

04:07
©1994 г.

О ВЛИЯНИИ ДОБАВОК СО И Н₂ НА АКТИВНУЮ СРЕДУ БЫСТРОПРОЧНОГО СО₂ ЛАЗЕРА С ЗАМКНУТЫМ КОНТУРОМ

Г.А.Баранов, Ю.Б.Бутаев, А.П.Воробьев, А.К.Зинченко

Изложены результаты измерения коэффициента усиления, вольт-амперных характеристик и предельных энерговыделений в быстропоточном поперечном разряде в замкнутом контуре в смеси СО₂:N₂:He с различными концентрациями добавок СО и Н₂. Проведены расчеты коэффициента усиления с учетом влияния окиси углерода и водорода. Обсуждается их воздействие на баланс заряженных частиц и устойчивость разряда.

Показано, что механизмы отлипания электронов в смесях СО₂:N₂:He и смесях с добавками СО и Н₂ различны. Во всех смесях отлипание весьма сильно и в значительной степени компенсирует быстрый процесс диссоциативного прилипания, поэтому преобладает рекомбинационный характер гибели электронов. В этом приближении рассчитаны вольт-амперные характеристики разряда, которые удовлетворительно совпали с результатами измерений. Предельные энерговыделы, рассчитанные в рамках ионизационно-перегревного механизма неустойчивости, удовлетворительно совпали с измерениями. Добавки в исходную смесь окиси углерода в пределах 5–7% при положительном воздействии на плазмохимические процессы не ухудшают устойчивость разряда и уменьшают коэффициент усиления не более чем на 10%. Малые добавки водорода 1–3% увеличивают устойчивость разряда более чем на 20%, но одновременно приводят к образованию значительного количества молекул воды и связанному с этим уменьшению до 2 раз коэффициента усиления. Влажность смеси увеличивается с ростом концентрации водорода и энерговыдела.

Введение

Известно, что при длительном возбуждении активной среды СО₂ лазера электрическим разрядом происходит деградация смеси, которая проявляется в уменьшении концентрации углекислого газа и накоплении в замкнутом газовом контуре микропримесей. Оба обстоятельства приводят к снижению мощности излучения даже при сохранении постоянным энерговыдела в разряд [1–3]. Одним из способов стабилизации количества СО₂ является добавка в исходную смесь газов, активирующих восстановление СО в СО₂. Это может быть СО [2], вода или водород [4–7]. Кроме влияния на плазмохимические процессы добавки перечисленных газов воздействуют на колебательную кинетику, баланс заряженных частиц и предельные энергетические характеристики разряда. В большинстве опубликованных работ обсуждается

тот или иной аспект воздействия этих добавок на разряд, приводятся отдельные результаты, полученные при несопоставимых разрядных условиях и разных скоростях потока. Опубликованных результатов недостаточно для понимания степени влияния CO и H_2 на усиление, вольт-амперные характеристики и устойчивость разряда в быстром газовом потоке и замкнутом контуре. В данной работе изложены результаты измерения усиления вольт-амперных характеристик и предельных энерговкладов в быстропоточном поперечном разряде в смеси $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}$ с различными концентрациями добавок CO и H_2 . Проанализировано участие примесей в колебательной кинетике и проведены расчеты коэффициента усиления с учетом их влияния. Обсуждено воздействие добавок окиси углерода и водорода на устойчивость разряда и баланс заряженных частиц.

1. Эксперименты проводились в быстропоточном CO_2 лазере с замкнутым контуром и самостоятельным поперечным разрядом в условиях, аналогичных [8]. Газовая смесь с начальной температурой 300 К и давлением 50 мм рт. ст. прокачивалась через глубоко секционированную разрядную камеру со скоростью 160 м/с. Содержание углекислого газа и азота оставалось неизменным и равнялось 5 и 25% соответственно. Для сохранения полного давления примесный газ CO или H_2 замещал часть гелия. Измерение концентраций CO_2 , CO , O_2 , N_2 , H_2 проводились с помощью газового хроматографа ЛХМ-8МД с точностью $\pm 10\%$, а давление определялось вакуумметром ВДГ-1. Зависимость усредненного по разрядной камере напряжения от полного тока регистрировалась двухкоординатным потенциометром ПДП 4. Воспроизводимость вольт-амперных характеристик (ВАХ) составляла $\pm 6\%$ при средней плотности тока $j > 3 \text{ мА/см}^2$ и снижалась до 12% в фазе зажигания разряда. Предельные энерговклады фиксировались по моменту возникновения сильных колебаний тока и напряжения разряда. Коэффициент усиления слабого сигнала (k_0) перехода 001-100 CO_2 измерялся с помощью стабилизированного по мощности лазера ИЛГН-705. Ошибки измерений k_0 определялись в основном смещением частоты зондирующего излучения относительно центра исследуемой линии [8] и составили +20, -10%. Коэффициент усиления измерялся на расстоянии 26 см от начала разряда.

Расчет коэффициента усиления для линии $P 20$ (001-100) проводился на основе двухтемпературной модели колебательной кинетики в варианте [8], дополненной процессами, связанными с участием примесей в колебательном энергообмене. Константы колебательной релаксации на основных компонентах и примесях заимствованы из [9-14]. Доли энергии, идущие на возбуждение основных колебательных мод (табл. 1), были получены с использованием функций распределения электронов по энергиям, рассчитанных для смесей с добавками. В силу малых концентраций примесей их влияние на уширение линии поглощения не учитывалось.

Оценки предельных энерговкладов в разряд проводились для ионизационно-перегревной неустойчивости, инкремент которой в линейном приближении имеет следующий вид [15]:

$$w = \frac{b}{2} \pm \frac{1}{2}(b^2 - 4c)^{\frac{1}{2}},$$

$$b = (Nc_p T)^{-1} \left[\frac{xT}{l^2} + \frac{Nc_p T}{\tau_{VT}} + jEF_V(2 + \hat{\tau}_{VT}) + jEF_T \frac{\delta n_e/n_e}{\delta N/N} \right],$$

$$c = \frac{(Nc_p T)^{-1}}{\tau_{VT}} \left[\frac{\chi T}{l^2} + jE \frac{\delta n_e/n_e}{\delta N/N} \right],$$

где c_p — изобарная теплоемкость, N — концентрация молекул, χ — теплопроводность, τ_{VT} — время колебательной релаксации,

$$\tau \hat{\nu}_T = \frac{d \ln \tau_{VT}}{d \ln T},$$

F_V и F_T — доли энергии, переходящие в колебательные и поступающие степени свободы молекул; l — величина, обратная волновому числу, которая характеризует размер исходного возмущения; $\frac{\delta n_e/n_e}{\delta N/N}$ — изменение концентрации электронов при возмущении плотности нейтральной компоненты.

Для разряда в потоке газа опасны неустойчивости, успевающие развиться за время пролета газа через область разряда. Поэтому предельные энерговклады определялись из условия совпадения этого времени с характерным временем развития возмущения, обратно пропорционального инкременту неустойчивости. Масштаб начального возмущения был определен при решении обратной задачи для экспериментально зарегистрированного предельного энерговклада в исходной трехкомпонентной смеси и составил величину порядка 1 мм. Исходное возмущение имеет, видимо, газодинамическую природу и возникает из-за неровностей стенок, ограничивающих поток. Одной из стенок является секционированная катодная плата. Размер уступов между соседними катодными элементами может достигать 1 мм и по порядку величины совпадает с оценкой характерного размера возмущения. Зарождающиеся на уступах катодной платы возмущения находятся в зоне разряда, что позволяет рассматривать их как один из вероятных источников возникновения неустойчивости. Газодинамический характер

Таблица 1. Доли энергии, поступающие на возбуждение различных колебательных мод активной среды (в %)

$\frac{E}{N} \cdot 10^{+16}$ (В · см ²)	№	CO ₂ : N ₂ : He : y = 5 : 25 : (70 - X) : X			
		Y = ∞		Y = H ₂	
		X = 5	X = 7	X = 1	X = 3
2.0	1	92.2	93.0	91.0	89.8
	2	5.1	4.9	6.1	6.0
2.5	1	90.0	91.3	86.0	85.6
	2	5.9	5.6	6.5	6.4
3.0	1	83.2	85.3	77.7	77.8
	2	6.7	6.1	7.1	6.9
4.0	1	64.8	68.0	58.0	58.7
	2	7.8	7.2	7.2	7.1

Примечание. 1 — 00kCO₂ + N₂(v) + CO(v),
2 — (n00 + 0m0)CO₂ + упр. + вр.(CO₂ + N₂ + CO).

зарождения исходного возмущения позволяет предполагать его размер постоянным независимо от наличия небольшого количества примесных газов.

2. Использование в лазерных смесях СО обычно связывают с попытками активизировать реакции восстановления CO_2 . При этом "выжигается" кислород, который может содержаться в исходных газах в виде примеси и уменьшать устойчивость плазмы [2,16].

ВАХ разряда для смесей с СО приведены на рис. 1,а, из которого видно, что с увеличением концентрации окиси углерода электрическое поле повышается. Уже при 7%-ном СО и плотности тока $j = 7 \text{ мА/см}^2$, $E = 410 \text{ В/см}$ вместо 365 В/см без окиси углерода. Рост напряжения на разряде при подмешивании в смесь СО получен также в трубке с медленным потоком газа [16] и в [17], где окись углерода появлялась в процессе диссоциации CO_2 . Для интерпретации экспериментальных результатов рассмотрим более подробно баланс заряженных частиц.

Ионизация в лазерных смесях происходит электронным ударом, а гибель электронов осуществляется в основном благодаря диссоциативной рекомбинации и прилипанию. Соотношение между этими процессами сильно зависит от разрядных условий и состава смеси. Кроме того, в той или иной степени на них накладывается отлипание и перезарядка с образованием различных типов ионов, а также другие плазмохимические реакции.

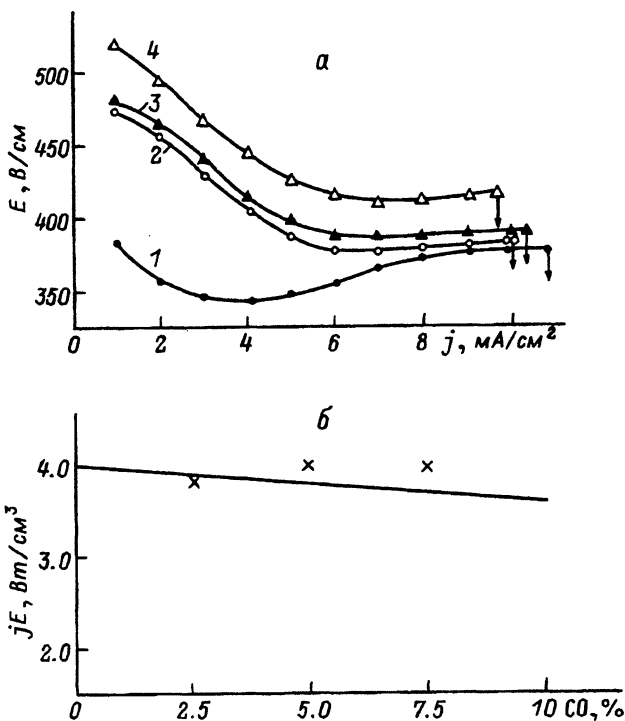


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики разряда (а) и предельные энерговыклады (б) в зависимости от концентрации СО.

Точки — эксперимент; расчет: 1 — без СО, 2 — 2.5, 3 — 5, 4 — 7%; стрелки показывают предельные токи.

Таблица 2. Эффективные константы ионизации (a) и прилипания (b) в $\text{см}^3/\text{с}$ при различных концентрациях окиси углерода

$\frac{E}{N} \cdot 10^{16} (\text{В} \cdot \text{см}^2)$	CO = 0		CO = 2.5%	
	a	b	a	b
2	6.37 (-17)	7.45 (-15)	1.9 (-17)	5.05 (-15)
3	4.1 (-15)	5.6 (-14)	1.5 (-15)	3.6 (-14)
4	2.5 (-13)	1.56 (-13)	1.46 (-13)	1.34 (-13)
	CO = 5%		CO = 7.5%	
	a	b	a	b
2	5.9 (-18)	3.47 (-15)	1.87 (-18)	2.4 (-15)
3	6.6 (-16)	2.2 (-14)	2.8 (-16)	1.82 (-14)
4	8.5 (-14)	1.16 (-13)	4.99 (-14)	9.95 (-14)

Примечание. $k_{\text{ion}}^{\text{eff}} = \delta_1 k_{\text{ion}}^1 + \delta_2 k_{\text{ion}}^2 + \delta_3 k_{\text{ion}}^3$; $k_{\text{at}}^{\text{eff}} = \delta_1 k_{\text{at}}$; $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ — относительные концентрации CO_2, N_2 и CO соответственно; k_{ion}^i — константы скорости ионизации i -го типа молекул электронным ударом.

Таблица 3. Экспериментальные (a) и расчетные (b) величины приведенного электрического поля E/N в смеси $\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{He} : \text{CO} = 5 : 25 : (70 = X) : X$ при давлении 50 Тор.

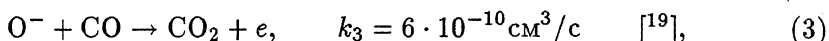
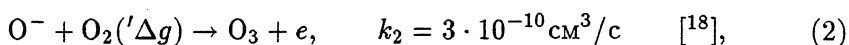
$j \left(\frac{\text{мА}}{\text{см}^2} \right)$	CO = 0		CO = 2.5%		CO = 5%		CO = 7.5%	
	a	b	a	b	a	b	a	b
1	2.33	2.20	2.90	2.25	2.96	2.45	3.22	2.61
2	2.21	2.23	2.86	2.4	2.91	2.57	3.12	2.75
3	2.20	2.30	2.74	2.45	2.81	2.65	3.01	2.82
4	2.21	2.33	2.63	2.50	2.68	2.70	2.92	2.86
5	2.29	2.39	2.54	2.55	2.60	2.75	2.83	2.91
6	2.37	2.42	2.53	2.60	2.59	2.79	2.82	2.95
7	2.47	2.45	2.55	2.63	2.64	2.80	2.83	2.96
8	2.54	2.49	2.62	2.65	2.68	2.84	2.97	3.00
9	2.63	2.51	2.67	2.68	2.75	2.85	2.96	3.01
10	2.68	2.54	2.73	2.70	2.80	2.87		
11	2.72	2.56						
12		3.85		3.98		4.15		4.30

Примечание. В последней строке приведены величины E/N в единицах $10^{-16} \text{В} \cdot \text{см}^2$, характерные для чисто прилипательного режима.

Константы ионизации молекул CO_2 , N_2 , CO и диссоциативного прилипания в реакции



получены усреднением по рассчитанной для исследованных смесей функции распределения электронов (Φ_{PE}) по энергиям. Расчеты показали, что коэффициенты скоростей ионизации и прилипания (табл. 2) уменьшаются по мере увеличения концентрации CO , что связано с наблюдаемым при этом обеднением Φ_{PE} высокоэнергетичными электронами. Это является причиной увеличения поля по мере роста концентрации CO . В режиме гибели электронов по реакции (1) баланс электронов соблюдается при приведенных полях, превышающих примерно в 1.5 раза значения E/N , полученные в эксперименте (нижняя строка в табл. 3). Последнее свидетельствует о наличии быстрого процесса отлипания, приводящего к гибели отрицательных ионов, и вследствие этого рекомбинационном характере гибели электронов. Видимо в рассмотренных смесях преобладают следующие каналы гибели ионов O^- :



$\text{O}_2('Delta_g)$ — метастабильная молекула с низкой энергией возбуждения, равной 0.98 эВ, и большим временем жизни, поэтому можно ожидать значительной концентрации молекул кислорода на этом уровне, даже когда кислород содержится в смеси в малом количестве. Начальное количество кислорода в смеси определялось давлением остаточных газов в контуре установки и примесью в исходных газах. В данных экспериментах начальное количество невозбужденного кислорода измерялось хроматографическим методом и составило 0.15% от полного давления. Концентрация метастабильных молекул $\text{O}_2('Delta_g)$ оценивалась исходя из рассчитанной скорости возбуждения электронным ударом и известных из [20,21] констант тушения $\text{O}_2('Delta_g)$ молекулами смеси. Оценки показали, что концентрация $\text{O}_2('Delta_g)$ увеличивается с ростом плотности тока. Большая концентрация метастабильных молекул $\text{O}_2('Delta_g)$ обеспечивает эффективность реакции (2) в тройной смеси, в то время как в смесях CO преобладает отлипание по реакции (3). При этом в первом случае отношение n_-/n_e изменяется с ростом плотности тока от 0.75 до 0.1 и не превышает 10^{-4} в смесях с CO .

Этот качественный анализ позволил конкретизировать процессы отлипания в лазерных смесях с окисью углерода и без нее и обосновал применимость рекомбинационного характера баланса электронов при расчете вольт-амперных характеристик разряда. Далее предполагалось, что электроны рекомбинируют в реакции $e + \text{CO}_2^+ \rightarrow \text{CO} + \text{O}$ с константой $6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$ [22], приведенной к температуре электронов $T_e = 1$ эВ, характерной для исследованного разряда. Расчетные значения приведенного электрического поля представлены в табл. 3, из которой видно, что рассчитанные поля отличаются от экспериментальных не более чем на 15%, что является хорошим результатом, учитывая упрощенность анализа и приблизительность значений констант скоростей некоторых процессов. При правильном в целом описании

характера изменения приведенного поля в смесях с СО и без него наблюдаются различия расчета и эксперимента при малых плотностях тока. Эти различия, видимо, связаны с большими ошибками измерений при малых токах из-за одновременного зажигания разряда на отдельных электродах глубоко секционированной катодной платы (при $j > 2$ мА/см² различия между расчетом и экспериментом не превышают 10%). Кроме того, в смесях без СО можно ввести поправку, связанную с наличием отрицательных ионов, наибольшее количество которых должно быть при малых токах, когда концентрация метастабильных молекул $O_2(^1\Delta g)$ минимальна. По оценкам при $j = 1$ мА/см² $n_-/n_e \approx 0.75$ и быстро уменьшается с ростом тока, достигая величины 0.1 при $j = 11$ мА/см². Суть поправок состоит в том [23], что, когда процессы прилипания компенсируются быстрым отлипанием, баланс числа электронов можно по-прежнему считать рекомбинационным с эффективным коэффициентом рекомбинации

$$\beta_{eff} = (\eta + 1)^2 \beta, \quad \text{где } \eta = n_-/n_e.$$

Из предыдущего видно, что в данных условиях β_{eff} может изменяться от 3.1β до 1.2β . Поля, рассчитанные с учетом наличия отрицательных ионов, приведены в столбце в табл. 3. Результаты такого расчета более близки к экспериментальным данным (различия не превышают 6%). В смесях с СО из-за большой эффективности процесса отлипания (3) отрицательных ионов на несколько порядков меньше и они не влияют на баланс числа электронов.

Небольшое уменьшение предельного тока разряда, наблюдаемое по мере роста доли СО в смеси (рис. 1,а), сопровождалось увеличением напряженности электрического поля, поэтому величина вкладываемой в разряд мощности оставалась практически неизменной (рис. 1,б). Результаты расчетов предельных энерговклада в смесях с СО приведены на том же рисунке. Расчеты проводились в линейном приближении модели ионизационно-перегревной неустойчивости при рекомбинационном характере гибели электронов, а удовлетворительное их совпадение с экспериментальными данными свидетельствуют о достоверности предположений об ионизационно-перегревном характере неустойчивости в лазерных смесях с добавками СО.

Результаты измерения коэффициента усиления в зависимости от процентного содержания СО в смеси представлены на рис. 2. Усиление

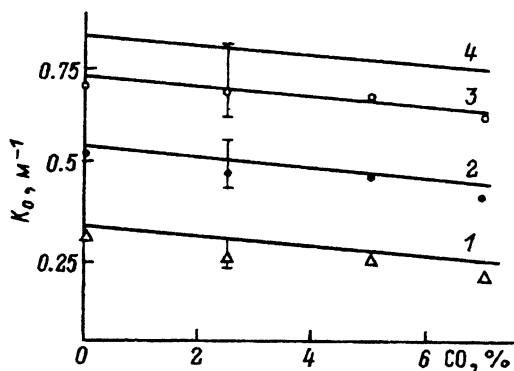


Рис. 2. Зависимость коэффициента усиления от добавки СО.

Точки — эксперимент, расчет jE , Вт/см³: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 3.5, 4 — 5.

слабо уменьшается с ростом концентрации окиси углерода. Приведенные там же расчеты k_0 показывают хорошее совпадение с экспериментом. Близкие энергии первых колебательных уровней молекул CO, N₂ и моды 00*m* CO₂, большое сечение $V - V$ -обмена между ними, а также малая скорость $V - T$ -релаксации молекул CO позволили включить окись углерода в состав объединенной моды 00*m* CO₂ + N₂ и, как это делалось в [8], проводить расчет в двухтемпературном приближении. При этом окись углерода, как и азот, служит накопителем колебательной энергии. Тогда

$$k_0 \sim \frac{N \delta_1}{\delta_1 + \delta_2 + \delta_3} L_3 \cdot \eta_{34} \left(1 - e^{-\frac{x}{T_3}}\right),$$

$\delta_1, \delta_2, \delta_3$ — относительная концентрация CO₂, N₂ и CO; η_{34} — доля энергии, расходуемая на возбуждение моды 001 CO₂ + N₂(V) + CO(V);

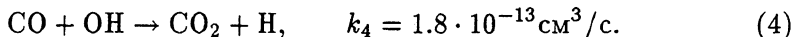
$$L_3 = \frac{\delta_1 + \delta_2 + \delta_3}{\delta_1} \frac{1}{N k_{32}},$$

где V — скорость газового потока, k_{32} — скорость расселения моды 00*m* CO₂.

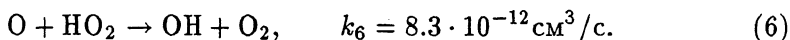
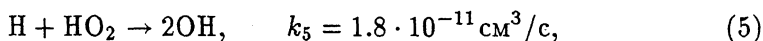
Расчеты ФРЭ показали (табл. 1), что энергия, направленная на возбуждение колебаний в объединенной моде 00*m* CO₂ + N₂ + CO, остается постоянной, а слабое уменьшение коэффициента усиления связано с некоторым увеличением суммы $\delta_1 + \delta_2 + \delta_3$. Об уменьшении коэффициента усиления при добавлении в исходную смесь окиси углерода сообщалось в [2], где в очень коротком по потоку поперечном разряде при 5%-ной окиси углерода усиление уменьшалось на 15%. В продольном разряде с медленным протоком газа [16] подмешивание 7.4%-ной CO приводило к уменьшению усиления на 10%.

Таким образом, добавки в исходную смесь окиси углерода в пределах 5–7% при положительном воздействии на плазмохимические процессы не ухудшают устойчивость протяженного поперечного разряда в быстром потоке газа и уменьшают коэффициент усиления не более чем на 10%.

3. Известно, что подмешивание в смесь водорода или воды может приводить к увеличению мощности генерации за счет снижения степени диссоциации CO₂ в разряде. Главную роль в этом процессе авторы [4,24] отводят радикалу OH, восстанавливающему CO₂ благодаря реакции



Гидроксил образуется в результате взаимодействия водорода, кислорода и их производных. Например,



Появление кислорода обусловлено диссоциацией CO₂, а небольшое его количество ($\sim 0.15\%$) присутствует в исходных газах. Водород в

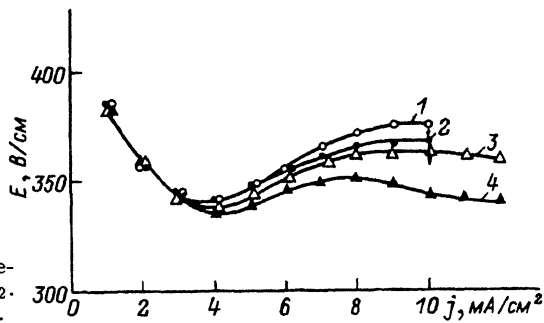
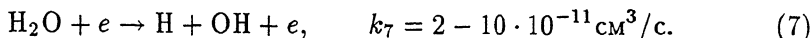


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики для смесей с добавкой H_2 . 1 — без H_2 , 2 — 1, 3 — 2, 4 — 3% H_2 .

присутствии O_2 или CO_2 способствует накоплению паров воды в объеме [25], а во влажных газах радикалы OH рождаются в основном при диссоциации молекул воды электронным ударом



Здесь и далее константы скоростей реакций с участием нейтральных компонентов взяты из [26], с участием электронов (в том числе диссоциации) — наши расчеты, с участием ионов заимствованы в [27].

Водород активно участвует в колебательной кинетике (константы релаксации [11,13]) и воздействует на баланс заряженных частиц в плазме. ВАХ в смесях с добавками водорода приведены на рис. 3, из которого видно, что она практически не зависит от концентрации H_2 . Хотя можно отметить, что при плотностях тока $j > 3 \text{ МА/см}^2$ поле слабо уменьшается, с ростом концентрации H_2 . Это уменьшение не превышает 8% и находится на пределе точности измерений.

Расчеты показали, что малые добавки водорода не оказывают заметного влияния на механизм ионизации, но в баланс заряженных частиц включается реакция отлипания на молекулах водорода



с константой, равной $6 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ [19].

Реакция (8) протекает на 1–2 порядка интенсивнее реакции (2) и в значительной степени компенсирует прилипание. В этом случае реализуется рекомбинационный механизм гибели электронов и в рамках этого механизма аналогично смесям с CO осуществлялся расчет приведенных электрических полей, результаты которого представлены в табл. 4. Расчетные поля отличаются от экспериментальных не более чем на 15%, а при $j \geq 2 \text{ МА/см}^2$ разница не превышает 5%, что свидетельствует о справедливости рекомбинационного приближения.

Заметным оказалось воздействие водорода и на устойчивость плазмы. При концентрациях H_2 в 1 и 2% наблюдалось увеличение предельного тока на 20%. Контрагирования разряда при этом не возникало, а дальнейшее увеличение тока было невозможно из-за перегрузки источника питания.

Характерные зависимости коэффициента усиления от объемного энерговклада приведены на рис. 4. Там же представлены результаты расчета k_0 с учетом влияния H_2 на возбуждение и релаксацию колебательных уровней молекулы CO_2 . Как и следовало ожидать, с ростом

Таблица 4. Экспериментальные (а) и расчетные (б) величины приведенного электрического поля E/N в смеси $\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{He} : \text{H}_2 = 5 : 25 : (70 = X) : X$ при давлении 50 Тор.

$j \left(\frac{\text{MA}}{\text{CM}^3} \right)$	$\text{H}_2 = 3\%$		$\text{H}_2 = 2\%$		$\text{H}_2 = 1\%$	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
1	2.34	2.0	2.34	2.0	2.36	2.0
2	2.23	2.12	2.24	2.12	2.21	2.12
3	2.15	2.2	2.15	2.21	2.18	2.21
4	2.14	2.27	2.18	2.27	2.19	2.27
5	2.20	2.33	2.24	2.33	2.28	2.33
6	2.30	2.37	2.33	2.37	2.36	2.37
7	2.38	2.40	2.44	2.41	2.45	2.41
8	2.42	2.44	2.49	2.45	2.52	2.45
9	2.44	2.47	2.54	2.47	2.57	2.47
10	2.46	2.50	2.59	2.51	22.61	2.51
11	2.49	2.53	2.63	2.53		
12	2.51	2.56	2.66	2.56		

Примечание. E/N в чисто прилипательном режиме равно $3.85 \cdot 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2$.

концентрации H_2 как экспериментальные, так и расчетные значения k_0 уменьшаются. При $jE < 2 \text{ Вт/см}^3$ расчет дает удовлетворительное согласие с экспериментом, но по мере повышения энерговклада появляется разница между расчетными и экспериментальными величинами k_0 . Вычисленные значения коэффициента усиления монотонно увеличиваются до $jE = 5 - 6 \text{ Вт/см}^3$, а экспериментальные зависимости k_0 насыщаются при $jE = 2 - 3 \text{ Вт/см}^3$ и лежат ниже расчетных. Отклонение эксперимента от расчета наступает тем раньше, чем больше концентрация водорода. Если для $jE < 2 \text{ Вт/см}^3$ снижение усиления в результате роста доли H_2 в смеси связано с большой константой ($1.2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ (300 К)) релаксации антисимметричной моды $00m \text{ CO}_2$ на водороде [11], то поведение экспериментальных величин k при энерговкладах больше 2 Вт/см^3 и добавках водорода, превышаю-

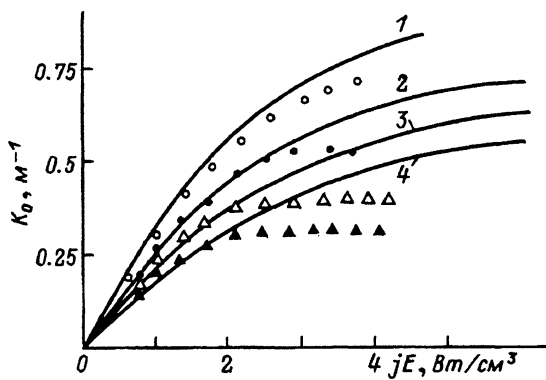
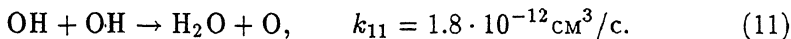
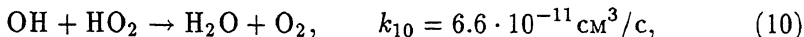
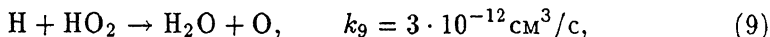


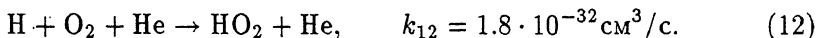
Рис. 4. Зависимость коэффициента усиления от энерговклада для смесей с добавкой H_2 . Точки — эксперимент, кривые — расчет, обозначения аналогичны рис. 3.

щих 1%, нельзя связать только с влиянием водорода на колебательную кинетику. Изменения скоростей возбуждения колебательных уровней CO_2 и N_2 электронным ударом по мере изменения количества водорода учитывалось в расчете, но оно слишком мало (табл. 1), чтобы заметно повлиять на усиление.

Измерения состава смеси показали, что количество CO_2 за время опыта уменьшалось на 10–15%, а концентрация кислорода увеличивалась до 0.4–0.5%. С добавлением 1–2%-ного H_2 наблюдалось резкое снижение содержания кислорода. Так, для смеси с парциальным давлением H_2 в 1 мм рт. ст. количество O_2 уменьшалось более чем на порядок по сравнению с начальным. В [25] показано, что подмешивание в смесь с CO_2 водорода сопровождается образованием паров воды. Синтез воды в наших условиях вероятен в реакциях



Молекула HO_2 образуется в реакции



Гидроксил, как отмечалось раньше, возникает в реакциях (5), (6), атомарный водород нарабатывается в процессе диссоциации водорода электронным ударом. Таким образом, скорость накопления воды по данной схеме зависит от количества молекулярного водорода и энергозклада. Оценки количества паров воды, образующихся в реакциях (5), (6), (9)–(12) при обсужденных выше начальных концентрациях кислорода и водорода, показали, что количество воды может достигать единиц процентов от полного давления смеси. Вода в газовом контуре также может появляться в результате десорбции со стенок и микротечей охлаждаемых водой узлов установки. В настоящем случае изменение характеристик разряда связано с наличием H_2 , что позволяет предположить решающую роль плазмохимического механизма появления

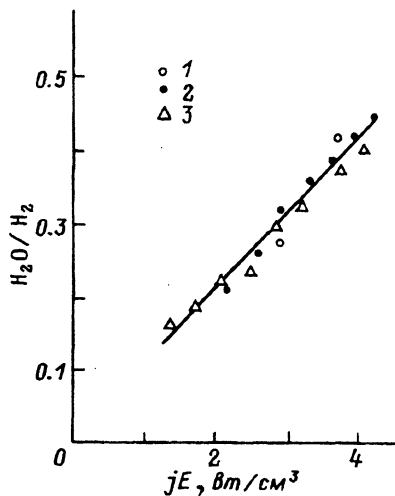


Рис. 5. Зависимость от энергозклада отношения расчетного количества воды к исходной концентрации водорода при различных долях H_2 в смеси.

1 — 1, 2 — 2, 3 — 3% H_2 .

H_2O . Последняя из-за больших констант столкновительной релаксации уровней $001 CO_2$ ($8.2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$) и $010 CO_2$ ($1.7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$) [12,14] приводит к уменьшению коэффициента усиления. В соответствии с этим рассчитывалось количество воды в смеси, приводящее к совпадению расчетного усилия с экспериментальными значениями, а результаты этого расчета приведены на рис. 5. Из рисунка видно, что при повышении концентрации водорода содержание паров пропорционально растет и влажность смеси увеличивается по мере роста энерговклада. Это, очевидно, связано с процессами диссоциации H_2 , CO_2 и O_2 электронным ударом, приводящими к появлению атомарного водорода и кислорода, участвующих в реакциях (5), (6), (9)–(12). Насыщения зависимости от энерговклада не наступает, что свидетельствует о присутствии необходимого для бразования H_2O количества кислорода. Действительно, 0.15%-ной O_2 в исходной смеси и 15%-ная диссоциация CO_2 допускают появление 1.15%-ной H_2O , что близко к наибольшему (рис. 5) количеству воды.

Таким образом, добавки водорода даже в малом количестве 1–3% оказывают противоречивое воздействие на активную среду CO_2 лазеров. Они увеличивают устойчивость разряда и активизируют восстановление CO в CO_2 , но при наличии примеси O_2 одновременно приводят к уменьшению коэффициента усиления. Поэтому при приготовлении активных сред CO_2 лазеров требуется оптимизация количества водорода и желателен его контроль во время работы.

В данной работе получены следующие результаты.

1. Установлены механизмы отлипания электронов, которые оказались различными для тройной смеси CO_2 лазеров, смесях с CO и H_2 . Эти механизмы в значительной степени компенсируют быстрый процесс диссоциативного прилипания, поэтому преобладает рекомбинационный характер гибели электронов. В этом приближении рассчитаны вольт-амперные характеристики разряда, которые удовлетворительно совпали с результатами измерений.

2. Рассчитаны и измерены предельные энерговклады в разряд. Показано, что в четырехкомпонентных смесях преобладает ионизационно-перегревный механизм неустойчивости.

3. Добавки в исходную смесь окиси углерода в пределах 5–7% при положительном воздействии на плазмохимические процессы не ухудшают устойчивость разряда и уменьшают коэффициент усиления не более чем на 10%.

4. Малые добавки водорода 1–3% увеличивают устойчивость разряда более чем на 20%, но одновременно приводят к образованию значительной концентрации молекул воды и связанному с этим уменьшению до 2 раз коэффициента усиления активной среды. Влажность смеси в разряде увеличивается с ростом концентрации водорода и энерговклада.

Список литературы

- [1] *Гарашук В.П., Василец П.В.* // Квантовая электроника. 1979. Т. 6. С. 1783.
- [2] *Nagai H., Hishii M., Shibayama K. et al.* // IEEE T. 1982. Vol. QE-18. P. 416.
- [3] *Баранов Г.А., Град В.И., Зинченко А.К., Леднев М.Г.* // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. N 2. С. 185.
- [4] *Witteman W.* // Appl. Phys. Lett. 1967. Vol. 11. P. 337.
- [5] *Witteman W.* // Phys. Lett. 1968. Vol. 26A. P. 454.

- [6] *Лоткова Е.Н., Макаров В.И., Пятаева Т.П.* Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. N 2. С. 476.
- [7] *Очкин В.Н., Шубина Н.А.* Химия высоких энергий. 1972. Т. 6. N 1. С. 26.
- [8] *Баранов Г.А., Бутаев Ю.Б., Град В.И., Зинченко А.К.* // Квантовая электроника. 1987. Т. 14. С. 1963.
- [9] *Бирюков А.С., Конюхов В.К., Луковиков А.И., Сериков Р.И.* // ЖЭТФ. 1974. Т. 66. С. 1248.
- [10] *Варгин А.Н., Гогозия В.В., Конюхов В.К., Пасынкова Л.М.* // Квантовая электроника. 1975. Т. 2. С. 1331.
- [11] *Rosser W.A., Gerry E.T.* // J.Chem. Phys. 1971. Vol. 54. P. 413.
- [12] *Варгин А.Н., Гогозия В.В., Конюхов В.К., Пасынкова Л.М.* // ЖТФ. 1975. Т. 45. С. 604.
- [13] *Simpson C.I., Chandler T.R.* // Proc. Roy. Soc. Lond. 1970. Vol. A 317. P. 265.
- [14] *Lewis I.W., Lee K.P.* // I.A.S.A. 1965. Vol. 38. P. 813.
- [15] *Nighau W.L., Wiegand W.J.* // Appl. Phys. Lett. 1974. Vol. 25. P.633-636.
- [16] *Bletzinger P., Laborde D.A., Bailey W.F. et al.* // IEEEET. 1975. Vol. QE-11. P. 317.
- [17] *Wigand W.I., Foulter M.C., Benda I.A.* // Appl. Phys. Lett. 1970. Vol. 16. P. 237.
- [18] *Fehseufeld F.C. et al.* // Can. J.Chem. 1969. Vol. 47. P. 1793.
- [19] *Fehseufeld F.C., Ferguson E.E., Schmeltenkopf A.L.* // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 45. P. 1884.
- [20] *Becker K.H., Groth W., Schurath U.* // Chem. Phys. Lett. 1971. Vol. 8. P. 259.
- [21] *Wayne R.P.* // Adv. Photochem. 1969. Vol. 7. P. 311.
- [22] *Weller C.S., Biondi M.A.* // Phys. Rev. Lett. 1967. Vol. 19. P. 59.
- [23] *Напартович А.Н., Наумов В.Г., Шапков В.М.* // Физика плазмы. 1975. Т. 1. С. 821.
- [24] *Smith A.L., Browne P.G.* // J. Phys. D. 1974. Vol. 7. P. 1652.
- [25] *Баранова О.Д., Волченко В.И., Комаров В.Н. и др.* // Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. N 4. С. 353.
- [26] *Baulch D.L.* // J.Phys. Chem. Ref. Data. 1984. Vol. 13. N 4. P. 1359-1380.
- [27] *Shields H., Smith A.L., Norris B.* // J. Phys. D. 1976. Vol. 9. P. 1587.

Научно-исследовательский институт
электрофизической аппаратуры им. Д.В. Ефремова
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
14 июля 1993 г.