

О ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ АДСОРБЦИОННО-ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО КВАНТОВОГО ГЕНЕРАТОРА

В.К.Колюхов, А.М.Прохоров

В основе действия газодинамического квантового генератора [1 – 4] лежат процессы колебательной релаксации многоатомных молекул, которые происходят из-за парных столкновений молекул в объеме газа.

Цель настоящей статьи состоит в том, чтобы показать, что неравновесное расширение в сверхзвуковом сопле двухфазной системы газ – аэрозоль может сопровождаться инверсией населенности по колебательным уровням многоатомных анизотропных молекул в результате колебательной релаксации молекул в адсорбированном состоянии на поверхности частиц аэрозоля. Поверхностная релаксация существенно расширяет выбор молекулярных газов, у которых возможно получить инверсию населенности газодинамическим методом.

Относительно адсорбции предположим, что она носит динамический характер, т. е. за характерный для задачи масштаб времени молекула много раз побывает в адсорбированном состоянии, и что имеет место физическая адсорбция молекул на поверхности при температуре выше, чем критическая температура двумерной конденсации [5].

Зависимость среднего времени жизни молекулы в двухфазной системе газ – аэрозоль от типа колебательного уровня, на котором находится молекула, объясняется совместным действием трех факторов: 1) молекула, адсорбируясь, ориентируется определенным образом относительно поверхности адсорбента; 2) затухание различных колебательных мод молекулы зависит от ее ориентации в адсорбированном состоянии; 3) время пребывания на поверхности также зависит от ориентации молекулы. Для наглядности дальнейшие рассуждения проведем, имея в виду молекулу CO_2 . Для простоты подсчетов предположим, что вращательное движение молекулы в адсорбированном состоянии подавлено и что молекула может ориентироваться либо параллельно, либо перпендикулярно поверхности.

Определим зависимость времени пребывания молекулы в адсорбированном состоянии от ее ориентации. Плотность флуктуационного электромагнитного поля, которое существует вблизи поверхности адсорбента, убывает с увеличением расстояния r от поверхности как $1/r^3$. Энергия взаимодействия молекулы с этим полем дает дисперсионную составляющую ван-дер-ваальсовых сил. Если принять, что главная причина, определяющая различие в энергиях адсорбции для двух ориентаций, есть изменение расстояния центра молекулы от поверхности адсорбента, то

$$\gamma = E_{\perp} / E_{\parallel} = (b/a)^3,$$

где a , b – размеры электронного облака молекулы вдоль и перпендикулярно оси молекулы. Если для молекулы CO_2 принять $b/a = 0,7$, то $\gamma = 0,34$. Время нахождения молекулы в адсорбированном состоянии экспоненциально зависит от энергии адсорбции

$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT),$$

$$\eta = \frac{\tau_{\perp}}{\tau_{\parallel}} = \exp\left(\frac{E_{\perp} - E_{\parallel}}{kT}\right) = \exp\left[-\frac{E_{\parallel}}{kT}(1 - \gamma)\right],$$

где $1/\tau_0 = 10^{12} + 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ – частота колебаний молекулы относительно поверхности адсорбента [5]. При адсорбции CO_2 на древесном угле $E = 6,5 \text{ ккал/моль}$ [5], $\eta = 0,1$ при $T = 900^\circ\text{K}$ и $\eta = 10^{-3}$ при $T = 300^\circ\text{K}$. Если молекула сильно вытянута в одном направлении, то различие во временах адсорбции оказывается большим.

Определим затухание различных колебательных мод молекулы в зависимости от ориентации ее на поверхности. Для этого предположим, что колебательное движение молекулы CO_2 можно представить четырьмя линейными осцилляторами, два из которых, симметричное ($m00$) и антисимметричное ($00m$) валентные колебания, имеют направление колебаний вдоль оси молекулы, ось z , направление двух других, дважды вырожденное деформационное ($0m0$) колебание, совпадают с направлением осей x и y : предположим, что затухание всех четырех осцилляторов одинаково и равно δ , если направление колебаний перпендикулярно адсорбирующей поверхности, и равно нулю, если направление параллельно поверхности. Предположим, также, что вероятность дезактивации молекулы мала за время однократного пребывания в адсорбированном состоянии $p = \tau\delta \ll 1$. Зависимость затухания различных колебательных мод от ориентации молекулы представлена в таблице.

Ориентация	($m00$)	($0m0$)	($00m$)	Время жизни в адсорбированном состоянии
\parallel	0	0	δ	τ_{\parallel}
\perp	δ	0	0	τ_{\perp}

Определим отношение времени τ_b жизни молекулы CO_2 в двухфазной системе на верхнем лазерном уровне (00^01) к среднему времени τ_{\parallel} жизни на четырех нижних уровнях (10^00) (02^00), (02^{20}), которые имеют одинаковую населенность из-за резонансного обмена в газовой фазе

$$\frac{\tau_b}{\tau_{\parallel}} = \frac{\tau_{\perp} \delta + 3\tau_{\parallel} \delta}{4\tau_{\perp} \delta} = \frac{3 + \eta}{4\eta} = \frac{1}{\eta}.$$

Формула показывает, что время жизни молекулы на нижних уровнях в $1/\eta$ раз короче времени жизни на верхнем лазерном уровне.

В сверхзвуковых аэродинамических трубах и газодинамических лазерах имеется общая причина, по которой течение в сверхзвуковой части становится двухфазным. Эта причина состоит в объемной конденсации паров тех веществ, которые содержатся в виде малых примесей в газе и которые имеют заметную упругость пара по сравнению с общим давлением газа.

Присутствие в потоке газа частиц аэрозоля вызывает ослабление проходящего инфракрасного излучения за счет поглощения и рассеяния на мелких частицах. Оценим величину полного ослабления плоской волны для двух случаев: капель воды $N \sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $D = 30 \text{ \AA}$, используя значение комплексной диэ-

лектрической проницаемости для частоты излучения $\nu = 1000 \text{ см}^{-1}$, и металлических шариков из меди того же размера, той же концентрации для той же частоты. Длина пробега фотона в двухфазной среде $l \sim 1/N\sigma$, в первом случае $l \sim 0,1 \text{ км}$, во втором случае в 30 раз больше, σ – сечение полного ослабления.

Авторы выражают благодарность Ю.Б.Коневу, И.И.Собельману и Д.Т.Шалуну за полезные обсуждения.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
19 января 1971 г.

Литература

- [1] В.К.Кошхов, А.М.Прохоров. Авторское свидетельство №223954, приоритет 19. II.66, БИ №25 1968.
 - [2] В.К.Кошхов, А.М.Прохоров. Письма в ЖЭТФ, 3, 436, 1966.
 - [3] I.R.Hurle, A.Hertzberg. Phys Fluids, 8, 1601, 1965.
 - [4] Н.Г.Басов, В.Г.Михайлов, А.Н.Ораевский, В.А.Щеглов. ЖТФ, 38, 2031, 1968.
 - [5] Я. де Бур. Динамический характер адсорбции .М., ИИЛ, 1962.
-