и характерный размер области генерации x_+ , очевидно, контролируются столкновительными процессами — релаксацией и химической реакцией. Поскольку эти процессы происходят при парных столкновениях, то из размерностных соображений следует, что $x_m \sim 1/p$ и $x_+ \sim 1/p$. Наиболее типичны условия, когда $x_{\text{хим}} \ll x_{vT} \ll x_D$, положение максимума $x_m \sim x_{\text{хим}}$ и ширина активной области $x_+ \sim x_{vT}$. Принимая во внимание условие (4.56), можно убедиться, что выражение в фигурных скобках (4.59) при любой форме смешения пропорционально p^2 . С другой стороны, величина $g_{\text{пор}}$ в экстремальном сечении потока x_m пропорциональна давлению: $g_{\text{пор}}(x_m) \sim p$. Таким образом, максимальная интенсивность $I_{\max} \sim (1/p)p^2 \sim p$. Мощность генерации $P_{\text{лаз}} \sim I_{\max} x_+$ от давления не зависит. Поскольку запас химической мощности $\sim p$, то химическая эффективность $\eta_{\text{хим}}$ и удельная лазерная энергия ϵ спадают обратно пропорционально давлению, $\eta_{\text{хим}} \sim \epsilon \sim 1/p$.

Нетрудно убедиться, что в случае предварительно перемешанных газов (аналог импульсного режима) функциональные зависимости имеют вид $I_{\max} \sim p^2$, $P_{\text{лаз}} \sim p$, $\eta_{\text{хим}} \sim \epsilon \sim p^0$, т. е. в качественном отношении поведение лазерных параметров здесь иное. Физическая интерпретация такого различия состоит в следующем. В диффузионном химическом лазере, где скорость дезактивации высока, срыв генерации наступает до того, как потоки окислителя и горючего полностью перемешиваются. С увеличением давления эта тенденция возрастает: расстояние, на котором рабочая среда, возбуждаемая химическим источником, теряет энергию, все больше и больше сокращается по сравнению с длиной смешения, что увеличивает недоиспользование исходных реагентов.

Рассмотренная ситуация типична для диффузионного сверхзвукового НФ-лазера с одноактным механизмом возбуждения, где смешение является одним из главных факторов, лимитирующих энергетику лазера.

В этой связи представляет интерес выяснить вопрос о предельных возможностях лазера данного типа. Учитывая (4.48) и (4.56), зашлем соотношение для интенсивности (4.59) в следующей форме:

$$\frac{I\epsilon_{\text{пор}}^0}{uN_0} = (\epsilon_{\text{хим}} - \epsilon_J) \left[\frac{d(y_f/h)}{dx} - \frac{d}{dx} \left(\frac{n_F}{N_0} \frac{y_f}{h} \right) \right] - \\ - \frac{1}{x_{vT}} \left[(\epsilon_J - \epsilon_0) \frac{N}{N_0} \frac{y_f}{h} + \frac{\epsilon_{\text{пор}}^0 B_J}{\sigma_{1,0} N_0} \right], \quad (4.60)$$

где

$$g_{\text{пор}}^0 = \frac{1}{2nh} \ln \frac{1}{\sqrt{r_0 r_L}} = \frac{1}{L} \ln \frac{1}{\sqrt{r_0 r_L}} .$$

Очевидно, достижению максимального уровня лазерной мощности благоприятствует случай форсированной химической реакции накачки ($x_{\text{хим}} \ll x_{vT}$). В пределе $x_{\text{хим}}/x_{vT} \rightarrow 0$ выражение (4.60) приобретает вид

$$\frac{I g_{\text{пор}}^0}{u N_0} = (\epsilon_{\text{хим}} - \epsilon_J) \frac{d}{dx} \left(\frac{y_f}{h} \right) - \frac{1}{x_{vT}} \left[\frac{y_f}{h} \epsilon_J + \frac{g_{\text{пор}}^0}{\sigma_{1,0}} \frac{B_J}{N_0} \right], \quad (4.61)$$

где пренебрегается равновесным запасом квантов ($\epsilon_0 \ll \epsilon_J$). Следует отметить, что для области потока $x > x_D$, где $y_f/h = 1$, выражение, стоящее в правой части (4.61), отрицательное. Это обстоятельство связано с использованным приближением $\mu = x_{\text{хим}}/x_{vT} \rightarrow 0$. В физическом отношении оно означает, что при $\mu \rightarrow 0$ вклад фотонов из области $x > x_D$ в суммарную мощность мал, если $x_+ > x_D$, и его можно во внимание не принимать. При этом следует полагать, что лазерная зона ограничивается длиной диффузии x_D .

Ниже мы будем ориентироваться на ситуацию, когда ширина лазерной зоны короче длины смешения ($x_+ < x_D$, x_+ — координата обрыва генерации), т. е. когда исходные реагенты заведомо недоиспользуются.

Из выражения (4.61) следует, что в условиях низкого порога ($g_{\text{пор}}^0 B_J/\sigma_{10} N_0 \rightarrow 0$) ширина зоны генерации x_+ определяется из уравнения

$$\frac{1}{y_f} \frac{dy_f}{dx} = \frac{1}{x_{vT}} \frac{\epsilon_J}{\epsilon_{\text{хим}} - \epsilon_J} . \quad (4.62)$$

Ограничивааясь рассмотрением ламинарного режима смешения, из (4.62) с учетом (4.45) получаем

$$x_+ = \frac{1}{2} x_{vT} \left(\frac{\epsilon_{\text{хим}}}{\epsilon_J} - 1 \right) . \quad (4.63)$$

Используя (4.61), для приведенной лазерной мощности в условиях низкого порога получаем формулу

$$P_{\text{лаз}} \left(\frac{\text{Вт}}{\text{см}^2} \right) = \hbar \omega N_0 u \left\{ (\epsilon_{\text{хим}} - \epsilon_J) \frac{u_f(x_+)}{h} - \frac{\epsilon_J}{x_{vT}} \int_0^{x_+} \frac{y_f}{h} dx \right\} , \quad (4.64)$$

здесь учтено, что сечение начала генерации близко к нулевому ($x_0 \approx 0$), для потерь зеркал принято $a_0 = a_L = 0$ и считается, что излучение выходит из одного зеркала; через $\hbar \omega$ обозначена

энергия кванта лазерной молекулы. Из (4.64) с учетом (4.63) и (4.45) для ламинарного смешения получаем

$$P_{\text{лаз}} = \frac{2}{3} \hbar \omega N_0 u (\epsilon_{\text{хим}} - \epsilon_J) (x_+/x_D)^{1/2}. \quad (4.65)$$

Химическая эффективность определяется следующим образом:

$$\eta_{\text{хим}} = \frac{P_{\text{лаз}}}{QN_0 u} = \frac{2}{3} \frac{\hbar \omega}{Q} (\epsilon_{\text{хим}} - \epsilon_J) (x_+/x_D)^{1/2}. \quad (4.66)$$

Предельная эффективность диффузионного лазера достигается при $x_+ = x_D$ и, как следует из (4.66), в ламинарном режиме смешения составляет 65% от предельной эффективности, соответствующей мгновенному смешению (т. е. когда выполняется условие $x_D \ll x_{\text{хим}} \ll x_{\text{вт}}$).

4. Трудности, лимитирующие энергетику HF-лазера на «холодной» реакции. Как уже отмечалось в § 3, к настоящему времени в подавляющем большинстве опубликованных экспериментальных работ по непрерывным сверхзвуковым HF-лазерам химическое возбуждение колебательных уровней излучающих молекул осуществлялось за счет элементарного акта взаимодействия: $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF}(v) + \text{H}$. Поскольку тепловой эффект этого процесса $(-\Delta H)_1 = 32$ ккал/моль заметно уступает тепловому эффекту цепной брутто-реакции фторирования водорода $(-\Delta H)_1 + + (-\Delta H)_2 = 130$ ккал/моль, то в рассматриваемом случае говорят об HF-лазере на «холодной» реакции.

Возникает естественный вопрос: является ли режим генерации химического непрерывного HF-лазера на «холодной» реакции оптимальным и каковы перспективы развития систем данного класса? Этот вопрос рассматривается в § 5. В заключение же настоящего параграфа кратко формулируются основные трудности, лимитирующие энергетические параметры HF-лазера с одноактным механизмом возбуждения и обсуждаются некоторые возможные пути преодоления этих трудностей.

1) Как уже отмечалось, одним из наиболее важных является вопрос о быстром смешении реагентов. В случае HF-лазера на «холодной» реакции этот вопрос приобретает особую значимость, поскольку скорость дезактивации колебательно-возбужденных молекул HF^* весьма высокая (в основном, за счет столкновений $\text{HF}^* - \text{HF}$, $\text{HF}^* - \text{F}$, $\text{HF}^* - \text{H}$). Это обстоятельство в условиях относительно медленного смешения приводит к существенному недоиспользованию атомов фтора и, следовательно, к снижению энергетических параметров лазера. Естественный путь по улучшению процесса смешения — переход на сверхзвуковые каналы с малыми поперечными размерами.

2) Вторая проблема связана с низкими давлениями, при которых работает HF-лазер. При повышенных давлениях реали-

зуются более низкие значения химического КПД. Пониженные давления в области оптического резонатора ограничивают приведенную лазерную мощность и значительно усложняют проблему откачки отработанных газов. Решение последней проблемы облегчается в условиях сверхзвуковых режимов с высокими числами Маха M , которые и стремятся реализовать на практике [59—61]. Высоким M соответствует более высокая степень расширения используемых сопел, так что заданный уровень давления в области резонатора обеспечивается за счет повышения давления в газогенераторе.

3) В действующих конструкциях непрерывных НФ-лазеров на «холодной» реакции для поддержания повышенной концентрации атомов фтора в газогенераторе поддерживается высокая температура (~ 1500 — 2300 К). Это приводит к тому, что несмотря на высокую химическую эффективность, суммарный КПД, учитывающий тепловые затраты в газогенераторе, остается низким (1—1,5%). Поэтому возникает проблема, связанная с повышением суммарного КПД и, в конечном итоге, с более экономным расходованием топлива.

4) Для автономного варианта сверхзвукового НФ-лазера важен вопрос о выборе оптимальной топливной композиции в газогенераторе. Из большого набора возможных топливных смесей следует использовать такие, при сжигании которых нарабатываются продукты, относительно слабо дезактивирующие лазерные молекулы или, при сохранении энергетических характеристик, имеющие лучшие эксплуатационные свойства.

5) Высокие скорости дезактивации возбужденных молекул обуславливают относительно небольшие размеры лазерной зоны (в типичных условиях — порядка 5 см). С другой стороны, форсированные скорости химического возбуждения приводят к высоким значениям интенсивности лазерного излучения. Таким образом, оптическая система высокомощной лазерной установки испытывает значительные радиационные нагрузки, что предъявляет повышенные технологические требования к ее зеркалам. Решение этой проблемы лежит на пути создания системы «генератор — усилитель» [143, 144, 158, 161], так как режим непрерывного усиления, являясь по существу беззеркальным, в определенном смысле снимает вопрос оптики. Кроме того, при реализации усилительного варианта появляются возможность управлять спектром выходного излучения и связанная с этим возможность увеличения КПД лазера. Эта возможность подробно обсуждалась в гл. 1. Здесь отметим лишь один из методов [144], связанный с практической реализацией возможности повышения химической эффективности.

Пусть температура газовой смеси, используемой в задающем НФ-генераторе, выше температуры рабочей смеси усилителя. Тог-

да спектр частот, который «навязывается» усилительной системе, будет смещен в область более высоких врачаательных квантовых чисел J , не совпадающую с областью максимального усиления, что позволяет, как мы видели в гл. 1, в режиме насыщения повысить эффективность непрерывного усилителя. В этой связи представляется целесообразным применять в задающем генераторе менее разбавленные рабочие смеси или осуществлять цепной механизм накачки [144]. Особенности цепного механизма возбуждения химического непрерывного HF-лазера рассматриваются в § 5.

§ 5. Перспективы развития химических непрерывных DF—CO₂- и HF-лазеров

Создание мощных химических лазеров непрерывного действия существенным образом зависит от того, насколько эффективно решена проблема эжекторной системы. В решении этой проблемы мы сталкиваемся со следующей альтернативой. С одной стороны, в области оптического резонатора необходимо создать условия, дающие возможность с помощью диффузора поднять давление в откачиваемом потоке до атмосферного. Это радикально упростило бы систему откачки. С другой стороны, необходимо, чтобы в таких условиях химический лазер не терял основных своих преимуществ — высоких удельных характеристик.

В случае DF — CO₂-лазера (см. § 2) проблема восстановления давления до атмосферного трудна вследствие низких (дозвуковых) скоростей потока. В сверхзвуковых HF-лазерах (§§ 3 и 4) трудности обусловлены низкими рабочими давлениями в области резонатора¹⁾.

1. Сверхзвуковой DF — CO₂-лазер. Оптимальное давление в дозвуковом DF — CO₂-лазере, работающем на смеси F₂ + D₂ + CO₂ + He, лежит в области 15 — 30 мм рт. ст. Такого давления в дозвуковом потоке, очевидно, не достаточно, чтобы восстановить его до атмосферного. Решение этой проблемы связано с созданием сверхзвуковой лазерной системы.

Переход к сверхзвуковым скоростям прокачки позволяет существенно поднять гидродинамическое давление струи и за счет этого снизить требования к эжекторной системе. Напомним, что величина гидродинамического давления равна произведению плотности газа на квадрат скорости (т. е. $p_r = \rho u^2$). Формула, определяющая связь между числом Маха M и статическими давлениями в струе p и на выходе эжектора $p_{\text{вых}}$, имеет вид

$$p(1 + \gamma M^2) = p_{\text{вых}},$$

¹⁾ Как мы видели, давление в зоне резонатора ограничено, в основном падением эффективности смешения.

где $\gamma = c_p/c_v$ — отношение теплоемкостей. Данное соотношение отвечает закону сохранения момента количества движения и справедливо для струи с постоянной площадью поперечного сечения, при этом эффектами трения на границах пренебрегается. Приняв, например, $p_{\text{вых}} = 760$ мм рт. ст., $M \approx 5$ и $\gamma \approx 1,5$, для минимально возможного статического давления струи получаем значение $p \approx 20$ мм рт.ст., т. е. при таком наименьшем давлении возможно его восстановление до атмосферного. Из приведенного выше соотношения следует, что гидродинамическое давление сверхзвуковой струи может в десятки раз превосходить статическое уже при умеренных числах Маха. Следует отметить, что возможности поднять статическое давление в области резонатора DF — CO₂-лазера благоприятствуют то, что смешение реагентов в нем можно организовать, в принципе, за времена, более короткие по сравнению с длительностью цепной реакции накачки. Относительно невысокие скорости цепного процесса (4.3) обусловлены сравнительно невысокими плотностями активных центров. При этом малое число центров не приводит к малому энергосъему из-за развитой лазерной цепи.

В работах [13, 30] была предложена одна из возможных схем автономного сверхзвукового DF — CO₂-лазера. Особенность этой схемы состоит в том, что продуктом сгорания газогенераторного топлива является углекислый газ, т. е. лазерные молекулы нарабатываются в ходе процесса, обеспечивающего разогрев смеси в газогенераторе. В качестве топливного компонента может быть использован угарный газ CO или угольная пыль C. В газогенераторе происходит сгорание топлива в атмосфере кислорода. В результате реакции нарабатываются молекулы CO₂, при этом смесь интенсивно разогревается. Как обычно, температура газа регулируется давлением гелия. В дальнейшем горячая смесь CO₂ + He смешивается со фтором, что приводит к его частичной диссоциации. Далее смесь разгоняется в сверхзвуковом канале, где организуется ее смешение с D₂. В зону резонатора поступает смесь F + F₂ + D₂ + CO₂ + He. При параметрах торможения $p_0 \approx 15$ атм, $T_0 \approx 1400$ К и степени расширения сопла $f \approx 12—15$ давление и температура потока составляют соответственно $\sim 0,1$ атм и ~ 300 К. С помощью диффузора, расположенного после резонатора, статическое давление в потоке может быть доведено до атмосферного.

Численные расчеты показали [32], что сверхзвуковая модель DF — CO₂-лазера позволяет без заметного снижения в КПД и удельных лазерных параметрах поднять давление в области резонатора по сравнению с дозвуковым вариантом DF — CO₂-лазера до $p \approx 0,1$ атм; при этом интенсивность насыщения возрастает в 20 раз, достигая (1—3) кВт/см², и приведенная лазерная мощность — в 40 раз, достигая величины $\approx 0,5$ кВт/см². Расчет-

ты были проведены для смеси F : F₂ : D₂ : CO₂ : He = 0,014 : 1 : 1 : 1 : 8 : 14, площадь поперечного сечения канала в области резонатора считалась постоянной. При $p_H = 60$ мм рт. ст., $T_H = 300$ К и $u_{in} = 1,5$ км/с ширина активной области составляет 7 см, генерация срывается при глубине реакции около 50%, в конце активной области смесь разогревается до 750 К. Специфика сверхзвукового течения сказывается в увеличении давления смеси (до ≈ 170 мм рт. ст.) и уменьшении числа Маха (до ≈ 2).

Чтобы выяснить, является ли срыв генерации результатом разогрева смеси, проводился расчет лазера [13] при протекании процесса в экзотермических условиях. Расчет показал, что нельзя ожидать существенного улучшения характеристик лазера за счет устранения роста температуры. Согласно [13], генерация срывается при глубине реакции около 60%, когда становится решающей дезактивация молекул CO₂ в состоянии [0001] за счет соударений с молекулами DF. Сверхзвуковой режим обладает рядом потенциальных возможностей, но при этом следует иметь в виду и трудности, связанные с его реализацией. Нагрев струи за счет тепловыделения в процессе реакции может привести к возникновению ударной волны в зоне генерации, что может значительно ухудшить оптические свойства активной лазерной зоны. С этой точки зрения ограничение роста температуры среды было бы желательным.

Вторая трудность связана с образованием в струе молекул COF₂, сильно поглощающих излучение на длине волны 10,6 мкм. Как сообщалось в [13], коэффициент поглощения молекулой COF₂ излучения CO₂-лазера, работающего на вращательно-колебательном переходе P (20), равен $2 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹·мм рт. ст.⁻¹ В [169] показано, что в присутствии F или F₂ избыток CO в потоке быстро конвертируется в COF₂. Устраниению образования COF₂ в потоке может способствовать не только соблюдение баланса между CO и кислородом в камере сгорания, но и создание отдельного инжектора фтора.

К настоящему времени автономная сверхзвуковая модель DF—CO₂-лазера испытана в ряде работ.

По сведениям, приведенным в [13], на малогабаритной установке была достигнута мощность, превышающая 0,5 кВт, при давлении в резонаторе 25 мм рт. ст. и химическом КПД $\eta_x \approx 3\%$.

Авторами [15] сообщалось о создании системы, конструкция которой аналогична конструкции обычных газодинамических лазеров. Реакция между CO и O₂ осуществлялась в присутствии катализирующей присадки метана. Условия в газогенераторе контролировались дополнительными холодными потоками азота и и (или) углекислого газа, смесь фтора и гелия инжектировалась вниз по потоку от зоны воспламенения. Давление торможения варьировалось в диапазоне 14—20 атм, температура смеси изме-

нялась в области 950—1450 К, сверхзвуковые сопла обеспечивали ускорение потока до значений $M \approx 4,5$. Эжекторная система позволяла осуществлять выхлоп в атмосферу.

Авторы [15] отмечают деградирующее влияние молекул COF_2 , образующихся в потоке при неполном окислении CO , на излучение лазера, хотя сами энергетические характеристики не приведены.

Автономная сверхзвуковая модель DF — CO_2 -лазера, описанная в [17], работала при давлениях торможения $\approx (7 \div 21)$ атм. Начальное давление в области резонатора достигало 56 мм рт. ст. Авторами [17] был достигнут уровень мощности лазерного излучения в $6 \div 10$ кВт, чему соответствуют приведенные лазерные мощности в $240 \div 400$ Вт/см². Эти энергетические параметры хорошо согласуются со значениями, предсказываемыми теорией [32].

Модифицированный вариант сверхзвукового DF — CO_2 -лазера был продемонстрирован в [16], где источником инициирования являлась реакция между водородом H_2 и избыточным молекулярным фтором. Реакция между H_2 и F_2 протекала в газогенераторе, а ниже по потоку добавлялся холодный углекислый газ. Достигнутый уровень мощности $P \approx 3$ кВт, удельная лазерная энергия $E \approx 90$ Дж/г (850 Дж на 1 г фтора); при этом площадь среза соплового блока составляла $2,54 \times 7,6$ см² и давление на выходе было 13 мм рт. ст. Здесь обращает на себя внимание весьма заметное увеличение удельной лазерной энергии по сравнению с традиционным дозвуковым DF — CO_2 -лазером [4, 10, 12, 13]. Напомним, что удельная энергия последнего составляет около 50 Дж/г.

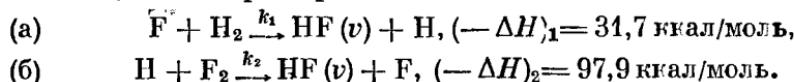
К сожалению, данных, приведенных в [16], не достаточно для однозначного объяснения этого факта. Могут быть лишь высказаны некоторые соображения в пользу реализованной в [16] модели. Удельная лазерная энергия $\varepsilon_{\text{лаз}}$, очевидно, тем выше, чем выше химическая эффективность лазера $\eta_{\text{хим}}$: $\varepsilon_{\text{лаз}} = \varepsilon_0 \eta_{\text{хим}}$ (ε_0 — удельный запас химической энергии). КПД химического непрерывного лазера зависит как от газодинамических факторов (в частности, от фактора смещения), так и от кинетических. Кроме того, здесь важен выбор оптимальной схемы оптического резонатора. Согласно (4.21), увеличение химического КПД может быть связано с вполне понятными по физике причинами, а именно: со снижением порогового условия, с увеличением отношения скоростей передачи колебательных квантов от DF к CO_2 и дезактивации возбужденных молекул DF, с увеличением отношения скоростей цепной реакции (4.3) и дезактивации возбужденных молекул CO_2 .

В работе [191] сообщалось о создании сверхзвуковой модели DF — CO_2 -лазера, работающего при повышенных рабочих давлениях газового потока. В отличие от работы [14] система имела две особенности: 1) при формировании сверхзвукового потока в об-

ласти резонатора вместо большого числа малогабаритных сопел использовалось одно сопло; 2) температура газового потока в газогенераторе совпадала с комнатной, т. е. дополнительного разогрева в целях наработки атомарного фтора не производилось. В принципиальном отношении работа [191] не отличается от [91] — по-прежнему исходными компонентами являлись газы NO, F₂, D₂, CO₂, He и кинетическая схема образования возбужденных молекул CO₂ была та же.

В газогенераторе установки при комнатной температуре перемешивались газы F₂, CO₂ и He. В целях устранения крупномасштабных турбулентных пульсаций поток смеси этих газов пропускался через сетку с достаточно мелкими ячейками. Инжекция вторичного потока (NO + D₂) осуществлялась в критическом сечении сопла через набор трубок с отверстиями (диаметр последних составлял 0,024 см). Отношение выходного сечения сопла к критическому было равно 1,14, что обеспечивало $M = 1,5$; выходное сечение характеризовалось размерами $1,488 \times 4,445$ см. Оптический резонатор, использованный в экспериментах, состоял из двух зеркал с золотым покрытием (размеры зеркал 10×10 см; использовалось водяное охлаждение). Весовые расходы рабочих компонентов составляли: 5,29 г/с F₂, 57,8 г/с CO₂, 15,1 г/с He, 1,61 г/с D₂ и 1,53 г/с NO. Давление в камере газогенератора составляло 631 мм рт. ст. и соответственно в резонаторе — 233 мм рт. ст. Авторы зарегистрировали мощность излучения $P \approx 1,45$ кВт при $\eta_x = 1,9\%$. Исследования по оптимизации не проводились.

2. HF-лазер с цепным механизмом возбуждения. Главные успехи в развитии импульсных химических лазеров на галогено-водородах (см. гл. 3) связаны, в первую очередь, с созданием и усовершенствованием HF-лазера, механизм возбуждения которого носит цепной характер:



Этот механизм обеспечивает высокие удельные энергетические показатели импульсных лазеров на фтористом водороде. Судя по публикациям [62—64], столь же эффективно работающие непрерывные HF-лазеры на цепи пока не созданы, но тем не менее перспективы развития химических HF-лазеров непрерывного действия связываются именно с цепным механизмом [65, 141, 142, 170—172].

Последующее изложение включает рассмотрение ряда вопросов, касающихся принципиальных особенностей непрерывного цепного HF-лазера и его энергетических возможностей. Также будут обсуждаться трудности на пути технической реализации цепного режима возбуждения.

Цепной процесс (а) — (б) привлекает прежде всего тем, что при его реализации потенциальный запас химической энергии, высвобождающейся в виде колебательно-возбужденных молекул HF, превосходит таковой в случае одноактной реакции накачки (а). При этом в энергетическом отношении «горячая» реакция (б) становится доминирующей.

Поскольку доля колебательной энергии продуктов для звена (а) составляет 72 % от его теплового эффекта ($-\Delta H_1$) и соответственно 52 % от теплового эффекта ($-\Delta H_2$) для звена (б), то, следовательно, в первом случае колебательная энергия составляет 23 ккал/моль, в то время как для звена (б) — 51 ккал/моль. Таким образом, энергия, локализующаяся в колебаниях молекул фтористого водорода в «горячей» реакции, более чем в два раза превосходит соответствующую энергию в «холодной». Вместе с тем, энерговклад в трансляционные степени свободы продуктов в случае «горячей» реакции более чем в пять раз превосходит соответствующий энерговклад в случае «холодной». Указанные факторы обусловливают специфические требования к конструкции непрерывного HF-лазера с цепным механизмом возбуждения. Эти требования связаны с необходимостью оптимального контро- лирования газодинамических и кинетических процессов в области оптического резонатора, развивающихся в условиях повышенного энерговыделения [65, 142, 170—172].

Из расчетов [142], проведенных в рамках квазиодномерной модели (см. § 4), непосредственно следует, что спектральный состав лазерного излучения зависит от начальной степени диссоциации молекулярного фтора α_F . В случае лазера на «холодной» реакции (молекулярный фтор полностью диссоциирован, $\alpha_F = 1$) вклад в мощность излучения дают три полосы молекулы HF: $1 \rightarrow 0$; $2 \rightarrow 1$ и $3 \rightarrow 2$, причем основная доля излучения ($\approx 90\%$) приходится на колебательно-вращательные переходы двух нижних полос $1 \rightarrow 0$ и $2 \rightarrow 1$. По мере снижения степени диссоциации F_2 спектр лазерного излучения становится более богатым, поскольку при этом все больше начинает проявляться «горячее» звено (б). При степени диссоциации $\alpha_F \approx 10^{-2}$ в генерации принимают участие переходы вплоть до $7 \rightarrow 6$ [142].

Снижение степени диссоциации α_F приводит к увеличению ширины лазерной зоны при неизменном начальном давлении в области оптического резонатора. Данная ситуация, иллюстрируемая рис. 4.17, очевидно, связана с уменьшением скорости развития химической реакции, что приводит к увеличению характерной длины $x_{\text{хим}}$, на которой протекает реакция возбуждения. Масштабный параметр $x_{\text{хим}} = u t_{\text{хим}}$ в случае цепного механизма возбуждения нетрудно оценить, если иметь в виду, что скорость развития цепного процесса определяется произведением константы скорости его медленного звена на плотность актив-

ных центров ($\tau_{\text{хим}}^{-1} = k_2 [F]$). Принимая для константы k_2 соотношение из [126] $k_2 = 2 \cdot 10^{-10} \times \exp(-1210/T)$ (см³/с) и ориентируясь, например, на условия $p \approx 20$ мм рт. ст., $T \approx 200$ К, $u \approx 2 \cdot 10^5$ см/с, $[F_2]_0 : [H_2] : [\text{He}] = 1 : 1 : 10$, при степени диссоциации фтора $\alpha_F = 5\%$ получаем оценку $x_{\text{хим}} \approx 50$ см. Это значение сравнимо со значением длины ламинарной диффузии и существенно превосходит длину турбулентной диффузии (см. § 4). В случае «холодной» реакции ($\alpha_F = 1$) при $p = 20$ мм рт. ст. и $T = 200$ К в типичном мольном составе $[F] : [\text{He}] : [H_2] = 1 : 5 : 6$ характерный масштаб длины, на которой протекает реакция возбуждения (см. (4.44)), составляет $x_{\text{хим}} \approx 0,15$ см (значение скорости потока принято равным $u \approx 3,5 \cdot 10^5$ см/с).

Следует подчеркнуть, что если в HF-лазере на холодной реакции ширина активной области определяется длиной релаксации молекул x_{vT} (см. § 4), то в случае цепного механизма возбуждения ширина лазерной зоны определяется характерной длиной, на которой развивается реакция.

При реализации цепного процесса возбуждения HF-лазера в зоне смешения можно выделить две характерные области. Первая из них (область предреакции) непосредственно прилегает к срезу соплового блока. Для этой области характерно медленное развитие процесса, что связано с низкими значениями концентрации активных центров, а также низкими температурами потока на срезе соплового блока. Размер области предреакции тем больше, чем больше длина смешения первичного потока (фтор + разбавитель) и вторичного (водорода). После того, как смесь достаточно прогреется, развитие цепного процесса носит бурный характер. Именно на этом участке сверхзвукового потока происходит основное высвечивание активной среды, сопровождаемое интенсивным тепловыделением и разогревом смеси. Расчеты показывают [142], что при степени разбавления $\beta_{\text{He}} = [\text{He}]/[F_2] \approx 10$ температура смеси к концу зоны генерации поднимается до $T \approx 1000$ —

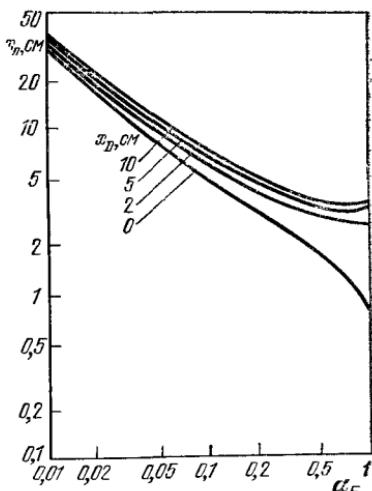


Рис. 4.17. Зависимость ширины x_l от степени диссоциации фтора α_F при различных длинах смешения x_D ; $(F + F_2) : H_2 : \text{He} = 1,5 : 1,5 : 17$; $P = 20$ мм. рт. ст.; $T = 200$ К; $g_{\text{пор}} = 10^{-3}$ см⁻¹; x_l соответствует 95%-ному уровню лазерной мощности от максимального уровня.

1200 К. Из рис. 4.17 следует, что ширина лазерной зоны в случае цепного механизма возрастает в 10—50 раз по сравнению с «холодной» реакцией накачки.

Рис. 4.18 иллюстрирует характер зависимости удельной лазерной энергии от начальной степени диссоциации фтора ($\alpha_F = 0,01 \div 1$) при различных длинах смешения ($x_D = 0 \div 10$ см). Приведенные кривые [170] соответствуют следующим исходным данным: давление $p = 20$ мм рт.ст., температура $T = 200$ К, пороговый коэффициент усиления $g = 10^{-3}$ см⁻¹, мольное соотношение компонентов ($F + F_2$) : H_2 : He = 1,5 : 1,5 : 17. Расчеты проводились для плоскопараллельного резонатора, длина зеркал которого вдоль потока соответствовала 95 %-му уровню мощности от максимально возможного значения.

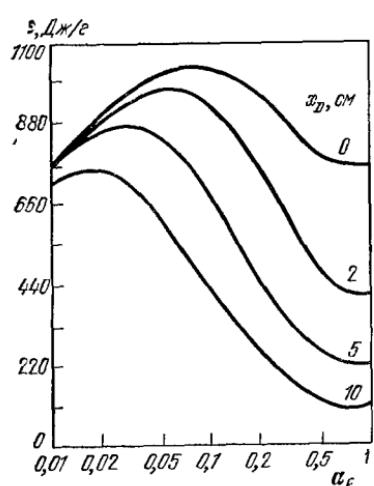


Рис. 4.18. Зависимость удельной лазерной энергии ϵ от степени диссоциации фтора α_F при различных длинах смешения x_D .

Как и следовало ожидать, расчеты показали, что фактор смешения существенно влияет на энергетические показатели лазера для широкого диапазона значений исходной степени диссоциации фтора (исключение составляет лишь область низких значений α_F , при которых длина смешения короче характерной длины химической реакции). Например, при $\alpha_F = 0,25$ в случае мгновенного смешения ($x_D = 0$) удельная энергия лазерного излучения составляет $\epsilon = 880$ Дж/г, а в случае, когда длина смешения $x_D = 10$ см, лазерная энергия $\epsilon = 160$ Дж/г, т. е. снижается

примерно в 5 раз. При более низких степенях диссоциации контраст сглаживается. В частности, при $\alpha_F = 0,05$ в случае мгновенного смешения $\epsilon \approx 1000$ Дж/г и для $x_D = 10$ см удельная лазерная энергия составляет около 600 Дж/г.

Из расчетов следует, что существует оптимальная степень диссоциации α_F , зависящая от x_D , при которой достигаются максимальные удельные параметры лазера. Например, при $x_D = 10$ см оптимальное значение $\alpha_F \approx 0,02$. В этом случае удельная энергия составляет $\epsilon \approx 760$ Дж/г, что примерно в 7 раз превосходит удельную энергию лазера на «холодной» реакции ($\alpha_F \approx 1$).

Наличие оптимума α_F допускает простую интерпретацию. При полной диссоциации энергия возбуждения поставляется лишь за счет «холодной» реакции. Когда же степень диссоциации снижается, в процессе возбуждения заметную роль начинает иг-

рать «горячее» звено цепного процесса, что и приводит к повышению удельной лазерной энергии. С другой стороны, при достаточно малых значениях α_F скорость развития цепной реакции заметно снижается, что приводит к уменьшению удельной энергии лазера.

Сопоставление HF-лазеров на одноактной и цепной реакциях показывает, что лазер с цепным механизмом возбуждения обладает рядом потенциальных преимуществ. Во-первых, можно ожидать значительного увеличения удельных параметров излучения вследствие более высокого запаса химической энергии. Во-вторых, цепной режим благоприятствует переходу к более высоким статическим давлениям в области резонатора, что объясняется теми же причинами, что и в случае DF — CO₂-лазера. В-третьих, с реализацией цепного возбуждения (т. е. низких значений степени диссоциации фтора) связаны снижение энергозатрат в газогенераторе и, следовательно, увеличение суммарного КПД лазера.

На пути создания эффективно работающего химического непрерывного HF-лазера с цепным механизмом возбуждения имеются и определенные трудности, обусловленные рассмотренными выше кинетическими и газодинамическими особенностями. Эти трудности связаны: 1) с довольно резкой зависимостью энергетических параметров лазера от исходной степени диссоциации свободного фтора в области оптимальных значений (или от температуры в камере горения $T_{\text{кам}}$); 2) критичностью положения центра резонатора, а также размеров его зеркал к величине $T_{\text{кам}}$.

Кроме того, необходимо иметь в виду значительный тепловой эффект цепной реакции в области резонатора и вследствие этого возможность возникновения повышенных градиентов температуры и давления, что может привести к запиранию сверхзвукового канала и срыву генерации [142]. Нейтрализация теплового эффекта требует принятия специальных мер. В частности, эти меры связаны с достаточным пространственным разнесением окислительных сопел с тем, чтобы создать условия для расширения сверхзвукового потока реагирующих компонентов в области оптического резонатора.

Нейтрализации теплового эффекта существует также использование струй разбавителя во вторичных потоках. И наконец, укажем метод [156, 187–189], связанный с использованием цилиндрического соплового блока. Упрощенная схема кольцевой модели непрерывного химического HF-лазера приведена на рис. 4.19. Сопловой блок такой системы включает в себя большой набор соосных элементарных кольцевых сопел с чередующимися струями окислителя (F, F₂), разбавленного гелием, и горючего (H₂), при этом газ истекает в радиальном направлении. Излучение распространяется вдоль оси z цилиндра в резонаторе, образованном зеркалами кольцевой формы, и носит трубчатый характер.

В работах [187—189] был проведен детальный анализ режима генерации кольцевого НФ-лазера. Исследование проводилось на основе решения уравнений Навье — Стокса (в приближении пограничного слоя), дополненных уравнениями химической, колебательной и радиационной кинетики. Численные расчеты отвечают как автономному варианту, так и варианту с внешним инициированием.

Не останавливаясь на подробностях, сформулируем основные результаты, полученные авторами указанных работ: 1) определенная геометрия кольцевой модели позволяет осуществлять в

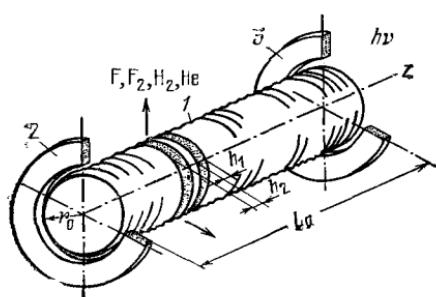


Рис. 4.19. Упрощенная схема кольцевой модели непрерывного химического НФ-лазера: 1 — цилиндрический сопловой блок с чередующимися дисковыми соплами для окислителя (h_1) и горючего (h_2); 2, 3 — зеркала резонатора.

зоне резонатора условия для эффективной нейтрализации теплового эффекта и тем самым успешно решать вопрос, связанный с термическим запиранием сверхзвуковых каналов; 2) при определенных режимах работы кольцевого непрерывного НФ-лазера с цепным механизмом возбуждения могут быть реализованы весьма высокие уровни химического КПД ($\approx 10\%$), удельной лазерной энергии ($\approx 1 \text{ кДж/г}$) и приведенной лазерной мощности ($\approx 1 \text{ кВт/см}^2$); 3) цепной механизм возбуждения по сравнению с одноактным механизмом позволяет перейти к более высоким статическим

давлениям в области резонатора (до ≈ 15 — 25 мм рт.ст.); 4) осуществление цепного НФ-лазера с цилиндрическим сопловым блоком позволяет заметно поднять КПД по лазеро-энергетическому комплексу в целом (до ≈ 5 — 8%). Таким образом, кольцевая модель непрерывного химического НФ-лазера представляется весьма перспективной.

Следует отметить, что в случае малых степеней диссоциации свободного фтора вопрос об оптимальном способе смешения требует специального рассмотрения. В частности, смешение химически активных струй, в принципе, может быть организовано в области критического сечения окислительного сопла (при достаточно высоком давлении) или несколько ниже по потоку. Следует отметить, что метод смешения в области критического сечения сопла был впервые успешно применен авторами [180] в случае газодинамического N_2 — CO_2 -лазера с тепловым возбуждением, что позволило в дальнейшем [181—183] создать модели тепловых ГДЛ с весьма высокой удельной энергетикой.

В рассматриваемом нами случае подбором длины сопла или величины давления можно достичь условий, при которых смесь на срезе сопла окажется достаточно перемешанной, но еще, в основном, не прореагировавшей. Эта возможность связана с относительной медленностью развития цепного процесса в области предреакции при достаточно низких степенях диссоциации фтора, а также с быстрой (сверхзвуковой) прокачкой, обеспечивающей быстрый вынос реагентов из зоны сопла.

Авторами работ [62—64] сообщалось о первых успешных экспериментах по осуществлению цепного механизма возбуждения непрерывных HF (DF)-лазеров. Наиболее полная информация содержится в [64]. В указанной работе контролируемый уровень диссоциации фтора в газогенераторе достигался за счет внешнего источника, что также позволяло избежать присутствия побочных продуктов,¹ которые подавляли бы лазерную генерацию. Измерения показали, что спектр лазерного излучения содержал колебательно-вращательные линии полос $5 \rightarrow 4$ и $4 \rightarrow 3$, что однозначно доказывало участие «горячего» звена в возбуждении молекул HF и тем самым осуществление цепного режима. Исходное давление в области резонатора достигало 20 мм рт.ст., ширина лазерной зоны — 23 см. Экспериментально полученная мощность составила 3,9 кВт, при этом удельная лазерная энергия — 120 Дж/г, соответственно около 330 Дж на 1 г фтора (или около 4000 Дж на 1 г имевшегося атомарного фтора).

Достигнутые энергетические показатели [64] ниже тех, которые предсказываются теорией. Но тем не менее первые полученные результаты по непрерывным цепным HF-лазерам следует признать обнадеживающими, если иметь в виду трудности, связанные с техническим осуществлением оптимального цепного режима.

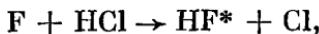
§ 6. Другие типы химических лазеров непрерывного действия

Типы химических лазеров непрерывного действия, рассмотренные в §§ 2—5, являются наиболее развитыми — им посвящена большая часть работ из всего списка публикаций по непрерывным химическим лазерам. Объясняется это в первую очередь тем, что достигнутые мощности и КПД этих лазеров находятся на уровне, представляющем непосредственный интерес с практической точки зрения¹). В литературе опубликованы исследования и по непрерывным лазерам других типов с различными методами получения химически активных центров и различными реагирующими компонентами.

1. Лазеры на галогеноводородах. В одной из первых работ по НХЛ [41], где была испытана сверхзвуковая модель HF-лазера

¹⁾ В частности, в [119] сообщалось, что при разделении изотопов водорода использовалось излучение сверхзвукового HF-лазера.

диффузионного типа, накачка осуществлялась за счет реакции



а в целях инициирования (тепловая диссоциация F_2) применялась ударная труба. Метод получения химически активных центров с помощью ударной трубы широкого распространения не получил. Однако ударная труба удобна для апробации новых лазерных смесей [115, 118]. Она позволяет достаточно просто имитировать [114] и исследовать [70] условия, характерные для сверхзвуковых НХЛ с обычными методами инициирования.

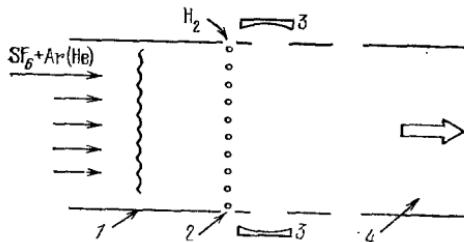
Ряд исследований по дозвуковым моделям химических лазеров на галогеноводородах HX и DX ($X = F, Cl, Br$) представлен публикациями [1, 18, 19, 72–82]. В указанных работах исходная концентрация активных центров создавалась за счет диссоциации различных реагентов, поток которых проходил через зону разряда

(тлеющего, микроволнового или другого типа). В случае HF (DF)-лазеров обычно инициирование осуществляется в потоке молекул F_2 или SF_6 , в результате чегорабатываются атомы фтора, и возбуждение обеспечивается реакциями (4.38), протекающими на фоне смешения дозвуковых потоков (рис. 4.20).

Развитие химических непрерывных лазеров рассматриваемого класса имеет две тенденции, обусловленные возможностью их применения

Рис. 4.20. Принципиальная схема дозвукового HF -лазера с внешним инициированием: 1 — разряд в потоке; 2 — инжекторы H_2 ; 3 — зеркала резонатора; 4 — система откачки.

в практических и исследовательских целях. Во-первых, ведутся работы по повышению мощностных характеристик дозвуковых систем [18, 72, 78–81]. В [80, 81] сообщалось о реализации уровня мощности малогабаритного лазера на фтористом водороде в пределах 5–10 Вт. Использованные системы откачки в указанных работах обеспечивали скорость удаления отработанных газов порядка 200–300 л/с. Авторы [79] зарегистрировали мощность дозвукового HF -лазера в 40 Вт (технический КПД $\approx 1,5\%$), в этом случае поперечная площадь газодинамического тракта составляла $40 \text{ см} \times 1,5 \text{ см}$, скорость откачки 1250 л/с при давлении в области резонатора 3 мм рт.ст. и средней скорости потока $\approx 2 \cdot 10^4 \text{ см}/\text{с}$. Следует подчеркнуть, что хотя характер конструирования дозвуковых моделей позволяет избежать ряда технических сложностей сверхзвуковых лазерных систем, однако



масштабирование этих моделей существенным образом лимитируется возможностями системы откачки.

Во-вторых, это работы, связанные с созданием дозвуковых лазерных моделей, пригодных для лабораторных исследований — измерения коэффициента усиления, экспериментов по определению кинетических констант, настройки лазеров и т.д. Очевидно, в данном случае уровень мощности лазера не столь существен, но важны параметры, характеризующие его как удобный и надежный рабочий инструмент — малый размер, низкие газовые расходы, возможность селектировать и перестраивать частоту излучения.

В настоящее время уже созданы дозвуковые модели лазеров, параметры которых удовлетворяют необходимым требованиям, указанным выше. В частности, автором [78] сообщалось о действующей HF-лазерной системе, имеющей следующие технические данные: поперечный размер потока $10 \text{ см} \times 0,3 \text{ см}$, средняя скорость потока $5 \cdot 10^3 \text{ см/с}$, мольные расходы компонентов ($\text{SF}_6 + \text{He}$) : H_2 : $\text{He} = (2,4 + 5,8) : 0$, $8 : 0,4$ (выражены в ммол/с), давление в области резонатора $10\text{--}15 \text{ мм рт. ст.}$, скорость откачки 14 л/с . Особенность резонатора состояла в использовании отражающей дифракционной решетки и полупрозрачного зеркала в комбинации с пьезоэлектрическим кристаллом. Изменение параметров оптической системы, а также мощности электрического разряда и композиции рабочей смеси позволяло выделить заданную колебательно-вращательную линию с уровнем мощности $0,2 \div 0,3 \text{ Вт}$ из исходного спектра полос $1 \rightarrow 0$ и $2 \rightarrow 1$ молекулы HF, а изменение длины резонатора — единственную продольную моду. Созданную модель HF-лазера отличает высокая амплитудная стабильность ($\pm 1,5\%$) при скорости сканирования частоты 25 МГц/с . Частотный интервал перестройки (в пределах ширины спектральной линии) порядка 300 МГц .

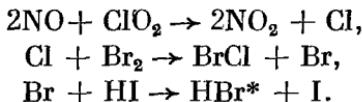
Отметим, что лазер, описанный выше, был успешно применен в экспериментах по измерению коэффициента усиления [78, 120] и констант колебательной и вращательной релаксации молекул HF [120] (относительно аналогичных измерений с использованием дозвуковых HF (DF)-лазеров см. также [121, 122]).

К числу наиболее интересных работ по дозвуковым химическим лазерам на галогеноводородах следует отнести работы [193, 195].

Авторами [193] разработан чисто химический HCl-лазер с выходной мощностью 13 Вт и химическим КПД 8% . Работа лазера основана на получении атомарного хлора в реакции ClO_2 с NO и его дальнейшем взаимодействии с молекулами H₂, приводящем к образованию колебательно-возбужденных молекул HCl* (кинетическая схема приведена далее в табл. 4.8). В [193] получена также генерация непрерывного лазерного излучения на рабочем переходе молекулы CO₂ с выходной мощностью 5 Вт и химичес-

ким КПД 4%. В этих экспериментах молекулы CO_2 возбуждались за счет передачи колебательной энергии от молекул HCl^* .

В [195] сообщалось о непрерывном чисто химическом НВг-лазере с выходной мощностью 0,58 Вт. Колебательно-возбужденные молекулы НВг образовывались в соответствии со схемой:



Эксперименты [193, 195] проводились при низких давлениях (2–4 мм рт.ст. в случае галогеноводородных лазеров и около 10 мм рт.ст. в случае $\text{HCl} - \text{CO}_2$ -лазера).

2. Химические непрерывные СО-лазеры. Как и в импульсном режиме, накачка здесь осуществляется в процессе горения смеси $\text{CS}_2 + \text{O}_2$. Большой интерес вызывают работы, где были получены усиление или генерация в свободно горящем пламени, т. е. реализован вариант чисто химического лазера [85–90]. Принципиальная схема СО-лазера на пламени представлена на рис. 4.21.

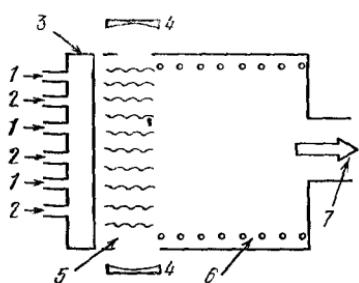


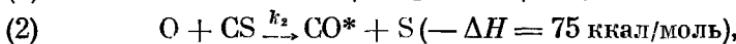
Рис. 4.21. Принципиальная схема химического непрерывного СО-лазера на свободно горящем пламени: 1 — поток CS_2 ; 2 — поток O_2 ; 3 — сотовая смесительная система; 4 — зеркала резонатора; 5 — область воспламенения смеси $\text{CS}_2 + \text{O}_2$; 6 — система трубок, через которые прокачивается хладоагент; 7 — котакка.

Авторами [88] было установлено наличие инверсии по колебательно-вращательным переходам молекулы СО при сжигании сероуглерода в воздухе в режиме низкотемпературного пламени при низких давлениях. О первой генерации сообщалось в [85–86], где наблюдался каскад колебательно-вращательных переходов СО по полосам $v \rightarrow v - 1$ ($v = 8, \dots, 11$).

Дополнительные исследования режима генерации химического СО-лазера на свободно горящем пламени проведены в [89, 90]. Применение сотовой инжекторной системы позволило авторам [89] достичь мощности 25 Вт при химическом КПД $\eta_x \approx 2,5\%$ и удельной лазерной энергии $E \approx 6$ Дж/г. Опыты проводились при давлении порядка 30 мм рт.ст., поперечная плоскость $\text{см} \times 1,25 \text{ см}$, помимо компонентов горючего CS_2 и окислителя O_2 смесь содержала N_2O в относительно высокой концентрации.

В целом ряде работ инициирование в химическом непрерывном СО-лазере осуществлялось внешним источником — микроволновым или обычным разрядом [91–93, 95–100, 102–104],

дуговым разрядом [94], термоэлектрическим методом [101] и с использованием ударной трубы [114]. Типичным условием экспериментов отвечает предварительная наработка активных центров (атомов кислорода) в струе $O_2 + He$ и последующее смешение рабочих компонентов в дозвуковом потоке. Полный кинетический механизм, формирующий активную среду в СО-лазере, на сегодня представляется не достаточно изученным (см. [123]). В работах [83, 84] было установлено, что одним из ключевых процессов является реакция между атомами кислорода и радикалами CS, идущая с образованием возбужденных молекул CO. Наиболее вероятная схема основных процессов имеет вид



Очевидно, что КПД преобразования потенциального запаса химической энергии смеси CS_2/O_2 в лазерную тем выше, чем эффективнее используются атомы кислорода в общем цепном процессе (1) — (3). Из приведенной схемы видно, что атомы кислорода, помимо функций, обычных для активных центров в развитии цепного процесса, выполняют и другую роль — участвуют в процессе наработки промежуточного «топливного компонента» (радикалов CS) для реакции (2). Вследствие данного обстоятельства, а также из-за процессов обрыва цепи концентрация атомов кислорода уменьшается, что приводит к уменьшению количества возбужденных молекул CO на каждый атом кислорода, полученный за счет внешнего источника. Таким образом, в рассматриваемом случае эффективность лазеро-химического процесса в целом прямо связана с необходимостью поддерживать высокий уровень концентрации атомов кислорода. В принципе в этих целях можно было бы вводить в поток легко диссоциирующие присадки, содержащие кислород, сохраняя мощность источника постоянной.

В [98] повышенные концентрации атомарного кислорода создавались в потоке $O_2 + He$ микроволновым разрядом, управляемым магнетроном (мощность 1 кВт, частота 2450 МГц), так что отношение мольных потоков атомарного кислорода и сероуглерода составляло около 1,5. Это позволило авторам [98] получить мощность ≈ 30 Вт при весьма высоких удельных характеристиках: химической эффективности $\approx 20\%$ и удельной энергии ≈ 65 Дж/г. Проведенные экспериментальные исследования показали, что мощность излучения лазера существенным образом зависит от наличия в смеси ряда химически нейтральных компонентов. В частности, было установлено, что присутствие N_2O может заметно улучшать, а наличие NO или CO_S, напротив, ухудшить лазерные характеристики.

Несмотря на достижение высоких удельных параметров, эффективность использования атомов кислорода в лазере была низкой, поскольку кинетическая длина цепи v в условиях опыта [98] не превосходила 1. Возникает вопрос, каким способом можно было бы обеспечить многократное повторение реакции накачки (2) на каждый атом кислорода. Ответ на этот вопрос был найден авторами [101], которые для этой цели вводили в смесь повышенные концентрации радикалов CS. Последние образовывались при диссоциации сероуглерода, поток которого пропускался через термоэлектрическую печь ($t = 2400^\circ\text{C}$). Соответствующая схема лазера представлена на рис. 4.22.

Если концентрация CS заметно превосходит концентрацию CS_2 , то роль процесса (1), по существу контролировавшего весь химический цикл, утрачивается и «центр тяжести» цикла переносится на цепную реакцию (2) — (3). В [101] экспериментально показано, что при $[\text{CS}] / [\text{CS}_2] = 2$ длина цепи увеличивается до 8,5. Реализация рассматриваемого метода позволила поднять удельную лазерную энергию до 150 Дж/г, при этом мощность излучения составляла около 85 Вт.

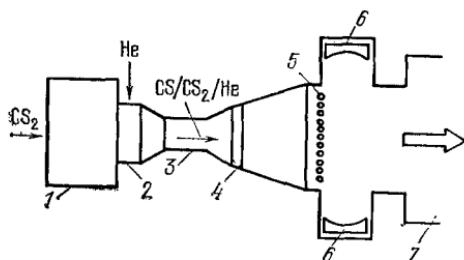
Некоторые дополнительные данные по работе [101] представлены в табл. 4.6, там же приведены для сравнения данные работы [98].

Рис. 4.22. Принципиальная схема химического непрерывного CO-лазера с цепным механизмом возбуждения [101]: 1 — термоэлектрическая угольная печь; 2 — эжекторный сопловой блок; 3 — сверхзвуковой диффузор; 4 — кольцевой инжектор; 5 — инжекторы атомов кислорода; 6 — зеркала оптического резонатора; 7 — система откачки.

Результаты, полученные в [101], являются рекордными для систем такого класса, а удельная лазерная энергия — того же порядка, что и в случае сверхзвуковых HF(DF)-лазеров. Принципиально важным шагом в прогрессе таких систем было бы создание автономных CO-лазеров, где необходимые компоненты исходной рабочей смеси образовывались во вспомогательных химических реакциях.

Вопросы, связанные с созданием сверхзвуковой прокачки и переходом на высокие давления, здесь также весьма важны, и сейчас предпринимаются усилия по их решению.

Авторами [94, 114] сообщалось о создании сверхзвуковых моделей химического непрерывного CO-лазера. В основе конструкции лазера [94] лежала обычная плазмotronная схема (см. § 3) — нагрев в газогенераторе осуществляется дуговым разрядом, в качестве теплоносителя использовался аргон. Выходная мощность



лазерной установки составила 35 Вт. В [114] нагрев осуществлялся за счет ударной волны.

3. НХЛ с передачей энергии многоатомным молекулам. Данная группа непрерывных химических лазеров прежде всего включает системы на основе галогеноводородов — углекислого газа (НХ, DX — CO₂; X = F, Cl, Br) [7, 8, 20]. Среди этих систем по ряду кинетических и энергетических факторов выделяется уже рассмотренный нами DF—CO₂-лазер (§§ 2 и 5), в котором эффективно используется энергия цепной реакции фоториворования дейтерия.

Таблица 4.6

Сравнительные данные химических непрерывных CO-лазеров работ [98] и [101]

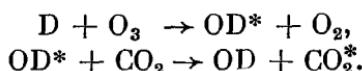
Мольные расходы CS: CS ₂ : He: O:O ₂ : N ₂ O, ммоль/с	O/O ₂ /CS-лазер [404] 0,82: 0,54: 65: 0,27: 7,2: 0	O/O ₂ /CS ₂ -лазер [98] 0: 0,58: 19,9: 0,93: 5,59: 3,11
Давление в резонаторе, мм рт. ст.	10,6	5,2
Кинетическая длина цепи, ν	~5	0,6
Мощность излучения Р, Вт	84	28,8
Удельная лазерная энергия, Дж/г	150	65,6
Химический КПД, %	27	24
Эффективность использования атомарного кислорода Р/m ₀ , Вт·с/ммоль	311	31

Относительно импульсных химических лазеров на основе галогеноводородов — углекислого газа см. гл. 2 и 3.

Вопросы, связанные с расширением круга химических реакций как источников энергии возбуждения в совокупности с подходящими лазерными молекулами, обсуждались уже в первых работах по химическим лазерам. В частности, авторами [124] рассматривалась возможность использования реакций, идущих с образованием колебательно-возбужденных молекул CO, с последующей передачей квантов молекулам CO₂, N₂O, COS, HCN, C₂N₂, соответствующие уровни которых близки к уровням CO. Правда, в большинстве потенциально возможных случаев в реакциях, где образуются возбужденные молекулы CO, одновременно нарабатывается вода, неизбежный спутник всех реакций окисления водородосодержащих веществ, а молекулы H₂O быстро дезактивируют колебания практических соединений.

В [124] также предсказывалась возможность использования реакции окисления сероуглерода CS₂ как источника возбужденных молекул CO с передачей энергии молекулам CO₂, N₂O и др. Данная возможность была реализована в работах [110, 111], где сообщалось о создании дозвуковых моделей CO—CO₂- и CO—N₂O-лазеров на основе реакции между CS₂ и O₂.

В [115] была апробирована экспериментально система OD—CO₂. Опыты проводились с использованием ударной трубы, где осуществлялась термическая диссоциация D₂. Поток, содержащий частично диссоциированный дейтерий, расширялся в сверхзвуковом канале, на срезе которого подмешивался озон O₃. Процессу возбуждения молекул CO₂ отвечает схема



Авторы [115] зарегистрировали усиление на рабочем переходе CO₂ ≈ 2·10⁻² см⁻¹ (ненасыщенный режим). Полученная выходная мощность составила всего 1,5 Вт.

В дальнейшем [184] для повышения эффективности перемешивания потоков и улучшения параметров лазера был использован новый эжектор, аналогичный примененному в [180—182]. Он имел следующие отличительные особенности по сравнению с прежним эжектором: увеличено отношение сечения эжектирующего потока к сечению эжектирующего газа, место впрыска эжектируемого газа перенесено ближе к критическому сечению сопла, единичный эжектор заменен на эжекторную решетку. Все это привело к возрастанию скорости перемешивания и увеличению однородности потока. Коэффициент усиления, измеренный в различных режимах, менялся в диапазоне (0,9—2,1)·10⁻² см⁻¹. Режиму, при котором был зарегистрирован максимальный коэффициент усиления, соответствовали следующие исходные параметры: начальное давление смеси D₂ : Ar = 1 : 15 в канале низкого давления ударной трубы 0,095 атм, скорость падающей ударной волны 1,43 км/с, начальное давление смеси O₃ : CO₂ : He = 1 : 3 : 30 в клапане 3,25 атм. Максимальная зарегистрированная мощность составила 36 Вт.

В самое последнее время работа лазера на смеси D + O₃ + CO₂ (H + O₃ + CO₂) была детально исследована в [185]. Основные результаты, достигнутые авторами этой работы, приведены в табл. 4.7. Из этой таблицы следует ряд интересных выводов. Во-первых, рассматриваемая сверхзвуковая система обладает достаточно большим удельным энергосъемом, который достигается при относительно высоком давлении. Это позволяет надеяться на разгрузку потока прямо в атмосферу без эжекторов, используя только диффузоры. Во-вторых, несмотря на сравнительно высокое давление, размер области генерации вдоль потока довольно велик, что, как отмечалось, важно для получения лазерного луча малой расходности и уменьшения нагрузки на зеркала резонатора. И наконец, опыт показал, что замена дейтерия на водород не приводит к заметному падению мощности лазера. Это важный вывод, так как позволяет использовать дешевый водород вместо сравнительно дорогого дейтерия.

В работе [185], как и в [115, 184], получение атомарного действия (или водорода) осуществлялось с помощью ударной трубы. Для создания чисто химического лазера, имеющего практическое значение, нужно найти эффективный способ получения атомарного водорода. Чисто тепловой способ, применяемый для получения атомарного фтора, встречается с трудностями: заметных равновесных концентраций атомарного водорода можно достичь при температурах, превышающих 3000 К. Однако при реакции водорода с кислородом, протекающей по схеме разветвленного процесса, образуются сверхравновесные концентрации радикалов,

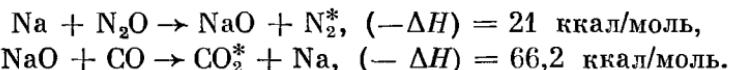
Таблица 4.7

Основные данные, относящиеся к лазеру на смеси $D + O_3 \rightarrow CO_2 (H + O_3 + CO_2)$, из работы [185]

Параметры	$OD - CO_2$ -лазер	$OH - CO_2$ -лазер
Состав смеси	$(O_3 + O_2) : CO_2 : He = 1 : 14 : 35$	
Давление в зоне генерации	15 мм. рт. ст.	
Скорость потока	$\sim 2 \cdot 10^5$ см/с	
Длина зоны генерации вдоль потока	> 20 см	
Общая мощность	960 Вт	
Коэффициент усиления	$2,65 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$	$2,45 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$
Удельная мощность	60 Вт·с/г	50 Вт·с/г

и прежде всего водорода [186]. На основе кинетической схемы горения водорода в кислороде [69] был проведен анализ оптимальных условий для получения атомарного водорода. Расчет показал, что на этом пути можно решить проблему атомарного водорода. Таким образом, в перспективе имеется возможность создания чисто химического $OH - CO_2$ -лазера с нетоксичными продуктами сгорания.

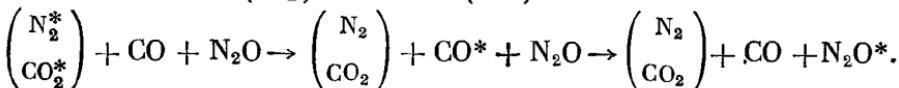
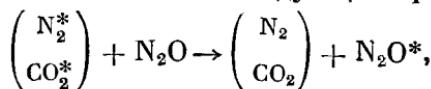
Авторы [112, 113] впервые продемонстрировали возможности цепной реакции между CO и N_2O , катализируемой парами Na . На ее основе был создан чисто химический непрерывный N_2O -лазер. Сама цепная реакция идет с возбуждением ее продуктов N_2 и CO_2 :



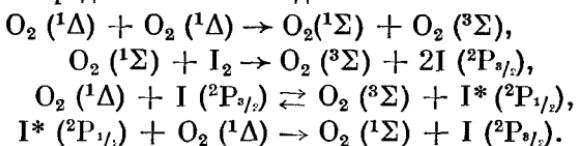
При комнатной температуре этот цепной процесс развивается весьма быстро и сопровождается интенсивной хемилуминесценцией D -линии Na . В качестве катализатора в [113] были успешно апробированы и другие металлы первой группы: K , Cs , Pb — ту же роль, по-видимому, могут выполнять Li и Fr . В типичных ус-

ловиях опытов длина цепи составляла $\approx 10-30$, т. е. такое число молекул CO_2 образовывалось на 1 атом Na .

Лазерное излучение наблюдалось только на переходе $[00^1] \rightarrow [10^0]$ молекулы N_2O ($\lambda = 10,8$ мкм). Концентрация последних берется в избытке по отношению к CO . Поскольку уровни молекул N_2O , CO , N_2 и CO_2 близки друг к другу, то механизм возбуждения N_2O мог включать следующие процессы:



Авторы работы [192] впервые продемонстрировали возможность создания чисто химического непрерывного лазера на электронных переходах. В экспериментах [192] была осуществлена генерация на переходах ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ атомов йода (длина волны излучения $\lambda = 1,315$ мкм). Возбужденные атомы (состояние ${}^2P_{1/2}$) образовывались при передаче энергии с метастабильного состояния $\text{O}_2({}^1\Delta)$. Кислород в состоянии ${}^1\Delta$ возникал в процессе химической реакции при пропускании потока Cl_2 через концентрированный раствор H_2O_2 ; причем его концентрация превосходила 40% от общей концентрации кислорода. В типичных экспериментах суммарное давление паров кислорода составляло около 1 мм рт. ст. Непосредственно на входе оптического резонатора (использовалась продольная конструкция) поток кислорода смешивался с потоком молекулярного иода, что приводило к диссоциации I_2 за счет присутствия небольшого количества $\text{O}_2({}^1\Sigma)$. Таким образом, кинетическая схема, включающая основные процессы, может быть представлена в виде



Приведенная схема, отвечающая механизму возбуждения атомов йода, впервые была предложена авторами [194].

Лазерная мощность, зарегистрированная в [192], составила около 4 мВт, при этом параметры системы были далеки от оптимальных. В дальнейшем [196] уровень мощности был доведен до 100 Вт.

В заключение настоящей главы приводится сводная таблица (табл. 4.8) по химическим лазерам непрерывного действия. В этой таблице даны ссылки на оригинальные публикации с указанием конкретных химических процессов возбуждения, способов инициирования и условий работы соответствующих лазеров.

Таблица 4.8

Основные типы химических непрерывных лазеров

Реакция, приводящая к инверсии	Условия работы	Способ инициирования	Литература
$H + Cl_2 \rightarrow HCl^* + Cl$ $H + Br_2 \rightarrow HBr^* + Br$ $Cl + HI \rightarrow HCl^* + I$	Смешение H с Cl_2 и Br_2 и Cl с HI в потоке очень низкого давления	Электрический разряд в потоке молекул водорода (хлора)	[1]
$F + H_2 \rightarrow HF^* + H$ $H + F_2 \rightarrow HF^* + F$ $F + HI \rightarrow HF^* + I$ $F + D_2 \rightarrow DF^* + D$ $F + DI \rightarrow DF^* + I$ $H + Cl_2 \rightarrow HCl^* + Cl$ $Cl + HI \rightarrow HCl^* + I$	Смешение атомарных компонентов с молекулярными в дозвуковом потоке. Ось резонатора расположена вдоль потока	ВЧ разряд в потоке H_2 , Cl_2 , D_2 , F_2 , SF_6	[19]
$F + H_2 \rightarrow HF^* + H$ $F + D_2 \rightarrow DF^* + D$	Смешение атомарных компонентов с H_2 (или D_2) в дозвуковом потоке	Разряд в потоке SF_6	[72, 73, 78, 79, 82]
$F + H_2 \rightarrow HF^* + H$ $F + D_2 \rightarrow DF^* + D$	Предварительно смешанный поток He , SF_6 и $H_2(D_2)$	Электрический разряд, стабилизированный магнитным полем, в смеси	[74]
$F_2 + NO \rightarrow NOF + F$ }	Смешение NO , F_2 , $H_2(D_2)$ в дозвуковом потоке.	Чисто химическое инициирование (метод вспомогательного реагента)	[10, 19]
$F + H_2 \rightarrow HF^* + H$ $F + D_2 \rightarrow DF^* + D$	Смешение дозвукового потока частично диссоциированного SF_6 и He с дозвуковым потоком $H_2(D_2)$	Разряд в потоке SF_6	[18]
$F + H_2 \rightarrow HF^* + H$ $F + D_2 \rightarrow DF^* + D$ $Cl + HI \rightarrow HCl^* + I$	Смешение звукового потока атомов галогенов со вторичным потоком	Разряд в потоке молекул галогенов	[75] [75] [76]
$Cl + HI \rightarrow HCl^* + I$	Дозвуковой поток смеси Cl + HI	Микроволновой разряд в потоке Cl , HI	[77]
$F + HCl \rightarrow HF^* + Cl$	Смешение в сверхзвуковом потоке атомарного фтора и молекул HCl	Нагрев F_2 в ударной волне	[41]
$F + H_2 \rightarrow HF^* + H$ }	Смешение частично диссоциированного фтора с водородом в дозвуковом потоке	Разряд в потоке фтора	[80, 81]
$F + H_2(D_2) \rightarrow HF^*(DF^*) + H(D)$	Смешение F с $H(D_2)$ в сверхзвуковом потоке. Ось резонатора перпендикулярна потоку	Получение атомарного фтора путем тепловой диссоциации SF_6 за счет энергии дугового разряда	[40, 43–57, 60]

Таблица 4.8 (продолжение)

Реакция, приводящая к инверсии	Условия работы	Способ инициирования	Литература
$F + HBr \rightarrow HF^* + Br$	Смешение F с HBr в сверхзвуковом потоке	Получение атомарного фтора путем тепловой диссоциации SF_6 за счет энергии дугового разряда	[57]
$F + H_2(D_2) \rightarrow HF^*(DF^*) + H(D)$	Смешение F с H_2 (или D_2) в сверхзвуковом потоке	Инициирование за счет тепла реакции $F + D_2(H_2) \rightarrow 2DF(HF)$, протекающей в камере горения	[16, 42, 58–61, 200]
$F + H_2 \rightarrow HF^* + H$ $H + F_2 \rightarrow HF^* + F$	Смешение частично диссоциированного F_2 с H_2 в сверхзвуковом потоке	Инициирование за счет внешнего источника	[62–64]
$CS_2 + O \rightarrow CS + SO$ $CS + O \rightarrow CO^* + S$	Медленный поток смеси $CS_2 + O_2$ низкого давления	Свободно горячее пламя	[85–90]
$CS_2 + O \rightarrow CS + SO$ $CS + O \rightarrow CO^* + S$	Смешение в дозвуковом потоке частично диссоциированного O_2 с CS_2	Разряд в потоке O_2	[91–93, 95–99, 102, 103, 116, 117]
То же	Смешение в сверхзвуковом потоке частично диссоциированного O_2 с CS_2	Дуговой разряд в Ar с последующим смешением с O_2	[94]
То же	Дозвуковой поток $CS_2 + O_2$	Разряд в смеси $CS_2 + O_2$ в области оптического резонатора.	[103, 104]
$CS_2 + O \rightarrow CS + SO$ $CS + O \rightarrow CO^* + S$ $S + O_2 \rightarrow SO + O$	Смешение в дозвуковом потоке CS/CS_2 с O/O_2	Разряд в потоке CS_2	[100]
То же	То же	Диссоциация CS_2 в термоэлектрической печи	[101]
Получение CO^* за счет реакций кислорода с соединением, содержащим углерод	Медленный поток смеси $CaO_2 + O_2 + He$.	Разряд в смеси в области резонатора	[105]
То же	Поток смеси; $He + CH_4 +$ воздух $He + C_6H_6 +$ воздух $He + C_2N_2 +$ воздух	То же	[106–108] [106] [109]
$O + CS_2 \rightarrow CS + SO$ $CS + O \rightarrow CO^* + S$	Смешение сверхзвукового потока частично диссоциированного O_2 с потоком CS_2	Диссоциация кислорода в ударной трубе	[114]

Таблица 4.8 (продолжение)

Реакция, приводящая к инверсии	Условия работы	Способ инициирования	Литература
$N + CS_2 \rightarrow CS + NS$ $NS + N \rightarrow N_2 + S$ $S + O_2 \rightarrow SO + O$ $O + CS_2 \rightarrow SO + CS$ $CS + O \rightarrow CO^* + S$	Смешение в медленном потоке N_2 и $(O_2 + CS_2)$	Разряд в потоке N_2	[116]
$Cl + HI \rightarrow HCl^* + I$ $HCl^* + CO_2 \rightarrow HCl + CO_2^*$ $H + Cl_2 \rightarrow HCl^* + Cl$ $HCl^* + CO_2 \rightarrow HCl + CO_2^*$	Дозвуковое смешение атомарных компонентов с молекулами	Электрический разряд в потоке молекул Cl_2 , H_2	[7]
$H + F_2 \rightarrow HF^* + F$ $HF^* + CO_2 \rightarrow HF + CO_2^*$ $F + D_2 \rightarrow DF^* + D$ $DF^* + CO_2 \rightarrow DF + CO_2^*$	То же	Электрический разряд в потоке молекул H_2 , F_2	[7, 8]
$H + Br_2 \rightarrow HBr^* + Br$ $HBr^* + CO_2 \rightarrow HBr + CO_2^*$	То же	Электрический разряд в потоке молекул H_2	[20]
$NO + F_2 \rightarrow NOF + F$ $F + H_2(D_2) \rightarrow HF^*(DF^*) + H(D)$ $H(D) + F_2 \rightarrow HF^*(DF^*) + F$ $HF^*(DF^*) + CO_2 \rightarrow HF(DF) + CO_2^*$	Смешение NO , F_2 , $H_2(D_2)$, CO_2 и He в дозвуковом потоке; продольная и поперечная геометрия резонатора	Чисто химическое инициирование (метод вспомогательного реагента)	[2-4, 9, 10-14]
$NO + F_2 \rightarrow NOF + F$ $F + D_2 \rightarrow DF^* + D$ $D + F_2 \rightarrow DF^* + F$ $DF^* + CO_2 \rightarrow DF + CO_2^*$	Смешение в сверхзвуковом потоке. Нагрев первичного потока осуществляется за счет тепла, выделяемого в реакции $NO + F_2 \rightarrow NOF + F$, смесь разбавлена гелием	Чисто химическое инициирование (метод вспомогательного реагента)	[14]
То же	Без нагрева в газогенераторе	То же	[191]
$F + D_2(H_2) \rightarrow$ $\rightarrow DF^*(HF^*) + D(H)$ $D(H) + F_2 \rightarrow$ $\rightarrow DF^*(HF^*) + F$ $DF^*(HF^*) + CO_2 \rightarrow$ $\rightarrow DF(HF) + CO_2^*$	Смешение в сверхзвуковом потоке	Инициирование за счет тепла реакции $F_2 + H_2(D_2) \rightarrow 2HF(DF)$ в камере сгорания	[16]
$F + D_2 \rightarrow DF^* + D$ $D + F_2 \rightarrow DF^* + F$ $DF^* + CO_2 \rightarrow DF + CO_2^*$	Смешение в сверхзвуковом потоке; первичный поток: $O_2/CO/N_2/CO_2$, в качестве катализатора реакции в камере сгорания использовался метан	Инициирование за счет тепла реакции $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$, протекающей в камере сгорания	[15]
$F + D_2 \rightarrow DF^* + D$ $D + F_2 \rightarrow DF^* + F$ $DF^* + CO_2 \rightarrow DF + CO_2^*$	Смешение в сверхзвуковом потоке	Источник инициирования — химическая энергия топливных композиций: $CO/O_2/F_2$; D_2/F_2 ; C_6Fe_4/F_2 ; C_6Fe_4/NF_3	[17]

Таблица 4.8 (окончание)

Реакция, приводящая к инверсии	Условия работы	Способ инициирования	Литература
$\text{CS}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CS} + \text{SO}$ $\text{CS} + \text{O} \rightarrow \text{CO}^* + \text{S}$ $\text{CO}^* + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2^* + \text{CO}$	Смешение в дозвуковом потоке частично диссоциированного O_2 и $(\text{CS}_2 + \text{CO}_2)$	Разряд в потоке O_2	[110, 111]
$\text{CS}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CS} + \text{SO}$ $\text{CS} + \text{O} \rightarrow \text{CO}^* + \text{S}$ $\text{CO}^* + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}^* + \text{CO}$	Смешение в дозвуковом потоке частично диссоциированного O_2 и $(\text{CS}_2 + \text{N}_2\text{O})$	Разряд в потоке O_2	[111]
$\text{Na} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NaO} + \text{N}_2^*$ $\text{NaO} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2^* + \text{Na}$ $(\text{N}_2^*, \text{CO}_2^*) \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow (\text{N}_2, \text{CO}_2) + \text{N}_2\text{O}^*$	Медленный поток $\text{Na}-(\text{N}_2\text{O}, \text{CO})$	Воспламенение, катализируемое Na (вместо Na использовались также K , Rb , Cs)	[112, 113]
$\text{D} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OD}^* + \text{O}_2$ $\text{OD}^* + \text{CO}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{OD} + \text{CO}_2^*$	Смешение атомарногодейтерия с озоном и углекислым газом в сверхзвуковой струе	Нагрев смеси $\text{D}_2 + \text{Ar}$ в ударной трубе	[115, 184, 185]
$\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH}^* + \text{O}_2$ $\text{OH}^* + \text{CO}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{OH} + \text{CO}_2^*$	Смешение атомарного водорода с озоном и углекислым газом в сверхзвуковой струе	Нагрев смеси $\text{H}_2 + \text{Ar}$ в ударной трубе	[185]
$2\text{NO} + \text{ClO}_2 \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{Cl}$ $\text{Cl} + \text{HI} \rightarrow \text{HCl}^* + \text{I}$	Дозвуковое смешение потоков NO , ClO_2 , HI	Чисто химическое инициирование (метод вспомогательного реагента)	[193, 197, 198]
То же	Сверхзвуковой вариант	То же	[199]
$2\text{NO} + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Cl}$ $\text{Cl} + \text{HI} \rightarrow \text{HCl}^* + \text{I}$ $\text{HCl}^* + \text{CO}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{HCl} + \text{CO}_2^*$	Дозвуковое смешение потоков NO , ClO_2 , HI и CO_2	Чисто химическое инициирование	[193, 197]
$2\text{NO} + \text{ClO}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{Cl}$ $\text{Cl} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{BrCl} + \text{Br}$ $\text{Br} + \text{HI} \rightarrow \text{HBr}^* + \text{I}$	Дозвуковое смешение NO , ClO_2 , Br_2 , HI	Чисто химическое инициирование	[195]
$\text{O}_2(^1\Delta) + \text{O}_2(^1\Delta) \rightarrow$ $\rightarrow \text{O}_2(^3\Sigma) + \text{O}_2(^3\Sigma)$ $\text{O}_2(^1\Sigma) + \text{I}_2 \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{I}(^2P_{3/2}) + \text{O}_2(^3\Sigma)$ $\text{O}_2(^1\Delta) + \text{I}(^2P_{3/2}) \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{O}_2(^3\Sigma) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ $\text{I}^*(^2P_{1/2}) + \text{O}_2(^1\Delta) \rightarrow$ $\rightarrow \text{O}_2(^3\Sigma) + \text{I}(^2P_{3/2})$	Дозвуковое смешение потоков $\text{O}_2(^1\Delta)$ и I_2 ; кислород в состоянии ${}^1\Delta$ образуется при пропускании потока Cl_2 через концентрированный раствор H_2O_2	Чисто химическое инициирование	[192, 196]

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЛАЗЕРОВ

§ 1. О фотонном разветвлении в цепных реакциях и химических лазерах, инициируемых ИК излучением

Создать чисто химический лазер в настоящее время удалось лишь в режиме непрерывного действия при слиянии потоков реагентов. Получение же большой импульсной лазерной энергии в существующих химических лазерах сопряжено с затратами энергии на образование активных центров, составляющими как минимум 10% от выходной лазерной энергии. Таким образом, увеличение энергии импульсного лазера требует в существующих системах пропорционального увеличения энергии инициирования, что накладывает существенные ограничения на дальнейший рост энергии в импульсных системах. Чисто химические импульсные лазеры могли бы быть созданы на основе разветвленных цепных реакций, однако поиск подходящих реакций пока не увенчался успехом.

В последнее время [1, 2] предложена принципиально новая схема инициирования лазерохимического процесса, на основе которой возможно создание чисто химических усилителей энергии импульсного лазерного ИК излучения. В таких усилителях лазерные фотоны принимают непосредственное участие в химическом процессе, инициируя зарождение активных центров цепи.

В настоящем параграфе рассмотрен этот подход.

Если цепная реакция, приводящая к индуцированному излучению фотонов, может быть инициирована фотонами той же длины волны, а испускание фотонов в процессе реакции будет компенсировать или превосходить затраты фотонов на ее инициирование (образование активных центров), то процесс в целом может стать самоподдерживающимся. Идея о принципиальной осуществимости подобного процесса впервые высказана в [3], где было обнаружено фотохимическое действие ИК излучения. Самоускоряющаяся химическая реакция, протекающая по такому механизму, может рассматриваться как реакция с фотонным механизмом разветвления, в отличие от хорошо известных материального и энергетического разветвлений [4]. На основе реакций с фотонным разветвлением возможно создание многоакадных чисто химических лазеров-усилителей, не требующих подвода

энергии в форме УФ излучения, разряда или электронного пучка. В каскаде усилителей на фотонно-разветвленной реакции излучение предыдущего каскада само инициирует реакцию в последующем каскаде, имеющем бóльшие размеры. Возможность усиления энергии излучения основана на том, что в химических лазерах на цепных реакциях принципиально необходимые затраты энергии на инициирование реакции намного меньше энергии излучения. В этом отношении особенно выделяются системы $\text{H}_2\text{-F}_2$ и $\text{D}_2\text{-F}_2\text{-CO}_2$, для которых КПД по поглощенной энергии при инициировании электронным пучком может достигать $\sim 1000\%$ и $\sim 4000\text{--}5000\%$ соответственно при высоком уровне удельного энергосъема (см. гл. 2).

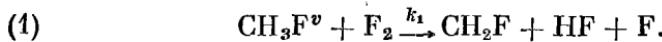
В [1, 2] показана возможность осуществления реакции с фотонным разветвлением и усиления энергии ИК излучения в смеси $\text{CH}_3\text{F}\text{-D}_2\text{-F}_2\text{-CO}_2\text{-He}$. В этой молекулярной системе молекулы CH_3F резонансно поглощают излучение на длине волны 9,6 мкм и вступают затем в реакцию с F_2 с образованием атомов F. Лазерохимический процесс описывается следующей кинетической схемой.

Возбуждение молекул CH_3F фотонами с длиной волны 9,6 мкм путем *m*-кратного поглощения:



где *m* — число фотонов, необходимых для активации молекул CH_3F ; *v* означает колебательное возбуждение CH_3F .

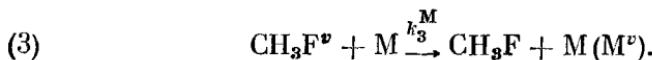
Химическая реакция колебательно возбужденных молекул CH_3F и F_2 , приводящая к образованию активных центров цепи:



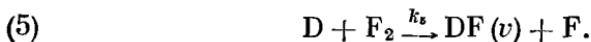
Вторичная реакция зарождения активных центров:



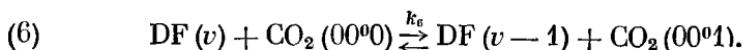
Тушение возбужденных молекул CH_3F :



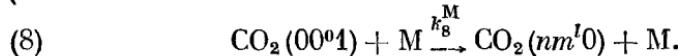
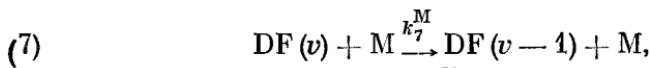
Цепная реакция, приводящая к образованию возбужденных молекул DF:



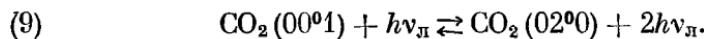
Передача энергии от DF к CO_2 :



Релаксация возбужденных молекул DF и CO₂:



Когерентное излучение молекул CO₂:



Стадии (0) и (3) определяют зарождение активных центров под действием ИК излучения; стадии (4)–(9) — это основные стадии в работе химического DF—CO₂-лазера. В этой схеме фотоны выступают в качестве полноправного участника химического процесса. Процесс, описываемый приведенной кинетической схемой, представляет собой разветвленный цепной процесс в том случае, если стадии излучения фотонов и зарождения активных центров перекрываются во времени [и, кроме того, выполнено условие

$$f > m/\varphi l,$$

где f — квантовый выход когерентного излучения, т. е. число лазерных фотонов, излученных в процессе цепной реакции в расчете на один активный центр; φ — коэффициент, учитывающий потери колебательных квантов вследствие релаксации CH₃F и детально рассмотренный ниже; l — число активных центров, возникающих в результате реакций зарождения и равное в рассматриваемом случае двум (реакции (1) и (2)).

На кинетическую схему (0)–(9) можно смотреть шире. В частности, стадии ИК инициирования и излучения могут быть разделены во времени (короткое инициирование по сравнению с длительностью цепной реакции). Кроме того, ИК инициирование и лазерное излучение могут осуществляться на разных частотах, отвечающих различным колебательно-вращательным переходам, так что частота выходного лазерного излучения не совпадает с частотой, отвечающей эффективному поглощению молекул CH₃F (например, инициирование на длине волны 9,6 мкм и лазерное излучение на длине волны 10,6 мкм). Этот вариант не позволяет осуществить многокаскадное усиление. Однако он может оказаться целесообразным для конечной ступени усилительного каскада, поскольку в нем снимаются ограничения, обусловленные наличием поглощающей среды на частоте генерации усиления). Представляется интерес и вариант, в котором инициирующие и выходные фотоны излучаются молекулами разной природы. Например, инициирование реакции лазерным излучением молекул CO₂ на длине волны 9,6 или 10,6 мкм с целью получения лазерного излучения на молекулах DF (HF) с длиной волны 3,8 (2,7) мкм и наоборот. Во всех этих вариантах целесо-

образнее говорить не о лазерах на реакции с фотонным разветвлением, а о химических лазерах (усилителях и генераторах), инициируемых ИК излучением. Последнее понятие охватывает как частный случай фотонно-разветвленную реакцию.

К настоящему времени проведен ряд экспериментов по получению инверсии населенностей и генерации излучения на колебательно-вращательных переходах молекул HF (DF) в нецензурных системах $SF_6 + H_2$ (D_2) [5—7], $SF_6 + C_3H_8$ [7] и $N_2F_4 + H_2$ (D_2) [8, 9], инициируемых излучением CO₂-лазера. Во всех исследованных случаях коэффициент преобразования энергии крайне мал: 10^{-4} — 10^{-3} . С увеличением давления смесей выше нескольких мм рт. ст. эффективность преобразования падает. Введение молекулярного фтора в рабочую смесь с целью осуществления цепной реакции не приводит к принципиальному увеличению эффективности преобразования [5]. Полученные данные указывают на трудность инициирования рабочих реакций в химических лазерах путем диссоциации молекул SF₆ и N₂F₄ под действием резонансного облучения ИК квантами. Здесь предполагается, что образование активных центров идет через диссоциацию облучаемых молекул, на что указывает ряд экспериментальных фактов [10]. Малая эффективность диссоциации поглощающих излучение молекул в условиях лазерной среды, по-видимому, объясняется быстрой релаксацией возбуждения, препятствующей накоплению в молекулах достаточно большого количества (несколько десятков) квантов, необходимых для диссоциации. Возможно, что преодолеть релаксацию удается за счет увеличения скорости ввода энергии в систему [6]. Однако на этом пути могут возникнуть трудности в осуществлении многоскадного усиления из-за рассогласования длительностей инициирования и лазерного излучения в процессе цепной реакции.

Так или иначе представляет принципиальный интерес поиск более эффективных механизмов инициирования химических лазеров с использованием энергии ИК излучения. Перспективным для этой цели является лазерное возбуждение молекул с последующим вступлением их в экзотермическую химическую реакцию, сопровождающуюся образованием активных центров. Нельзя исключать и термонейтральные или слегка эндотермические реакции. Если энергия активации химической реакции не слишком велика, то может быть существенно снижен необходимый уровень колебательного возбуждения облучаемых молекул и достигнут выигрыш в затратах энергии на инициирование (частично и за счет экзотермичности реакции зарождения центров) по сравнению со случаем образования активных центров по каналу диссоциации.

Рассматриваемая в [1, 2] реакция колебательно-возбужденного фтористого метила с молекулярным фтором, приводящая

к образованию атомов F, привлекательна по следующим причинам.

1. Молекулы фтористого метила способны резонансно поглощать излучение CO₂-лазера, причем сечение поглощения, равное по оценкам из данных работ [10, 11] 10⁻¹⁸—10⁻¹⁹ см, обеспечивает возможность проникновения света на значительную глубину при концентрациях CH₃F в интервале значений 10¹⁶—10¹⁷ см⁻³, необходимых для образования требующегося количества атомарного фтора. При этом распределенные потери остаются в несколько раз меньше ненасыщенного коэффициента усиления DF—CO₂-лазера.

2. Колебательная $V \rightarrow T$ -релаксация CH₃F — это довольно медленный процесс, протекающий за $\sim 15\ 000$ газокинетических столкновений [12].

3. Реакция зарождения активных центров (1) идет, как оценено ниже, при умеренном уровне колебательного возбуждения CH₃F и она достаточно быстра для того, чтобы обеспечить необходимую скорость наработки атомов F и конкурировать с релаксацией возбуждения по каналу (3).

4. Радикал CH₂F, образующийся при реакции колебательно-возбужденного фтористого метила со фтором, также быстро реагирует с F₂, и в результате возникает второй атом F. Это в два раза снижает затраты энергии на образование активного центра.

Оценим достижимый коэффициент усиления по энергии в DF—CO₂-лазере, инициируемом ИК излучением. Будем считать, что активация молекул CH₃F в рассматриваемых ниже условиях высокого давления происходит путем последовательного поглощения молекулой n квантов на резонансном переходе. Верхнее состояние поглощающего резонансного перехода при высоких давлениях быстро опустошается за счет перехода молекулы в другие состояния, а нижнее — также быстро заполняется при молекулярных столкновениях и в широком диапазоне интенсивностей ИК излучения процесс активации лимитируется стадией поглощения.

Накопление энергии в молекуле может параллельно осуществляться и по другому механизму: известно, что многоатомные молекулы способны эффективно набирать энергию в поле ИК излучения в отсутствие столкновений [13, 14]. Однако это не меняет существа сделанных выводов относительно энергетики системы.

Проанализируем математически более простой вариант преобразования энергии, в котором можно пренебречь влиянием излучаемых в ходе реакции фотонов на процесс инициирования, что соответствует случаю разнесенных частот инициирующих и излучаемых фотонов. В этом варианте вся энергия, необходимая для инициирования, поставляется входным импульсом ИК излу-

чения. Ясно, что если возможно усиление энергии в рассматриваемом варианте, то оно тем более возможно в условиях фотонно-разветвленной реакции, когда на инициирование идет небольшая часть излучаемых фотонов, позволяющая, однако, заметно снизить энергетические требования к внешнему инициирующему импульсу. Динамика фотонно-разветвленной реакции более сложна и требует численного анализа, однако можно ожидать в этом случае возрастания коэффициента усиления по энергии как минимум в 2—3 раза благодаря более «мягким» условиям возбуждения.

В рамках принятых допущений кинетические уравнения, описывающие процесс инициирования цепной реакции, запишутся в виде

$$\frac{dn_{\text{CH}_3\text{F}^v}}{dt} = \frac{\sigma I}{m} n_{\text{CH}_3\text{F}} - n_{\text{CH}_3\text{F}^v} \left(k_1 n_{\text{F}_2} + \sum_M k_3^M n_M \right), \quad (5.1)$$

$$\frac{dn_a}{dt} = 2k_1 n_{\text{CH}_3\text{F}^v} n_{\text{F}_2}, \quad (5.2)$$

где σ — сечение поглощения молекул CH_3F на длине волны инициирующего излучения; I — интенсивность инициирующего излучения; $n_{\text{CH}_3\text{F}^v}$ — концентрация молекул CH_3F , поглотивших m квантов; n_M — концентрация компонента M ; k_1 , k_3^M — константы скорости процессов (1) и (3); n_a — суммарная концентрация атомов F и D .

Следуя [1, 2], анализ процесса инициирования и оценку коэффициента усиления по энергии проведем, ориентируясь на условия в среде $\text{DF}-\text{CO}_2$ -лазера, отвечающие прогнозированному в гл. 2 режиму излучения с высокими значениями квантового выхода и удельного энергосъема. Эти условия (парциальные давления компонентов и начальная температура смеси, концентрация активных центров), а также энергетические и временные характеристики лазерного излучения таковы: $\text{D}_2 : \text{F}_2 : \text{CO}_2 : \text{He} = 1 : 3,7 : 0,4 : 3,7$; $p = 1$ атм; $T_0 = 300$ К; $n_a = 3,7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; $t_{\text{л}} = 3,3 \text{ мкс}$; $\epsilon_{\text{л}} = 333 \text{ Дж/л}$; $f = 4750$.

Будем считать, что длительность инициирующего импульса ИК излучения несколько меньше длительности лазерного излучения и составляет $2 \cdot 10^{-6}$ с.

Коэффициент 2 в правой части уравнения (5.2) учитывает появление второго атома F в результате реакции (2), следующей, как это можно оценить, почти мгновенно за реакцией (1). Действительно, на основании экспериментального исследования реакций фторирования метана CH_4 и фтористого метила CH_3F [15] можно полагать, что константа скорости реакции (2) близка к таковой для процесса $\text{CH}_3 + \text{F}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{F} + \text{F}$ и равной согласно [15] $1,2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$. В таком случае характерное время реакции

(2) при рассматриваемых концентрациях F_2 $n_{F_2} \approx 10^{20}$ см⁻³ порядка 10^{-7} с, что намного короче длительности инициирования. В рассматриваемых условиях характерные времена исчезновения CH_3F^v по каналам (1) и (3) также много меньше длительности инициирования, и концентрацию CH_3F^v можно считать квазистационарной. Тогда кинетика образования активных центров опишется уравнением

$$\frac{dn_a}{dt} = 2 \frac{\Phi}{m} \sigma I n_{\text{CH}_3\text{F}}, \quad (5.3)$$

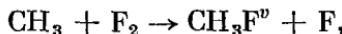
где

$$\Phi = \frac{k_1 n_{F_2}}{k_1 n_{F_2} + \sum_M k_3^M n_M}$$

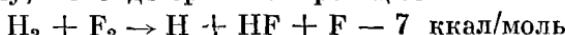
— коэффициент, равный отношению скорости исчезновения возбужденных молекул CH_3F по каналу разветвления (1) к суммарной скорости исчезновения CH_3F^v по каналам разветвления (1) и релаксации (3).

Уравнение (5.3) позволяет оценить интенсивность I инициирующего ИК излучения, необходимую для наработки заданного числа активных центров в единице объема n_a , если определены значения входящих в него параметров m , Φ , σ , $n_{\text{CH}_3\text{F}}$.

Число колебательных квантов m , необходимых для активации молекул CH_3F , определим из следующих соображений. Процесс (1) ответствен за разветвление в реакции фторирования метана; изученной в [15]. В реагирующей системе $\text{CH}_4 + F_2$ колебательно-возбужденные молекулы фтористого метила образуются в результате реакции



тепловой эффект которой составляет примерно 80 ккал/моль. Если считать по аналогии с реакцией $\text{H} + F_2 \rightarrow \text{HF}^v + F$, что ~50% экзотермичности реакции идет на колебательное возбуждение продукта, то энергия колебаний CH_3F^v составит приблизительно 40 ккал/моль. Для достижения такого же уровня колебательного возбуждения CH_3F достаточно поглощение 13-ти квантов CO₂-лазера. Эта оценка представляет собой верхнюю граничную оценку, так как она относится к условиям, когда реакция (1) заведомо протекает. Поскольку реакция (1) экзотермична, то оценка необходимой колебательной энергии CH_3F снизу дается энергией активации реакции невозбужденного фтористого метила со фтором. Хотя энергия активации этой реакции не известна, она вряд ли превышает энергию активации аналогичной по механизму, но эндотермичной реакции



и равную 20 ккал/моль.

Таким образом, вполне вероятно, что реакция (1) будет идти при поглощении всего 6—7 или даже меньшего числа фотонов CO₂-лазера. В наших расчетах мы будем полагать, что $m = 13$, т. е. пользоваться оценкой сверху. Для оценки коэффициента φ используем измеренное в [15] значение константы скорости процесса (1) и экспериментальные данные по константам скорости релаксации CH₃F на различных компонентах, полученные в [12, 16]: $k_1 = 10^{-14} - 10^{-13}$ см³/с, $k_3^M = 2,2 \cdot 10^{-14}$ см³/с ($M = \text{CH}_3\text{F}$, He; эффективность F₂ и D₂ принята такой же), $k_3^{\text{CO}_2} = 10^{-12}$ см³/с. Основной вклад в релаксацию CH₃F^v вносит релаксация на CO₂, осуществляющаяся путем квазирезонансной передачи энергии. Поэтому для реализации возможно более высоких значений φ оптимальными являются смеси с большим отношением $n_{\text{F}_2}/n_{\text{CO}_2}$. Это требование как раз выполняется в смесях, характеризующихся высоким квантовым выходом лазерного излучения. Для условий, указанных выше, коэффициент φ лежит в пределах 0,073—0,43. Примем, для определенности, что сечение поглощения CH₃F равно $3 \cdot 10^{-19}$ см² в соответствии с проведенной оценкой, а концентрацию CH₃F положим равной 10^{17} см⁻³. Тогда для наработки требуемой концентрации активных центров за 2 мкс интенсивность ИК излучения должна быть $(0,2 - 1,2) \cdot 10^5$ Вт/см². Следует отметить, что квазистационарная концентрация молекул CH₃F^v, обладающих необходимой энергией колебательного возбуждения, в рассматриваемых условиях намного ниже общей концентрации CH₃F и составляет $\sim 1\%$ от последней в соответствии с формулой

$$n_{\text{CH}_3\text{F}^v} = \frac{\sigma I}{m} \left(k_1 n_{\text{F}_2} + \sum_M k_3^M n_M \right)^{-1} n_{\text{CH}_3\text{F}}.$$

Простой расчет показывает, что необходимая концентрация активированных молекул CH₃F^v с запасом колебательных квантов $m \geq 13$ достигается при среднем числе колебательных квантов на молекулу около 3. То, что такой уровень колебательного возбуждения фтористого метила может быть действительно реализован в условиях среды высокого давления, показано экспериментально в [11]. Проведенный анализ позволяет оценить искомый коэффициент усиления по энергии, определяемый как отношение излученной лазером энергии к энергии инициирования. Затраты фотонов на образование одного активного центра равны $m/2\varphi$, а число излученных лазерных фотонов в расчете на один активный центр равно f . Тогда для коэффициента усиления по энергии K можно записать

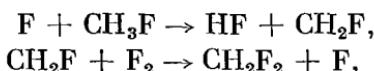
$$K = 2 \frac{f\varphi}{m}. \quad (5.4)$$

Подставляя в (5.4) значения всех параметров, найдем, что в рассматриваемом варианте коэффициент усиления по энергии

K равен 50—300. Если даже ориентироваться не на предельно высокие значения квантового выхода генерации f , а принять для f в несколько раз более низкие значения, то и тогда приходим к выводу о возможности создания на основе предлагаемой схемы химического лазера, инициируемого ИК излучением, с коэффициентом усиления по энергии не ниже 10.

Проведенный анализ позволяет заключить, что в условиях фотонно-разветвленной реакции, когда и поглощаемые и излучающиеся фотоны имеют одну и ту же частоту, коэффициент усиления K одного каскада усиления будет лежать в пределах 10^1 — 10^3 . Уже при трехкаскадном усилении энергия «стартового» импульса будет составлять лишь 10^{-3} — 10^{-9} от выходной энергии, т. е. энергетические требования к задающему генератору будут очень низкими. Это и позволяет говорить об автономности импульсных химических лазеров на фотонно-разветвленной реакции.

Отметим, что при анализе кинетической схемы пренебрегалось выгоранием CH_3F в процессе цепной реакции



идущей параллельно с цепью (4), (5). Время выгорания CH_3F , обусловленное этой реакцией, в рассматриваемых условиях превышает 30 мкс, что на порядок величины больше длительности лазерохимического процесса. Дополнительный вклад в разветвлении цепи может вносить распад колебательно-возбужденных молекул CH_2F_2^v , образующихся в реакции (2), тепловой эффект которой равен 80 ккал/моль, а доля распадающихся молекул CH_2F_2^v в условиях низких давлений (1—10 мм рт. ст.) согласно [15] лежит в пределах $(2\text{--}5) \cdot 10^{-2}$. Учет этого процесса только увеличит оцененное значение достижимого коэффициента усиления по энергии, однако распад при высоких давлениях не изучался.

Важным вопросом является вопрос о стабильности смеси фтористого метила со фтором. Экспериментальные исследования показывают, что процесс самовоспламенения таких смесей в условиях низких давлений реагентов полностью подавляется путем разбавления реагентов аргоном. Еще более эффективным для этой цели является введение в смесь CO_2 и O_2 [15]. Это в принципе позволяет надеяться на достижение стабильности рабочей смеси $\text{CH}_3\text{F} + \text{CO}_2 + \text{D}_2 + \text{F}_2 + \text{He} + \text{O}_2$ высокого давления в течение времени ~ 10 мин, достаточного для проведения лазерного эксперимента. Если же долговременная стабильность рабочей смеси при высоких давлениях не будет достигнута, то для реализации рассмотренного лазерохимического процесса может быть использован реактор с быстрым (за время $\sim 10^{-3}$ с) турбулент-

ным смешением компонентов, напускаемых в рабочий объем через решетку сопел.

В дальнейшем представляет существенный интерес осуществить разветвленный цепной процесс, в котором проявлялось бы совместное взаимно обусловленное действие фотонного и обычного энергетического (или материального) механизмов разветвления в едином фотонно-химическом разветвленном цепном процессе. Количественный анализ, проведенный в данном параграфе, а также в гл. 2, дает основания для положительного ответа на вопрос об осуществимости подобного комбинированного процесса, хотя этот вопрос еще требует дальнейших исследований. Реализация такого, пока гипотетического, разветвленного фотонно-химического процесса позволила бы достичь предельно высоких энергетических характеристик химических лазеров, поскольку действие каждого акта фотонного разветвления при этом процессе многократно усиливалось бы энергетическим разветвлением и наоборот. Следует отметить принципиальное отличие обсуждаемого здесь фотонно-химического разветвленного цепного процесса от разветвленного хемоволнового процесса, обсуждавшегося еще в 60-х годах (см. [4] к гл. 1). Рассмотренный в [4] гл. 1 хемоволновой процесс — это процесс одновременного протекания цепной химической реакции и разветвленной «квантовой реакции» (индуцированного излучения), между которыми нет взаимного влияния.

§ 2. Химические лазеры и возможность их применения для термоядерного синтеза

1. Основные принципы лазерного термоядерного синтеза (ЛТС). Одним из возможных источников энергии может служить реакция синтеза ядер тяжелых изотопов водорода —дейтерия и трития: $D + T \rightarrow He^4 + n + 17,6 \text{ МэВ}$. Для протекания реакций ядерного синтеза необходимо нагреть вещество до сверхвысоких температур, когда кинетическая энергия ядер окажется достаточно большой для преодоления электростатического отталкивания при столкновениях. Поэтому реакции ядерного синтеза называются термоядерными. Для дейтерия с тритием температура должна быть выше 50 млн. градусов.

Проблема освоения термоядерной энергии или проблема управляемого термоядерного синтеза состоит в том, чтобы научиться добывать термоядерную энергию «малыми порциями», которые затем можно использовать в технических установках.

В начале 60-х годов на основании теоретических оценок в работе [17] было предложено для нагрева плазмы до термоядерных температур использовать лазеры. Эксперименты, проводимые в ФИАНе, привели в 1969 г. к обнаружению нейтронного излу-

чения из лазерной плазмы [18]. За последнее десятилетие исследования в области лазерного управляемого термоядерного синтеза (ЛТС) получили столь широкое развитие, что могут, подобно магнитному удержанию плазмы, рассматриваться как самостоятельный путь решения энергетической проблемы.

Лазерный термоядерный синтез в его простейшей концептуальной форме иллюстрируется на рис. 5.1. Лазерный свет поглощается в поверхностном слое симметрично облучаемой шарообразной мишени из смесидейтерия с тритием в твердом или жидкоком состоянии, создавая расширяющееся облако горячей плазмы. Эта плазма создает давление на внутреннюю часть горючего в сотни миллиардов атмосфер, слагающееся из двух компонент: статического давления, обусловленного высокой температурой облака, и реактивного давления расширяющегося вещества. Световым давлением, хотя оно и достигает $\sim 10^6$ атм, можно пренебречь.

В этом процессе имеется много тонких и сложных деталей, но суммарный эффект сводится к сжатию и нагреву горючего, образованию в центральной области сверхплотной горячей плазмы и реализации в ней условий для термоядерного синтеза. При высокой температуре и плотности давление, возникающее в плазме, оказывается чрезвычайно большим. Интенсивный когерентный свет приводит к параметрическому возбуждению плазменных неустойчивостей, вызывающих рассеяние энергии излучения в плазме [19]. Это приводит к тому, что практически невозможно воспрепятствовать быстрому разлету плазменного сгустка. Термоядерный синтез должен происходить за времена, меньшие времени разлета горючего. Таким образом, процесс термоядерного синтезадейтериево-тритиевой смеси будет происходить подобно микровзрыву.

Необходимо, чтобы за время существования плазмы, т. е. до того, как она успеет существенно охладиться или разлететься, произошло достаточное количество элементарных актов реакции и выделившаяся при этом энергия, превысила энергию нагрева плазмы. Это условие (критерий Лоусона) легко записать через простейшие характеристики плазмы. Тепловая энергия плазмы равна $E_t = 2(3nkTV/2)$ (n — концентрация ионов,

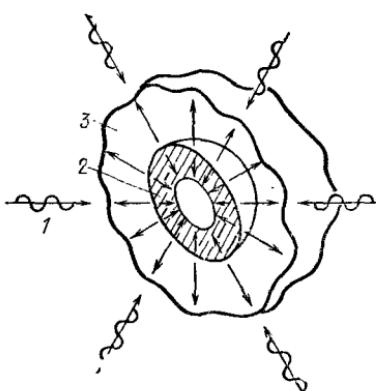
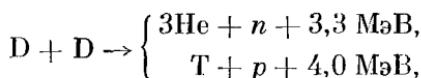


Рис. 5.1. Лазерное сжатие мишени из термоядерного горючего:
1 — лазерное излучение; 2 — взрывающееся горючее; 3 — расширяющаяся плазма.

V — объем плазмы, T — температура, k — постоянная Больцмана). Множитель 2 в выражении для E_t вошел потому, что водородная плазма состоит из равного количества электронов и ионов, а теплоемкости ионного и электронного газов одинаковы.

Энергия, выделяющаяся в результате термоядерных реакций, может быть записана как $E_{\text{ти}} = \langle \sigma v \rangle_{\text{DT}} n^2 V \tau$, где $\langle \sigma v \rangle_{\text{DT}}$ — константа скорости реакции синтеза, τ — время существования горячей плазмы. Если принять в этих соотношениях $T = 10$ кэВ (10^8 К) и учесть, что величина $\langle \sigma v \rangle_{\text{DT}}$ — известная функция температуры ($\langle \sigma v \rangle_{\text{DT}} = 1,2 \cdot 10^{-16}$ см 3 ·с $^{-1}$ при $T = 10$ кэВ), то после подстановки численных множителей равенство $E_t = E_{\text{ти}}$ можно переписать в виде $n\tau = 10^{14}$ (см $^{-3}$ ·с). Таким образом, энергетический выигрыш ($E_{\text{ти}} > E_t$) получится, если произведение концентрации частиц на время существования плазмы будет больше некоторого критического значения: $n\tau > 10^{14}$ при $T = 10$ кэВ. Для чисто дейтериевой плазмы, в которой протекают реакции



условие положительного выхода энергии более жесткое: $n\tau > 10^{16}$.

Время инерциального удержания плазмы τ приближенно равно времени движения волны разрежения от поверхности к центру мишени радиуса r :

$$\tau \approx \frac{1}{\kappa} \frac{r}{v_s},$$

где v_s — скорость звука, равная $v_s \approx (p/\rho)^{1/2} \sim 10^8$ см·с $^{-1}$, κ — числовой коэффициент, равный 4—5. Поэтому критерий Лоусона для лазерного синтеза можно записать в эквивалентной форме как $\rho r \geqslant 0,3$ (г/см 2), где ρ — плотность нагретого вещества в г/см 3 .

Так как при сжатии время разлета сокращается лишь как радиус, т. е. при сферическом сжатии — лишь как кубический корень из плотности, сильное сжатие позволяет выполнить критерий Лоусона при меньшей массе m термоядерной плазмы и, следовательно, при меньшей вкладываемой в нее световой энергии: $E_t \sim m \sim \rho r^3 \equiv \rho^{-2} (\rho r)^3 \sim \rho^{-2}$. Тысячекратное сжатие понижает требуемую энергию лазерного импульса в миллион раз и сводит ее к разумным значениям (10^4 — 10^5 Дж).

С другой стороны, при фиксированной массе D-T-горючего и фиксированной температуре сжатие увеличивает коэффициент усиления по энергии G :

$$G = \frac{E_{\text{ти}}}{E_t} \sim \rho r \sim \rho^{1/3} \sim \frac{1}{r^2}.$$

Решение проблемы термоядерного синтеза на основе ($D + T$)-реакции явится шагом к последующей реализации ($D + D$)-синтеза и овладению ресурсами дейтерия. Полное количество D в океанах $\sim 4 \cdot 10^{13}$ тонн, что эквивалентно энергии 10^{20} кВт-лет, а полная потребляемая на всей планете мощность составляет $\sim 10^{10}$ кВт. Необходимо отметить существенные обстоятельства, играющие важную роль в проблеме применения лазеров для термоядерного синтеза. КПД действующих лазерных установок в режиме излучения коротких импульсов сравнительно низок. Например, для лазеров на неодимовом стекле он составляет доли процента. Поэтому для компенсации потерь энергии при генерации лазерного импульса необходимо, чтобы в термоядерной реакции выделилось в сотни раз больше энергии по сравнению с энергией нагревающего импульса. Однако полный энергозапас термоядерного горючего лишь в 300 раз превышает энергию, затрачиваемую на нагрев плазмы. Отсюда следует, что положительный энергетический баланс не может быть реализован простым нагревом плазменного объема с помощью лазера, обладающего низким КПД.

Эта проблема должна решаться двумя путями, взаимно дополняющими друг друга [20, 21]: 1) повышением КПД лазеров; 2) переходом от простой термоядерной реакции к реакции типа горения, когда энергия лазера будет использоваться только для частичного поддержания дальнейшей реакции в большом объеме. Во втором случае реакция первоначально возникает в малой части термоядерного горючего, а затем выделившаяся энергия будет «поджигать» оставшуюся массу дейтериево-тритиевой смеси. Таким образом, окажутся достижимыми большие коэффициенты усиления по энергии.

Возможны различные варианты системы лазер — мишень, приводящие к сжатию. Ясно, что сильных сжатий можно достичь, если ядро мишени в процессе сжатия остается холодным возможно дольше, т.е. энтропия, внесенная в ядро, минимальна. Задача состоит в выборе оптимальной схемы, которая, с одной стороны, учитывает возможности лазерной техники, с другой — ориентирована на физический процесс с большим выходом энергии.

В [22] был предложен программируемый во времени сферически-симметричный режим облучения сплошной DT-мишени с массой $\sim 10^{-4}$ г, позволяющий адиабатически (изэнтропически) сжать ядро мишени до плотности в 10^4 раз выше плотности твердого DT (т. е. до 10^3 г/см³) и инициировать таким способом термоядерный микровзрыв с положительным балансом энергии. Пороговая лазерная энергия в такой схеме низка, в интервале 10^3 — 10^4 Дж, а предельный коэффициент усиления $G \sim 100$.

Физическим основанием данной схемы является нетривиальный факт, что временем закон нарастания мощности излучения,

обеспечивающий необходимую для изэнтропического сжатия временнную форму импульса давления, вместе с тем создает условия для распространения волны сжатия впереди тепловой волны. Благодаря этому появляется возможность сверхвысоких сжатий. Однако данная схема предъявляет очень жесткие требования к форме лазерного импульса: закон нарастания интенсивности должен быть таким, чтобы в конечной стадии за промежуток времени $\sim 10^{-10}$ с, составляющий $\sim 0,3\%$ от полной длительности импульса, к мишени можно было подвести $\sim 50\%$ всей энергии излучения, причем отклонения от требуемого закона не должны превышать 1 %. Интенсивность излучения в течение импульса изменяется от 10^{12} до 10^{18} Вт/см². Подобная лазерная система пока неосуществима. Тем не менее полученные результаты привлекли существенное внимание, поскольку они в определенной мере выявили эффективность использования реактивной силы для сжатия ядра мишени.

Принципиальные с практической точки зрения результаты получены в [23]. Авторами [23] предложена новая система лазер — мишень, основанная на сферическом сжатии неоднородных оболочечных мишеней с большой массой термоядерного горючего лазерным импульсом простой формы. Основная идея предлагаемой схемы связана с существованием режима сжатия полых сферических оболочек с большой величиной отношения радиуса к толщине $r/\Delta r = 10^1 - 10^2$. Полая сферическая мишень должна состоять из последовательного набора оболочек — абляционного слоя из материала со сравнительно малым Z (Be, полиэтилен), слоя тяжелого вещества (Pb, Au) с массой $\sim m_{DT}$, слоя или пакета слоев, содержащих горючее (DT).

Слой тяжелого вещества экранирует термоядерное горючее от нагревания электронной теплопроводностью и быстрыми частицами, что приближает режим сжатия DT-горючего к адиабатическому. При этом существенно ослабляются требования к форме лазерного импульса. Тонкие оболочки большого радиуса из тяжелого вещества позволяют накапливать кинетическую энергию в течение длительного времени (вещество долго летит) и использовать, таким образом, длинные лазерные импульсы сравнительно малой интенсивности ($10^{12} - 10^{14}$ Вт/см²). В момент максимального сжатия кинетическая энергия переходит в тепловую. Неиспаренная часть тяжелой оболочки на стадии горения вследствие своей инерции задерживает разлет горючего, что увеличивает степень выгорания.

В оболочечных мишенях с радиусом $r \leq 1$ см под действием лазерного импульса простой формы при $E_l = 10^5 - 10^6$ Дж, $t_l = 10 - 100$ нс можно сжимать массы $10^{-3} - 10^{-2}$ г до плотностей $\sim 10^2$ г/см³ и получать коэффициент усиления по энергии $10^2 - 10^3$. Результаты численных расчетов представлены в табл. 5.1.

В плазме таких мишеней на стадии термоядерного горения возникают уникальные физические условия [24], ранее нигде не обсуждавшиеся. Выделяющаяся термоядерная энергия $E_{\text{тн}} \geq 10^8$ Дж соответствует рождению $\geq 10^{19}$ нейтронов (14 МэВ) и такого же количества α -частиц (3,6 МэВ). Приведем характерные величины параметров термоядерной плазмы в процессе горения. При $t = 10^{-3}$ г начальные значения r_0 и плотности ρ_0 скжатого ядра согласно численным расчетам составляют $r_0 = 10^{-2}$ см, $\rho_0 = 2,5 \cdot 10^2$ г/см³, т. е. $\rho_0 r_0 \approx 2,5$ г/см³. В этом случае длина пробега α -частиц $l_\alpha \ll r_0$ и все рожденные α -частицы остаются в области горения. Пробег нейтронов $l_n \approx r_0$, примерно 80% нейтронов вылетают, претерпев не более одного столкновения с ионами плазмы.

Характерная величина давления составляет 10^{14} атм, что значительно превосходит величины, достигнутые в земных условиях и в $\sim 10^3$ раз выше давления в центральной области Солнца. Время горения, определяемое гидродинамическим временем разлета, равно по порядку величины $t \approx r_0 / \sqrt{p/\rho} \approx 2 \cdot 10^{-11}$ с. На стадии горения возникают «сверхвысокие» ионные $T_i \geq 1$ МэВ и электронные $T_e \geq 10$ кэВ температуры. Плотность нейтронного газа $N_n \approx 10^{24}$ см⁻³, газа α -частиц $N_\alpha \approx 10^{25}$ см⁻³ и ионов $N_i \approx 10^{26}$ см⁻³ выше плотности частиц в твердом теле в нормальном состоянии. Интенсивность нейтронного излучения $\sim 10^{30}$ н/с, что делает рассматриваемую мишень уникальным источником нейтронов, который может быть использован в разнообразных

Таблица 5.1

Гезультаты численного расчета ЛТС в оболочечных мишенях

Масса ДТ, г	r , см	Длительность импульса, нс	Температура в центре, кэВ	$G = E_{\text{тн}}/E_{\text{Л}}$
$E_{\text{Л}} = 10^6$ Дж				
10 ⁻³	0,3	15,0	21	122
2 · 10 ⁻³	0,3	15,0	14	160—320
1,5 · 10 ⁻²	1	100	6	10 ³
$E_{\text{Л}} = 10^5$ Дж				
6 · 10 ⁻⁵	0,1	3,0	10	110

экспериментах. В частности, термоядерный реактор может предоставить уникальную возможность для производства и трансформации химических элементов [25].

2. Состояние эксперимента и программа развития работ по ЛТС. Первая мощная лазерная установка на неодимовом стекле, обеспечивающая сферически-симметричное облучение шаровой термоядерной мишени, создана в Физическом институте им. П. Н. Лебедева АН СССР [26]. Эта девятилучковая установка позволила получить энергию лазерного импульса около 1000 Дж за короткие времена $\gtrsim 10^{-9}$ с и явила прообразом световой части лазерного термоядерного реактора будущего.

В последние годы в ряде лабораторий мира развивались эксперименты в направлении изучения сферического сжатия стеклянных микросфер, заполненных DT-газом под давлением в десятки атмосфер. Основные исследуемые вопросы — эффективность поглощения лазерного излучения, динамика, симметрия и устойчивость сжатия, генерация нейтронов и быстрых частиц, рентгеновское излучение плазмы. В экспериментах со световыми энергиями до 1 кДж в наносекундных и несколько более коротких импульсах удалось осуществить 1000-кратное объемное сжатие стеклянных микросфер и нагреть ионы в центре мишени примерно до 2 кэВ. Одновременно наблюдалось нейтронное излучение, соответствующее указанной температуре ионов. Нейтронный выход на установках этого класса составил (10^7 — 10^8) нейтронов/имп. [27].

В самое последнее время начаты эксперименты с новым поколением лазеров, излучающих энергию на уровне 10 кДж в наносекундном импульсе, т. е. с импульсной мощностью ≈ 10 ТВт [28]. В США введены в действие две крупные установки на 10 кДж каждая: 8-лучевая лазерная система на CO₂ в Лос-Аламосе и «Шива» — 20-лучевая лазерная система на неодимовом стекле в Ливерморе. В стадии запуска находятся установки такой же мощности в СССР («Дельфин» — лазерная система на неодимовом стекле), во Франции и в Японии. Все они — многоканальные. Фокусировка световых пучков на мишень осуществляется только при помощи автоматических систем управления (юстировки) с применением ЭВМ, поскольку число точек контроля в таких установках составляет несколько десятков тысяч.

В настоящее время основная задача состоит в том, чтобы достичь так называемого физического порога термоядерных реакций, т. е. получить энергию, равную по величине энергии лазера. Это доказало бы научную осуществимость ЛТС и означало бы возможность решающего перехода от физических исследований к инженерному конструированию. Ответ на вопрос о том, насколько близко удалось подойти к «порогу», в определенной мере дала XII Европейская конференция по взаимодействию лазерного излучения с веществом и лазерному термоядерному синтезу [28]. Советскими исследователями уже достигнуты порознь плотность термоядерного горючего в 10 г/см³ и температура в десятки

миллионов градусов. Максимальный нейтронный выход, равный $3 \cdot 10^{10}$ нейтронов/имп., получен на американской установке «Шива». Для достижения физического порога его предстоит поднять до 10^{16} — 10^{17} нейтронов/имп. Для этого, согласно расчетам, энергия лазерного излучения должна быть поднята до ~ 100 кДж, что будет реализовано в следующем поколении крупномасштабных лазерных установок.

Из достигнутых научных результатов, давших ключевые данные для экстраполяции к большим световым энергиям, и успехов лазерной техники исходит американская программа в области ЛТС. Она предполагает запуск в 1983—1985 гг. новых установок с энергией ≈ 100 кДж («Нова» — развитие системы «Шива» в Ливерморе и CO₂-лазер в Лос-Аламосе), строительство в 1990 г. демонстрационного реактора и в 1995—2000 г.г. промышленной лазерной термоядерной электростанции [20].

3. Перспективность применения химических лазеров для целей ЛТС. В принципиальных лабораторных экспериментах по ЛТС основными в настоящее время являются два типа лазеров: неодимовый лазер со световой накачкой и CO₂-лазер с электрическим возбуждением.

Естественно спросить, почему необходима разработка лазеров нового типа? Основная причина заключается в требованиях к лазерным параметрам: лазер, пригодный для практики, должен иметь высокую энергию в импульсе, высокую среднюю мощность и высокий КПД.

Электрическая мощность P , генерируемая гипотетической электростанцией с лазерным синтезом, очевидно равна

$$P = v \left(\eta_e E_{\text{л}} G - \frac{E_{\text{л}}}{\eta_{\text{л}}} \right),$$

где v — частота следования лазерных импульсов; η_e — КПД преобразования тепла в электричество; $E_{\text{л}}$ — энергия лазерного импульса; $\eta_{\text{л}}$ — КПД лазера; G — коэффициент усиления термоядерной мишени. Множитель $E_{\text{л}}G$ равен энергии синтеза, генерируемой в каждом микровзрыве; $\eta_e E_{\text{л}}G$ — вырабатываемая электроэнергия на один микровзрыв; $E_{\text{л}}/\eta_{\text{л}}$ — энергия, потребляемая лазером при излучении одного импульса.

Для генерации электрической мощности около 1 ГВт, типичной для промышленной электростанции, с $\eta_e = 0,4$, коэффициентом усиления мишени $G = 300$, частотой повторения импульсов $v \approx 10 \text{ с}^{-1}$, $\eta_{\text{л}} = 0,1$ потребуется лазерная энергия в 10^6 Дж. Средняя мощность лазера при этом ≈ 10 МВт. Из этих цифр видно, что необходимо существенное развитие лазерных систем, поскольку как уровень средней мощности, так и импульсная энергия, необходимые на практике, намного выше достигнутых пределов в существующих системах. Кроме того, лазер должен

быть надежным в работе, иметь достаточно высокий КПД ($\approx 0,1$) и низкую себестоимость одного импульса излучения.

Современные исследования в этом направлении ориентированы в основном на поиск лазерных сред, в которых было бы возможно запасать необходимую энергию на верхнем лазерном уровне в достаточно длительном импульсе накачки (10^{-5} — 10^{-3} с) и затем излучать ее в коротком импульсе с длительностью 10^{-10} — 10^{-9} с [29].

На основе предложенной в [23] и рассмотренной выше схемы микровзрыва может быть сформулирован новый подход к разработке системы лазер — мишень с целью получения энергетически выгодного цикла в лазерном термоядерном реакторе. Согласно [23] для сжатия DT-горючего в оболочечных мишнях при энергии лазерного импульса $\sim 10^6$ Дж оптимальная длительность импульса будет составлять 10^{-8} — 10^{-7} с. Этот подход делает весьма перспективным использование химического H_2 — F_2 -лазера для целей ЛТС, в том числе и на этапе практических применений, что было показано в работах [30—32].

Привлекательность химического HF-лазера на цепной реакции для применения в ЛТС заключается в его высокой удельной мощности излучения, высоких техническом и химическом КПД при формировании лазерных импульсов с длительностью 10^{-8} — 10^{-7} с и связанной с этим возможности организации замкнутого энергетически выгодного цикла работы системы лазер — мишень с регенерацией H_2 и F_2 из продукта реакции HF.

Восстановление (регенерация) исходных реагентов H_2 и F_2 из HF и организация замкнутого цикла работы возможны путем электролиза фтористого водорода. Электролитический способ является, по-существу, единственным способом получения фтора [33]. Не существует химических окислителей, способных выделить фтор из фтористого водорода. Для электролиза не пригоден чистый фтористый водород, обладающий слишком малой электропроводностью. Водные растворы фтористого водорода хотя и имеют высокую электропроводность дают не фтор, а водород и кислород или же дифторид кислорода. Добавка фторида калия к HF создает подходящий электролит. При электролизе фтор выделяется на аноде, а водород — на катоде. На практике, по-видимому, вполне реальна регенерация H_2 и F_2 из HF с КПД, равным 75 % [34, 35].

Для того чтобы цикл работы системы лазер — мишень был энергетически выгодным, необходимо выполнить определенное условие, накладываемое, на энергетические параметры звеньев этого цикла. Чтобы получить это условие, определим основные энергетические параметры системы.

Коэффициент усиления мишени

$$G = E_{\text{тр}}/E_{\text{л}},$$

где $E_{\text{т}} - \text{энергия, выделяющаяся за счет термоядерной реакции в одном микровзрыве, } E_{\text{л}} - \text{энергия, излучаемая лазером в одном импульсе.}$

Химический КПД лазера $\eta_x = E_{\text{л}}/E_x$, где $E_x - \text{запас химической энергии в лазерной среде. Технический КПД лазера } \eta_t = E_{\text{л}}/E_{\text{и}}$, где $E_{\text{и}} - \text{общая энергия, затрачиваемая на инициирование химической реакции.}$

КПД восстановления реагентов из продукта реакции электролизом $\eta_b = E_x/E_b$, где $E_b - \text{энергия, затрачиваемая на восстановление реагентов.}$

КПД преобразования термоядерной энергии в электричество $\eta_e = E_b/E_{\text{т}}$, где $E_e - \text{вырабатываемая электроэнергия в расчете на один микровзрыв.}$

Величина

$$f = \frac{E_b + E_{\text{и}}}{E_e}$$

равна доле электрической энергии, вырабатываемой термоядерной машиной, которую необходимо возвратить для поддержания ее работы, т. е. доле циркулирующей энергии, которая не может быть использована для совершения полезной работы. Для реализации энергетически выгодного термоядерного реактора необходимо выполнить условие $f < 1$, т. е.

$$G > \frac{1}{\eta_e} \left(\frac{1}{\eta_t} + \frac{1}{\eta_b \eta_x} \right). \quad (5.5)$$

Как видно из формулы (5.5), химический КПД является особенно важным параметром при организации замкнутого цикла с химическим лазером, когда в качестве накопителя энергии выступают реагенты рабочей смеси.

Полученные в [30–32] и изложенные ниже результаты расчетов выявили возможность осуществления режимов работы химического НФ-лазера на цепной реакции, в которых проявляется их основное достоинство, а именно, возможность получения коротких импульсов лазерного излучения (10^{-8} – 10^{-7} с) с высокими техническими (100%) и химическими (5–10%) КПД, достаточными для работы системы по замкнутому циклу. При достижимых значениях $\eta_e = 0,4$; $\eta_t = 1$; $\eta_b = 0,75$; $\eta_x = 0,1$ получим из (5.5) условие на коэффициент усиления: $G > 40$. На практике для создания экономически выгодной электростанции этот критерий должен быть перевыполнен в 2–3 раза. Таким образом, для создания на основе химического лазера электростанции с лазерным термоядерным синтезом необходим коэффициент усиления минимум $G \approx 100$. Такие и в несколько раз более высокие значения G вполне достижимы с точки зрения существующих теоретических представлений.

Большая система импульсного HF-лазера, предназначенная для нагрева плазмы, будет представлять собой задающий генератор с последовательно-параллельными каскадами усилителей, формирующих пучков. Система генератор — усилитель должна обеспечивать высокую контрастность (отношение энергии фонового излучения, падающего на мишень до прихода основного импульса, к энергии основного импульса) и направленность излучения.

Основная энергия импульса набирается в конечном каскаде усилителя. Поэтому в усилителе должна быть запасена достаточно большая энергия перед усилением импульса. В нехимических лазерах (неодимовый, CO₂, иодный) эта энергия запасается на верхнем лазерном уровне, т. е. усилитель возбуждается длительным импульсом накачки, а генератор излучает короткий световой импульс, распространяющийся по инвертированной среде. Такую схему работы системы генератор — усилитель обычно называют схемой с запасаемой энергией. В этой схеме системе генератор — усилитель присуща нестабильность, и для ее устранения необходимо преодолеть две основные трудности. Первая трудность обусловлена суперлюминесценцией среды. Если коэффициент усиления активной среды достаточно высок, то скорость опустошения верхнего уровня за счет суперлюминесценции может превзойти скорость накачки и необходимый запас энергии в усилителе не достигается. Вторая трудность связана с возвращением усиленного спонтанного излучения в активную среду отражающими поверхностями и возникновением паразитной генерации, рассеивающей запасенную энергию. Кроме того, суперлюминесценция препятствует реализации высокого контраста излучения. Обычный путь решения этих проблем состоит в разделении системы на отдельные модули с помощью быстропереключающихся или насыщающихся поглотителей, что делает оптическую часть установки весьма сложной. Для усилителей с большой апертурой этот путь может оказаться неэффективным. В связи с этим представляет интерес поиск лазерных переходов с малым коэффициентом усиления [29, 36].

Химический лазер на цепной реакции H₂ + F₂ имеет важное преимущество. В случае накачки излучающих состояний в процессе химической реакции, протекающей за достаточно короткое время, возможна принципиально иная схема работы системы генератор — усилитель. А именно, схемы, в которой генератор излучает достаточно длительный импульс, так что направленное излучение заполняет усилитель перед включением накачки, а усиление происходит непосредственно в ходе реакции после ее инициирования. В такой схеме, которую мы назовем схемой с форсированной накачкой, энергия в усилителе запасена в форме свободной энергии реагентов, а не на рабочих переходах. Это

делает химический лазер — усилитель идеально стабильным по отношению к возникновению неконтролируемого излучения и позволяет создавать усилители с большими поперечными сечениями, высоким коэффициентом усиления на единицу длины, высокой направленностью излучения и высоким удельным энергосъемом.

Интенсивность излучения задающего генератора должна быть достаточно велика для того, чтобы подавить спонтанное излучение в других направлениях. При этом когерентные свойства, а, следовательно, и направленность выходного излучения будут близки к таковым для задающего генератора. Неравенство

$$\sigma_{ul} \frac{I_{ul}}{hv_{ul}} \gg A_{ul}, \quad (5.6)$$

где σ_{ul} — сечение усиления; hv_{ul} — энергия кванта; A_{ul} — коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения, позволяет оценить интенсивность излучения задающего генератора на частоте v_{ul} , необходимую для подавления суперлюминесценции и формирования направленного излучения. Для НГ-лазера $\sigma_{ul} \approx 3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ при атмосферном давлении смеси, $A_{ul} \lesssim 6 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$ и $hv_{ul} \approx 0,7 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$. Тогда для выполнения неравенства (5.6) с запасом не менее чем на порядок величины интенсивность излучения задающего генератора в каждой линии должна превышать 10 Вт/см^2 .

Учитывая, что спектр излучения НГ-лазера на цепной реакции содержит $\sim 10^2$ линий, придем к оценке необходимой суммарной интенсивности излучения задающего генератора $I \gtrsim 10^3 \text{ Вт/см}^2$. Математический анализ усиления излучения в режиме с форсированной накачкой [32] показывает, что интенсивность излучения, достаточная для подавления суперлюминесценции, достаточна и для эффективного съема энергии с усилителя, т. е. должна быть $\sim 10^3 \text{ Вт/см}^2$. Этот вывод согласуется с экспериментальными исследованиями системы задающий генератор — усилитель на цепной фторводородной реакции [37]. В [37] показано, что в усилителе на реакции $\text{H}_2 + \text{F}_2$, инициируемой электронным пучком, эффективный съем энергии достигается при интенсивности входного импульса $\sim 10^3 \text{ Вт/см}^2$.

Следует отметить, что сформулированные требования к интенсивности входного сигнала справедливы в случае достаточно малого диаметра усилителя. С увеличением его поперечного размера может возникнуть суперлюминесценция в начальном участке усилителя, где коэффициент усиления значителен. При этом для эффективного съема энергии интенсивность входного сигнала должна удовлетворять более жесткому, по сравнению с (5.6), условию: $I_{ul}\sigma_{ul}/hv_{ul} > k_{\text{с.л.}}$, где $k_{\text{с.л.}}$ — константа скорости обеднения возбужденного состояния за счет суперлюминесценции,

превосходящая при достаточно большой апертуре усилителя A_{ul} . Для реализации этого условия, возможно, потребуется двух-, трехкаскадное усиление с последовательно увеличивающимся диаметром усилителей.

Рассмотрим основные принципиальные схемы получения коротких световых импульсов с помощью ФВЛ.

Инициирование реакции $H_2 + F_2$ сильноточным электронным пучком. В [30—32] показано, что цепная реакция водорода со фтором, сопровождающаяся индуцированным излучением молекул HF, при инициировании сильноточным электронным пучком и высоких давлениях рабочих смесей (1—10 атм) может протекать за времена $10^{-8} — 10^{-7}$ с.

Результаты расчета удельных характеристик лазера для смеси высокого давления (10 атм) представлены в табл. 5.2. Как показывают эти расчетные данные, ФВЛ высокого давления обеспечивает удельную мощность излучения около 1 ТВт/л, что и выдвигает ФВЛ в качестве подходящего кандидата для лазерного

Таблица 5.2

Характеристики ФВЛ высокого давления в режиме излучения коротких импульсов

Состав смеси $H_2:F_2$, атм	5:5	5:5	Состав смеси $H_2:F_2$, атм	5:5	5:5
Уровень инициирования n_a , см^{-3}	10^{17}	10^{18}	Средняя удельная мощность излучения, $\text{Вт}/\text{см}^3$	$4,35 \cdot 10^7$	$5,25 \cdot 10^8$
Длительность лазерного излучения, нс	422	20	Химический КПД η_x , %	4,8	9,5
Удельный энергосъем, $\text{Дж}/\text{см}^3$	5,3	10,5	Физический КПД η_Φ , %	3300	650

синтеза. Из расчета следует, что для реализации требуемых параметров лазерного импульса электронный пучок должен создать концентрацию активных центров в интервале $10^{17} — 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Для эффективного использования энергии электронного пучка время инициирования не должно превышать длительности лазерного излучения. Если принять для времени инициирования $t_0 = 10^{-8}$ с, то для образования $n_a = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $p_{F_2} = 5$ атм потребуется плотность тока пучка $J_p \geq 10^3 \text{ А}/\text{см}^2$ что находится в пределах технических возможностей существующих ускорителей. Необходимая плотность тока пучка определена здесь на основании данных работы [38].

Снижение плотности тока электронного пучка может быть достигнуто в схеме двухступенчатого инициирования, предложенной в [31]. Как показали расчеты, увеличение начальной температуры смеси от 300 до 700 К приводит к сокращению длительности лазерного импульса в четыре раза при фиксированном уровне инициирования $n_a = 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При этом не происходит резкого снижения КПД. Это позволяет снизить требования к уровню инициирования, необходимому для получения заданной длительности светового импульса. Нагрев смеси на несколько сотен градусов сопряжен со значительными энергетическими затратами. Для нагрева целесообразно использовать энергию, запасенную в самой активной среде. Действительно, если инициировать реакцию слабым воздействием (световым импульсом или слаботочным электронным пучком) и позволить ей пройти до глубины выгорания реагентов в несколько процентов, то не трудно рассчитать, что может быть достигнут необходимый подъем температуры. Вторичное инициирование нагревшейся смеси, осуществляемое с соответствующей задержкой сильноточным пучком, приводит

Таблица 5.3

Характеристики ФВЛ при двухступенчатом инициировании

Состав смеси $\text{H}_2:\text{F}_2:\text{O}_2$, атм	$n_a, \text{ см}^{-3}$	$\xi_{\text{HF}}(0)$	$T(0), \text{ К}$	$t_{\text{л}}, \text{ нс}$	$\eta_X, \%$
5:5:0	10^{17}	0	300	122	4,8
5:5:0	10^{17}	0,038	700	38	2,7
5:5:0	10^{18}	0	300	20	9,5
5:5:0	10^{18}	0,038	700	10,4	6
0,45:0,45:0,1	$6,55 \cdot 10^{16}^*)$	0	300	330	7,5
0,45:0,45:0,1	$8,54 \cdot 10^{16}^*)$	0,038	700	82	6,2

*) Максимальная концентрация атомов, образующихся в процессе диссоциации $\text{F}_2 \xrightarrow{k} 2\text{F}$ с константой распада $k = \gamma_1 t \exp(-\gamma_2 t)$, где $\gamma_1 = 4,5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-2}$, $\gamma_2 = 10^6 \text{ с}^{-1}$.

к когерентному излучению с нужной длительностью. Особенностью такого двухступенчатого инициирования является наработка некоторого количества HF в первой допороговой стадии реакции, когда происходит нагрев смеси. Поэтому необходимо учесть влияние HF на характеристики лазера. Расчет лазерных характеристик с учетом конечной концентрации молекул HF, образовавшихся при нагреве смеси, представлен в табл. 5.3. Из этих данных видно, что при $n_a = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ возможно снижение длительности излучения со 120 нс до 40 нс ($p = 10$ атм) и с 330 нс до 82 нс ($p = 1$ атм) при предварительном разогреве смеси до 700 К.

Фотолиз охлажденной смеси $H_2 - F_2$. Инициирование реакции $H_2 + F_2$ сильноточным электронным пучком для получения коротких лазерных импульсов сопряжено с использованием дорогостоящей ускорительной техники. Вместе с тем считалось, что использование технически более простого и экономичного способа инициирования — фотолиза — не может обеспечить достаточно форсированного протекания реакции и получения лазерного излучения с высоким техническим КПД, поскольку длительность излучения мощных световых источников инициирования превышает 1 мкс.

В [39] проведен анализ работы ФВЛ в условиях низкой начальной температуры рабочей среды. Найдены такие условия протекания реакции, при которых удается разделить во времени стадии светового инициирования реакции и ее бурного протекания. Это открывает возможность получения коротких световых импульсов на HF с помощью фотоинициирования.

Априори следует ожидать, что с понижением температуры среды появится некоторый период индукции, замедленного протекания химического процесса, который может быть использован для создания большой концентрации активных центров цепи световым источником, длительность излучения которого не превышает периода индукции. Саморазогрев смеси и частичный ее нагрев в процессе фотолиза мог бы в последующие моменты времени привести к резкому ускорению процесса и возникновению короткого импульса лазерного излучения.

Численное исследование этого вопроса [39] на основе модели ФВЛ, описанной в гл. 2, показывает, что требуемый характер протекания лазерохимического процесса реализуется при следующих условиях: химический состав смеси $F_2 : H_2 = 3 : 1$, общее давление $p = \frac{1}{3}$ атм, исходная температура $T_0 = 100$ К, длительность инициирующего импульса $\tau_\Phi \leqslant 4$ мкс, концентрация активных центров, образованных при фотолизе, $n_F = 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Временная зависимость интенсивности инициирующего светового импульса и удельная мощность лазерного излучения при этих условиях показаны на рис. 5.2.

При расчетах считалось, что лазер излучает на колебательно-вращательных переходах молекулы HF со значением вращательного квантового числа $J = 5$. В области значений $J = 5$ вращательная релаксация HF протекает достаточно быстро (константа скорости вращательной релаксации $\gtrsim 10^7 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$), что обеспечивает эффективный съем энергии с усилителя. Энергетические и временные характеристики лазерного импульса таковы: удельная энергия $\varepsilon_{\text{л}} = 0,761 \text{ Дж/см}^3$, длительность по половине максимальной интенсивности $t_{\text{л}} \approx 60 \text{ нс}$, химический КПД $\eta_x = 16\%$, физический КПД $\eta_\Phi = 400\%$. При КПД самого источника $\eta_i = 3-5\%$ технический КПД лазера составит тогда $\eta_t =$

= 12—20%. Необходимая интенсивность светового потока $I_\phi = n_F / (\sigma F_2 \tau_\phi) \approx 10^{24}$ фотон/см²·с, где $\sigma = 10^{-20}$ см² — среднее сечение фотодиссоциации F_2 в полосе поглощения. Эффективная длина пробега фотонов в среде $l_\phi = 1/(\sigma n_F) \approx 5$ см, так что может быть реализовано эффективное поглощение энергии инициирования в рабочей среде, причем размещение инициирующих источников на расстоянии 10—12 см друг от друга обеспечит достаточно равномерное инициирование реакции по объему. Расчеты показывают, что введение в смесь кислорода (для достижения ее стабильности) в количестве до 3% от общей концентрации не влияет на характеристики лазерного импульса.

Реализация необходимого значения контрастности лазерного излучения, падающего на мишень, возможна в схеме генератор — усилитель. Как видно из рис. 5.2, основная энергия выделяется в последние 100 нс. Энергия, излученная на предыдущей, медленной стадии реакции, по расчетам составляет $\lesssim 10\%$ от общей лазерной энергии. Для реализации высокого контраста необходимо временное согласование импульса задающего генератора с интервалом взрывного протекания реакции в усилителе. В случае такого согласования излучение энергии в период индукции происходит за счет суперлуминесценции среды и расходимость излучения велика: $\theta_{c.l.} \approx 10^{-1}$ рад. Расходимость излучения усиливаемого лазерного импульса определяется расходимостью излучения задающего генератора и может быть доведена до $\theta_l = (10^{-4}—10^{-5})$ рад. В таком случае величина контраста лазерного импульса, падающего на мишень, достигает необходимых значений: $(E_{c.l.}/E_l) \times (\theta_l^2/\theta_{c.l.}^2) \approx 10^{-7}—10^{-9}$.

Для охлаждения рабочей смеси до температуры 100 К может быть использована газодинамическая техника напуска газа в рабочий объем через решетку сопел. Это особенно перспективно для реализации импульсно-периодического режима излучения.

Таким образом, проведенный анализ выявляет перспективность фотолизного инициирования охлажденной смеси водорода со фтором для получения коротких лазерных импульсов на HF.

Рассмотренный режим протекания реакции представляет существенный интерес для получения коротких световых импульсов и при электронно-пучковом инициировании. Наличие периода индукции позволяет снизить требования к плотности тока элек-

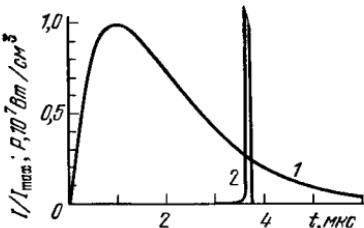


Рис. 5.2. Временные зависимости интенсивности инициирующего светового импульса (1) и удельной мощности лазерного излучения (2) при химическом составе смеси $F_2 : H_2 = 3 : 1$, давлении $p = 1/3$ атм и начальной температуре $T = 100$ К [39].

тронного пучка на один — полтора порядка величины. Следует отметить, однако, что схема с охлаждением характеризуется меньшими значениями физического КПД $\eta_{\text{ф}}$ по сравнению со схемой с предварительным нагревом из-за необходимости образования большей концентрации активных центров. Для образования большого числа центров в период индукции представляет значительный интерес развитие методики ИК инициирования, рассмотренной в предыдущем параграфе.

Химические лазеры позволяют, в принципе, получать импульсы излучения длительностью не только в десятки наносекунд, но и наносекундной длительности.

В [40] для получения импульсов наносекундного диапазона предложено использовать химический лазерный DF — CO₂-усилитель на смеси D₂ — F₂ — CO₂ — He. При инверсном возбуждении молекул CO₂ проблема суперлюминесценции стоит менее остро по сравнению с лазером на HF вследствие значительно меньшего ненасыщенного усиления среды. Поэтому в химическом DF — CO₂-усилителе возможно как накопление энергии на рабочем переходе CO₂ за достаточно длительное время, лежащее в интервале 1—10 мкс, так и излучение энергии в коротком импульсе. Следовательно, на длительность импульса, инициирующего реакцию и на время ее протекания в смеси D₂ — F₂ — CO₂ — He нет таких жестких ограничений, как в случае смеси H₂ — F₂. Расчеты характеристик DF — CO₂-усилителя [40] показывают, что с его помощью возможно получение наносекундных импульсов излучения с удельным энергосъемом $\epsilon_{\text{л}} = 30 \text{ Дж/л}$ при давлении смеси около 3 атм. Инициирование реакции возможно как световым источником, так и электронным пучком. Средняя плотность потока инициирующего светового излучения должна составлять $0,5 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при длительности 4—5 мкс, а средняя плотность тока пучка $\approx 5 \text{ А/см}^2$ при той же длительности. Максимальный технический КПД химического DF — CO₂-усилителя коротких импульсов составляет $\sim 10\%$. Проведенные расчеты позволяют сделать вывод, что химический DF — CO₂-усилитель с фотоинициированием является типом лазера, привлекательным для целей ЛТС вследствие относительной технической простоты получения значительной световой энергии в коротком лазерном импульсе.

Наносекундные световые импульсы могут быть получены и с помощью ФВЛ высокого давления, инициируемого электронным пучком. Рис. 5.3—5.5 иллюстрируют принципиальную схему проектируемой установки для получения наносекундных импульсов на HF [35]. Установка включает генератор, усилитель Y_1 , усилитель Y_2 (рис. 5.3) и оконечные усилительные каскады (рис. 5.4). В этой схеме лазерный луч, выходящий из усилителя Y_2 расщепляется на несколько лучей. На рис. 5.3 луч расщепляется

ся на 5 частей. Каждый из лучей C, D, E и F усиливается оконечным усилителем, а луч G используется для поджига искровых разрядников в линиях формирования электронных пучков, инициирующих реакцию в оконечных усилительных каскадах.

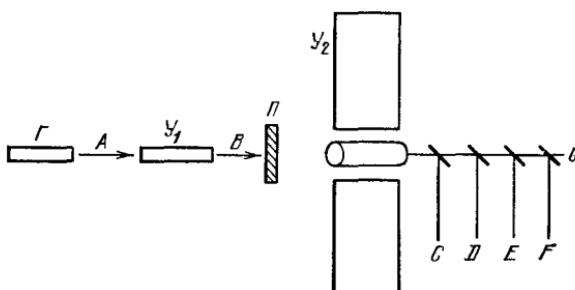


Рис. 5.3. Схема лазерной системы на HF: Γ — генератор; Y_1 — первый усилительный каскад; Y_2 — второй усилительный каскад; Π — электрооптический переключатель. Лучи C, D, E, F направляются на оконечные усилители. Луч G используется для поджига искровых разрядников.⁴

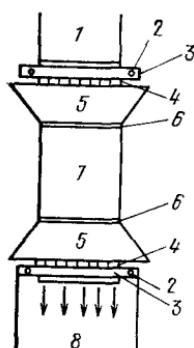


Рис. 5.4. Схема оконечного усилителя: 1 — входной луч; 2 — лампавышка; 3 — сгорающая смесь $H_2 + F_2$; 4 — сегментированное санитарное окно; 5 — SF_6 + несущая среда; 6 — затвор; 7 — лазерный газ $H_2 + F_2 + SF_6$ при давлении в 10 атм; 8 — усиленный луч.

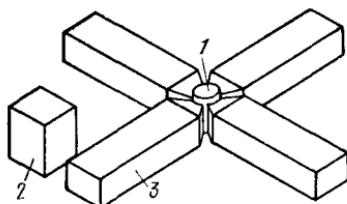


Рис. 5.5. Схема электронно-пучкового инициирования оконечного усилителя: 1 — лазерная камера; 2 — генератор Маркса; 3 — линия передачи 5 м × 1,3 м × 1,3 м.

Предполагается, что в целях большей безопасности и удобства работы генератор и усилитель Y_1 будут работать на невзрывоопасных компонентах SF_6 и Н₂: Спектр HF-лазера на смеси SF_6 — Н₂ существенно перекрывает спектр ФВЛ [41]. Усилитель Y_2 и оконечные усилительные каскады будут работать на смеси Н₂ — F₂ в режиме форсированного протекания реакции. Энергетический

выход генератора составит 100 мДж за 100 нс. После усилителя Y_1 энергия луча возрастет до 2 Дж в 100-наносекундном импульсе. Быстродействующий электрооптический затвор вырежет на-носекундный импульс, содержащий 40 мДж. Этот короткий сопротивленный импульс будет усилен до 4 кДж усилителем Y_2 с длиной активной среды в направлении усиления 60 см. Это означает, что эффективный коэффициент усиления в усилителе Y_2 равен $0,2 \text{ см}^{-1}$. Диаметр этого усилителя Y_2 должен быть равен 30 см для того, чтобы передать 4 кДж через выходное сапфировое окно. Каждый из лучей C, D, E, F должен содержать не менее 50 Дж, подаваемых на вход оконечных усилителей. Остальная энергия может быть использована для поджига искровых разрядников.

Обсуждаемый проект ФВЛ предусматривает получение большой энергии в каждом канале, так что высокая энергия в импульсе может быть получена с относительно небольшим числом каналов. Анализ показывает, что в реакционном объеме диаметром 70 см и длиной — также 70 см, имеющем объем 270 л, можно полностью использовать энергию электронов с энергией 2 МэВ и получить необходимую световую энергию в первую наносекунду длительности импульса [35].

Схема оконечного усилителя показана на рис. 5.4. Эксперименты и расчеты показывают, что эта лазерная система должна работать с электрической эффективностью около 100% в режиме излучения наносекундного импульса. Коэффициент усиления по энергии такого каскада составляет 10^3 .

Необходимый высокий энерговклад может быть обеспечен системой инициирования, подобной той, которая изображена на рис. 5.5. В этой системе лазерный газ облучается одновременно четырьмя ускорителями электронов, что обеспечивает интенсивный и быстрый поджиг химической реакции. Для того чтобы достигнуть необходимой энергии и мощности поджига, с помощью каждого из четырех пучков должна вкладываться энергия около 12 кДж за 40 нс или менее.

Если будет реализован достаточно эффективный контроль за активной средой, то ФВЛ может продемонстрировать физические возможности ЛТС в наиболее короткий срок при наименьших затратах.

Рис. 5.6 показывает схему лазерной термоядерной электростанции с полезной мощностью 730 МВт на основе ФВЛ. (Параметры системы: частота следования импульсов 10 с^{-1} ; энергия лазера $6,6 \cdot 10^6 \text{ Дж/имп.}$; технический КПД лазера 100%; химический КПД лазера 10%; доля химической энергии, возвращаемой на питание лазера 25%; эффективность электролиза HF 75%; потребление F_2 724 моль/с; отношение F_2/H_2 в лазере равно 4.) Особенностью этого проекта является то, что в нем предполагает-

ся утилизировать 25% теплоты горячего отработавшего лазерного газа. Этого более чем достаточно для энергопитания лазера. Кроме того, эта энергия дает вклад в энергозатраты на электролиз HF, восстанавливающий горючее H_2 и F_2 . Если электролиз может быть осуществлен с КПД в 75%, то результирующий лазерный КПД (отношение средней лазерной мощности к мощности питания лазерной системы) составит 8,5% с учетом регенерации горючего, а циркулирующая в электростанции мощность составит умеренную часть от общей производительности электростанции.

Следует сделать существенное замечание о том, что предполагаемый в этом проекте мицеский КПД лазера, равный 10%, реально достижим согласно теоретическим представлениям [31] лишь в импульсе длительностью ~ 10 нс или более, а не в наносекундном импульсе. Поэтому в сочетании с ФВЛ необходимо применение мишени большого радиуса и массы в соответствии с изложенными выше принципами ЛТС. Отметим, что, в принципе, длительность импульса ФВЛ может быть значительно сокращена путем вынужденного комбинационного рассеяния на вращательных уровнях H_2 .

Однако этот подход требует экспериментальных исследований.

По нашему мнению расширение возможностей применения химических лазеров в технологии тесно связано с будущим энергетики. В настоящее время серьезно рассматриваются преимущества прямого преобразования термоядерной энергии в химическую и затем в другие виды энергии. В этом случае химический лазер был бы наиболее подходящим типом лазера для получения мощного когерентного излучения, поскольку для этой цели химический лазер требует минимального числа ступеней преобразования энергии: термоядерная энергия — химическая энергия — когерентное излучение. Поскольку предполагается, что топливом, производимым с помощью термоядерной энергии, будет водород (в связи с чем часто говорят об эре «водородной энергетики»), весьма актуальна проблема создания химического лазера, работающего на реакции водорода с кислородом.

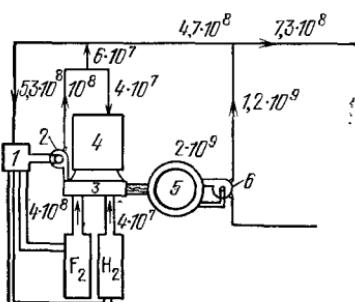


Рис. 5.6. Схема термоядерной электростанции на основе HF-лазера: 1 — электролиз HF; 2, 6 — турбины; 3 — лазер; 4 — блок питания лазера; 5 — термоядерный реактор. Цифры на рисунке указывают мощности энергетических потоков в системе в Вт.

ЛИТЕРАТУРА

К предисловию

1. Polanyi J. C. Proposal for an infrared maser dependent on vibrational excitation.— *J. Chem. Phys.*, 1961, v. 34, № 1, p. 347—348.
2. Басов Н. Г., Ораевский А. Н. Получение отрицательных температур методом нагрева и охлаждения системы.— *ЖЭТФ*, 1963, т. 44, № 5, с. 1742—1745.
3. Ораевский А. Н. Возникновение отрицательных температур при химических реакциях.— *ЖЭТФ*, 1963, т. 45, № 2, с. 177—179.
4. Тальрозе В. Л. К вопросу о генерировании когерентного индуцированного излучения в химических реакциях.— *Кинетика и катализ*, 1964, т. 5, № 1, с. 11—27.
5. Suppl. 2 on Chemical Lasers, *Appl. Optics*, 1965.
6. Kasper J. V., Pimentel G. C. HCl Chemical Laser, *Phys. Rev. Lett.*, 1965, v. 14, № 10, p. 352—354.
7. Deutsch T. F. Molecular laser action in hydrogen and deuterium halides.— *Appl. Phys. Lett.*, 1967, v. 10, № 8, p. 234—236.
8. Kompa K. J., Pimentel G. C. Hydrofluoric acid chemical laser.— *J. Chem. Phys.*, 1967, v. 47, № 2, p. 857—858.
9. Anlauf K. G., Knutz P. J., Maylott D. H. et al. Energy distribution among reaction products, pt. 2. $H + X_2$, $X + HY$.— *Discuss. Farad. Soc.*, 1967, № 4, p. 183—193.
10. Басов Н. Г., Ораевский А. Н., Щеглов В. А. Тепловые методы возбуждения лазеров.— *ЖТФ*, 1967, т. 37, № 2, с. 339—348.
11. Gross R. W. F. Chemically pumped CO_2 -laser.— *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 50, № 4, p. 1887—1890.
12. Chen H. L., Stephenson J. C., Moore C. B. Laser excited vibrational fluorescence of HCl and HCl- CO_2 -laser.— *Chem. Phys. Lett.*, 1968, v. 2, № 8, p. 593—596.
13. Cool T. A., Falk F. J., Stephens R. R. DF- CO_2 and HF- CO_2 continuous-wave chemical laser.— *Appl. Phys. Lett.*, 1969, v. 15, № 10, p. 318—320.
14. Basov N. G., Markin E. P., Nikitin A. I., Oraevsky A. N. Branched reactions and chemical lasers.— *IEEE J.*, 1970, QE-6, № 2, p. 183.
15. Spencer D. J., Mirels H., Jacobs T. A., Gross R. W. F. Preliminary performance of C. W. chemical laser.— *Appl. Phys. Lett.*, 1970, v. 16, № 6, p. 235—237.
16. Airey J. R., Mc Kay S. F. A supersonic mixing chemical laser,— *Appl. Phys. Lett.*, 1969, v. 15, № 12, p. 401—403.
17. Ораевский А. Н. Химический квантовый генератор на основе разветвленных реакций.— *ЖЭТФ*, 1968, т. 55, № 10, с. 1423—1429.
18. Батовский О. М., Васильев Г. К., Марков Е. Ф., Тальрозе В. Л. Химический лазер на разветвленной цепной реакции фтора с водородом.— *Письма в ЖЭТФ*, 1969, т. 9, № 6, с. 341—343.

19. Басов Н. Г., Кулаков Л. В., Маркин Е. П., Никитин А. И., Ораевский А. Н. Спектр излучения химического лазера на $\text{H}_2 + \text{F}_2$.— Письма в ЖЭТФ, 1969, № 11, с. 613—617.
20. Долгов — Савельев Г. Г., Жаров В. Ф., Неганов Ю. С., Чумак Г. М. Колебательно-вращательные переходы в химическом лазере на смеси $\text{H}_2 + \text{F}_2$.— ЖЭТФ, 1971, т. 61, № 1, с. 64—69.
21. Басов Н. Г., Заворотный С. И., Маркин Е. П., Никитин А. И., Ораевский А. Н. Импульсный химический лазер высокого давления на смеси $\text{D}_2 + \text{F}_2 + \text{CO}_2$.— Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 15, № 3, с. 135.
22. Басов Н. Г., Ораевский А. Н. Лазер, авторское свидетельство № 436413 с приоритетом от 24 апреля 1967 г., Б. И., 1974, № 7.
23. Cool T. A. MDI — the transfer chemical laser: a review of recent research.— IEEE J., 1973, v. QE — 9, № 1, pt. 2, p. 72—83.
24. Meinzer R. A. Pure chemical C. W. HF-laser.— Int. Journ. Chem. Kinet., 1970, v. 2, № 2, p. 335.
25. Жаров В. Ф., Малиновский В. К., Неганов Ю. С., Чумак Г. М. Об эффективности возбуждения генерации в смеси $\text{F}_2 + \text{H}_2$ пучком релятивистских электронов.— Препринт ИЯФ СО АН СССР, 1972, №№ 45—71.
26. Mc Dermott W. E., Pchelkin N. R., Benard D. J., Bonsek R. R. An electronic transition chemical laser.— Appl. Phys. Lett., v. 32, № 8, p. 469—470.
27. Башкин А. С., Горщунов Н. М., Кулин Ю. А., Нещименко Ю. П., Ораевский А. Н., Юрьевич Н. Н. Сверхзвуковой химический CO_2 -лазер на смешении атомарного дейтерия с озоном и углекислым газом.— Квантовая электроника, 1978, т. 5, № 12, с. 2656.
28. Searles S. K., Dycu N. Characteristics of a C. W. CO-laser resulting from a $\text{CS}_2 - \text{O}_2$ additive flame.— Chem. Phys. Lett., 1971, v. 12, № 1, p. 53—56.
29. Гордон Е. Б. Исследования трансформации внутренней энергии в быстрых химических реакциях методами СВЧ, ИК и видимой люминесценции. Автореф. докт. дисс.— Черноголовка; ИХФ, 1980.
30. Борович Б. Л., Зуев В. С., Катулин В. А., Михеев Л. Д., Николаев Ф. А., Носач О. Ю., Розанов В. Б. Сильноточные излучающие разряды и газовые лазеры с оптической накачкой./Сер. Итоги науки, Разд. Радиотехника, т. 15 — М.: ВИНИТИ, 1978.
31. Данилычев В. А., Керимов О. М., Ковш И. Б. Молекулярные газовые лазеры высокого давления./Сер. Итоги наука, Разд. Радиотехника, т. 12,— М.: ВИНИТИ, 1978.
32. Chemical and Biochemical Applications of Lasers./Ed. C. B. Moore, 1974, v. 1.
33. Басов Н. Г., Данилычев В. А., Долинина В. И., Лобанов А. Н., Ораевский А. Н., Пантелеев В. И., Сучков А. Ф., Уриц Б. М., Файзуллов Ф. С., Шебеко Ю. Н., Горожанкин Э. В., Куренков В. В., Меньшов В. Н. Теоретическое и экспериментальное исследование электропионизационного синтеза азотосодержащих соединений.— Тр. ФИАН, 1980, т. 116, с. 146—180.

К главе 1

1. Polanyi J. C.— J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 347.
2. Kasper J. V. V., Pimentel G. C.— Phys. Rev. Lett., 1965, v. 14, p. 352.
3. Ораевский А. Н.— ЖЭТФ, 1963, т. 45, с. 177.
4. Тальрозе В. Л.— Кинетика и катализ, 1964, т. 5, с. 41.
5. Игошин В. И., Ораевский А. Н.— ЖЭТФ, 1970, т. 59, с. 1240.
6. Ораевский А. Н.— ЖЭТФ, 1968, т. 55, с. 1423.
7. Polanyi J. C.— Appl. Optics, Suppl 2 on Chemical Lasers, 1965, p. 109.

8. Басов Н. Г., Игошин В. И., Маркин Е. П., Ораевский А. Н.— В сб.: Int. Tag. 10.6—17.6. 1970.— Dresden. Laser und ihre Anwend.— Teil 2, с. 91.
9. Басов Н. Г., Игошин В. И., Маркин Е. П., Ораевский А. Н.— В сб.: Квантовая электроника.— М.: Советское радио, 1971, вып. 2, с. 3.
10. Джиджоев М. С., Платоненко В. Т., Хохлов Р. В.— УФН, 1970, т. 100, с. 641.
11. Pimentel G. C.— Pure and Appl. Chemistry, 1969, v. 18, p. 275.
12. Shuler K. E., Carrington F., Light J. C.— Appl. Optics, Suppl. 2 on Chemical Lasers, 1965, p. 81.
13. My L. T.— Chimie Moderne, 1965, v. 10, p. 259.
14. Young R. A.— J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 1848.
15. Ораевский А. Н.— ЖЭТФ, 1965, т. 48, с. 1150.
16. Тальрозе В. Л., Васильев Г. К., Батовский О. М.— Кинетика и катализ, 1970, т. 11, с. 277.
17. Джиджоев М. С., Пименов М. И., Платоненко В. Т., Филиппов Ю. В., Хохлов Р. В.— ЖЭТФ, 1969, т. 57, с. 411.
18. Ораевский А. Н.— ХВЭ, 1974, т. 8, с. 3.
19. Башкин А. С., Игошин В. И., Никитин А. И., Ораевский А. Н. Химические лазеры.— В кн.: Итоги науки и техники: Сер. Радиотехника.— М.: ВИНИТИ, 1975, т. 8.
20. Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций.— М.: Изд-во АН СССР, 1958.
21. Рабинович Б. С., Флауэрс М. С. Химическая активация.— В сб.: Химическая кинетика и ценные реакции (к 70-летию Н. Н. Семенова)./ Под ред. В. Н. Кондратьева.— М.: Наука, 1966, с. 61.
22. Каррингтон Т., Гарвин Д. Образование возбужденных частиц в химических реакциях.— В кн.: Возбужденные частицы в химической кинетике: Пер. с англ./Под ред. А. А. Борисова.— М.: Мир, 1973, с. 123.
23. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций.— М.: Наука, 1974.
24. Berry M. J., Pimentel G. C.— J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 3453.
25. Tablas F. M., Pimentel G. C.— IEEE J. Quant. Electron., 1970, v. QE-6, p. 176.
26. Schaffer T. P., Siska P. E., Parson J. M., Tully E. P., Wong J. C., Lee J. T.— J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 3385.
27. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах.— М.: Химия, 1970.
28. Polanyi J. C., Rosner S. D.— J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 1028.
29. Solimeno S.— Phys. Bull., 1974, p. 517.
30. Wilkins R. L.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 912.
31. Wilkins R. L.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 2326.
32. Light J. C., Rankin C. C.— J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 1701.
33. Schatz G. C., Bowman J. M., Kupperman A.— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 674.
34. Connor J. N. L., Jakubetz W., Manz J.— Chem. Phys. Lett., 1976, v. 39, p. 75.
35. Miller D. L., Wyatt R. E.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 1302.
36. Deutsch T. F.— Appl. Phys. Lett., 1967, v. 11, p. 18.
37. Guellar E., Parker J. H., Pimentel G.— J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 422.
38. Downey G. D., Robinson D. W., Smith J. H.— J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 1685.
39. Levine R. D., Bernstein R. B.— Acc. chem. Res., 1974, v. 7, p. 393.
40. Shannon C. E., Weaver W. The Mathematical Theory of Communication (University of Illinois Press, Urbana, 1949).
41. Connor J. N. L., Jakubetz W., Manz J.— Chem. Phys., 1976, v. 17, p. 451.

42. *Rubinson M., Steinfield J. I.* — *Chem. Phys.*, 1974, v. 4, p. 467.
 43. *Procaccia I., Levine R. D.* — *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 63, p. 4261.
 44. *Jensen C. C., Steinfield J. I., Levine R. D.* — *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 69, p. 1432.
 45. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул: Пер. с англ.—М.: ИЛ, 1949.
 46. *Keilkopf J. F.* — *J. Opt. Soc. Am.*, 1973, v. 63, p. 987.
 47. Пеннер С. С. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов: Пер. с англ./Под ред. Н. Н. Соболева.—М.: ИЛ, 1963.
 48. *Chester A. N., Hess L. D.* — *IEEE J. Quant. Electron*, 1972, v. QE—8, p. 1.
 49. *Airey J. R., Fried S. F.* — *Chem. Phys. Lett.*, 1971, v. 8, p. 23.
 50. *Schwartz R. N., Slawsky Z. I., Herzfeld K. F.* — *J. Chem. Phys.*, 1951, v. 19, p. 1591.
 51. *Ormonde S.* — *Rev. Mod. Phys.*, 1975, v. 47, p. 193.
 52. *Tanczos F. J.* — *J. Chem. Phys.*, 1956, v. 25, p. 439.
 53. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул: 2-е изд., перераб.—М.: Наука, 1972.
 54. *Lambert J. D., Slater R.* — *Proc. Roy. Soc.*, 1959, v. 253, p. 277.
 55. *Cottrell T. L., Matheson A. J.* — *Trans. Faraday Soc.*, 1962, v. 58, p. 2336.
 56. *Moore C. B.* — *J. Chem. Phys.*, 1965, v. 43, p. 2979.
 57. *Shin H. K.* — *J. Phys. Chem.*, 1971, v. 75, p. 1079.
 58. Капрашова Г. А., Никитин Е. Е., Чайкин А. М.—Кинетика и катализ, 1969, т. 10, с. 974.
 59. *Poulsen L. L., Houston P. L., Steinfield J. I.* — *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 58, p. 3381.
 60. *Shin H. K.* — *Chem. Phys. Lett.*, 1971, v. 10, p. 81.
 61. *Shin H. K.* — *Chem. Phys. Lett.*, 1971, v. 14, p. 628.
 62. *Shin H. K.* — *J. Chem. Phys.*, 1972, v. 57, p. 3484.
 63. *Shin H. K.* — *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, p. 879.
 64. *Shin H. K.* — *J. Phys. Chem.*, 1973, v. 77, p. 1666.
 65. *Shin H. K.* — *J. Chem. Phys.*, 1964, v. 41, p. 2864.
 66. *Shin H. K.* — *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 60, p. 2305.
 67. *Shin H. K.* — *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 60, p. 2467.
 68. *Tam W. G.* — *Can. J. Phys.*, 1974, v. 52, p. 854.
 69. *Shin H. K.* — *Chem. Phys. Lett.*, 1974, v. 26, p. 450.
 70. *Shin H. K.* — *Chem. Phys. Lett.*, 1977, v. 50, p. 377.
 71. *Berend G. C., Thommarson R. L.* — *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 58, p. 3203.
 72. *Hancock J. K., Saunders A. W., Jr.* — *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 65, p. 1275.
 73. *Shin H. K., Young A. W.* — *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 60, p. 193.
 74. *Berend G. C., Thommarson R. L.* — *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 58, p. 3454.
 75. *Smith I. W. M., Wood P. M.* — *Mol. Phys.*, 1973, v. 25, p. 441.
 76. *Thompson D. L.* — *J. Chem. Phys.*, 1972, v. 57, p. 4170.
 77. *Wilkins R. L.* — *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, p. 698.
 78. *Wilkins R. L.* — *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 58, p. 3038.
 79. *Thompson D. L.* — *J. Chem. Phys.*, 1972, v. 57, p. 4164.
 80. *Wilkins R. L.* — *Mol. Phys.*, 1975, v. 29, p. 555.
 81. *Wilkins R. L.* — *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 63, p. 534.
 82. *Thommarson R. L., Berend G. C.* — *Int. J. Chem. Kinet.*, 1974, v. 6, p. 597.
 83. *Heidner III R. F., Bott J. F.* — *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 63, p. 1810.
 84. *Bott J. F.* — *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 65, p. 1076.
 85. *Bott J. F., Heidner III R. F.* — *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 60, p. 2878.
 86. *Shin H. K.* — *Chem. Phys. Lett.*, 1972, v. 14, p. 64.
 87. *Shin H. K.* — *Chem. Phys. Lett.*, 1975, v. 32, p. 63.
 88. *Shin H. K.* — *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 62, p. 4130.
 89. *Shin H. K.* — *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 68, p. 5265.

90. Moore C. B.—Adv. Chem. Phys., 1973, v. 23, p. 41.
91. Rapp D., Golden P. E.—J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 573.
92. Mahan B. H.—J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 98.
93. Sharma R. D., Brau C. A.—J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 924.
94. Sharma R. D.—Phys. Rev., 1969, v. 177, p. 102.
95. Jeffers W. O., Kelley J. D.—J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 4433.
96. Sharma R. D., Schlossberg H.—Chem. Phys. Lett., 1973, v. 20, p. 5.
97. Sharma R. D., Picard R. H.—J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 3340.
98. Никитин Е. Е.—Научн. труды Ин-та мех. МГУ, 1973, № 23, с. 44.
99. Wittig C., Smith I. W. M.—Chem. Phys. Lett., 1972, v. 16, p. 212.
100. Sharma R. D.—Chem. Phys. Lett., 1975, v. 30, p. 261.
101. Lev-On M., Palke W. E., Millikan R. C.—Chem. Phys. Lett., 1974, v. 24, p. 59.
102. Sharma R. D., Malt R. B., Hart R. R., Picard R. H.—Chem. Phys. Lett., 1975, v. 35, p. 286.
103. Dillon T. A., Stephenson J. C.—J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 2056.
104. Dillon T. A., Stephenson J. C.—J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 4286.
105. Cait P. D.—Chem. Phys. Lett., 1975, v. 35, p. 72.
106. Sentman L. H.—Chem. Phys. Lett., 1973, v. 18, p. 493.
107. Sharma R. D., Chen. H. L., Szöke A.—J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 3519.
108. Shin H. K.—J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 2901.
109. Shin H. K., Kim Y. H.—J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 3634.
110. Wilkins R. L.—J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 5838.
111. Rensch D. B.—Appl. Optics, 1974, v. 13, p. 2546.
112. Rapp D., Kassal T.—Chem. Rev., 1969, v. 69, p. 61.
113. Herzfeld K. F., Litovitz T. A. Absorption and dispersion of ultrasonic waves.—N.—Y.: Acad. press, 1959.
114. Каллир А., Ламберт Дж. Обмен энергией между химическими частицами.—В кн.: Воздужденные частицы в химической кинетике: Пер. с англ./Под ред. А. А. Борисова.—М.: Мир, 1973, с. 214.
115. Ступченко Е. В., Лосев С. А., Осинов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах.—М.: Наука, 1965.
116. Polanyi J. C., Woodall K. B.—J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 1563.
117. Lang N. C., Polanyi J. C., Wanner J.—Chem. Phys., 1977, v. 24, p. 219.
118. Hinchen J. J., Hobbs R. H.—J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 2732.
119. Turner E. B., Adams W. D., Emanuel G.—J. Comput. Phys., 1973, v. 11, p. 15.
120. Игошин В. И., Мастеров В. С.—Препринт ФИАН.—М., 1975, № 87.
121. King W. S., Mirels H.—AIAA Journal, 1972, v. 10, p. 1647.
122. Tripodi R., Coulter L. J., Bronfin B. R., Cohen L. S.—AIAA Journal, 1975, v. 13, p. 776.
123. Kothari A. P., Anderson Jr. J. D., Jones E.—AIAA Journal, 1977, v. 15, p. 92.
124. Степанов А. А., Щеглов В. А.—Препринт ФИАН.—М., 1976, № 182.
125. Игошин В. И., Ораевский А. И.—Препринт ФИАН.—М., 1969, № 162.
126. Airey J. R.—J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 156.
127. Emanuel G.—J. Quant. Spectr. Rad. Trans., 1972, v. 11, p. 1481.
128. Игошин В. И., Мастеров В. С.—Квантовая электроника, 1975, т. 2, с. 1638.
129. Basov N. G., Galochkin V. T., Igoshin V. I., Kulakov L. V., Markin E. P., Nikitin A. I., Oraevsky A. N.—Appl. Optics, 1971, v. 10, p. 1814.
130. Игошин В. И., Кулаков Л. В., Никитин А. И.—В сб.: Квантовая электроника.—М.: Советское радио, 1973, вып. 4, с. 50.
131. Berry M. J.—J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 6229.
132. Perry P. S., Polanyi J. C.—Chem. Phys., 1976, v. 12, p. 449.
133. Parker J. H., Pimentel G. C.—J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 91.

134. Polanyi J. C., Woodall K. B.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 1574.
 135. Polanyi J. C., Tardy D. C.— J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 57117.
 136. Chang H. W., Setser D. W., Perona H. J.— J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 2070.
 137. Jonathan N., Melliar-Smith C. M., Slater D. H.— Mol. Phys., 1971, v. 20, p. 93.
 138. Jonathan N., Melliar-Smith C. M., Okuda S., Slater D. H., Timlin D.— Mol. Phys., 1971, v. 22, p. 561.
 139. Васильев Г. К., Иванов В. Б., Макаров Е. Ф., Рябенко А. Г., Тальрозе В. Л.— ДАН СССР, 1974, т. 215, с. 420.
 140. Douglas D. J., Polanyi J. C.— Chem. Phys., 1976, v. 16, p. 1.
 141. Coombe R. D., Pimentel G. C.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 1535.
 142. Coombe R. D., Pimentel G. C.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 251.
 143. Krogh O. D., Stone K., Pimentel G. C.— J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 368.
 144. Chang H. W., Setser D. W., Perona M. J., Johnson P. J.— Chem. Phys. Lett., 1971, v. 9, p. 587.
 145. Duewer W., Setser D. W.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 2310.
 146. Chang H. W., Setser D. W.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 2298.
 147. Muckerman J. T.— J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 1155.
 148. Kirsh L. J., Polanyi J. C.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 4498.
 149. Jonathan N., Melliar-Smith C. M., Timlin D., Slater D. H.— Appl. Optics, 1971, v. 10, p. 1821.
 150. Kim K. C., Setser D. W., Bogan C. M.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 1837.
 151. Jonathan M., Okuda S., Timlin D.— Mol. Phys., 1972, v. 24, p. 1143.
 152. Polanyi J. C., Sloan J. J.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 4988.
 153. Herbelin J. M., Emanuel G.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 689.
 154. Anlauf K. G., Kuntz P. J., Maylotte D. H., Pacey P. D., Polanyi J. C.— Disc. Faraday Soc., 1967, v. 44, p. 183.
 155. Hendtmann H., Polanyi J. C.— Appl. Optics, 1971, v. 10, p. 1738.
 156. Polanyi J. C., Skrlac W. J.— Reprint, University of Toronto, 1977.
 157. Anlauf K. G., Polanyi J. C., Wong W. H., Woodall K. B.— J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 5189.
 158. Anderson J. B., Kung R. T.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 2477.
 159. Hancock G., Morley C., Smith I. W. M.— Chem. Phys. Lett., 1971, v. 12, p. 193.
 160. Ahl J. L., Cool T. A.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 5540.
 161. Bina M. J., Jones C. R.— Appl. Phys. Lett., 1973, v. 22, p. 44.
 162. Blair L. S., Breshears W. D., Schott G. L.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 1582.
 163. Bott J. F.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 96.
 164. Bott J. F., Cohen N.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 4539.
 165. Fried S. S., Wilson J., Taylor R. L.— IEEE J. Quant. Electron., 1973, v. QE-9, p. 59.
 166. Hancock J. K., Green W. H.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 4515.
 167. Hinchen J. J.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 233.
 168. Lucht R. A., Cool T. A.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 2554.
 169. Lucht R. A., Cool T. A.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 1026.
 170. Hinchen J. J.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 2224.
 171. Bott J. F.— J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 3414.
 172. Osgood R. M., Sackett P. B., Javan A.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 1464.
 173. Stephens R. R., Cool T. A.— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 5863.
 174. Kwok M. A., Wilkins R. L.— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 2453.
 175. Bott J. F., Cohen N.— J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 3698.
 176. Васильев Г. К., Макаров Е. Ф., Папин В. Г., Тальрозе В. Л.— ЖЭТФ, 1973, т. 64, с. 2046.

177. Solomon W. C., Blauer J. A., Jaye F. C., Hnat J. G.— Int. J. Chem. Kinetics, 1971, v. 3, p. 245.
178. Cohen N., Bott J. F.— Appl. Optics, 1976, v. 15, p. 28.
179. Airey J. R., Smith I. W. M.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 1669.
180. Poole P. R., Smith I. W. M.— J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1977, v. 1173, p. 1434.
181. Douglas D. J., Moore C. B.— Chem. Phys. Lett., 1978, v. 57, p. 485.
182. Ритынь Е. Н., Бурцев А. П., Слободская П. В.— ЖПС, 1976, т. 24, с. 347.
183. Quigley G. P., Wolga G. J.— Chem. Phys. Lett., 1974, v. 27, p. 276.
184. Kwok M. A., Wilkins R. L.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 2189.
185. Heidner II R. F., Bott J. F.— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1977, N 8, p. 128.
186. Bott J. F., Heidner III R. F.— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 1708.
187. Quigley G. P., Wolga G. J.— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 5263.
188. Васильев Г. К., Макаров Е. Ф., Папин В. Г.— ЖЭТФ, 1975, т. 45, с. 435.
189. Blauer J. A., Solomon W. C., Sentman L. H., Owens T. W.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 3277.
190. Bott J. F., Cohen N.— J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 681.
191. Bott J. F.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 4239.
192. Bott J. F.— J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 2530.
193. Blauer J. A., Solomon W. C., Owens T. W.— Int. J. Chem. Kinetics, 1972, v. 4, p. 293.
194. Green W. H., Hancock J. K.— IEEE J. Quant. Electron., 1973, v. QE-9, p. 50.
195. Hancock J. K., Green W. H.— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 2474.
196. Васильев Г. К., Макаров Е. Ф., Папин В. Г., Тальрове В. Л.— ЖЭТФ, 1971, т. 61, с. 97.
197. Kwok M. A., Cohen N.— J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 5221.
198. Hancock J. K., Green W. H.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 6350.
199. Anlauf K. G., Dawson P. H., Herman J. A.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 5354.
200. Arnold S. J., Kimbell G. H.— Can. J. Chem., 1978, v. 56, p. 387.
201. Bott J. F., Cohen N.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 934.
202. Ernst K., Osgood R. M., Javan A., Sackett P. B.— Chem. Phys. Lett., 1973, v. 23, p. 553.
203. Bott J. F.— Chem. Phys. Lett., 1973, v. 23, p. 335.
204. Bott J. F., Cohen N.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 447.
205. Bott J. F.— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 2263.
206. Bott J. F.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 427.
207. Basov N. G., Galochkin V. T., Igoshin V. I., Kulakov L. V., Markin E. P., Nikitin A. I., Oraevsky A. N.— Appl. Optics, 1971, v. 10, p. 1814.
208. Hinchen J. J., Hobbs R. H.— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 353.
209. Chen H.— L., Moore C. B.— J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 4072.
210. Zittel P. F., Moore C. B.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 6636.
211. Bowman C. T., Seery D. J.— J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 1904.
212. Breshears W. D., Bird P. F.— J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 333.
213. Gorshkov V. I., Gromov V. V., Igoshin V. I., Koshelev E. L., Markin E. P., Oraevsky A. N.— Appl. Optics, 1971, v. 10, p. 1781.
214. Leone S. R., Moore C. B.— Chem. Phys. Lett., 1973, v. 19, p. 340.
215. Noter Y., Burak I., Szöke A.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 970.
216. Burak I., Noter Y., Ronn A. M., Szöke A.— Chem. Phys. Lett., 1972, v. 17, p. 345.
217. Arnoldi D., Wolfrum J.— Chem. Phys. Lett., 1974, v. 24, p. 234.
218. Craig N. C., Moore C. B.— J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 1622.
219. Ridley B. A., Smith I. W. M.— Chem. Phys. Lett., 1974, v. 9, p. 457.
220. Steele R. B., Jr., Moore C. B.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 2794.
221. Seery D. J.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 1796.

222. Bott J. F., Cohen N.— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 1518.
 223. Chen H.-L.— J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 5551.
 224. Chen H.-L., Moore C. B.— J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 4080.
 225. Hopkins B. M., Chen H.-L.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 3161.
 226. Hopkins B. M., Chen H.-L., Sharma R. D.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 5758.
 227. Stephenson J. C., Finzi J., Moore C. B.— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 5214.
 228. Coombe R. D., Pritt A. T., Pilipovich D.— Chem. Phys. Lett., 1975, v. 35, p. 349.
 229. Zittel P. F., Moore C. B.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 2004.
 230. Zittel P. F., Moore C. B.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 2922.
 231. Chen M. Y.-D., Chen H.-L.— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 3315.
 232. Donovan R. J., Husain D., Stevenson C. D.— Trans. Faraday Soc., 1970, v. 66, p. 2148.
 233. Hopkins B. M., Chen H.-L.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 1495.
 234. Chen H.-L., Stephenson J. C., Moore C. B.— Chem. Phys. Lett., 1968, v. 2, 593.
 235. Burak I., Noter Y., Ronn A. M., Szöke A.— Chem. Phys. Lett., 1972, v. 16, p. 306.
 236. Ben-Shaul A., Hofacker G. L., Kompa K. L.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 4664.
 237. Douglas D. J., Moore C. B.— J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 1769.
 238. Bott J. F.— Int. J. Chem. Kinet., 1977, v. 9, p. 123.
 239. Macdonald R. G., Moore C. B., Smith I. W. M., Wodarczyk F. J.— J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 2934.
 240. Кондратьев В. И., Никитин Е. Е., Резников А. И., Уманский С. Я. Термические бимолекулярные реакции в газах.— М.: Наука, 1976.

К г л а в е 2

1. Игошин В. И., Ораевский А. Н.— Препринт ФИАН.— М., 1969, № 162.
 Игошин В. И., Ораевский А. Н.— ХВЭ, 1971, т. 5, с. 397.
2. Cohen N., Jacobs T. A., Emanuel G., Wilkins R. L.— Int. J. Chem. Kinet., 1969, v. 1, p. 551.
3. Батовский О. М., Васильев Г. К., Макаров Е. Ф., Тальрове В. Л.— Письма в ЖЭТФ, 1969, т. 9, с. 341.
4. Басов Н. Г., Кулаков Л. В., Маркин Е. П., Никитин А. И., Ораевский А. Н.— Письма в ЖЭТФ, 1969, т. 9, с. 613.
5. Басов Н. Г., Галочкин В. Т., Кулаков Л. В., Маркин Е. П., Никитин А. И., Ораевский А. Н.— В сб.: Краткие сообщения по физике ФИАН.— М., 1970, вып. 8, с. 10.
6. Игошин В. И.— Программа юбилейной научной конференции Моск. физико-технического ин-та.— М. 1971.
7. Игошин В. И.— Кандидатская диссертация.— М.: ФИАН, 1972.
 Игошин В. И.— В сб.: Тр. ФИАН.— М.: Наука, 1974, т. 76, с. 117.
8. Kerber R. L., Emanuel G., Whittier J. S.— Appl. Optics, 1972, v. 11, p. 1112.
9. Kerber R. L., Cohen N., Emanuel G.— IEEE J. Quant. Electron., 1973, v. QE-9, p. 94.
10. Poehler T. O., Pirkle J. C., Jr., Walker R. E.— IEEE J. Quant. Electron., 1973, v. QE-9, p. 83.
11. Басов Н. Г., Башкин А. С., Игошин В. И., Никитин В. Ю., Ораевский А. Н.— Препринт ФИАН, 1975, № 171.
12. Игошин В. И., Никитин В. Ю., Ораевский А. Н.— Квантовая электроника, 1977, т. 4, с. 1282.
13. Игошин В. И., Никитин В. Ю., Ораевский А. Н.— Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 2072.

14. Агроскин В. Я., Васильев Г. К., Кириянов В. И., Тальрозе В. Л.—Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 1932.
15. Kerber R. L., Whittier J. S.—Appl. Optics, 1976, v. 15, p. 2358.
16. Игошин В. И., Никитин В. Ю., Ораевский А. Н.—В сб.: Краткие сообщения по физике ФИАН.—М., 1978, вып. 6, с. 20.
17. Башкин А. С., Игошин В. И., Никитин В. И., Ораевский А. Н.—Квантовая электроника, 1978, т. 5, с. 907.
18. Башкин А. С., Григорьев П. Г., Игошин В. И., Никитин В. Ю., Ораевский А. Н.—Квантовая электроника, 1977, т. 4, с. 1004.
19. Кулаков Л. В., Никитин А. И., Ораевский А. Н.—Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 1677.
20. Suchard S. N., Kerber R. L., Emanuel G., Whittier J. S.—J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 5065.
21. Chen H.-L., Taylor R. L., Wilson J., Lewis P., Fyfe W.—J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 306.
22. Hough J. J. T.—Appl. Optics, 1977, v. 16, p. 2297.
23. Игошин В. И., Ораевский А. Н.—В сб.: Краткие сообщения по физике ФИАН.—М., 1976, вып. 7, с. 27.
24. Васильев Г. К., Макаров Е. Ф., Рябенко А. Г., Тальрозе В. Л.—ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 1320.
25. Moreno J. B.—AIAA Paper, 1975, N 36, p. 1.
26. Emanuel G., Whittier J. S.—Appl. Optics, 1972, v. 11, p. 2047.
27. Kerber R. L.—Appl. Optics, 1973, v. 12, p. 1157.
28. Басов Н. Г., Башкин А. С., Игошин В. И., Ораевский А. Н.—Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 1967.
29. Игошин В. И.—Квантовая электроника, 1979, т. 6, с. 528.
30. Васильев Г. К., Макаров Е. Ф., Чернышев Ю. А.—ДАН, 1977, т. 233, с. 1118.
31. Семенов Н. Н., Шилов А. Е.—Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 3.
32. Капралова Г. А., Трофимова Е. М., Шилов А. Е.—Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 977.
33. Капралова Г. А., Марголина Е. М., Чайкин А. М.—Кинетика и катализ, 1969, т. 10, с. 32.
34. Федотов В. Г., Чайкин А. М.—ДАН, 1972, т. 203, с. 406.
35. Капралова Г. А., Марголина Е. М., Чайкин А. М.—ДАН, 1971, т. 197, с. 624.
36. Веденеев В. И., Носова В. В., Пропой В. И., Саркисов О. М.—ЖФХ, 1969, т. 43, с. 1288.
37. Булатов В. П., Веденеев В. И. и др.—Изв. АН СССР, 1971, т. 197, с. 624.
38. Тальрозе В. Л. О существовании третьего цепного предела самовоспламенения смеси фтора с водородом, ингибиранной кислородом.—Препринт ИХФ АН СССР, М., 1969.
39. Бокун В. Ч., Чайкин А. М.—ДАН, 1975, т. 223, с. 1070.
40. Бокун В. Ч., Пугачев Ю. Ф., Чайкин А. М.—Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 502.
41. Додонов А. Ф., Лавровская Г. Н., Морозов И. И., Тальрозе В. Л.—ДАН, 1971, т. 198, с. 6222.
42. Homann K. H., Solomon W. C., Warnatz J., Wagner H. C., Letsch C.—Ber. Bunsen-ges. Phys. Chem.—1970, v. 74, p. 585.
43. Игошин В. И., Кулаков Л. В., Никитин А. И.—В сб.: Квантовая электроника.—М.: Советское радио, 1973, вып. 4, с. 50.
44. Игошин В. И., Кулаков Л. В., Никитин А. И.—В сб.: Краткие сообщения по физике ФИАН.—М., 1973, вып. 1, с. 3.
45. Clyne M. A. A., McKenney D. J., Walker R. F.—Can. J. Chem., 1973, v. 51, p. 3596.
46. Булатов В. П., Балахнин В. П., Саркисов О. М.—Изв. АН СССР: Сер. хим., 1977, с. 1734.

47. Persky A.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 3612.
48. Grant E. R., Root J. W.— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 2970.
49. Капралова Г. А., Марголин А. К., Чайкин А. М.— Кинетика и катализ, 1970, т. 11, с. 814.
50. Williams R. L., Rowland F. S.— J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 2709; 1973, v. 77, p. 304.
51. Чуботарев Н. Ф., Пухальская Г. В., Пшежецкий С. Я.— Квантовая электроника, 1977, т. 4, с. 872.
52. Jones W. E., Skolik E. G.— Chem. Rev., 1976, v. 76, p. 563.
53. Berry M. J.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 6229.
54. Levy J. B., Copeland B. K. W.— J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 3168.
55. Albright R. G., Dodonov A. F., Lavrovskaya G. K., Morozov I. I., Talroze V. L.— J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 3632.
56. Rabideau S. W., Hecht H. G., Lewis W. B.— J. Magn. Resonance, 1972, v. 6, p. 384.
57. Goldberg I. B., Schneider G. R.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 147.
58. Jones W. E., Macknight S. D., Teng L.— Chem. Rev., 1973, v. 73, p. 407.
59. Васильев Г. К., Макаров Е. Ф., Чернышев Ю. А.— Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 320.
60. Kurylo M. J.— J. Phys. Chem., 1972, v. 56, p. 3548.
61. Hikida T., Eyre J. A., Dorfman L. M.— J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 3422.
62. Gutman D., Hardwidge E. A., Dougherty F. A., Lutz R. W.— J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 4400.
63. Васильев Г. К., Макаров Е. Ф., Чернышев Ю. А. Количественное исследование энергетического разветвления в реакции $F_2 + H_2(D_2)$.— Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1978.
64. Капралова Г. А., Марголина Е. М., Чайкин А. М.— Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 292.
65. Бокун В. Ч., Чайкин А. М.— Reac. Kinet. and Catal. Lett., 1975, v. 3, p. 277.
66. Башкин А. С., Конюшенко А. Ф., Ораевский А. Н., Томашов В. Н., Юрьев Н. Н.— Препринт ФИАН.— М., 1978, № 274.
67. Бокун В. Ч., Пугачев Ю. Ф., Чайкин А. М.— Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 502.
68. Васильев Г. К., Вижин В. В., Макаров Е. Ф., Чернышев Ю. А., Тальрозе В. Л.— ХВЭ, 1975, т. 9, с. 154.
69. Арутюнов В. С., Попов Л. С., Чайкин А. М.— Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 286.
70. Арутюнов В. С.— Автореферат кандидатской диссертации,— М.: МФТИ, 1977.
71. Чегодаев П. П., Тупиков В. И., Струков Е. Г., Пшежецкий С. Я.— ХВЭ, 1978, т. 12, с. 116.
72. Chen H.-L., Trainor D. W., Center R. E., Fyfe W. I.— J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 5513.
73. Кондратьев В. Н.— Константы скорости газофазных реакций.— М.: Наука, 1970.
74. Арутюнов В. С., Чайкин А. М.— Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 316.
75. Арутюнов В. С., Чайкин А. М.— Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 321.
76. Гузов И. П., Кормер С. Б., Львов Л. В., Пунин В. Т., Синицын М. В., Станкевич Э. А., Урлицик В. Д.— Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 2043.
77. Ganguli P. S., Kaufman M.— Chem. Phys. Lett., 1974, v. 25, p. 221.
78. Sullivan J. H., Feber R. C., Starner J. W.— J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 1714.

79. Додонов А. Ф., Лавровская Г. Н., Тальрозе Б. Л.— Кинетика и катализ, 1969, т. 10, с. 701.
80. Lloyd A. C.— Int. J. Chem. Kinet. 1974, v. 6, p. 169.
81. Бокун В. Ч., Чайкин А. М.— ФГВ, 1978, № 3, с. 21.
82. Chen H.-L., Daugherty J. D., Fyfe W.— IEEE J. Quant. Electron., 1975, v. QE-11, p. 648.
83. Truby F. K.— Appl. Phys. Lett., 1976, v. 29, p. 247.
84. Getzinger R. W.— Los Alamos Scientific Laboratory Report, 1974.
85. Hoffland R., Lundquist M. L., Ching A., Whittier J. S.— AIAA Paper, 1973, № 645.
86. Wilson J., Chen H.-L., Fyfe W., Taylor R., Littl R., Lowel R.— J. Appl. Phys., 1973, v. 44, p. 5447.
87. Whittier J. S., Lundquist M. L., Ching A., Thornton G. E., Hoffland R., Jr.— J. Appl. Phys., 1975, v. 47, p. 3542.
88. Chen H.-L., Center R. E., Trainor D. W., Fyfe W. I.— J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 2297.
89. Игошин В. И., Ораевский А. Н.— Письма в ЖЭТФ, 1975, т. 21, с. 325.
90. Игошин В. И., Курдоглян М. С., Ораевский А. Н.— Тезисы докладов II симпозиума по лазерной химии.— Звенигород, 1980.
91. Mangano J., Limpaecher R. L., Daugherty J. D., Russel R.— Appl. Phys. Lett., 1975, v. 27, p. 293.
92. Denholm A. S., Quintal B. S.— Laser Focus, 1974, v. 10, p. 41.
93. Gerber R. A., Patterson E. L., Blair L. S., Greiner N. R.— Appl. Phys. Lett., 1974, v. 25, p. 281.
94. Басов Н. Г., Башкин А. С., Голубев Л. Е., Козлов Ю. И., Ораевский А. Н., Пискунов А. К., Томашов В. Н., Трошагин В. Н., Юрьевичев Н. Н.— Квантовая электроника, 1978, т. 5, с. 910.
95. Башкин А. С., Коношенко А. Ф., Ораевский А. Н., Томашов В. Н., Юрьевичев Н. Н.— Квантовая электроника, 1978, т. 5, с. 1608.
96. Sentman L. H.— J. Chem. Phys. 1975, v. 62, p. 3523.
97. Hough J. J. T., Kerber R. L.— Appl. Optics, 1975, v. 14, p. 2960.
98. Creighton J. R.— Ph. D. Thesis. Lawrence Livermore Laboratory.— University California, 1975.
99. Skifstad J. G., Chao C. M.— Appl. Optics, 1975, v. 14, p. 1713.
100. Hall R. J.— IEEE J. Quant. Electron, 1976, v. QE-12, p. 453.
101. Ben-Shaul A., Kompa K. L., Schmailzl U.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 1711.
102. Keren E., Gerber R. B., Ben-Shaul A.— Chem. Phys., 1976, v. 21, p. 1.
103. Ben-Shaul A.— Chem. Phys., 1976, v. 18, p. 13.
104. Васильев Г. К., Гурьев В. И., Тальрозе Б. Л.— ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 943.
105. Sentman L. H.— Appl. Optics., 1978, v. 17, p. 2244.
106. Obara M., Nishida N., Morimoto M., Fujoka T.— Optics Communications, 1978, v. 26, p. 240.
107. Kerber R. L., Hough J. J. T.— Appl. Optics, 1978, v. 17, p. 2369.
108. Kompa K. L., Parker J. H., Pimentel G. C.— J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 4257.
109. Басов Н. Г., Заворотный С. И., Маркин Е. И., Никитин А. И., Ораевский А. Н.— Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 15, с. 135.
110. Басов Н. Г., Башкин А. С., Григорьев П. Г., Ораевский А. Н., Породников О. Е.— Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 2067.
111. Агрекин В. Я., Васильев Г. К., Кирьянов В. И., Тальрозе Б. Л.— Квантовая электроника, 1978, т. 5, с. 2436.
112. Cohen N. A Review of Rate Coefficients in the D₂—F₂ Chemical Laser System.— Technical Report TR-77-152, — California, El Segundo: The Aerospace Corporation, 1977.
113. Zelazny S. W., Blauer J. A., Wood L., Sentman L. H., Solomon W. C.— Appl. Optics, 1976, v. 15, p. 1164.

114. Stark E. E. Jr.— *Appl. Optics*, 1976, v. 15, p. 1164.
115. Jacobs R. R., Pettipiece K. J., Thomas S. J.— *Phys. Rev.*, 1975, v. A11, p. 54.
116. Kerber R. L.— *Appl. Optics*, 1973, v. 12, p. 1157.
117. Агрескин В. Я., Васильев Г. К., Кирьянов В. И.— ХВЭ, 1974, т. 8, с. 283.
118. Taylor R. L., Bitterman S.— *Rev. Mod. Phys.*, 1969, v. 41, p. 26.
119. Blauer J. A., Nickerson G. R.— AIAA Paper, 1974, N 74—536.
120. Лосеев С. А.— ФГВ, 1976, т. 12, с. 163.
121. Басов Н. Г., Михайлов В. Г., Ораевский А. Н., Щеглов В. А.— ЖТФ, 1968, т. 38, с. 2031.
122. Еирюков А. С., Гордиец Е. Ф.— ПМТФ, 1972, № 6, с. 29.
123. Лосеев С. А. Газодинамические лазеры.— М.: Наука, 1977.
124. Ben-Shaul A., Feliks S., Kafri O.— *Chem. Phys.*, 1979, v. 36, p. 291.
125. Alfassi Z. B., Baer M.— *IEEE J. Quant. Electron.*, 1979, v. QE-15, p. 240.
126. Игошин В. И., Никитин В. Ю., Ораевский А. Н.— Квантовая электроника, 1980, т. 7, с. 1438.

К г л а в е 3

1. Kasper J. V. V., Pimentel G. C.— *Phys. Rev. Lett.*, 1965, v. 14, p. 352.
2. Басов Н. Г., Кулаков Л. В., Маркин Е. П., Никитин А. И., Ораевский А. Н.— Письма в ЖЭТФ, 1969, т. 9, с. 613.
3. Петров Н. Х., Чеботарев Н. Ф., Пищежецкий С. Я.— Квантовая электроника, 1977, т. 4, с. 2248.
4. Басов Н. Г., Галочкин В. Т., Кулаков Л. В., Маркин Е. П., Никитин А. И., Ораевский А. Н.— В сб.: Краткие сообщения по физике — М.: ФИАН, 1970, вып. 8, с. 10.
5. De Corpo J. J., Steiger R. P., Franklin J. L., Margrave J. L.— *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 53, p. 936.
6. Hickam W. M., Fox R. E.— *J. Chem. Phys.*, 1956, v. 25, p. 642.
7. Corrigan S. J.— *J. Chem. Phys.*, 1965, v. 43, p. 4381.
8. Center R. E., Mandl A.— *J. Chem. Phys.*, 1972, v. 57, p. 4104.
9. Sides G. D., Tiernan T. O., Hanrahan R. J.— *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 65, p. 1966.
10. Chen H. L., Center R. E., Trainor D. W., Fyfe W. I.— *J. Appl. Phys.*, 1977, v. 48, p. 2297.
11. Hofland R., Lundquist M. L., Ching A., Whittier J. S.— *J. Appl. Phys.*, 1974, v. 45, p. 2207.
12. Christophorou L. E. Atomic and Molecular Radiation Physics — New York: Wiley, 1971.
13. Jensen R. J., Rice W. W.— *Chem. Phys. Lett.*, 1971, v. 8, p. 214.
14. Gross R. W. F., Giedt R. R., Jacobs T. A.— *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, p. 1250.
15. Акулинцев В. М., Башкин А. С., Горшунов Н. М., Нещименко Ю. П., Ораевский А. Н., Трушкин В. И., Юрьев Н. Н.— Физика горения и взрыва, 1976, т. 12, с. 739.
16. Markiewicz J. P., Emmett J. L.— *IEEE J. Quant. Electron.*, 1966, v. QE-2, p. 707.
17. Маршак И. С. и др. Импульсные источники света.— М.: Энергия, 1978.
18. Волков В. Н., Зубарев И. Г., Сорокин В. Н.— ЖПС, 1972, т. 4, с. 735.
19. Furumoto H. W., Cesscn H. L.— *Appl. Opt.*, 1969, v. 8, p. 1613.
20. Chen H. L., Taylor R. L., Wilson J., Lewis P., Fyfe W.— *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 61, p. 306.
21. Волков В. Н., Тарасов С. А.— Препринт № 3 ФИАН.— М., 1974.
22. Борович Б. Л., Григорьев П. Г., Зуев В. С., Розанов В. Б., Старцев А. В., Широких А. П.— Тр. ФИАН, 1974, т. 76, с. 3.

23. Александров А. Ф., Рухадзе А. А.— УФН, 1974, т. 112, с. 193.
24. Башкин А. С., Григорьев П. Г., Ораевский А. Н., Скворцов А. Б.— Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 1824.
25. Башкин А. С., Ораевский А. Н., Пазюк В. С., Породников О. Е., Юрьев H. H.— Квантовая электроника, 1979, т. 6, с. 2166.
26. Белостоцкий Б. Р., Любавский Ю. В., Овчинников В. М. Основы лазерной техники.— М.: Советское радио, 1972.
27. Foster H.— Optics and Laser Technology., 1972, June, p. 122.
28. Rummer H., Breitfeld W., Wedler H., Klement G., Kompa K. L.— Appl. Phys. Lett., 1973, v. 22, p. 319.
29. Wenzel R. G., Arnold G. P.— IEEE J. Quant. Electron., 1972, v. QE-8, p. 26.
30. Pearson P. R., Lamberton H. M.— IEEE J. Quant. Electron., 1972, v. QE-8, p. 145.
31. Voignier F., Gastaud M.— Appl. Phys. Lett., 1974, v. 25, p. 649.
32. Parker J. V., Stephens R. R.— Appl. Phys. Lett., 1973, v. 22, p. 450.
33. Баграташвили В. Н., Князев И. Н., Кудрявцев Ю. А., Летохов Б. С.— Письма в ЖЭТФ, 1973, т. 18, с. 110.
34. Paulson R. F.— J. Appl. Phys., 1973, v. 44, p. 5633.
35. Басов Н. Г., Беленов Э. М., Данилычев В. А., Сучков А. Ф.— УФН, 1974, т. 114, с. 213.
36. Wood O. R. II.— Proc. IEEE, 1974, v. 62, p. 355.
37. Hofland R., Ching A., Lundquist M. L., Whittier J. S.— J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 4543.
38. Reilly J. P.— J. Appl. Phys., 1972, v. 43, p. 3411.
39. Hill Y. E.— Appl. Phys. Lett., 1973, v. 22, p. 570.
40. Месяц Г. А. Генерирование мощных наносекундных импульсов.— М.: Советское радио, 1974.
41. Aprahamian R., Wang J. H. S., Betts J. A., Barth R. W.— Appl. Phys. Lett., 1974, v. 24, p. 239.
42. Месяц Г. А., Бычков Ю. И., Кремнин В. В.— УФН, 1972, т. 107, с. 201.
43. Miller P. A., Gerardo J. B.— J. Appl. Phys., 1972, v. 43, p. 3008.
44. Рудаков Л. И., Смирнов В. П., Спектрор А. М.— Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 15, с. 540.
45. Grün A. E.— Zeits. für Naturforschungen, 1957, v. 12a, N 2, s. 89.
46. Poehler T. O., Walker R. E.— Appl. Phys. Lett., 1973, v. 22, p. 282.
47. Bagratashvili V. N., Knyazev I. N., Letokhov V. S.— Opt. Commun., 1974, v. 4, p. 154.
48. Химия плазмы./Под ред. Б.М. Смирнова.— М.: Атомиздат, 1975, вып. 2.
49. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности.— М.: Изд-во АН СССР, 1958.
50. Капракова Г. А., Марголина Е. М., Чайкин А. М.— ДАН СССР, 1971, т. 197, с. 624.
51. Капракова Г. А., Марголина Е. М., Чайкин А. М.— ДАН СССР, 1971, т. 198, с. 634.
52. Гальзозе В. Л. О существовании третьего цепного предела при самовоспламенении смеси фтора с водородом, ингибираванной кислородом.— Препринт ИХФ АН СССР.— М., 1969.
53. Chen H. L., Daugherty J. D., Fyfe W.— IEEE J. Quant. Electron., 1975, v. QE-11, p. 648.
54. Truby F. K.— Appl. Phys. Lett., 1976, v. 29, p. 247.
55. Gerber R. A., Patterson E. L., Blair L. S., Greiner N. R.— Appl. Phys. Lett., 1974, v. 25, p. 284.
56. Gerber R. A., Patterson E. L.— J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 3524.
57. Wilson J., Stephenson J. S.— Appl. Phys. Lett., 1972, v. 20, p. 64.
58. Mangano J. A., Limpaecher R. L., Daugherty J. D., Russel F.— Appl. Phys. Lett., 1975, v. 27, p. 293.
59. Greiner N. R.— IEEE J. Quant. Electron., 1972, v. QE-8, p. 872.

60. Долгов-Савельев Г. Г., Жаров В. Ф., Неганов Ю. С., Чумак Г. М.—ЖЭТФ, 1971, т. 61, с. 64.
61. Hess L. D.—J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 2466.
62. Krogh O. D., Pimentel G. C.—J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 969.
63. Airey J. R.—IEEE J. Quant. Electron., 1967, v. QE-3, p. 208.
64. Kompa K. L., Pimentel G. C.—J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 857.
65. Kompa K. L., Parker J. H., Pimentel G. C.—J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 4257.
66. Parker J. H., Pimentel G. C.—J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 5273.
67. Parker J. H., Pimentel G. C.—J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 91.
68. Kompa K. L., Gensel P., Wanner J.—Chem. Phys. Lett., 1969, v. 3, p. 210.
69. Parker J. H., Pimentel G. C.—J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 857.
70. Gensel P., Kompa K. L., Wanner J.—Chem. Phys. Lett., 1970, v. 7, p. 583.
71. Долгов-Савельев Г. Г., Поляков И. А., Чумак Г. М.—ЖЭТФ, 1970, т. 58, с. 1197.
72. Kompa K. L., Wanner J.—Chem. Phys. Lett., 1972, v. 12, p. 560.
73. Chester A. N., Hess L. D.—IEEE J. Quant. Electron., 1972, v. QE-8, p. 1.
74. Gensel P., Kompa K. L., Wanner J.—Chem. Phys. Lett., 1970, v. 5, p. 179.
75. Gross R. W. F., Cohen N., Jacobs T. A.—J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 3821.
76. Brus L. E., Lin M. C.—J. Chem. Phys., 1971, v. 75, p. 2546.
77. Padrick T. D., Pimentel G. C.—J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 720.
78. Suchard S. N., Pimentel G. C.—Appl. Phys. Lett., 1971, v. 18, p. 530.
79. Coombe R. D., Pimentel G. C., Berry M. J.—Third Conference on Chemical and Molecular Lasers.—St. Louis, Missouri, May 1972.
80. Berry M. J.—Third Conference on Chemical and Molecular Lasers.—St. Louis, Missouri, May 1972.
81. Berry M. J., Pimentel G. C.—J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 5190.
82. Roebber J. L., Pimentel G. C.—Third Conference on Chemical and Molecular Lasers.—St. Louis, Missouri, May 1972.
83. Lin M. C.—J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 3642.
84. Pummer H., Kompa K. L.—Appl. Phys. Lett., 1972, v. 20, p. 356.
85. Arnold G. P., Wenzel R. G.—IEEE J. Quant. Electron., 1973, v. QE-9, p. 492.
86. Gregg D. W. et. al.—Chem. Phys. Lett., 1971, v. 8, p. 609.
87. Pan Y-L., Turner C. E., Jr., Pettipice K. J.—Chem. Phys. Lett., 1971, v. 10, p. 577.
88. Robinson C. P., Jensen R. J., Kolb A.—IEEE J. Quant. Electron., 1973, v. QE-9, p. 963.
89. Gross R. W. F., Wesner F.—Appl. Phys. Lett., 1973, v. 23, p. 559.
90. Patterson E. L., Gerber R. A., Blair L. S.—J. Appl. Phys., 1974, v. 45, p. 1822.
91. Gerber R. A., Patterson E. L.—IEEE J. Quant. Electron., 1974, v. QE-10, p. 333.
92. Patterson E. L., Gerber R. A.—IEEE J. Quant. Electron., 1975, v. QE-11, p. 642.
93. Башкин А. С., Ораееский А. Н., Томашов В. Н.—Квантовая электроника, 1977, т. 4, с. 169.
94. Chang H. W., Setser D. W.—J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 1.
95. Polanyi J. C., Woodall K. B.—J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 1574.
96. Duewer W., Setser D. W.—J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 2298.
97. Kirsh L. J., Polanyi J. C.—J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 4498.
98. Jonathan N., Melliar-Smith C. M., Timlin D., Slater D. H.—Appl. Optics., 1971, v. 10, p. 1821.

99. Jensen R. J., Rice W. W.— *Chem. Phys. Lett.*, 1970, v. 7, p. 627.
100. Greiner N. R.— *IEEE J. Quant. Electron.*, 1975, v. QE-11, p. 844.
101. Parker J. V., Hess L. D.— *IEEE International Electron Devices Meeting*.— Washington, 1973 (IEEE, New York, 1973).
102. Suchard S. N., Ching A., Whittier J. S.— *Appl. Phys. Lett.*, 1972, v. 21, p. 274.
103. Poehler T. O., Shandor M., Walker R. E.— *Appl. Phys. Lett.*, 1972, v. 20, p. 497.
104. Басов Н. Г., Заворотный С. И., Маркин Е. П., Никитин А. И., Ораевский А. Н.— Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 15, с. 135.
105. Басов Н. Г. и др.— Квантовая электроника, 1974, т. 1, с. 560.
106. Басов Н. Г., Башкин А. С., Григорьев П. Г., Ораевский А. Н., Породинков О. Е.— Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 2067.
107. Кулаков Л. В., Никитин А. И., Ораевский А. Н.— Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 1677.
108. Hess L. D.— *J. Appl. Phys.*, 1972, v. 43, p. 4157.
109. Jeffers W. Q., Ageno H. Y., Wiswall C. E.— *J. Appl. Phys.*, 1976, v. 47, p. 2509.
110. Greiner N. R.— *IEEE J. Quant. Electron.*, 1973, v. QE-9, p. 1123.
111. Anlauf K. G. et al.— *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 53, p. 4091.
112. Nickols D. B., Hall R. B., McClure J. D.— *J. Appl. Phys.*, 1976, v. 47, p. 4026.
113. Whittier J. S., Kerber R. L.— *IEEE J. Quant. Electron.*, 1974, v. QE-10, p. 844.
114. Turner R., Poehler T. O.— *J. Appl. Phys.*, 1976, v. 47, p. 3038.
115. Жаров В. Ф., Малиновский В. К., Неганов Ю. С., Чумак Г. М.— Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 16, с. 219.
116. Greiner N. R., Blair L. S., Bird P. E.— *IEEE J. Quant. Electron.*, 1974, v. QE-10, p. 646.
117. Gerber R. A., Patterson E. L., Blair L. S., Greiner N. R.— *Appl. Phys. Lett.*, 1974, v. 25, p. 281.
118. Башкин А. С., Конюшенко А. Ф., Ораевский А. Н., Томашов В. Н., Юрьев Н. Н.— Препринт ФИАН, № 274, М., 1978; Квантовая электроника, 1979, т. 6, с. 2277.
119. Башкин А. С., Ораевский А. Н., Томашов В. Н., Юрьев Н. Н.— Квантовая электроника, 1980, т. 7, с. 1357.
120. Basov N. G. et al.— *Appl. Opt.*, 1971, v. 10, p. 1814.
121. Батовский О. М., Гурьев В. И.— Квантовая электроника, 1974, т. 1, с. 1446.
122. Батовский О. М., Гурьев В. И.— Квантовая электроника, 1974, т. 1, с. 676.
123. Polanyi J. C., Hiroshi Sato.— *J. Chem. Phys.*, 1972, v. 57, p. 4988.
124. Suchard S. N.— *Appl. Phys. Lett.*, 1973, v. 23, p. 68.
125. Васильев Г. К., Макаров Е. Ф., Рябенко А. Г., Тальрозе В. Л.— ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 1320.
126. Игошин В. И., Ораевский А. Н.— В сб.: Краткие сообщения по физике.— М.: ФИАН, 1976, вып. 7, с. 27.
127. Hinchen J. J.— *Appl. Phys. Lett.*, 1975, v. 27, p. 672.
128. Васильев Г. К., Гурьев В. И., Тальрозе В. Л.— ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 943.
129. Wilson J., Chen H. L., Fyfe W., Taylor R. L., Little R., Lowell R.— *J. Appl. Phys.*, 1973, v. 44, p. 5447.
130. Whittier J. S., Lundquist M. L., Ching A., Thornton G. E., Hofland R.— *J. Appl. Phys.*, 1976, v. 47, p. 3542.
131. Poehler T. O., Pirkle J. C., Walker R. E.— *IEEE J. Quant. Electron.*, 1973, v. QE-9, No. 1, part 2, p. 83.
132. Mayer S. W., Taylor D., Kwok M. A.— *Appl. Phys. Lett.*, 1973, v. 23, p. 434.

133. Белоцерковец А. В. и др.— Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 1102.
134. Зыков Л. И., Кириллов Г. А., Кормер С. Б., Николаев В. Д., Сухарев С. А.— Квантовая электроника, 1977, т. 4, с. 1336.
135. Пеннер С. С. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов.— М.: ИЛ, 1963.
136. Mann D. E., Thrush B. A., Lide D. R., Ball J. J., Acquista N.— J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 420.
137. Hon J. F., Novak J. R.— IEEE J. Quant. Electron., 1975, v. QE-11, p. 698.
138. Башкин А. С., Игошин В. И., Леонов Ю. С., Ораевский А. Н., Породников О. Е.— Квантовая электроника, 1977, т. 4, с. 1112.
139. Басов Н. Г., Башкин А. С., Игошин В. И., Ораевский А. Н.— Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 1967.
140. Getzinger R. W., Greiner N. R., Ware K. D., Carpenter J. P., Wenzel R. G.— IEEE J. Quant. Electron., 1976, v. QE-12, p. 556.
141. Tisone G. C., Hoffman J. M.— J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 3530.
142. Басов Н. Г. и др.— Квантовая электроника, 1978, т. 5, с. 940.
143. Aprahamian R. et al.— Appl. Phys. Lett., 1974, v. 24, p. 384.
144. Jacobson T. V., Kimbell G. H., Snelling D. R.— IEEE J. Quant. Electron., 1973, v. QE-9, p. 496.
145. Laser Focus, Jan. 1975, p. 28.
146. Башкин А. С. и др.— Квантовая электроника, 1980, т. 7, с. 1821.
147. Woodroffe J. A., Limpaecher R.— Appl. Phys. Lett., 1977, v. 30, p. 195.
148. Corneil P. H., Pimentel G. C.— J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 1379.
149. Howgate D. W., Barr T. A., Jr.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 2815.
150. Krogh O. D., Pimentel G. C.— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 969.
151. Suchard S. N.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 1269.
152. Pimentel G. C.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 1270.
153. Долгов-Савельев Г. Г., Чумак Г. М.— В сб.: Квантовая электроника. /Под ред. Н. Г. Басова.— М.: Советское радио, 1972, № 4(10), с. 108.
154. Чеботарев Н. Ф., Пшежецкий С. Я., Полтолярный Е. П.— Квантовая электроника, 1974, т. 1, с. 1551.
155. Чеботарев Н. Ф., Пшежецкий С. Я.— Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 2232.
156. Krogh O. D., Pimentel G. C.— IEEE J. Quant. Electron., 1975, v. QE-11, part II, p. 706.
157. Hancock J. K., Green W. H.— J. Chem. Phys., 1974, v. 59, p. 6350.
158. Bott J. F., Cohen N.— J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 681.
159. Чеботарев Н. Ф., Трахтенберг Л. И., Пшежецкий С. Я.— Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 1331.
160. Воронков В. Г., Семенов Н. Н.— ЖФХ, 1939, т. 13, с. 1695; Томпсон Г. В.— ЖФХ, 1931, т. 2, с. 447; Leicester F. D.— J. Soc. Chem. Ind., 1933, v. 52, p. 341.
161. Pollack M. A.— Appl. Phys. Lett., 1966, v. 8, p. 237.
162. Кондратьев В. Н.— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 1367.
163. Gregg D. W., Thomas S. J.— J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 4399.
164. Stuart R. D., Arnold S. J., Kimbell C. H.— Chem. Phys. Lett., 1970, v. 7, p. 337.
165. Pillollo H. S., Searles S. K., Djeu N.— Appl. Phys. Lett., 1971, v. 19, p. 9.
166. Hancock G., Morby C., Smith I. W. M.— Chem. Phys. Lett., 1971, v. 12, p. 193.
167. Foster K. D.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 2451.
168. Jeffers W. Q., Wiswall C. E.— Appl. Phys. Lett., 1973, v. 23, p. 626.
169. Woodmansee W. E., Decuir J. C.— J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 1831.
170. Margottin-Maclou M., Doyennette L.— Appl. Opt., 1971, v. 10, p. 1768.
171. Kovacs M. A.— IEEE J. Quant. Electron., 1973, v. QE-9, p. 189.

172. Гордон Е. Б., Павленко В. С., Москвин Ю. Л., Дроздов И. С., Виноградов П. С., Тальрозе В. Л.— ЖЭТФ, 1972, т. 63, с. 1159.
173. Башкин А. С., Ораевский А. Н., Томашов В. Н., Юрышев Н. Н.— Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 362.
174. Tee J. J., Quick C. R., Jr., Harper C. D., Petersen A. B., Wittig C.— J. Appl. Phys., 1975, v. 46, p. 5191.
175. Arnold S. J., Kimbell G. H.— Appl. Phys. Lett., 1969, v. 15, p. 351.
176. Башкин А. С., Юрышев Н. Н.— В сб.: Квантовая электроника./Под ред. Н. Г. Басова.— М.: Советское радио, 1972, № 5 (11), с. 129.
177. Stricker J., Bauer S. H.— Chem. Phys. Lett., 1974, v. 28, p. 98.
178. Jacobson T., Kimbell G. H.— J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 5210.
179. Ahl J. L., Binns W. R.— IEEE J. Quant. Electron., 1976, v. QE-12, p. 20.
180. Hancock G., Starr D. F., Green W. H.— J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 3017.
181. Rabalais J. W., McDonald J. M., Scherr V., McGlynn S. P.— Chem. Rev., 1971, v. 71, N 4.
182. Homann K. H., Krome G., Wagner H. Gg.— Ber. Bansenges. Phys. Chem., 1970, v. 74, s. 654.
183. Rosenwaks S., Yatsiv S.— Phys. Lett., 1971, v. 9, p. 226.
184. Rosenwaks S., Smith I. W. M.— J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1973, v. 69, p. 1416.
185. Герасимов Ю. А., Кашиков Г. Н., Орлов В. К., Пискунов А. К., Романенко Ю. В., Таран А. В.— Квантовая электроника, 1975, т. 2, с. 140.
186. Wittig C., Smith I. W. M.— Appl. Phys. Lett., 1972, v. 21, p. 536.
187. Lin M. C., Brus L. E.— J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 5423; J. Phys. Chem., v. 75, p. 1425; Int. J. Chem. Kinet., 1973, v. 5, p. 173; 1974, v. 6, p. 1.
188. Басов Н. Г., Башкин А. С., Игошин В. И., Ораевский А. Н., Юрышев Н. Н.— Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 16, с. 551.
189. Башкин А. С., Ораевский А. Н., Породников О. Е., Юрышев Н. Н.— ХВЭ, 1974, т. 8, с. 513.
190. Башкин А. С., Ораевский А. Н., Томашов В. Н., Юрышев Н. Н.— Квантовая электроника, 1975, т. 2, с. 2092.
191. Searles S. K., Airey J. R.— Appl. Phys. Lett., 1973, v. 22, p. 513.
192. Бокун В. Ч., Чайкин А. М.— Физика горения и взрыва, 1978, № 3, с. 21.
193. Sullivan J. H.— J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 1045.
194. Агроскин В. Я., Васильев Г. К., Кирьянов В. И., Макаров Е. Ф., Чернышев Ю. А.— ДАН СССР, 1975, т. 225, с. 830.
195. Васильев Г. К., Макаров Е. Ф., Чернышев Ю. А.— ФГВ, 1980, т. 16, с. 30.
196. Агроскин В. Я., Васильев Г. К., Кирьянов В. И., Тальрозе В. Л.— Квантовая электроника, 1978, т. 5, с. 2436.
197. Агроскин В. Я., Васильев Г. К., Кирьянов В. И., Тальрозе В. Л.— Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 1932.
198. Агроскин В. Я., Бравый Б. Г., Васильев Г. К., Кирьянов В. И.— Квантовая электроника, 1980, т. 7, с. 229.
199. Munch J., Caspenson L. W., Rea E. C.— Appl. Opt., 1979, v. 18, p. 869.
200. Игошин В. И.— Квантовая электроника, 1979, т. 6, с. 528.
201. Башкин А. С., Коношенко А. Ф., Ораевский А. Н., Ницжеский С. Я., Томашов В. Н., Чеботарев Н. Ф., Юрышев Н. Н.— Квантовая электроника, 1978, т. 5, с. 2657.
202. Airey J. R.— IEEE J. Quant. Electron., 1967, v. QE-3, p. 208.
203. Батовский О. М., Васильев Г. К., Макаров Е. Ф., Тальрозе В. Л.— Письма в ЖЭТФ, 1969, т. 9, с. 341.

К г л а в е 4

1. Anlauf K. G., Maylotte D. H., Pacey P. D., Polanyi J. C.—Phys. Lett., 1967, v. 24A, p. 208.
2. Cool T. A., Stephens R. R.—J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 5175.
3. Cool T. A., Stephens R. R.—Appl. Phys. Lett., 1970, v. 16, p. 55.
4. Cool T. A., Shirley J. A., Stephens R. R.—Appl. Phys. Lett., 1970, v. 17, p. 278.
5. Басов Н. Г., Ораевский А. Н., Щеглов В. А.—ЖТФ, 1967, т. 37, с. 339; AIAA Selected Reprints series: Radiative Gas Dynamics, 1969, v. 7, p. 104.
6. Басов Н. Г., Ораевский А. Н.—Авт. свид-во № 436413 (СССР)—приор. от 24.04.67.
7. Cool T. A., Stephens R. R., Falk T. J.—Intern. J. Chem. Kinet., 1969, v. 1, p. 495.
8. Cool T. A., Falk T. J., Stephens R. R.—Appl. Phys. Lett., 1969, v. 15, p. 318.
9. Басов Н. Г., Громов В. В., Кошелев Е. Л., Маркин Е. П., Ораевский А. Н., Шапошников Д. С., Щеглов В. А.—Письма в ЖЭТФ, 1971, т. 13, с. 496.
10. Shirley J. A., Sileo R. N., Stephens R. R., Cool T. A.—AIAA Paper № 71-27, 1971; AIAA 9th Aerospace Sciences Meeting.—N. Y., 1971.
11. Brunet H., Mabru M.—Compt Rend., 1971, v. 272B, p. 232.
12. a) Falk T. J., Rep. № AFWL-TR-71-96, Cornell Aerospace Lab.,—N. Y.: Buffalo, 1971.
б) Falk T. J., Rep. № AFWL-TR-72-169, Cornell Aerospace Lab.—N. Y.: Buffalo, 1972.
13. Cool T. A.—IEEE J. Quantum Electron., 1973, v. QE-9, p. 72.
14. Tregay G. W., Drexhage M. G., Wood I. M., Andrysiak S. J.—IEEE J. Quantum Electron., 1975, v. QE-11, p. 672.
15. Stregack J. A., Watt W. S.—IEEE J. Quantum Electron., 1975, v. QE-11, p. 711.
16. Evers W. H., Forman L. S., Vieceli J. J.—IEEE J. Quantum Electron., 1975, v. QE-11, p. 711.
17. Tregay G. W., Furner T. E., Driscoll R. J., Solomon W. C.—5th Conf. on Chem. and Mol. Laser.—St. Louis: Missouri, 1977.
18. Stephens R. R., Cool T. A.—Rev. Sci. Instrum., 1971, v. 42, p. 1489.
19. Cool T. A., Stephens R. R., Shirley H. A.—J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 4038.
20. Cool T. A., Stephens R. R.—J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 3304.
21. Poehler T. O., Pirkle J. C., Jr., Walker R. E.—IEEE J. Quantum Electron., 1973, v. QE-9, p. 83.
22. Kerber R. L.—Appl. Optics, 1973, v. 12, p. 1157.
23. Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций: Справочник—М.: Наука, 1970.
24. Wolga G. J. (цитируется по [25]).
25. Baumann W., Blauer J. A., Zelazny S. W., Solomon W. S.—Appl. Optics, 1974, v. 13, p. 2823.
26. Башкин А. С., Игошин В. И., Никитин А. И., Ораевский А. Н. Химические лазеры—М.: ВИНИТИ, 1975, с. 382. (Итоги науки и техники, Сер. Радиотехника, т. 8).
27. Микаэлян А. Л., Тер-Микаэлян М. Л., Турков Ю. Г. Оптические квантовые генераторы на твердом теле.—М: Советское радио, 1967, с. 384.
28. Басов Н. Г., Михайлов В. Г., Ораевский А. Н., Щеглов В. А.—ЖТФ, 1968, т. 38, с. 2031.

29. Пименов В. И., Щеглов В. А. Отчет № 149, ф. 2.— М.: ФИАН, 1975.
30. Басов Н. Г., Ораееский А. Н., Щеглов В. А. Отчет № 152, ф. 2.— М.: ФИАН, 1971.
31. Zelazny S. W., Blauer J. A., Wood L., Sentman L. H., Solomon W. S.— Appl. Optics, 1976, v. 15, p. 1164.
32. Пименов В. И., Щеглов В. А., Отчет № 150, ф. 2.— М.: ФИАН, 1975.
33. Vieceli J. J., Evers W. H., Negro A. G.— IEEE J. Quantum Electron., 1975, v. QE-11, p. 672.
34. Kerber R. L., Cohen N., Emanuel G.— IEEE J. Quantum Electron., 1973, v. QE-9, p. 94.
35. Иошин В. И.— Тр. ФИАН, 1974, т. 76, с. 114.
36. Anderson J. D. Gasdynamic Lasers: An Introduction — New York: Acad. Press, 1976. p. 330.
37. Лосев С. А. Газодинамические лазеры.— М: Наука, 1977, с. 335.
38. Thoens J., Ratliff A. W. AIAA paper № 72—147, 1972; AIAA paper № 73—644, 1973.
39. Ландau Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред.— изд. 2-е, перераб. и доп.— М: Гостехиздат, 1953, с. 788.
40. Spencer D. J., Jacobs T. A., Mirels H., Gross R. W. F.— Intern. J. Chem. Kinet., 1969, v. 1, p. 493.
41. Airey J. R., McKay S. F.— Appl. Phys. Lett., 1969, v. 15, p. 401.
42. Meinzer R. A.— Intern. J. Chem. Kinet., 1970, v. 2, p. 335.
43. Spencer D. J., Jacobs T. A., Mirels H., Gross R. W. F.— Appl. Phys. Lett., 1970, v. 16, p. 235.
44. Spencer D. J., Mirels H., Jacobs T. A.— Appl. Phys. Lett., 1970, v. 16, p. 384.
45. Kwok M. A., Giedt R. R., Gross R. W. F.— Appl. Phys. Lett., 1970, v. 16, p. 386.
46. Spencer D. J., Mirels H., Jacobs T. A.— Opto-Electronics, 1970, v. 2, p. 155.
47. Mirels H., Spencer D. J.— IEEE J. Quantum Electronics, 1971, v. QE-7, p. 501.
48. Spencer D. J., Mirels H., Durran D. A.— J. Appl. Phys., 1972, v. 43, p. 1151.
49. Spencer D. J., Bixer H. A., Durran D. A.— Appl. Phys. Lett., 1972, v. 20, p. 164.
50. Spencer D. J., Varwig R. L.— AIAA J., 1973, v. 11, p. 1000.
51. Varwig R. L., Kwok M. A.— AIAA J., 1974, v. 12, p. 208.
52. Varwig R. L.— AIAA J., 1974, v. 12, p. 1448.
53. Kwok M. A., Spencer D. J., Gross R. W. F.— J. Appl. Phys., 1974, v. 45, p. 3500.
54. Varwig R. L. Rep. № TR-0073 (3250—40)-8.— Aerospace Corp., El Segundo, Calif., 1973.
55. Chodzko R. A., Mirels H., Roehrs F. S., Pedersen R. J.— IEEE J. Quantum Electron., 1973, v. QE-9, p. 523.
56. Shackleford W. L., Witte A. B., Broadwell J. E., Trost J. E., Jacobs T. A.— AIAA J., 1974, v. 12, p. 1009.
57. Cummings J. C., Dube C. M., Witte A. B.— Appl. Phys. Lett., 1974, v. 25, p. 89.
58. Schulman E. R., Burwell W. G., Meinzer R. A. AIAA paper № 74—546, 1974.
59. Nagai C. K., Carlson L. W., Giedt R. R., Klopotek R. D., AIAA paper № 74—684, 1974.
60. Giedt R. R.— IEEE J. Quantum Electron., 1975, v. QE-11, p. 718.
61. Hyde J. C., Knight R. Ibid., p. 718.
62. Cummings J. C., Dube C. M. Ibid., p. 712.

63. *Meinzer R. A., Steele R. V.* Ibid., p. 712.
64. *Sadowski T. J., Kepler C. E., Bronfin B. R., Kroskey M. D., Roback R.* Ibid., p. 705.
65. *Finklemann D., Greenberg R. A.* AIAA paper № 74—297, 1974.
66. *Cavalleri R. J., Laeger H. O.* AIAA paper № 74—548, 1974.
67. *Roback R., Lynds L.* AIAA paper № 74—1142, 1974.
68. *Ratliff A. W., McDanal A. J., Krizius Sh. C.* AIAA paper № 75—721, 1975.
69. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций.—М.: Наука, 1974, с. 558.
70. *Bunting J. O., Steel P. C.* AIAA paper № 75—722, 1975.
71. Щеглов В. А. Отчет № 151, ф. 2.—М.: ФИАН, 1971.
72. *Hinchen J. J., Banas C. M.* Appl. Phys. Lett., 1970, v. 17, p. 886.
73. *Hinchen J. J., Ultee C. J.* AIAA paper № 71—216, 1971.
74. *Buczek C. J., Freiberg R. J., Hinchen J. J., Chenausky P. P., Wayne R. J.*—Appl. Phys. Lett., 1970, v. 17, p. 514.
75. *Glaze J. A.*—Appl. Phys. Lett., 1971, v. 19, p. 135.
76. *Glaze J. A., Finzi J., Krupke W. F.*—Appl. Phys. Lett., 1971, v. 18, p. 173.
77. *Naegeli D. W., Ultee C. J.*—Chem. Phys. Lett., 1970, v. 6, p. 121.
78. *Hinchen J. J.*—J. Appl. Phys., 1974, v. 45, p. 1818.
79. *Proch D., Pummer H., Kompa K. L.*—Rev. Sci. Instrum., 1975, v. 46, p. 1101.
80. *Rosen D. I., Stleo R. N., Cool T. A.*—IEEE J. Quantum Electron., 1973, v. QE-9, p. 163.
81. *Glaze J. A., Linford G. J.*—Rev. Sci. Instrum., 1973, v. 44, p. 600.
82. *Gagne J. M., Mah S. Q., Conturie Y.*—Appl. Optics, 1974, v. 13, p. 2835.
83. *Hancock G., Smith I. W. M.*—Chem. Phys. Lett., 1969, v. 3, p. 573.
84. *Hancock G., Morley C., Smith I. W. M.*—Chem. Phys. Lett., 1971, v. 12, p. 193.
85. *Djeu N., Piloff H. S., Searles S. K.*—Appl. Phys. Lett., 1971, v. 18, p. 538.
86. *Djeu N., Piloff H. S., Searles S. K.*—Appl. Phys. Lett., 1971, v. 19, p. 9.
87. *Searles S. K., Djeu N.*—Chem. Phys. Lett., 1971, v. 12, p. 53.
88. *Foster K. D., Kimbell G. H.*—J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 2539.
89. *Linevsky M. J., Carabetta R. A.*—Appl. Phys. Lett., 1973, v. 22, p. 288.
90. *Foster K. D., Kimbell G. H., Snelling D. R.*—IEEE J. Quantum Electron., 1975, v. Q-11, p. 700.
91. *Wittig C., Hassler J. C., Coleman P. D.*—J. Chem. Phys., 1974, v. 55, p. 5523; Nature, 1970, v. 226, p. 845; App. Phys. Lett., 1970, v. 16, p. 117.
92. *Suart R. D., Arnold S. J., Kimbell G. H.*—Chem. Phys. Lett., 1970, v. 5, p. 519.
93. *Jeffers W. Q., Wiswall C. E.*—Appl. Phys. Lett., 1970, v. 17, p. 67.
94. *Boedeker L. R., Shirley J. A., Bronfin B. R.*—Appl. Phys. Lett., 1972, v. 21, p. 247.
95. *Suart R. D., Dawson P. H., Kimbell G. H.*—J. Appl. Phys., 1972, v. 43, p. 1022.
96. *Foster K. D.*—J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 2451.
97. *Ultee C. J., Bonczyk P. A.*—IEEE J. Quantum Electron., 1974, v. QE-10, p. 105.
98. *Jeffers W. Q., Wiswall C. E.*—IEEE J. Quantum Electron., 1974, v. QE-10, p. 860.
99. *Jeffers W. Q., Wiswall C. E.*—Appl. Phys. Lett., 1970, v. 17, p. 67; 1973, v. 23, p. 626.
100. *Jeffers W. Q., Wiswall C. E., Kelley J. D., Richardson R. J.*—Appl. Phys. Lett., 1973, v. 22, p. 587.

101. Jeffers W. Q., Ageno H. Y.— *Appl. Phys. Lett.*, 1975, v. 27, p. 227.
102. Hirose Y., Nachshon Y., De Temple T. A., Coleman P. D.— *App. Phys. Lett.*, 1973, v. 23, p. 195.
103. Leckyer A., Legay-Sommaire N.— *Compt. Rend.*, 1970, v. 271B, p. 1212.
104. Ultee C. J.— *Appl. Phys. Lett.*, 1971, v. 19, p. 535.
105. Lin M. C., Bauer S. H.— *Chem. Phys. Lett.*, 1970, v. 7, p. 223.
106. Barry J. D., Boney W. E., Brandelik J. E.— *Appl. Phys. Lett.*, 1971, v. 18, p. 15.
107. Barry J. D., Boney W. E., Brandelik J. E.— *IEEE J. Quantum Electron.*, 1971, v. QE-7, p. 208.
108. Barry J. D., Boney W. E., Brandelik J. E.— *IEEE J. Quantum. Electron.*, 1971, v. QE-7, p. 461.
109. Barry J. D., Boney W. E., Brandelik J. E.— *Appl. Phys. Lett.*, 1971, v. 19, p. 141.
110. Petersen A. B., Wittig C.— *Chem. Phys. Lett.*, 1974, v. 27, p. 442.
111. Petersen A. B., Wittig C.— *IEEE J. Quantum. Electron.*, 1975, v. QE-11, p. 699.
112. Benard D. J., Benson R. C., Walker R. E.— *Appl. Phys. Lett.*, 1973, v. 23, p. 82.
113. Benson R. C., Bergeron C. B., Walker R. E.— *IEEE J. Quantum Electron.*, 1975, v. QE-11, p. 688.
114. Башкин А. С., Горшунов Н. М., Кунин Ю. А., Нецименко Ю. П., Ораевский А. Н., Томашов В. Н., Юрьевич Н. Н.— *Квантовая электроника*, 1976, т. 3, с. 462.-
115. Башкин А. С., Горшунов Н. М., Кунин Ю. А., Нецименко Ю. П., Ораевский А. Н., Юрьевич Н. Н.— *Квантовая электроника*, 1976, т. 3, с. 1142.
116. Sadie F. G., Büger P. A., Malan O. G.— *J. Appl. Phys.*, 1972, v. 43, p. 2906, p. 5141.
117. Виноградов И. С., Гордон Е. Б., Дроздов М. С., Москвин Ю. Л., Павленко В. С., Тальрозе В. Л.— *ЖЭТФ*, 1972, т. 63, с. 1159.
118. Scott P. B., Johnson S., Watson G.— *IEEE J. Quantum Electron.*, 1975, v. QE-11, p. 693.
119. Mayer S. W., Kwok M. K., Gross R. W. F., Spencer D. J.— *Appl. Phys. Lett.*, 1970, v. 17, p. 516.
120. Hinchen J. J.— *IEEE J. Quantum Electron.*, 1975, v. QE-11, p. 695.
121. Ahl J. L., Cool T. A.— *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 58, p. 5540.
122. Lucht R. A., Cool T. A.— *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 60, p. 1026.
123. Howgate D. W., Barr T. A., Jr.— *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, p. 2845.
124. Джиджесов М. С., Платоненко В. Т., Хохлов Р. В.— *УФН*, 1970, т. 100, с. 641.
125. Emanuel G.— *JQSRT*, 1971, v. 11, p. 1481.
126. Emanuel G., Cohen N., Jacobs T. A.— *JQSRT*, 1973, v. 13, p. 1365.
127. Turner E. B., Adams W. D., Emanuel G.— *J. Comput. Phys.*, 1973, v. 11, p. 15.
128. Emanuel G., Adams W. D., Turner E. B.— Rep. NTR-0172(2776)-1. Aerospace Corp., El Segundo, Calif., 1972.
129. Emanuel G., Whittier J. S.— *Appl. Optics*, 1972, v. 11, p. 2047.
130. Skifstad J. G.— *Combust. Sci. and Techn.*, 1973, v. 6, p. 287.
131. Sentman L. H.— *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 62, p. 3523; *Appl. Optics*, 1976, v. 15, p. 744.
132. Skifstad J. G., Chao C. M.— *Appl. Optics*, 1975, v. 14, p. 1743.
133. Emanuel G.— *JQSRT*, 1972, v. 12, p. 913.
134. Mirels H., Hofland R., King W. S.— *AIAA J.* 1973, v. 11, p. 156; *AIAA paper № 72-145*, 1972.
135. Broadwell J. E.— *Appl. Optics*, 1974, v. 13, p. 962.
136. Chung P. M.— *AIAA J.*, 1973, v. 11, p. 1040.

137. Степанов А. А., Щеглов В. А.— Квантовая электроника, 1975, т. 2, с. 1379.
138. Mirels H.— AIAA J., 1975, v. 13, p. 785.
139. Степанов А. А., Щеглов В. А.— ЖТФ, 1976, т. 46, с. 563; (препринт № 134. ФИАН — М: 1975).
140. Mirels H.— AIAA J., 1976, v. 14, p. 930.
141. Ораевский А. Н., Пименов В. П., Степанов А. А., Щеглов В. А.— Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 136.
142. Крутова В. Г., Ораевский А. Н., Степанов А. А., Щеглов В. А.— Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 1919.
143. Пименов В. П., Щеглов В. А.— Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 1041.
144. Ораевский А. Н., Пименов В. П., Степанов А. А., Щеглов В. А.— Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 1896.
145. Hall R. J.— IEEE J. Quantum Electron., 1976, v. QE-12, p. 453.
146. Hofland R., Mirels H.— AIAA J., 1972, v. 10, p. 420.
147. Hofland R., Mirels H.— AIAA J., 1972, v. 10, p. 1271.
148. King W. S., Mirels H.— AIAA J., 1972, v. 10, p. 1647.
149. Mikatarian R. R., Benefield J. W.— AIAA paper № 74—148, 1974.
150. Tripodi R., Coulter L. J., Bronfin B. R., Coken N.— AIAA J., 1975, v. 13, p. 776; AIAA paper № 74—224, 1974.
151. Ralliff A. W., Thoenes J.— AIAA paper № 74—225, 1974.
152. Mikatarian R. R., McDanal A. J.— AIAA paper № 75—39, 1975.
153. Mikatarian R. R.— AIAA paper № 74—547, 1974.
154. Головичев В. И., Преображенский Н. Г.— ФГВ, 1977, № 3, с. 366.
155. Баев В. К., Головичев В. И., Ясаков В. А. Двумерные турбулентные течения реагирующих газов.— Новосибирск: Наука, 1976, с. 264.
156. Степанов А. А., Щеглов В. А.— Препринт № 182. — М: ФИАН, 1976.
157. Kothari A. P., Anderson J. D., Tohnes E.— AIAA J., 1977, v. 15, p. 92.
158. Крутова В. Г., Ораевский А. Н., Степанов А. А., Щеглов В. А.— ЖТФ, 1977, т. 47, с. 2383.
159. Вирник Я. З., Крутова В. Г., Мащенко А. И., Ораевский А. Н., Степанов А. А., Щеглов В. А.— Квантовая электроника, 1977, т. 4, с. 2234.
160. Вирник Я. З., Крутова В. Г., Степанов А. А., Щеглов В. А.— Квантовая электроника, 1977, т. 4, с. 2527.
161. Вирник Я. З., Крутова В. Г., Мащенко А. И., Ораевский А. Н., Степанов А. А., Щеглов В. А.— Квантовая электроника, 1978, т. 5, № 5, с. 883.
162. Вирник Я. З., Пискунов А. К., Степанов А. А., Щеглов В. А.— Квантовая электроника, 1979, т. 6, с. 236.
163. Шлигтина Г. Теория непрерывного слоя./ Пер. с нем. под ред. Л. Г. Лойцянского — М.: Наука, 1969, с. 742.
164. Турбулентное смешение газовых струй / Г. Н. Абрамович, С. Ю. Крашениников, А. Н. Секундов, И. П. Смирнова.— М: Наука, 1974, с. 272.
165. Гинзбург И. П. Аэрогазодинамика.— М: Высшая школа, 1966, с. 404.
166. Вильямс Ф. А. Теория горения./ Пер. с англ. М.: Наука, 1971, с. 615.
167. Шеаб В. А.— В сб.: Исследование процессов горения натурального топлива.— М.—Л.: Госэнергоиздат, 1948.
168. Зельдович Я. Б.— ЖТФ, 1949, т. 19, с. 1199.
169. Henrici H., Lin M. C., Bauer S. H.— J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 5834.
170. Bronfin B. R., Rep. № AFQL-TR-73-48,— Air Force Weapons Lab., 1973.
171. Warren W. R.— Acta Astronautica, 1974, v. 1, p. 843.
172. Warren W. R.— Astronautics and Aeronautics, 1975, v. 13, p. 36.
173. Сб. Газовые лазеры./ Под ред. Р. И. Солоухина и В. П. Чеботаева.— Новосибирск: Наука, 1977, с. 360.

174. Бирюков А. С., Кинетика физических процессов в газодинамических лазерах. Автореф. канд. дисс.— М.: ФИАН, 1973.
175. Таунсенд А. А. Структура турбулентного потока с поперечным сдвигом./ Пер. с англ. под ред. А. Н. Колмогорова.— М.: ИЛ, 1959, с. 399.
176. Процессы горения. / Пер. с англ. под ред. Б. Льюиса, Р. Н. Пиза, Х. С. Тэйлора.— М.: Физматиздат, 1961, с. 542.
177. Исследования по физической газодинамике. / Сб. под ред. А. С. Предводителева.— М.: Наука, 1966.
178. Абрамович Г. Н. Теория турбулентных струй.— М.: Физматгиз, 1960, с. 745.
179. Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций. / Пер. с англ. под ред. В. П. Мотулевича и В. П. Ионова.— М.: ИЛ, 1962.
180. Croshko V. N., Soloukhin R. I., Wolansky P.— Optics Commun., 1972, v. 6, p. 275.
181. Крошко В. Н., Солоухин Р. И., Фомин Н. А.— ФГВ, 1973, т. 9, с. 473.
182. Крошко В. Н., Солоухин Р. И.— ДАН СССР, 1973, т. 211, с. 829.
183. Borgi R., Carrega A. P., Charpenel M., Taran J. P. E.— Appl. Phys. Lett., 1973, v. 22, p. 661.
184. Башкин А. С., Великанов А. Г., Горшунов Н. М., Кунин Ю. А., Нещименко Ю. П., Ораевский А. Н., Юрьев Н. Н.— Квантовая электроника, 1978, т. 5, с. 2656.
185. Башкин А. С., Горшунов Н. М., Кунин Ю. А., Нещименко Ю. П., Ораевский А. Н., Юрьев Н. Н.— Препринт № 140.— М.: ФИАН, 1979.
186. Коцубей В. Ф., Монин Ф. Б.— ФГВ, 1977, т. 13, с. 476.
187. Степанов А. А., Щеглов В. А.— Препринт № 269.— М.: ФИАН, 1978.
188. Степанов А. А., Щеглов В. А.— Квантовая электроника, 1979, т. 6, с. 1476.
189. Степанов А. А., Щеглов В. А.— Препринт № 59, ФИАН— М.: 1979.
190. Степанов А. А., Щеглов В. А.— Квантовая электроника, 1979, т. 6, с. 747.
191. Emanuel G., Gaskill W. G., Reiner R. J., Shelton C., Watkins W.— IEEE J. Quantum' Electron., 1976, v. QE-12, p. 739.
192. McDermott W. E., Pchelkin N. R., Benard D. J., Bousek R. R.— Appl. Phys. Lett., 1978, v. 32, p. 469.
193. Arnold S. J., Foster K. D., Snelling D. R., Suart R. D.— Appl. Phys. Lett., 1977, v. 30, p. 637.
194. Derwent R. G., Thrush B. A.— Faraday Discuss. Chem. Soc., 1972, v. 53, p. 162.
195. Arnold S. J., Foster K. D.— Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33, p. 716.
196. Benard D. J., McDermott W. E., Pchelkin N. R., Bousek R. R.— Appl. Phys. Lett., 1979, v. 34, p. 40.
197. Arnold S. J., Foster K. D., Snelling D. R., Suart R. D.— High-Power Lasers and Appl. Proc. 4-th Colloq. Electron. Transit. Lasers.— Munich, 1977.
198. Arnold S. J., Foster K. D., Snelling D. R., Suart R. D.— IEEE J. Quant. Electron., 1978, v. 14, p. 293.
199. Arnold S. J., Foster K. D., Snelling D. R.— J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 1189.
200. Wilson Leroy E., Hook D. L.— AIAA paper N 76—344, 1976.
201. Richardson R. J., Wiswall C. E.— Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33, p. 296.
202. Zelazny S. W., Driscoll R. J., Raymonda J. W., Blauer J. A., Solomon W. C.— AIAA J., 1978, v. 16, p. 297.
203. Driscoll R. J.— AIAA Journal, 1976, v. 14, p. 1571.
204. Emanuel G.— AIAA Journal, 1977, v. 15, p. 120.
205. Степанов А. А., Щеглов В. А.— ЖТФ, 1979, т. 49, с. 581.

К главе 5

1. Игошин В. И., Ораевский А. Н.— Программа Базисов. симп. по лазерной химии.— Звенигород, 1978.
2. Игошин В. И., Ораевский А. Н.— Квантовая электроника, 1979, т. 6, с. 2517.
3. Басов Н. Г., Маркин Е. П., Ораевский А. Н., Панкратов А. В.— ДАН СССР, 1971, т. 198, с. 1043.
4. Семенов Н. Н. Химическая физика (физические основы химической кинетики).— Препринт ОИХФАН.— Черноголовка, 1975.
5. Акинфиев Н. Н., Басов Н. Г., Галочкин В. Т., Заворотный С. И., Маркин Е. П., Ораевский А. Н., Панкратов А. В.— Письма в ЖЭТФ, 1974, т. 19, с. 745.
6. Галочкин В. Т., Заворотный С. И., Косинов В. Н., Овчинников А. А., Ораевский А. Н., Стародубцев Н. Ф.— Квантовая электроника, 1976, т. 3, с. 125.
7. Баликян В. И., Коломийский Ю. Р., Туманов О. А.— Квантовая электроника, 1975, т. 2, с. 819.
8. Lyman J. L., Jensen R. J.— J. Phys., Chem., 1973, v. 77, p. 883.
9. Белоцерковец А. В., Кириллов Г. А., Кормер С. Б., Кочемасов Г. Г., Курамов Ю. В., Машенджинов В. И., Савин Ю. В., Станкеев Э. А., Урлин В. Д.— Квантовая электроника, 1975, т. 2, с. 2412.
10. Plant T. K., De Temple T. A.— J. Appl. Phys., 1976, v. 46, p. 3042.
11. Mc Nair R. E., Fulghum S. F., Flynn G. W., Flynn, Feld M. S., Feldman B. J.— Chem. Phys. Lett., 1977, v. 43, p. 244.
12. Weitz E., Flynn G.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 2679.
13. Амбарцумян Р. В., Горюхов Ю. А., Летохов В. С., Макаров Г. Н.— ЖЭТФ, 1975, т. 69, с. 1956.
14. Frankel Jr. D. S., Manuccia T. J.— Chem. Phys. Lett., 1978, v. 54, p. 451.
15. Федотов Н. Г.— Автореф. кандидатской диссертации, МФТИ.— М., 1978.
16. Stepehenson J. C., Moor C. B.— J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 2333.
17. Басов Н. Г., Крохин О. Н.— ЖЭТФ, 1964, т. 46, с. 171.
18. Басов Н. Г., Крюков П. Г., Захаров С. Д., Сенатский Ю. В., Чекалин С. В.— Письма в ЖЭТФ, 1968, т. 7, с. 321.
19. Briegske K. A., Jorna S.— Rev. Mod. Phys., 1974, v. 46, p. 325.
20. Басов Н. Г.— Природа, 1978, № 6, с. 26.
21. Афанасьев Ю. В., Басов Н. Г., Крохин О. Н., Розанов В. Б.— Природа, 1976, № 6, с. 2.
22. Nuckolls T. N., Wood L., Thiessen A., Zimmerman G.— Nature, 1972, v. 239, p. 139.
23. Афанасьев Ю. В., Басов Н. Г., Волосевич П. П., Гамалий Е. Г., Крохин О. Н., Курдюмов С. П., Леванов Е. И., Розанов В. Б., Самарский А. А., Тихонов А. Н.— Письма в ЖЭТФ, 1975, т. 21, с. 150.
24. Афанасьев Ю. В., Басов Н. Г., Волосевич П. П., Гамалий Е. Г., Крохин О. Н., Курдюмов С. П., Леванов Е. И., Розанов В. Б., Самарский А. А., Тихонов А. Н.— Письма в ЖЭТФ, 1976, т. 24, с. 23.
25. Велихов Е. П., Кадомцев Б. Б.— В сб.: Наука и человечество.— М.: Знание, 1978, с. 242.
26. Басов Н. Г., Крохин О. Н., Склизков Г. В., Федотов С. И., Шикапов А. С.— ЖЭТФ, 1972, т. 62, с. 203.
27. Krokhin O. N.— Journal of plasma Physics and thermonuclear Fusion, 1976, v. 16, p. 1056.
28. Гуськов С. Ю., Розанов В. Б.— Квантовая электроника, 1979, т. 6, с. 2280.
29. Murray J. R., Hoff P. W.— Lasers for Fusion. РЖ ФИЗ., 1975, 10 № 1246.

30. Басов Н. Г., Башкин А. С., Игошин В. И., Ораевский А. Н.— Тезисы докладов на II Всесоюз. симп. по физике газовых лазеров.— Новосибирск, 16—18 июня 1975.
31. Басов Н. Г., Башкин А. С., Игошин В. И., Никитин В. Ю., Ораевский А. Н.— Препринт ФИАН,— М., 1975, № 171.
32. Басов Н. Г., Башкин А. С., Игошин В. И., Никитин В. Ю., Ораевский А. Н.— Препринт ФИАН.— М., 1976, № 44.
33. Кольдиц Л.— В сб.: Будущее науки.— М.: Знание, 1976, вып. 9, с. 126.
34. Фтор и его соединения./ Пер. с англ. под ред. Дж. Саймона.— М.: ИЛ, 1953.
35. Jensen R. J.— Studies in the natural sciences, 1975, v. 8, N 6, p. 53.
36. Запольский О. Б., Игошин В. И., Ораевский А. Н.— Письма в ЖЭТФ, 1975, т. 21, с. 529.
37. Башкин А. С., Игошин В. И., Ораевский А. Н., Юрьев Н. Н.— В сб.: 3 Int. Tag. 28.3—1.4, 1977, Dresden. Laser und ihre Anwend.— с. 215.
38. Chen H.— L., Center R. E., Trainor D. W., Fyfe W. I.— J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 2297.
39. Башкин А. С., Игошин В. И., Никитин В. Ю., Ораевский А. Н.— Квантовая электроника, 1978, т. 5, с. 907.
40. Башкин А. С., Григорьев П. Г., Игошин В. И., Никитин В. Ю., Ораевский А. Н.— Квантовая электроника, 1977, т. 4, с. 1004.
41. Greiner N. R.— IEEE J. Quant. Electron., 1975, v. QE—11, p. 844.