

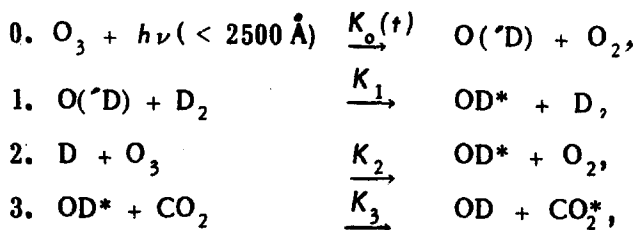
ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ОТ OD К CO₂

Н. Г. Басов, А. С. Башкин, В. И. Игошин, А. Н. Ораевский,
Н. Н. Юрышев

В настоящей работе впервые обнаружена эффективная передача энергии от радикала OD молекулам CO₂, приводящая к лазерному эффекту в смеси O₃, D₂ и CO₂ на длине волны 10,6 мкм. На основании простой аналитической модели реакции и результатов измерений временных характеристик импульса генерации лазера оценена константа скорости колебательно-колебательного обмена энергией между OD и CO₂. Нами использовались две методики измерений — по временной задержке генерации относительно начала инициирования, предложенной в работе [1], и по затуханию сигнала генерации химического лазера, ранее для указанной цели, по-видимому, не применявшейся.

В эксперименте использовалась лазерная трубка длиной 80 см и диаметром 1,5 см. Накачка осуществлялась двумя лампами ИФП-20000. При емкости батареи, равной 1 мкФ, длительность светового импульса в ультрафиолетовой области спектра составляла 7 мксек по уровню половинной интенсивности. Излучение лазера регистрировалось Ge — Au-приемником, охлаждаемым жидким азотом.

Доминирующие процессы, имеющие место при фотолизе смеси O₃, D₂ и CO₂, представлены схемой:



- | | | |
|-------------------|-------------------|--------------|
| 4. $O(^1D) + M$ | $\frac{K_4}{K_3}$ | $O + M,$ |
| 5. $OD^* + O_3$ | $\frac{K_5}{K_6}$ | продукты, |
| 6. $O(^1D) + O_3$ | $\frac{K_6}{K_3}$ | $O_2 + O_2,$ |

где * указывает на колебательное возбуждение молекул, CO_2^* — молекула CO_2 в состоянии $00^0 1$. Временная форма $K_0(t)$ достаточно точно задается соотношением $K_0(t) = \gamma_1 t \exp(-\gamma_2 t)$.

Интегрируя уравнение баланса в линейном приближении, получим зависимость населенности уровня $00^0 1$ от времени:

$$[CO_2^*](t) = \sigma_3 \int_0^t (e^{-(\sigma_3 + \sigma_5)t'}) \int_0^{t'} e^{(\sigma_3 + \sigma_5)t''} w(t'') dt'' dt', \quad (1)$$

где $w(t) = \sigma_1 [O(^1D)] + \sigma_2 [D]$, $\sigma_1 = K_1 [D_2]$, $\sigma_2 = K_2 [O_3]$, $\sigma_3 = K_3 [O_3]$, $\sigma_4 = K_4 [M]$. Выберем условия эксперимента таким образом, чтобы процесс (3) лимитировал возбуждение верхнего лазерного уровня. Это будет иметь место при условиях

$$\sigma_1 \gg \sigma_3, \quad \sigma_4 \gg \sigma_3 \quad (2.a)$$

$$\sigma_2 \gg \sigma_3 + \sigma_5, \quad (2.б)$$

$$\gamma_2 \gg \sigma_3, \quad (2.в)$$

где $\sigma_4 = K_4 [M] + K_6 [O_3]$. Если импульс накачки подобран так, чтобы

$$\sigma_1 \gg \gamma_2, \quad \sigma_4 \gg \gamma_2, \quad (3)$$

то кинетика реакции допускает простую трактовку. Применяя метод стационарных концентраций для $[O(^1D)]$ на основании (3), и учитывая (2.a – 2.в), получим из (1)

$$[CO_2^*](t) = 2 \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_4} \frac{\sigma_3}{\sigma_3 + \sigma_5} [O_3] \left(1 - e^{-(\sigma_3 + \sigma_5)t}\right). \quad (4)$$

Приравняв заселенность уровня $00^0 1$ в момент возникновения генерации τ пороговому значению, равному заселенности уровня $10^0 0$, и решая уравнение относительно $\sigma_3 + \sigma_5$, найдем

$$\sigma_3 + \sigma_5 = \tau^{-1} \ln(1 - X^{-1})^{-1}, \quad (5)$$

где

$$X = 2 \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_4} \frac{\sigma_3}{\sigma_3 + \sigma_5} \frac{[O_3]}{[CO_2]} \exp(h\nu_{100}/kT) \quad (6)$$

— кратность превышения иницирования над пороговым.

Формулы (4) – (6) использованы для обработки экспериментальных данных. Так как мощность генерации P пропорциональна скорости образования возбужденных молекул CO_2^* , то из (5) следует

Условия опытов и результаты

	1	2	3	4	5	6
Состав смеси $O_3 : D_2 : CO_2$	2 : 8 : 1	1 : 8 : 1	1 : 8 : 1	1 : 8 : 0,5	2 : 8 : 4	1 : 8 : 4
Общее давление, <i>тор</i>	2,7	2	1,35	1,35	14	28
Время задержки, <i>мксек</i>	13	20	34	30	7	8
Параметр X	2,95	2,78	2,78	2,95	2,5	2,1
Показатель затухания сигнала, $сек^{-1}$	$0,68 \cdot 10^5$	$0,31 \cdot 10^5$	$0,25 \cdot 10^5$	$0,21 \cdot 10^5$	—	—
K_3 (по задержке сиг- нала), $см^3 \cdot сек^{-1}$	$0,24 \cdot 10^{-12}$	$0,39 \cdot 10^{-12}$	$0,76 \cdot 10^{-12}$	$0,36 \cdot 10^{-12}$	—	—
K_3 (по затуханию сигнала), $см^3 \cdot сек^{-1}$	$0,5 \cdot 10^{-12}$	$0,53 \cdot 10^{-12}$	$0,64 \cdot 10^{-12}$	$0,54 \cdot 10^{-12}$	—	—

$P \sim \frac{d}{dt} [CO_2^*] \sim e^{-(\sigma_3 + \sigma_5)t}$. Отсюда, определяя показатель экспоненты, по которой убывает мощность генерации, можно определить величину $\sigma_3 + \sigma_5$. С другой стороны, если измерить время задержки генерации τ , то $\sigma_3 + \sigma_5$ можно определить также по формуле (5). В последнем случае необходимо знать величину X , зависящую от эффективности фотодиссоциации O_3 . Покажем, что величину X можно найти по времени задержки генерации из опыта, в котором скорость возбуждения уровня $00^0 1$ лимитируется процессом (O), а не процессом (3), т. е. вместо (2.в) должно быть выполнено

$$\sigma_3 + \sigma_5 \gg \gamma_2. \quad (7)$$

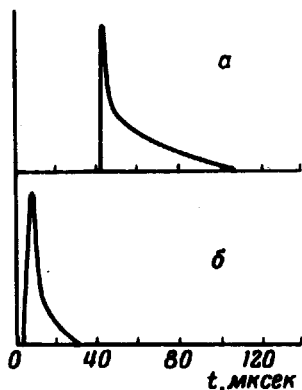
Применяя метод стационарных концентраций для $[O(^1D)]$, $[D]$ и $[OD^*]$, можно найти, что

$$[CO_2^*](\tau) = 2 \frac{\gamma_1}{\gamma_2^2} \frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_4} \frac{\sigma_3}{\sigma_3 + \sigma_5} [O_3] [1 - e^{-\gamma_2 \tau} (1 + \gamma_2 \tau)]. \quad (8)$$

Из порогового условия и (8) вытекает, что

$$X^{-1} = 1 - e^{-\gamma_2 \tau} (1 + \gamma_2 \tau)$$

где γ_2 и τ — измеряемые величины.



а) Импульс генерации; б) импульс накачки, развертка 20 мксек/дел

Для проведения опытов, результаты которых можно было бы обрабатывать описанной методикой, нами выбраны такие условия, когда импульс генерации химического лазера возникает спустя 20 – 30 мксек после запуска лампы накачки. Эта ситуация наблюдается при давлениях D_2 около 1 *жора* и давлениях O_3 и CO_2 около 0,1 *жора*. Поскольку реакция не цепная, то наличие длительной задержки заставляет предположить, что возбуждение молекул CO_2 в этих условиях действительно лимитируется процессом передачи энергии. Справедливость соотношений (2.а – 2.в) доказывается *a posteriori* на основании измеренного значения K_3 и известных значений $K_1 = 2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ [2], $K_2 = 2,6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ [2], $K_4 = 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ [3], $K_6 = 3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ [2]. При давлении смеси 10 + 20 *жор* задержка

генерации существенно сокращается и не превышает длительности импульса накачки. Измерение задержки в таких опытах (5 и 6, таблица) использовано для определения величин X по формуле (9). Из известных двух значений X , отвечающих разному парциальному составу смеси, определено отношение констант $K_5/K_3 = 8$ и величину γ_1 . Это позволило найти величины X для опытов при малых давлениях по формуле (6). Условия опытов и результаты измерений представлены в таблице. Обе методики определения K_3 приводят к результатам, согласующимся в пределах множителя 2. Среднее значение константы передачи равно $(0,5 \pm 0,25) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$. Использованная методика позволила определить также константу K_5 . Полученное значение K_5 , равное $4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{сек}$, приближенно совпадает с константой скорости реакции $\text{OH}^* + \text{O}_3$ [4].

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

Поступила в редакцию
13 октября 1972 г.

Литература

- [1] Н.Г.Басов, В.Т.Галочкин, В.И.Игошин, Л.В.Кулаков, Е.П.Маркин, А.И.Никитин, А.П.Ораевский. *Appl. Optics*, **10**, 1814, 1971.
- [2] В.Н.Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций, М., изд. Наука, 1970.
- [3] М. Loewenstein. *J.Chem. Phys.*, **54**, 2282, 1971.
- [4] R.N.Coltharp, S.D.Worley, A.E.Potter. *Appl. Optics*, **10**, 1786, 1971.