

28

**И Н С Т И Т У Т
ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ СОАН С С С Р**

И Я Ф 91 - 72

Г.М.Чумак

СО₂ — ЛАЗЕР. ХИМИЧЕСКОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ

Новосибирск

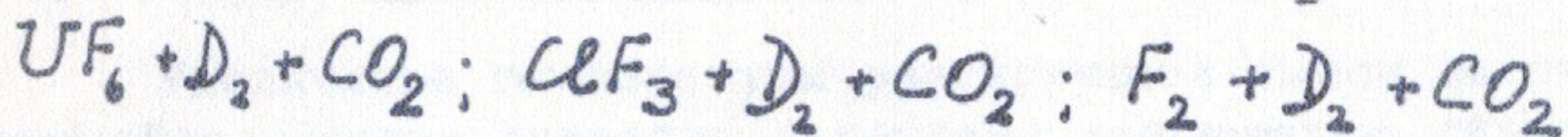
1972

Г.М.Чумах

CO₂ - ЛАЗЕР. ХИМИЧЕСКОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ

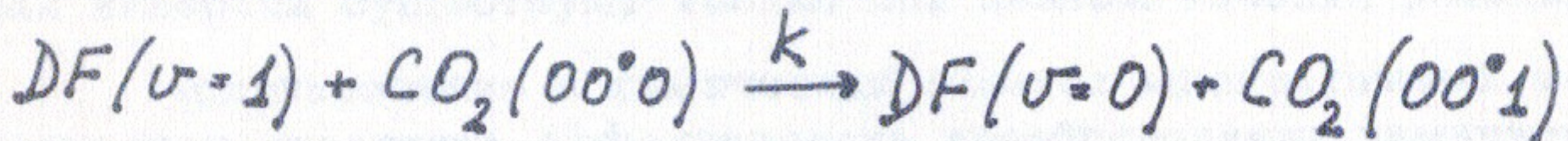
А Н Н О Т А Ц И Я

Исследована генерация на молекуле CO₂ в лазерных средах



в диапазоне давлений 12 + 100 тор.

Определена константа скорости процесса



Показано увеличение эффективности преобразования химической энергии в лазерное излучение в 3 : 5 раз по сравнению с генерацией в тех же смесях без добавки молекул CO₂.

Обсуждается механизм разветвления в реакции $CF_3 + D_2$.

В работах /1-2/ определена эффективность преобразования химической энергии, выделяющейся в реагирующей смеси летучих фторидов с водородом или дейтерием, в лазерное излучение. Показано, что химический к.п.д. импульсного лазера на основе смеси



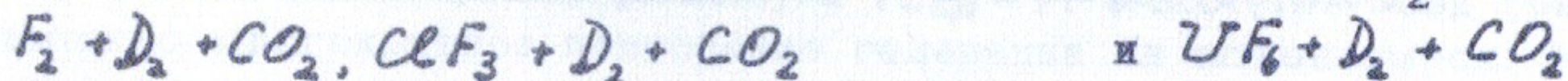
Довольно низкий химический к.п.д. обусловлен быстрым установлением равновесного распределения по всем степеням свободы молекул $HF (DF)$. Так, для молекул HF , вероятности колебательно-колебательной релаксации $\sim 10^{-1}$ /3/, вращательной $\sim 10^{-1}$ /4/, а колебательной $\sim 10^{-2} + 10^{-3}$ /5/.

Увеличение температуры реагирующей смеси за счет выделяющейся энергии приводит к резкому возрастанию скорости реакции. Химическая реакция из режима цепного взрыва переходит в тепловой. Это приводит к срыву генерации, так как полная и частичная инверсии существуют только при цепном течении реакции /6/.

Использование в химических лазерах многоатомных молекул позволяет увеличить эффективность преобразования химической энергии в лазерное излучение. Одной из таких молекул является молекула CO_2 . Общеизвестно, насколько система её колебательных уровней удобна для получения лазерной генерации. Добавление молекул типа CO_2 в реагирующую смесь приводит к тому, что вид функции распределения продуктов реакции по колебательным уровням не играет роли. Важно, чтобы значительная доля энергии реакции выделялась в виде колебательной энергии вновь образовавшихся молекул /7/.

Добавление в реагирующую смесь $F_2O + D_2$ /8/ молекул CO_2 позволило увеличить эффективность преобразования химической энергии в лазерную генерацию (область 10,6 мкм) более чем в два раза. Энергия генерации в области 10,6 мкм на смеси $F_2 + D_2 + CO_2$ при общем давлении смеси 1 + 2 тор оказалась в десять раз больше, чем в смеси $F_2 + D_2$ в области 4 мкм /9/.

В настоящей работе описаны и обсуждаются результаты экспериментов по исследованию генерации на молекуле CO_2 в смесях



в диапазоне давлений 12 + 100 тор при инициировании реакции импульсным фотолизом.

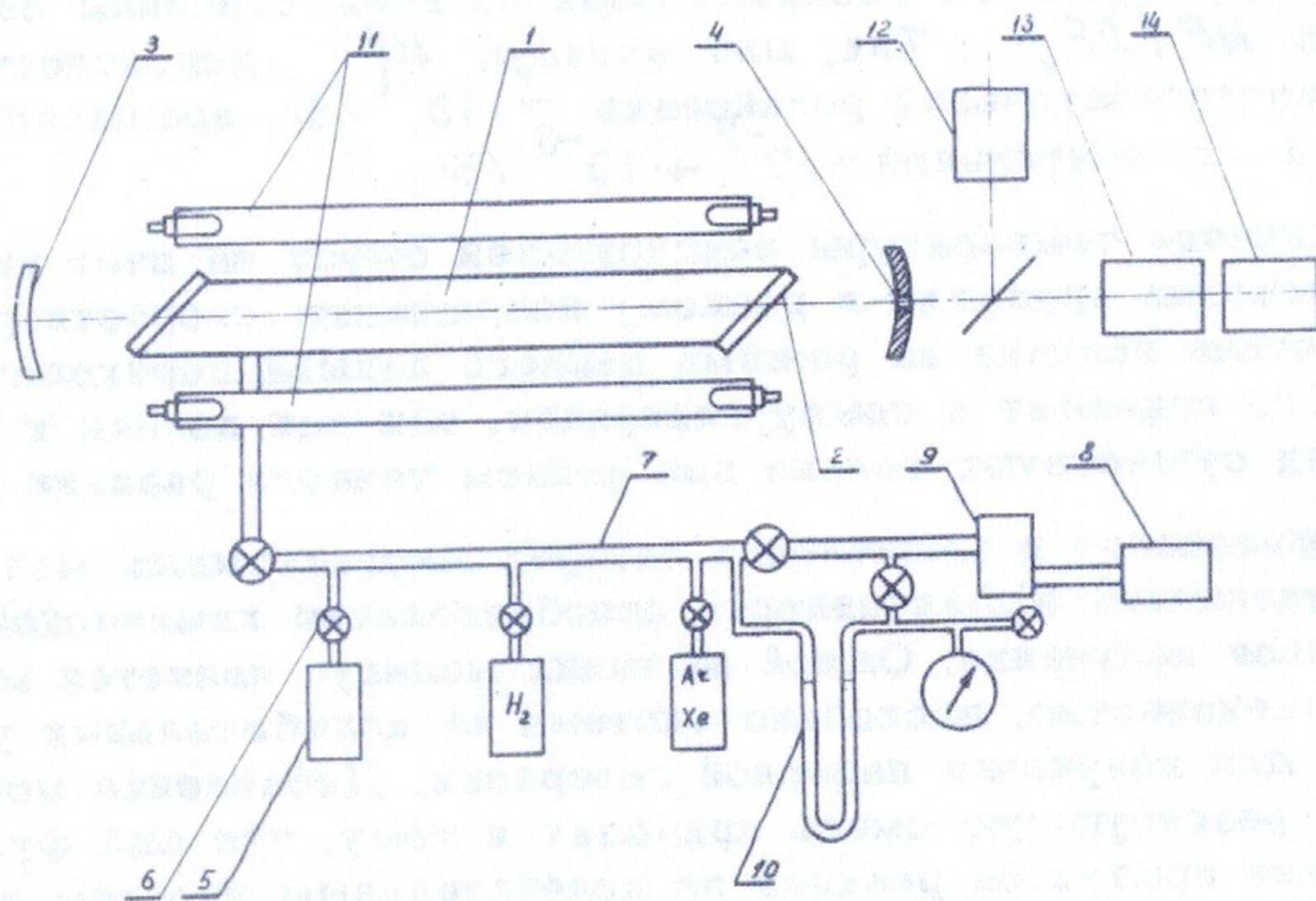


Рис.1. Схема установки. 1-кварцевая трубка, 2-окна из $NaCl$, 3-сферическое зеркало, 3-германиевая пластинка, 5-баллон с газом, 6-игольчатый натекатель, 7-объем для смеси газов, 8-ф/вакуумный насос, 9-азотные ловушки, 10-масляный манометр, 11-лампы ИФП-20000, 12-детектор $Ge \cdot Au$, 13-монохроматор ИКМ-1.

Эксперимент

На рис.1 показана принципиальная схема установки. Длина кюветы 50 см, её диаметр 1 см. Окна кюветы изготавливались из $NaCl$ и устанавливались под углом Брюстера. Резонатор образовывался глухим зеркалом ($R = 200$ см) с золотым покрытием и плоскопараллельной германевой пластинкой. Инициирование реакции осуществлялось импульсным фотолизом летучих фторидов или фтора. Длительность иницирующего импульса $\tau_{и} \sim 10^{-6}$ сек по основанию, в области спектра $\lambda \sim 3500 : 2200 \text{ \AA}$ высвечивалась 0,4 дж (использовались лампы ИФП-20000).

Детектором лазерного излучения служил кристалл $Ge \cdot Au$ при температуре жидкого азота. Для отдельного детектирования излучения в областях $\lambda_1 \sim 4$ мкм и $\lambda_2 \sim 10,6$ мкм использовались интерференционные фильтры. Фильтр 1 с коэффициентом пропускания в области 4 мкм $\sim 80\%$ и в области 10,6 мкм $\sim 10^{-6}\%$. Фильтр 2 в области $\sim 10,6$ мкм имел коэффициент пропускания 70%, а в области 4 мкм $\sim 10^{-5}\%$.

Измерение коэффициентов пропускания фильтров были сделаны с помощью лазеров на молекулах DF и CO_2 в паре с кристаллом $Ge \cdot Au$.

1. Система $UF_6 + D_2 + CO_2$.

На рис.2 показаны характерные импульсы генерации в областях $\lambda_1 \sim 4$ мкм (рис.2а) и $\lambda_2 \sim 10,6$ мкм (рис.2б-в). Генерация в области 4 мкм сильно подавляется при добавлении в смесь $UF_6 + D_2$ молекул CO_2 . Так, при $p_{UF_6} \approx p_{D_2} \approx 6$ тор и $p_{CO_2} \approx 2$ тор мощность генерации в области 4 мкм $\sim 10^{-4}$ вт, тогда как в смеси $UF_6 + D_2$ мощность генерации ~ 200 вт. С увеличением давления CO_2 генерация в области 4 мкм пропадает.

Импульс генерации в области 10,6 мкм начинается после прекращения импульса иницирования с задержкой $\sim 7 \cdot 10^{-6}$ сек. Передний фронт импульса генерации крутой $\tau_{ф} \approx 7 \cdot 10^{-7}$ сек, а спад мощности близок к экспоненциальному с $\tau_{сп} \approx (1 + 2,5) \cdot 10^{-6}$ сек (рис.3а). Возможно многократное повторение генерации на одной смеси. Мощность и длительность импульса генерации при этом уменьшаются от выстрела к выстрелу.

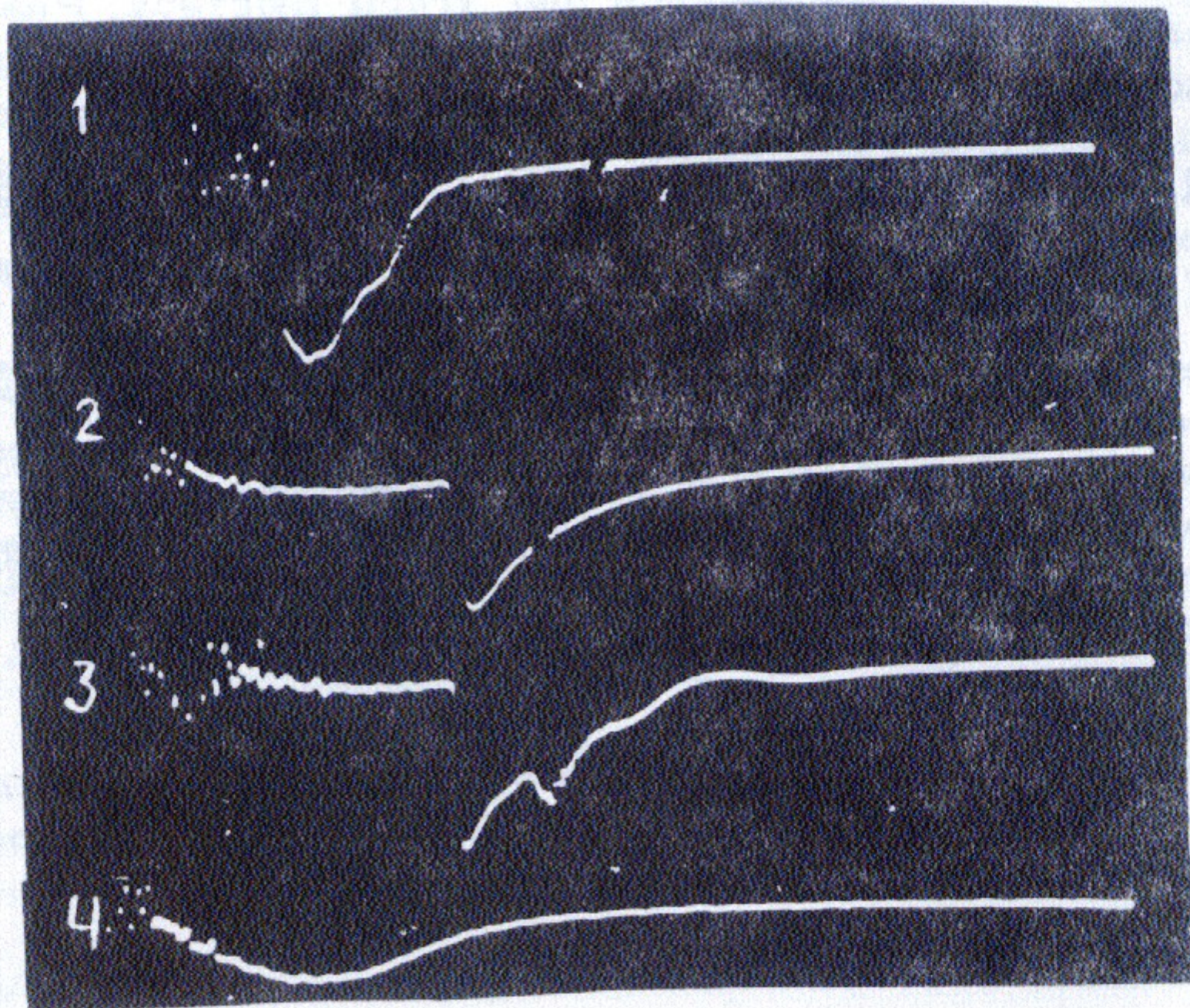


Рис.2. Характерные импульсы генерации в смеси $UF_6 + D_2 + CO_2$
 Длительность всей развертки 15 мксек:

1- $6 UF_6 + 6 D_2 + 2 CO_2$ ($\lambda \sim 4$ мкм).

2- $6 UF_6 + 6 D_2 + 2 CO_2$ ($\lambda \sim 10,6$ мкм).

3- $6 UF_6 + 6 D_2 + 6 CO_2$ ($\lambda \sim 10,6$ мкм).

4- импульс инициирования ($\lambda \sim 0,4$ мкм).

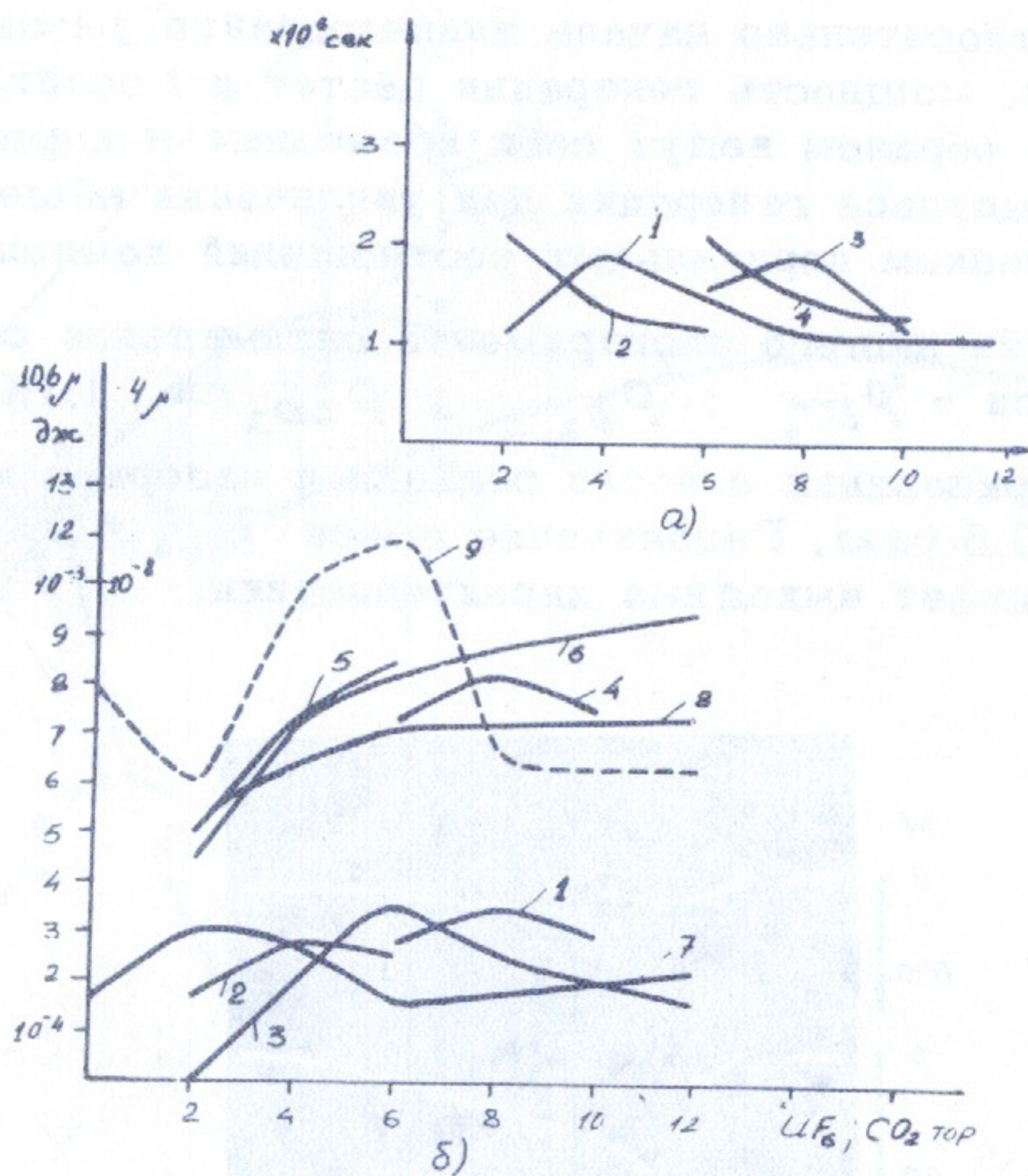


Рис.3. Энергетические и временные характеристики импульса генерации ($\lambda \sim 10,6 \text{ мкм}$) в смеси $UF_6 + D_2 + CO_2$.

а) τ спада мощности генерации в зависимости от давления компонент смеси.

- | | | |
|---------------------------|---|-----------------------------|
| 1. $8UF_6 + 8D_2 + xCO_2$ | ; | 2. $6UF_6 + 6D_2 + xCO_2$ |
| 2. $xUF_6 + xD_2 + 4CO_2$ | ; | 4. $xUF_6 + xD_2 + 2CO_2$. |

б) Энергия и мощность генерации в зависимости от давления компонент смеси.

(1) и (4) $xUF_6 + xD_2 + 0,7x \cdot CO_2$.

(2) и (6) $6UF_6 + 6D_2 + x \cdot CO_2$.

(3) и (5) $8UF_6 + 8D_2 + x \cdot CO_2$.

(7) и (8) $6UF_6 + 6D_2 + 2CO_2 + x \cdot He$.

(9) Мощность генерации (4 мкм) в смеси $6UF_6 + 6D_2 + 2CO_2 + x \cdot He$

С увеличением парциального давления CO_2 задержка импульса генерации относительно начала иницирования уменьшается на $(1 + 2) \cdot 10^{-6}$ сек, мощность генерации растет и достигает насыщения. Подобным образом ведут себя временные и энергетические характеристики импульса генерации при увеличении общего давления смеси с сохранением парциальных соотношений компонент (рис.36).

В условиях нашего эксперимента оптимальное соотношение компонент смеси - $P_{\text{UF}_6} : P_{\text{D}_2} : P_{\text{CO}_2} \approx 1:1:0,75$. Эффективность преобразования энергии реакции в лазерное излучение увеличивается в 3,5 раза. Разбавление смеси $\text{UF}_6 + \text{D}_2 + \text{CO}_2$ гелием не улучшает выходные характеристики.

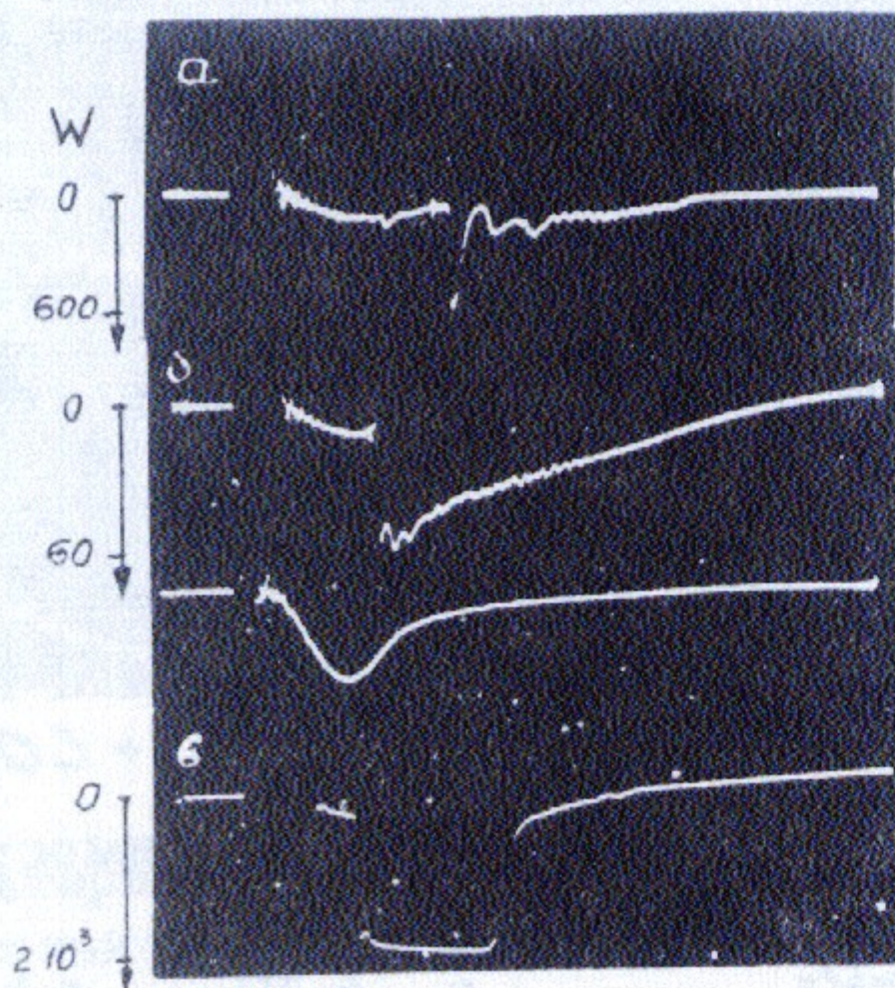
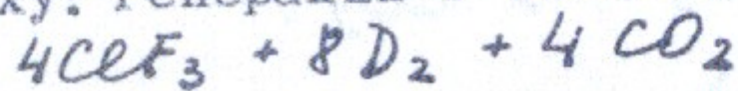


Рис.4. Генерация на молекуле CO_2 . Длительность всей развертки 40 мксек.

а) Генерация в области 4 мкм (молекула DF^*)
 $4\text{CF}_3 + 8\text{D}_2$

б) Вверху: генерация в области 10,6 мкм



внизу: световой импульс иницирования ($\lambda = 4000 \text{ \AA}$).

в) CO_2 - лазер. $20\text{CF}_3 + 40\text{D}_2 + 20\text{CO}_2$.

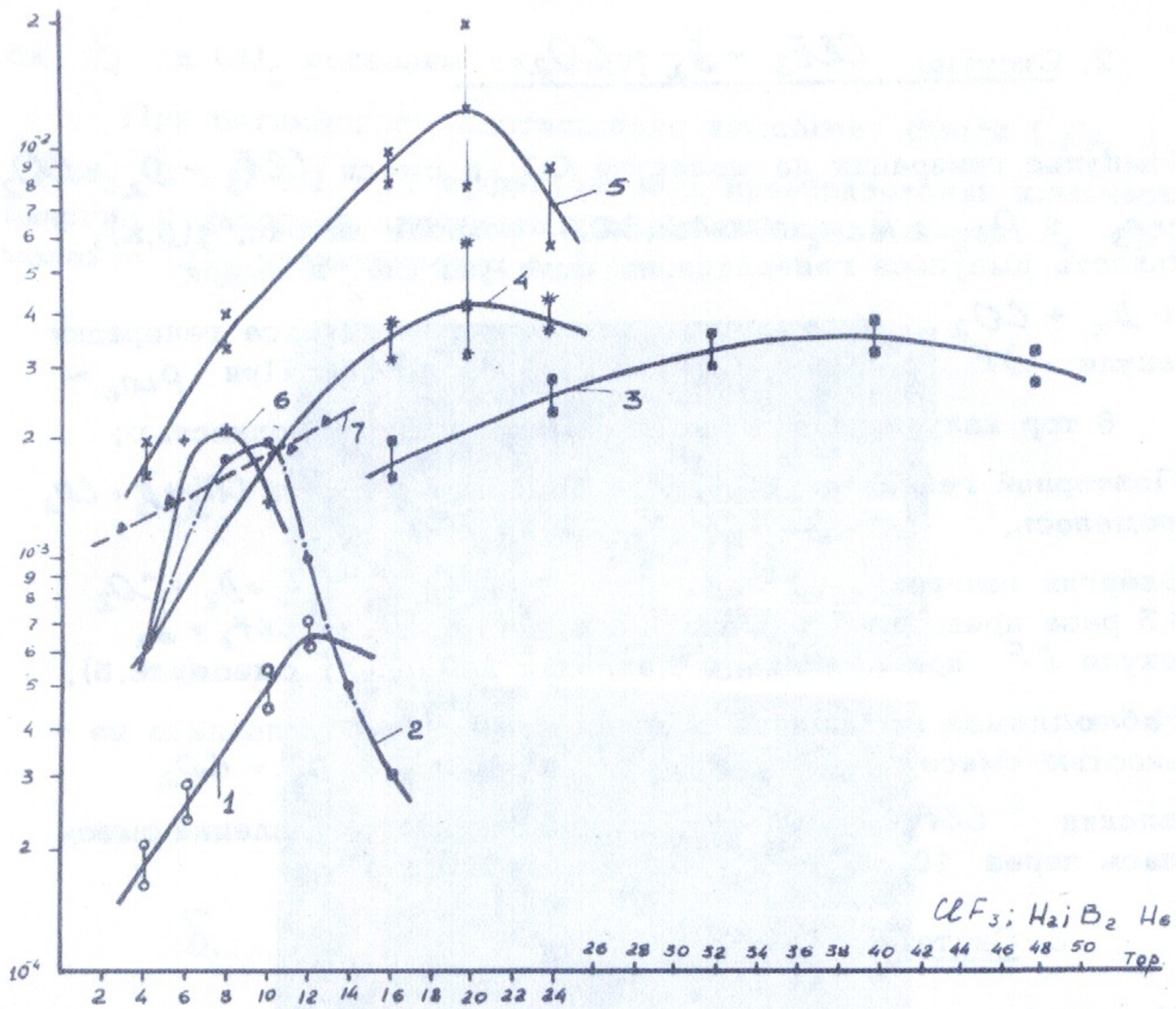
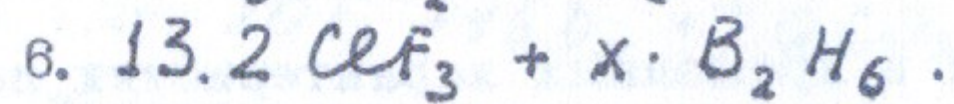
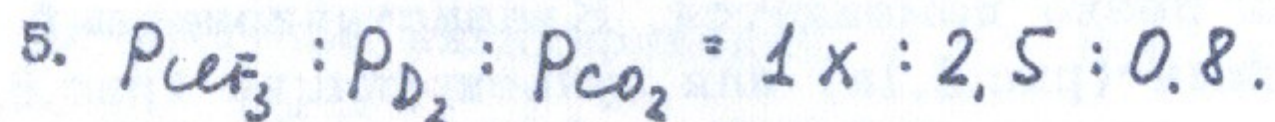
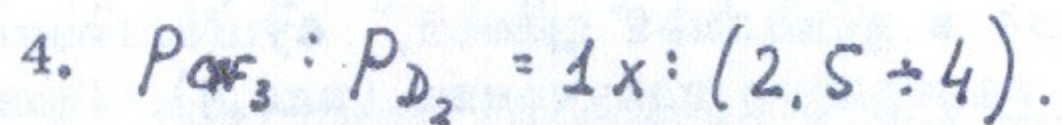
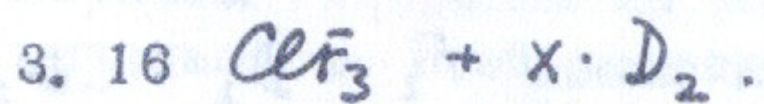
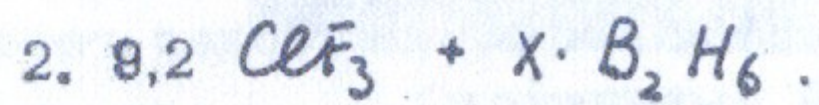
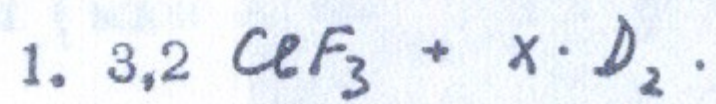


Рис.5. Зависимость энергии генерации от давления компонент смеси. Цифры перед веществами - давление в тор.



2. Система $\text{CF}_3 + \text{D}_2 + \text{CO}_2$.

Импульс генерации на молекуле CO_2 в смеси $\text{CF}_3 + \text{D}_2 + \text{CO}_2$ ($P_{\text{CF}_3} : P_{\text{D}_2} : P_{\text{CO}_2} \approx 1:2,5:0,8$) показан на рис. 4(б,в). Длительность импульса генерации на молекуле CO_2 в смеси $\text{CF}_3 + \text{D}_2 + \text{CO}_2$ превышает длительность импульса генерации на молекуле DF в смеси $\text{CF}_3 + \text{D}_2$ (Рис.4а). При $P_{\text{CO}_2} \sim$

6 тор излучение в области 4 мкм гасилось полностью.

Повторной генерации в области 10,6 мкм в смеси $\text{CF}_3 + \text{D}_2 + \text{CO}_2$ не наблюдалось.

Энергия генерации на молекуле CO_2 в смеси $\text{CF}_3 + \text{D}_2 + \text{CO}_2$ в 3 + 3,5 раза превышает энергию генерации в смеси $\text{CF}_3 + \text{D}_2$ на молекуле DF при одинаковом давлении компонент смеси (рис.5).

Наблюдаемое насыщение энергии генерации обусловлено не стабильностью смесей $\text{CF}_3 + \text{D}_2$ и $\text{CF}_3 + \text{D}_2 + \text{CO}_2$ при давлении $\text{CF}_3 \gtrsim 28$ тор. В области этого давления смесь взрывалась через 10 сек после напуска её в кювету.

3. Система $\text{F}_2 + \text{D}_2 + \text{CO}_2$.

На рис.6 показаны характерные импульсы генерации в области 10,6 мкм в смеси $\text{F}_2 + \text{D}_2 + \text{CO}_2$. Длительность импульса генерации в этой области длин волн превосходит длительность импульса генерации в смеси $\text{F}_2 + \text{D}_2$ на молекуле DF (4 мкм) при сравнимых давлениях F_2 и D_2 . (рис.7а).

На смеси $\text{F}_2 + \text{D}_2 + \text{CO}_2$ наблюдается повторная генерация (рис.6а,б), но с гораздо меньшей амплитудой.

Как и в смеси $\text{F}_2 + \text{D}_2 (\text{H}_2)$ в смеси $\text{F}_2 + \text{D}_2 + \text{CO}_2$ примеси DF , присутствующие в исходной смеси, существенным образом влияют на параметры лазерного излучения (рис.8). Поведение мощности генерации резко изменяется. Квазистационарный режим переходит в колебательный (рис.8.1а) или пульсирующий (рис.8.1б).

Зависимости энергетических и временных характеристик лазерного излучения в смеси $\text{F}_2 + \text{D}_2 + \text{CO}_2$ от давления компонент сме-

си F_2 и CO_2 показаны на рис.7.

При оптимальном соотношении компонент смеси ($P_{F_2} : P_{D_2} : P_{CO_2} \approx 1 : 1 : 1$) эффективность преобразования химической энергии в лазерное излучение при добавлении в смесь $F_2 + D_2$ молекул CO_2 увеличивается в 5 раз.

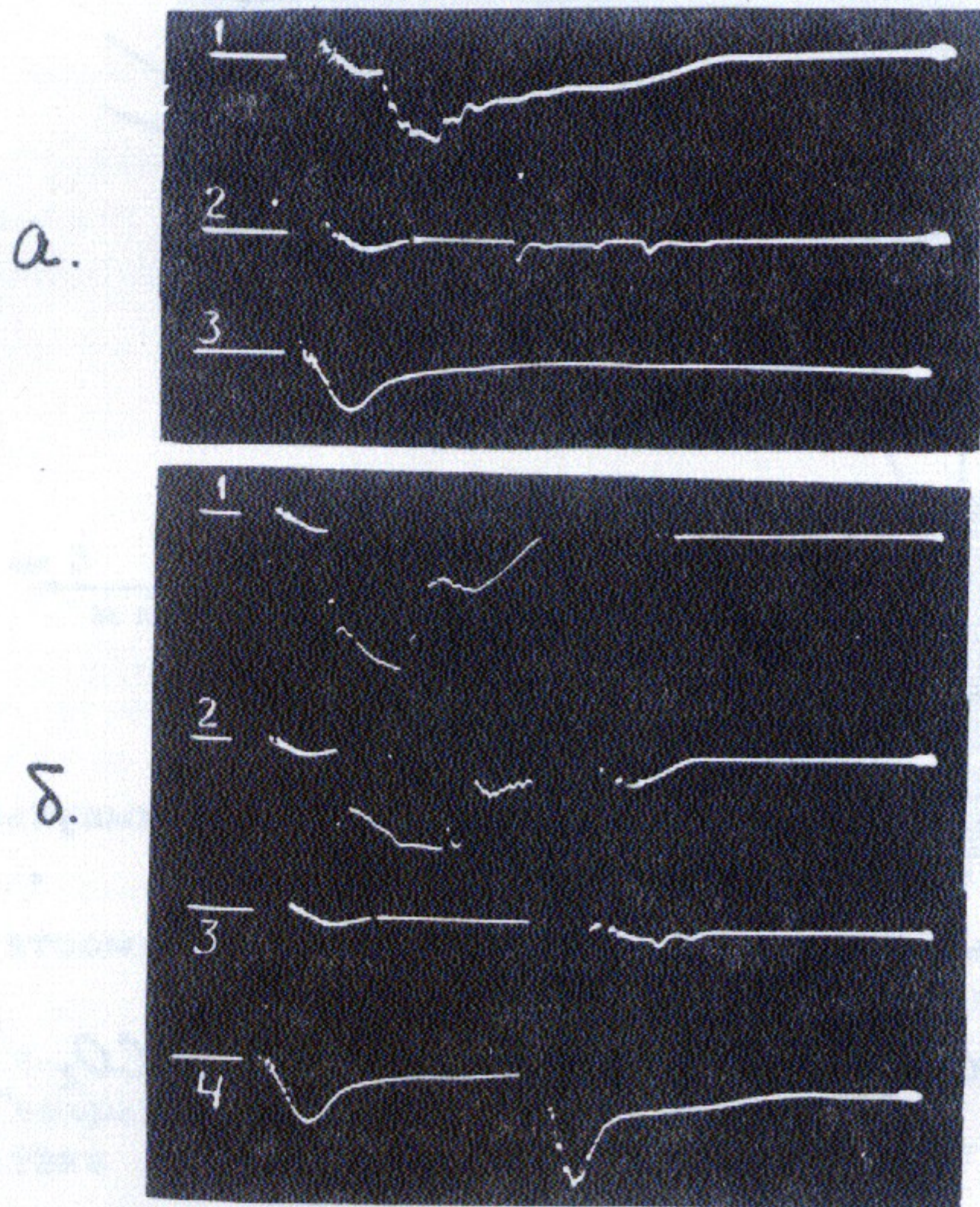


Рис.6. Импульсы генерации на молекуле CO_2 в смеси $F_2 + D_2 + CO_2$. Длительность всей развертки 70 мксек.

а) 1- $12 F_2 + 12 D_2 + 12 CO_2$ ($\lambda \sim 10,6$ мкм)

2- повторная генерация в той же смеси.

3- импульс инициирования. ($\lambda \sim 0,4$ мкм).

б) 1,2- $20 F_2 + 16 D_2 + 20 CO_2$ ($\lambda \sim 10,6$ мкм).

3-повторная генерация в той же смеси.

4-импульс инициирования ($\lambda \sim 0,4$ мкм).

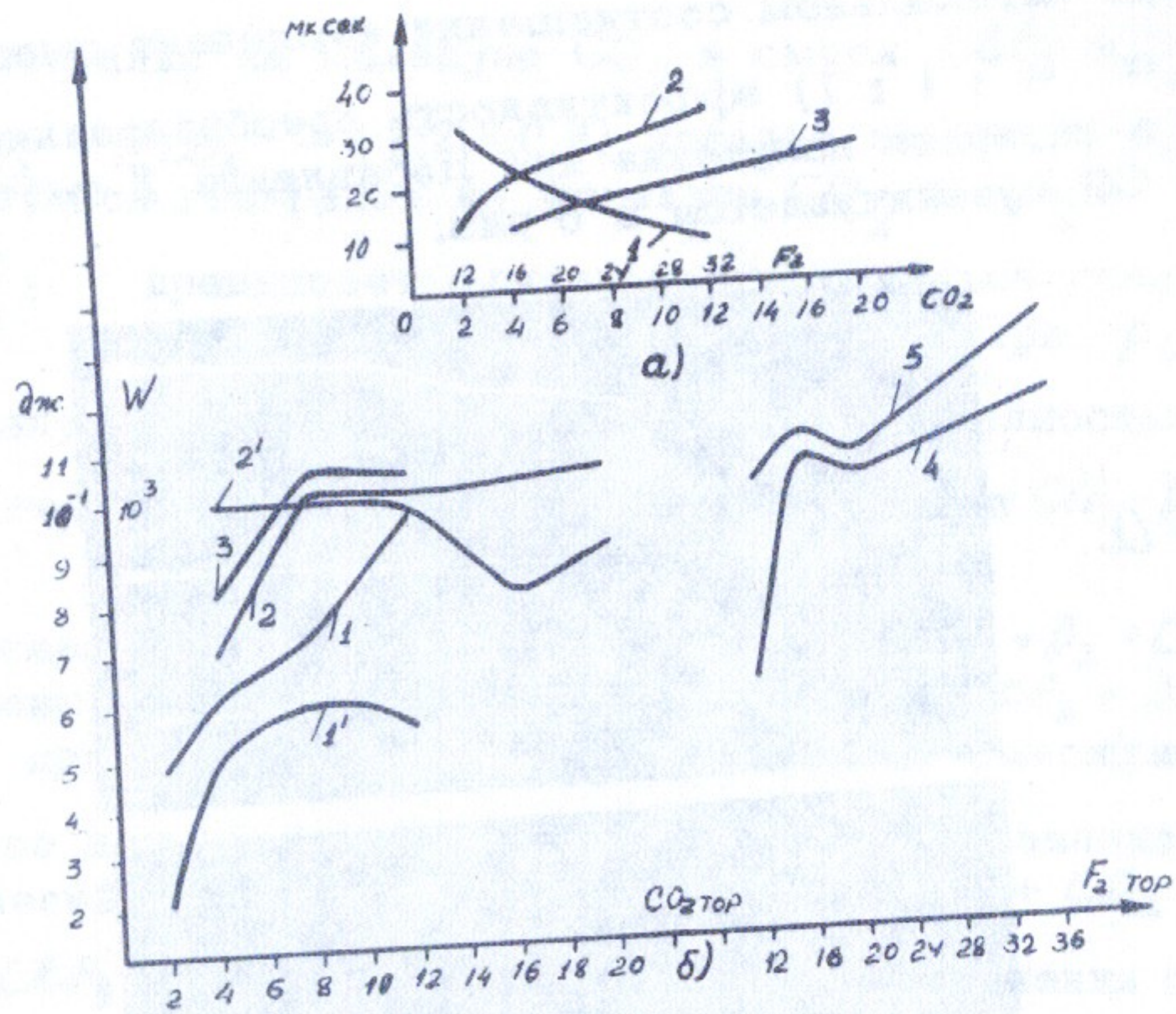
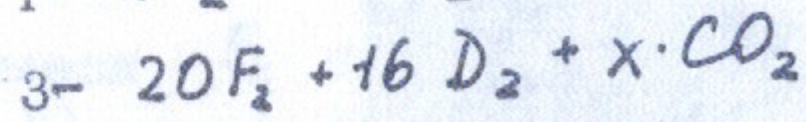
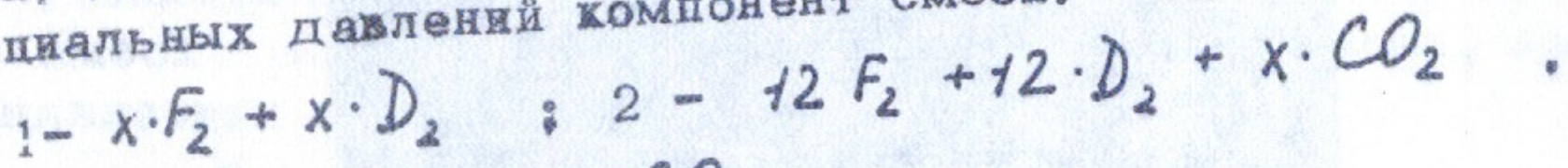
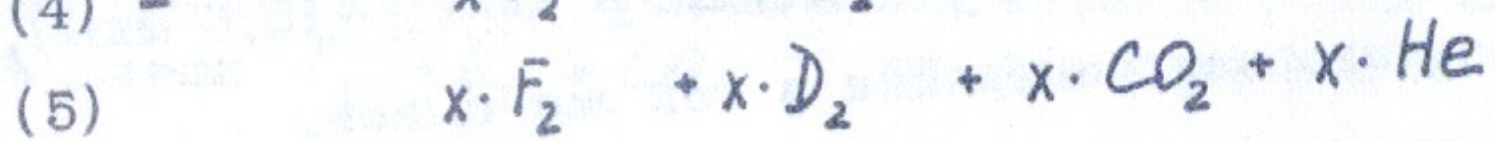
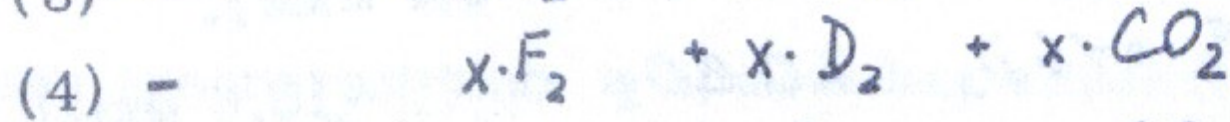
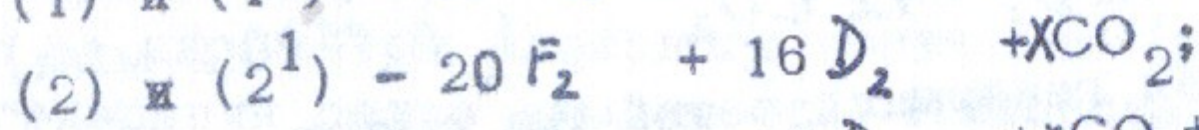
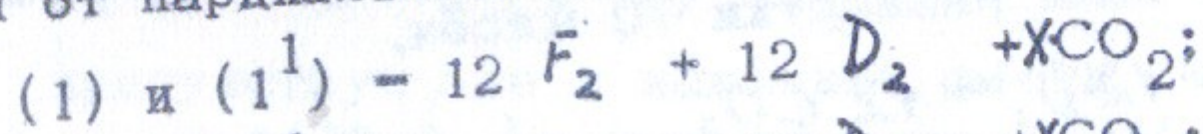


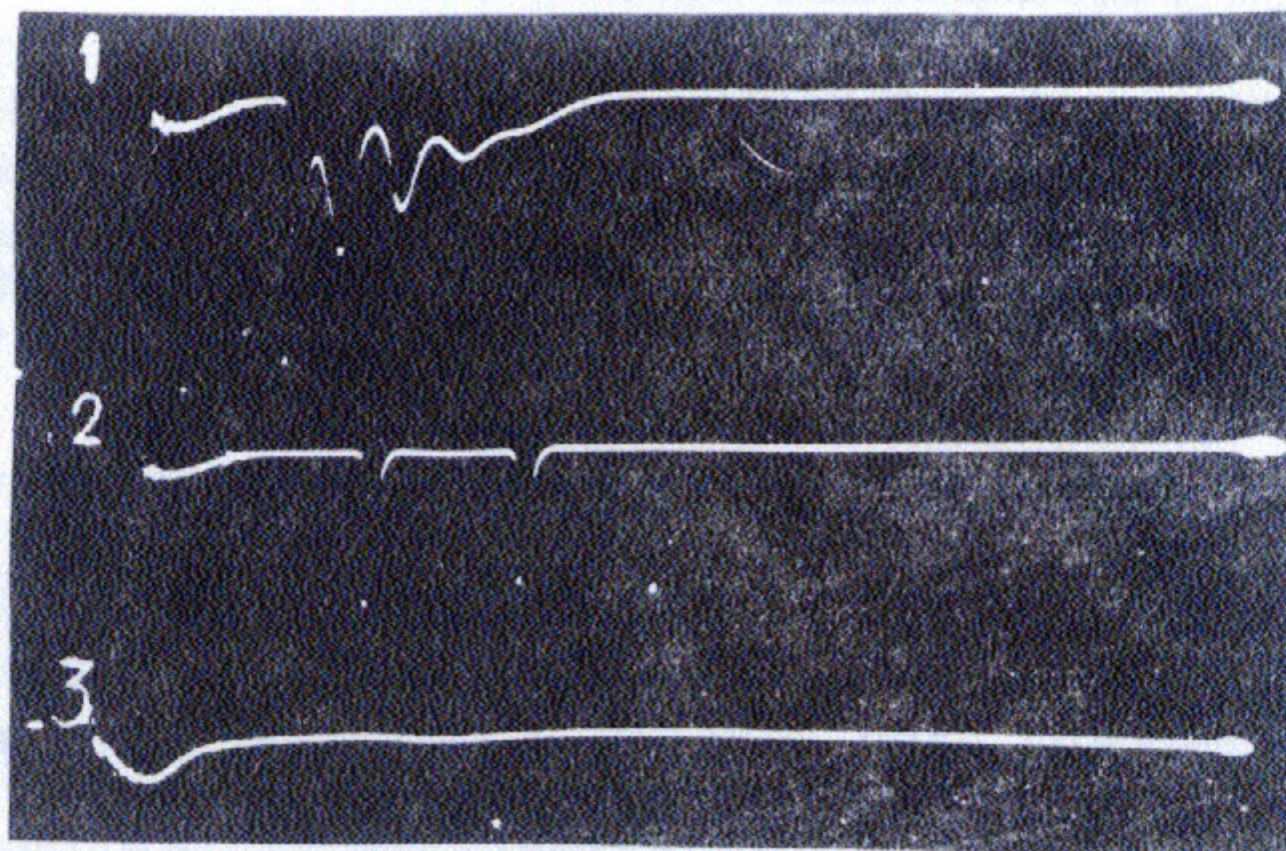
Рис.7. Энергетические и временные характеристики импульса генерации (10,6 мкм) в смеси $F_2 + D_2 + CO_2$.

а) Длительность импульса генерации в зависимости от парциальных давлений компонент смеси.

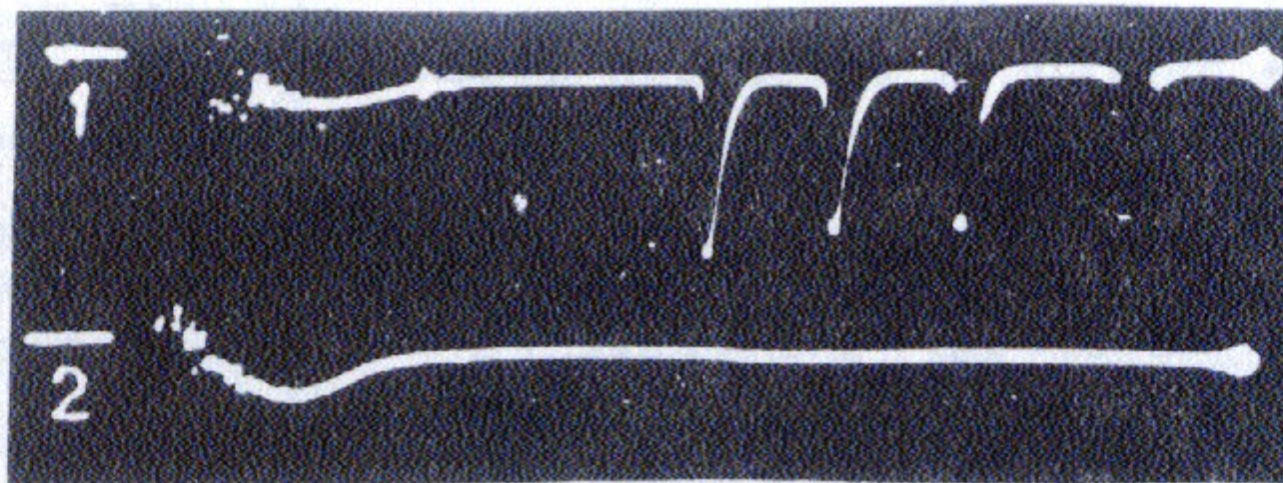


б) Энергия и мощность генерации (10,6 мкм) в зависимости от парциальных давлений компонент смеси.





a).



б).

Рис.8. Генерация в смеси $F_2 + D_2 + CO_2$ в присутствии в смеси примесей DF .

а) 1 : 2 - $12 F_2 + 12 D_2 + 12 CO_2 + x \cdot DF$.

3 - импульс подсветки. Длительность всей развертки 90 мксек.

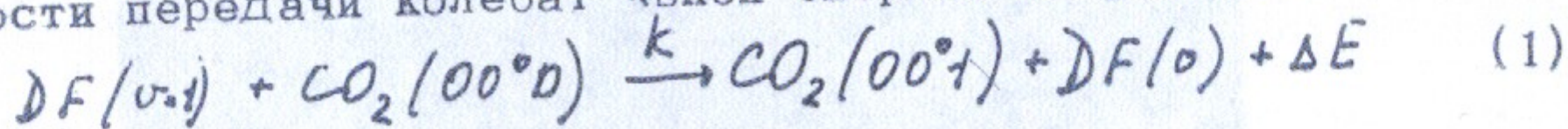
б) 1 - $12 F_2 + 12 D_2 + 12 CO_2 + x_1 \cdot DF$.

2 - импульс подсветки.

Длительность всей развертки 70 мксек.

Обсуждение результатов

1. Используя результаты опытов по исследованию генерации в смеси $UF_6 + D_2 + CO_2$ (рис. 2, 3), можно определить константу скорости передачи колебательной энергии в процессе



При превышении усиления активной среды над потерями в резонаторе удельная мощность генерации ω (вт/см³) связана с плотностью инверсной населенности и эффективными временами жизни уровней τ_1 и τ_2 молекулы CO_2 .

$$\omega \approx h\nu \cdot \Delta N(\rho) \cdot [\tilde{\tau}_1 + \rho \tilde{\tau}_2]^{-1} \quad (2)$$

где $\Delta N(\rho)$ — плотность инверсной населенности в $\tilde{\tau}_1$ и $\tilde{\tau}_2$ — эффективные времена жизни уровней $00^0 1$ и $01^0 0$ соответственно.

$\Delta N(\rho)$ определяется полными скоростями возбуждения уровней

$$\Delta N(\rho) \approx \frac{d}{dt} [CO_2^*] \cdot (\tilde{\tau}_1 - \rho \tilde{\tau}_2)$$

В начале генерации второй член неравенства заметно меньше первого в связи с присутствием в смеси дейтерия, который эффективно снимает возбуждение с уровня $(01^0 0)$ молекулы CO_2 .

$$k_{D_2} \approx 7,6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1} / 10\%$$

Скорость возбуждения молекулы CO_2 на верхний лазерный уровень определяется соотношением

$$\frac{d}{dt} [CO_2(00^0 1)] \approx k \cdot [DF(v)] \cdot [CO_2] \cdot (1 - \exp[-\frac{\Delta E}{kT_2}]) \quad (3)$$

где k — определяется константа скорости процесса (1).

$[DF(\nu)] \sim$ концентрация молекул DF^* , образующихся в реакции $F + D_2 \rightarrow DF(\nu) + D$.

$[CO_2]$ — концентрация молекул CO_2 в смеси.

ΔE — разница в энергии колебательных квантов DF^* и $CO_2(00^0_1)$.

Концентрация молекул $[DF(\nu)]$ определяется соотношением

$$[DF(\nu)] \approx k_0 [UF_6] \cdot \tau_{\text{рел}} \quad (4)$$

где k_0 — константа скорости процесса $UF_6 + h\nu \rightarrow UF_5 + F + E$, и зависит от параметров иницирования.

$[UF_6]$ — начальная концентрация молекул гексафторида урана.

$\tau_{\text{рел}} \sim$ время кош. релаксации молекул DF^* в смеси $UF_6 + D_2 + CO_2$.

Колебательно-колебательная релаксация молекул DF^* приводит к тому, что каждая молекула DF^* "трижды может принять участие в возбуждении" молекул CO_2 , так как с наибольшей вероятностью DF^* образуется в реакции $F + {}^2D_2 \rightarrow DF^*(\nu) + D$ на третьем колебательном уровне.

Из соотношений (2 + 4) константа скорости процесса (1) определяется соотношением

$$k \approx \frac{\omega (\text{вн}/\text{см}^3)}{h\nu} \cdot \frac{P_{D_2} (\text{тор})}{P_F (\text{тор}) \cdot P_{CO_2} (\text{тор})} \cdot \frac{\bar{\tau}_1}{\tau_{\text{рел}}} \cdot \frac{1}{3[DF^*](\text{см}^{-3}) \cdot [CO_2](\text{см}^{-3}) (1 - \exp[-\Delta E/kT_2])} \quad (5)$$

Для смеси при давлении $P_{UF_6} = P_{D_2} = P_{CO_2} = 6 \text{ тор}$ —
 $P_F \sim 0,25 \text{ тор}$; $T_2 \sim 10^3 \text{ K}^\circ$ $\Delta E \sim 200 \text{ см}^{-1}$. $\tau_{\text{рел}} \sim 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ сектор}$;
 Отсюда $k \approx 2 \cdot 10^{-12} \text{ сек}^{-1} \cdot \text{см}^3$.

Используя результаты опытов при различных парциальных давлениях компонент смеси, находим, что $k \approx (2 : 0,8) \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-1} \cdot \text{см}^3$.

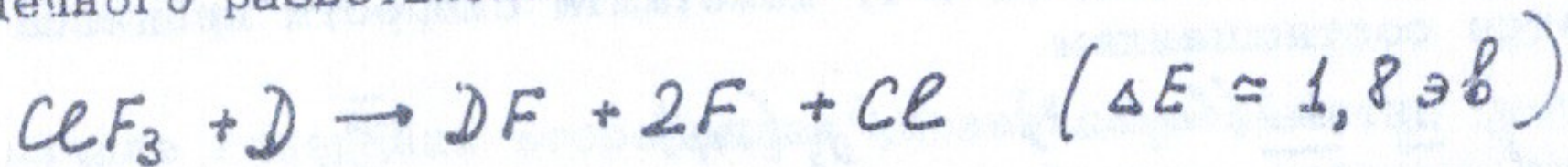
В вычислениях не учитывалось изменение температуры смеси в опытах при различных парциальных давлениях компонент смеси.

Значение k хорошо согласуется с величиной k' , вычисленной по τ задержки начала импульса генерации на молекуле CO_2 и относительно начала импульса инициирования, а также при сравнении и мощностей генерации на молекуле DF в смесях $\text{UF}_6 + \text{D}_2$ и $\text{UF}_6 + \text{D}_2 + \text{CO}_2$.

2. Увеличение к.п.д. химического лазера в 3 + 5 раз при добавлении в реагирующую смесь молекул типа CO_2 связано с эффективностью процесса (1).

3. Из сопоставления результатов опытов по исследованию повторной генерации на смесях $\text{CF}_3 + \text{D}_2 + \text{CO}_2$ и $\text{F}_2 + \text{D}_2 + \text{CO}_2$ следует, что химические процессы в смеси $\text{F}_2 + \text{D}_2 + \text{CO}_2$ отличаются от процессов в смеси $\text{F}_2 + \text{D}_2$. Повторная генерация на смеси $\text{F}_2 + \text{D}_2 + \text{CO}_2$ свидетельствует о неполном выгорании, F_2 т.е. разветвление в реакции $\text{F}_2 + \text{D}_2$ вырожденное энергетическое.

Отсутствие повторной генерации в смеси $\text{CF}_3 + \text{D}_2 + \text{CO}_2$ указывает на полное выгорание смеси после первого инициирования и вместе с этим на цепной характер разветвления в реакции. Актом цепного разветвления может служить реакция /11/:



4. Из предыдущего следует, что для оптимального полного к.п.д. лазера на основе химически активных сред необходимы определенные парциальные соотношения компонент смеси для конкретных условий инициирования и полного давления смеси.

В заключение авторы выражают свою признательность Г.Г.Долгову-Савельеву за внимание к работе и А.А.Орлову за помощь в проведении экспериментов.

Л и т е р а т у р а

1. О.М. Батовский, Г.К. Васильев, Е.Ф. Макаров, В.Л. Тальрозе. Письма ЖЭТФ, 9, 341, 1969 г.
2. Бурмасов В., Г.Г. Долгов-Савельев, В.А. Поляков, Г.М. Чумак. Письма ЖЭТФ, 10, 42, 1969.
3. В.Н. Махан. J. Chem. Phys. 46. 98. 1967.
4. Frank J. Zeleznik. J. Chem. Phys. 47. 3410. 1967.
5. J. R. Airey and S. F. Fried. Appl. Phys. Lett. 8. 23. 1971.
6. Г.Г. Долгов-Савельев, В.Ф. Жаров, Ю.С. Неганов, Г.М. Чумак. ЖЭТФ, 64, 64, 1971.
7. М. Джиджоев, В.Т. Платоненко, Р.В. Хохлов. УФН, 100, 641, 1970.
8. R. W. Gross, et. al. J. Chem. Phys. 50. 1889. 1969.
9. Н.Г. Басов, В.И. Игошин, Е.П. Маркин, А.Н. Ораевский, сб. Квантовая электроника, № 2, 3, 1971.
10. C. Bradley Moore et. al. J. Chem. Phys. 46. 4222. 1967.
11. Н.С. Николаев, В.Ф. Суховерхов, Ю.Д. Шишков, И.Ф. Аленчикова. "Химия галогидных соединений фтора". Наука, Москва, 1968г.,

Ответственный за выпуск Г.М. ЧУМАК
Подписано к печати МН 16521 от 22.XП-72г.
Усл. 0,8 печ.л., тираж 200 экз. Бесплатно.
Заказ № 91 . ПРЕПРИНТ

Отпечатано на ротапринте в ИЯФ СО АН СССР, вг.