

02;03;04;07;12

Кинетика рекомбинационного заселения высоковозбужденных состояний CO_2 в ударно нагретой струе

© А.В. Еремин, В.С. Зиборов, В.В. Шумова

Объединенный институт высоких температур РАН,
127412 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 31 марта 2000 г.)

Изучено спектральное распределение неравновесного излучения электронных полос частично диссоциированного CO_2 в сверхзвуковой струе. Разработана детальная модель кинетических и энергообменных процессов в колебательно-неравновесном рекомбинирующем потоке CO_2 , в рамках которой проведено решение основного кинетического уравнения для распределения заселенностей возбужденных состояний CO_2 в лестничном приближении. Показана возможность получения инверсной заселенности на переходе ${}^3B_2 \rightarrow X^1\Sigma$ ($\lambda = 400 \text{ nm}$). Проведен анализ влияния параметров смесей и истечения на величину инверсии заселенностей на электронно-колебательных переходах CO_2 .

Введение

Разработка новых типов интенсивных источников излучения, в частности мощных газовых лазеров, требует развития соответствующих методов моделирования кинетики неравновесных процессов в высокотемпературном газе и плазме. В этом плане особый интерес представляют сверхзвуковые потоки высокотемпературного газа, сопровождающиеся комплексом сложных неравновесных явлений, таких как замораживание внутренних степеней свободы и рекомбинация диссоциированных компонент. Хорошо известными приложениями этих эффектов являются газодинамические лазеры на колебательных переходах и рекомбинационные лазеры на электронно-колебательных переходах [1,2]. Однако, в то время как кинетика колебательных состояний разработана весьма всесторонне, процессы рекомбинационного заселения электронно-возбужденных состояний многоатомных молекул требуют гораздо более внимательного анализа.

Рекомбинационный газодинамический лазер (РГДЛ) относится к семейству лазеров с тепловой накачкой, основное достоинство которых в ряду других лазеров видимого диапазона длин волн — наиболее простой способ образования инвертированной среды. Принцип создания рабочей среды РГДЛ состоит в следующем: при сверхзвуковом истечении диссоциированных молекулярных газов происходит частичное замораживание колебательных и электронных степеней свободы частиц, которое на фоне даже незначительной рекомбинации и радиационного охлаждения ряда уровней приводит к нарушению равновесных распределений молекул и проявляется в возникновении неравновесного излучения струй диссоциированных газов. При этом в некотором диапазоне условий возможно образование инверсной заселенности на электронно-колебательных переходах.

Впервые возможность создания РГДЛ была исследована в работе [3]. Экспериментальные попытки создания таких лазеров были предприняты в работах [4–7]. Те-

оретическая модель РГДЛ на CO_2 была предложена в работах [8,9]. Однако отсутствие надежных данных по механизмам и скоростям кинетических процессов, определяющим возникновение инверсии в лазерных средах, содержащих молекулярные газы, до сих пор являлось препятствием на пути к созданию РГДЛ видимого диапазона.

Наиболее полное представление о процессах энергообмена в струях, содержащих рекомбинирующий газ, дается решением основного кинетического уравнения (ОКУ) для заселенностей всех микроскопических состояний данной молекулярной системы. Известен лестничный подход к решению ОКУ для систем, содержащих многоатомные молекулы [10,11], который был развит в работах [12,13] и применен для описания процессов энергообмена в рекомбинирующих струях CO_2 в [14]. Целью данной работы явилось применение этого подхода для описания рекомбинационного излучения сверхзвуковых струй высокоэнтальпийного газа. В этом исследовании лестничный подход использован непосредственно для того, чтобы определить возможность возникновения инверсии заселенностей электронно-колебательных переходов CO_2 в условиях сверхзвукового истечения, разработать модель кинетических и энергообменных процессов в рекомбинационном CO_2 -лазере и проанализировать влияние наиболее важных факторов (параметров смесей и истечения) на величину инверсии заселенностей на электронно-колебательных переходах CO_2 . Основой для развития кинетического механизма послужили экспериментальные данные о спектральном распределении неравновесного излучения сверхзвуковых струй диссоциированного углекислого газа.

Эксперимент

Эксперименты проводились на установке, представляющей собой сочетание ударной трубы диаметром 50 mm и двумерной (плоской) камеры шириной 45 mm. Более подробно установка описана в [15]. В экспери-

ментах были исследованы ударно нагретые струи смесей $20\% \text{CO}_2 + 80\% \text{Ar}$, имеющие температуру и давление торможения в диапазоне $T_0 = 3000\text{--}4500 \text{ K}$ и $P_0 = 0.4\text{--}3.5 \text{ MPa}$ и расширяющихся через плоское звуковое сопло полушириной $h_* = 1 \text{ mm}$ в вакуумную камеру с давлением $10^3\text{--}10^4 \text{ Pa}$. Условия экспериментов были подобраны так, что степень диссоциации углекислого газа, составляющая перед входом в сопло $30\text{--}50\%$, замораживалась в сверхзвуковом потоке и распределение концентраций всех компонент смеси полностью определялось газодинамическими параметрами струи. Данные о распределении энергии в молекулах рекомбинирующего CO_2 были получены путем эмиссионных и абсорбционных измерений в полосе (${}^1B_2 \rightarrow X^1\Sigma_g^+$) на длинах волн $\lambda_1 = 285 \pm 7 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 353 \pm 3.5 \text{ nm}$, $\lambda_3 = 488 \pm 1.5 \text{ nm}$, в колебательных полосах CO_2 — на длинах волн 2.7 и $4.3 \mu\text{m}$ и полосе CO — на длине волны $4.7 \mu\text{m}$.

Предварительные оценки температур возбуждения T_{ij}^* различных колебательных переходов электронно-возбужденного состояния 1B_2 были проведены в предположении существования плавного распределения колебательной энергии в пределах терма, что позволяло воспользоваться формальным соотношением

$$I_i/I_j = I_{0i}/I_{0j} \exp((E_i - E_j)/kT_{ij}^*), \quad (1)$$

где I_i , I_j и I_{0i} , I_{0j} — измеренные и равновесные (при $T_{\text{ref}} = 1600 \text{ K}$) интенсивности излучения на длинах волн λ_i и λ_j ; E_i и E_j — соответствующие энергии возбуждения, определенные в специальных тестовых экспериментах, проведенных в термически равновесных условиях $E_1 = 7.15 \text{ eV}$, $E_2 = 6.63 \text{ eV}$, $E_3 = 5.86 \text{ eV}$.

На рис. 1 примеры такого рассмотрения температур различных колебательных переходов терма 1B_2 сопоставлены с результатами измерения колебательной температуры основного состояния CO_2 . Обращает на себя внимание не только значительное превышение колебательных температур электронно-возбужденного состояния над основным, но и значительный рост относительных заселенностей наиболее высоковозбужденных уровней по мере увеличения температуры потока и концентраций диссоциированных частиц. Таким образом, проведенные оценки показали, что в потоке существует сильно неравновесное распределение заселенностей высоковозбужденных состояний (ВВС), характеризующееся соотношением $T_{12}^* > T_{23}^* > T_0$.

Следующий подход к анализу экспериментальных данных заключается в оценке интегральной температуры заселения состояний 1B_2 по отношению к невозбужденным молекулам CO_2 . Для этой цели опять было использовано формальное соотношение

$$I_i/I_{0i} = \exp\left(-\frac{E_i}{T_{e,i}} - \frac{E_i}{T_{\text{ref}}}\right), \quad (2)$$

на основании которого были определены значения $T_{e,1}$, $T_{e,2}$ и $T_{e,3}$ (рис. 2). Хорошо видно, что полученные

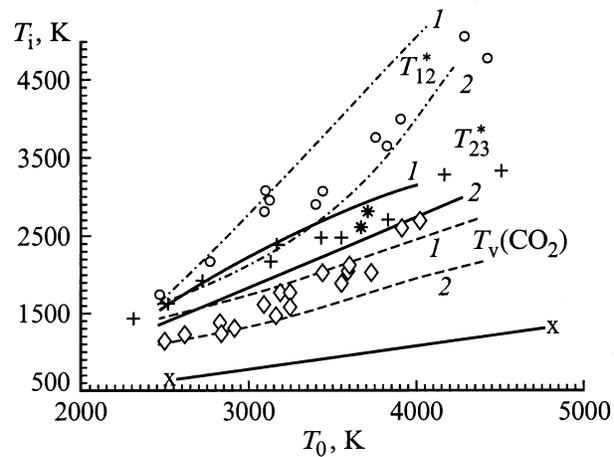


Рис. 1. Колебательные температуры в зависимости от температуры торможения T_0 . T_{12} — между состояниями с энергиями 7.15 и 6.63 eV (\circ — эксперимент, штрихпунктир — расчет), T_{23} — между состояниями с энергиями 6.63 и 5.86 eV ($+$ — эксперимент, сплошные кривые — расчет) состояния $\text{CO}_2({}^1B_2)$; T_v — основного состояния (\diamond — эксперимент, пунктир — расчет); $T_v(\text{CO})$ ($*$ — эксперимент). \times — поступательная температура потока.

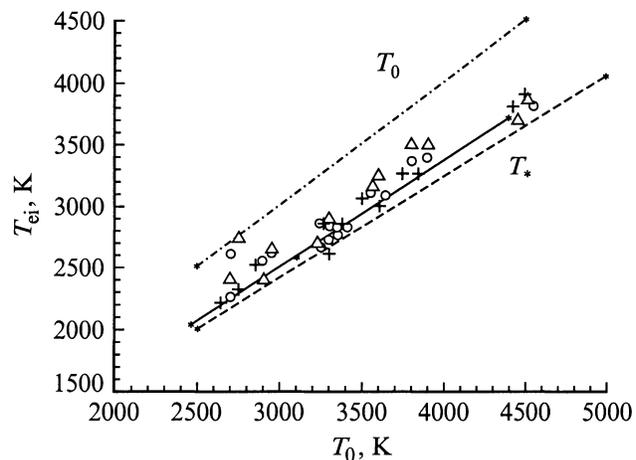


Рис. 2. Результаты измерения и расчета электронной температуры различных колебательных уровней ($1,2,3$) состояния 1B_2 на оси потока ($x = 8h_*$) в зависимости от температуры торможения (значки — эксперимент, кривые — расчет). Штрихпунктир — T_0 , штриховая кривая — T_* .

значения температур $T_{e,i}$ оказались заметно выше колебательных температур основного состояния, а также чрезвычайно близки между собой. Кроме того, видно, что изменение температур $T_{e,i}$ линейно связано с изменением термодинамических температур потока и их значения расположены в области между температурой торможения T_0 и критической температурой потока T_* .

Для количественного анализа полученных данных и всестороннего описания неравновесных процессов в сверхзвуковых потоках рекомбинирующего газа далее

была развита соответствующая кинетическая модель релаксационных и химических процессов в расширяющемся газовом потоке.

Модель кинетики рекомбинации в струе диссоциированного CO_2

Особенности течения в сверхзвуковой струе, содержащей диссоциированный углекислый газ, описывается двумя блоками уравнений: блоком уравнений газодинамики и системой кинетических уравнений. Уравнения газодинамики — это уравнения сохранения энергии и импульса в форме уравнений Эйлера, дополненные уравнением состояния газа. Для стационарного изоэнтропического истечения идеального химически реагирующего газа из цилиндрического источника в рамках квазиодномерного приближения эта система уравнений выглядит как:

$$\rho u S = \rho_* u_* S_*, \quad T \rho^{1-\gamma} = T_* \rho_*^{1-\gamma}, \quad (3), (4)$$

$$\tilde{u}^2 + 2H = \tilde{u}_*^2 + 2H_*, \quad P = \rho RT. \quad (5), (6)$$

Здесь T — поступательная температура; T_* , r_* , s_* , u_* — критические температура, плотность, площадь поперечного сечения и скорость потока; γ — эффективный показатель адиабаты смеси; H — энтальпия газовой смеси с учетом энергии, запасенной на внутренних степенях свободы газа.

Граничные условия задачи таковы: 1) газовая смесь, содержащая рабочий газ CO_2 и инертный разбавитель (Ar) нагревается до температуры и давления торможения T_0 и P_0 в ударной трубе; предполагается, что время пребывания смеси в трубе достаточно для установления равновесно-диссоциированного состояния; 2) предполагается, что в дозвуковом течении химический состав смеси остается замороженным, а распределение компонентов смеси (CO_2 , CO) по внутренним степеням свободы предполагается равновесным и в критическом сечении имеет температуру T_* .

Вычислительная процедура построена следующим образом: на каждом шаге интегрирования решаются уравнения газодинамики, в результате чего вычисляются локальные макроскопические параметры потока (T , P), являющиеся входными параметрами для решения ОКУ. Обратное влияние кинетики на газодинамику рассчитывается через уравнение сохранения энергии с учетом внутренней энергии газа.

Блок уравнений химической кинетики описывает детальную кинетику формирования заселенностей высокоэнергетических состояний молекул CO_2 в рекомбинирующей струе в лестничном приближении [12] с учетом колебательной температуры CO. Аналогично [12] спектр CO_2 представлен в виде системы дискретных уровней, имеющих некую заселенность A_i и соответствующий статистический вес; энергия каждого уровня $E_i = E_{el} + E_v$, где E_{el} — энергия электронного терма;

E_v — энергия колебательного возбуждения, отсчитываемая от нижнего уровня данного электронного терма. Процесс диссоциации рассматривается как стохастическое движение реагирующих молекул по энергетической шкале до порога диссоциации E_0 и выше, где происходит их спонтанный распад. При этом рассматриваются переходы только между соседними уровнями, расстояние между которыми $\Delta E = E_i - E_{i-1}$ (шаг энергетической лестницы) определяется как средняя порция энергии, передаваемая в соударениях, и является параметром модели. ОКУ для системы таких уровней записано в виде

$$\frac{dA_i}{dt} = W_+ + W_- + W_{\text{diss}}(i) + W_{\text{bm}}(i) + W_{el}(i) + W_{\text{rec}}(i), \quad (7)$$

где W_+ и W_- — соответственно операторы скорости столкновительного возбуждения и дезактивации i -го уровня (V - T -релаксация), $W_+ = k_a(i)MA_{i-1} + k_{\text{da}}(i+1)MA_{i+1}$, $W_- = k_{\text{da}}(i)MA_i + k_a(i+1)MA_i$, где k_a и k_{da} — соответствующие константы скорости, M — полная концентрация частиц в системе; $W_{\text{diss}}(i)$ — скорость спонтанного распада (диссоциации) данного уровня, $W_{\text{diss}}(i) = k_{\text{diss}}(i)A_i$ с соответствующей константой; $W_{\text{bm}}(i)$ — скорость бимолекулярных реакций с участием i -го уровня; $W_{el}(i)$ — скорость переходов на другие возбужденные термы молекулы (V - E -релаксация); $W_{\text{rec}}(i)$ — скорость рекомбинационного заселения i -го уровня, $W_{\text{rec}}(i) = k_{\text{rec}}(i)BC$ с соответствующей константой (B , C — концентрации рекомбинирующих частиц).

Связь между непрерывной функцией распределения заселенности $f(E_i)$

$$f(E_i) = \rho(E_i) \frac{\exp(-E_i/RT)}{Q}, \quad (8)$$

где Q — колебательная статсумма, $\rho(E_i)$ — плотность распределения энергетических состояний в форме Виттена-Рабиновича [16] и заселенностью дискретного уровня A_i выражается следующим образом:

$$A_i = \frac{A_0 \rho(E_i) \exp(-E_i/T) dE}{Q \sum_i f(E_i) dE} = \frac{A_0 f(E_i) dE}{\sum_i f(E_i) dE}, \quad (9)$$

где A_0 — населенность нулевого уровня.

Скорости прямых и обратных процессов k_a и k_{da} связаны через $f(E_i)$ уравнением детального баланса. Константа скорости спонтанного распада $k_{\text{diss}}(E_i)$ записывается в виде [17]

$$k_{\text{diss}}(i) = \nu^* \left[\frac{(E_i - E_0 + aE_z)}{(E_i + aE_z)} \right]^{(s-1+r/2)}, \quad (10)$$

$E_i > E_0$, где ν^* — средняя геометрическая частота молекулярных колебаний; s и r — числа колебательных и вращательных степеней свободы молекулы соответственно.

Термическая константа скорости диссоциации k_{diss} представляет собой в данной модели сумму микроскопи-

ческих констант скорости спонтанного распада отдельных уровней $k_{\text{diss}}(i)$

$$k_{\text{diss}} = \frac{\sum_i k_{\text{diss}}(i) A_i}{A_0}. \quad (11)$$

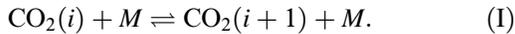
Микроскопические константы скорости рекомбинации с заселением надпороговых уровней ($E_i > E_0$) связаны с соответствующими микроскопическими константами скорости распада принципом детального баланса

$$k_{\text{rec}}(i) = \frac{1}{K^P(T)} \frac{f(i)}{\sum f(i)} k_{\text{diss}}(i), \quad (12)$$

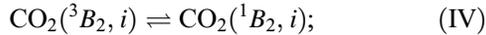
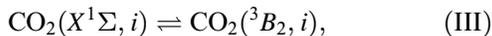
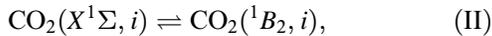
где $K^P(T)$ — константа равновесия реакции диссоциации.

Рассмотрим конкретные процессы энергообмена, включенные в уравнение (7).

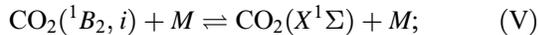
1) Релаксационные процессы, описанные операторами W_+ и W_- , включают колебательную релаксацию в пределах состояний $X^1\Sigma$, 1B_2 и 3B_2



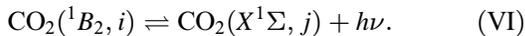
2) Процессы, описанные оператором W_{el} : $V-E$ -релаксация между электронными состояниями



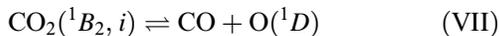
столкновительное тушение $\text{CO}_2(^1B_2)$



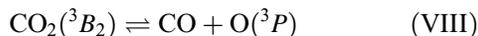
бесстолкновительные переходы между электронными состояниями



3) Процессы, описанные операторами W_{diss} , W_{rec} , — распад-рекомбинация CO_2 (2 канала):

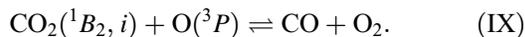


(порог диссоциации $D(^1B_2) = 7.42 \text{ eV}$);

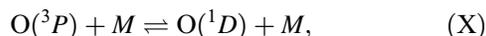


(порог диссоциации $D(^3B_2) = 5.45 \text{ eV}$).

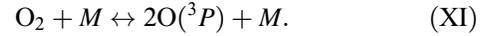
4) Процесс, описанный оператором W_{bm} , — реакция обмена



Также были рассмотрены процессы с хорошо известными константами скоростей: столкновительное возбуждение-тушение атомов O



диссоциация молекулярного кислорода O₂



Рассмотрим константы скоростей указанных процессов. Для реакций (I) известна константа скорости дезактивации 1-го колебательного уровня CO₂: $k_1(1) = 1.65 \cdot 10^{-15} \cdot T \exp(-29T^{-1/3}) \text{ cm}^3/\text{s}$ [18]; для более высоких колебательных уровней была использована формула Ландау–Теллера и константы $k_1(n)$ выражены в виде $k_1(n) = a n k_1(1)$, где a — варьируемый параметр, определенный ниже. Согласно [19], $k_V = 5.0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}^{-1}$, $M = \text{Ar}$.

Для констант скорости $E-V$ -обмена (II)–(IV) приняты следующие значения: для разрешенного перехода ($X^1\Sigma \rightarrow ^1B_2$) $k_{II} = 10^6 \text{ s}^{-1}$ (рекомендация [20]), для запрещенного перехода ($X^1\Sigma \rightarrow ^3B_2$) — $k_{IV} = 10^4 \text{ s}^{-1}$ (оценка данной работы). Константа скорости реакции $^1B_2 \rightarrow ^3B_2$ k_{IV} обсуждается ниже. Заметим, что облизкие значения были приняты в работе [11] для молекулы SO₂. Роль реакции (VI) незначительна в силу малости константы ее скорости $k_{VI} = 10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$ ([19]).

Константы скорости мономолекулярного распада $k_{\text{diss}}(i)$ (реакции (VII), (VIII)) приняты в соответствии с изложенным выше. Также предполагалось, что рекомбинация происходит на уровень k с энергией $E_k = E_i + T_v(\text{CO})$, где $T_v(\text{CO})$ — колебательная температура CO. В соответствии с этим выражением константы скорости рекомбинации $k_{\text{rec}}(k) = k_{\text{rec}}(E_i + T_i(\text{CO}))$ имеет вид

$$k_{\text{rec}}(k) = \frac{1}{K^P(T)} \frac{f(i)}{\sum f(i)} k_{\text{diss}}(i), \quad (13)$$

где $K^P(T)$ — константа равновесия реакции диссоциации-рекомбинации, взятая из [19] (ср. с уравнением (12)). Также из [20] взяты константы скорости реакций (IX) (энергии активации в kJ/mol)

$$k_{IX}(i) = 4.5 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{(297.2 - \gamma E_i)}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}, \quad (14)$$

$$k_{IX}(i) = 8.4 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{(264.4 - \gamma E_i)}{RT}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}, \quad (15)$$

при этом учитывался вклад колебательного возбуждения в преодоление барьера реакции с варьируемым коэффициентом эффективности $\gamma \sim 0.5$.

Результаты

Приведенная выше модель ранее [12] была опробована на результатах ударно-трубных экспериментов. Здесь отметим, что рассчитываемые предложенным в модели образом макроскопические константы скорости диссоциации (11) и рекомбинации (12) CO₂ находятся в согласии с данными [21,22].

Решение ОКУ для заселенностей электронно- и колебательно-возбужденных состояний CO₂ в стационарной сверхзвуковой рекомбинирующей струе позволило

проанализировать основные закономерности формирования их функций распределения (ФР), механизмы возникновения инверсии между заселенностями различных электронных состояний CO_2 , а также факторы, влияющие на ее величину.

Сверхзвуковое истечение струи частично диссоциированного CO_2 сопровождается резким падением частоты столкновительных процессов в газе. Это приводит к частичному замораживанию энергии возбужденных колебательных и электронных степеней свободы CO_2 . На процесс замораживания релаксационных процессов накладывается рекомбинация продуктов диссоциации, заселяющая высоковозбужденные состояния, и радиационное охлаждение отдельных уровней. Это приводит к нарушению равновесных распределений частиц вплоть до возникновения инверсной заселенности и проявляется в возникновении неравновесного излучения струй диссоциированного CO_2 .

Одним из основных вопросов, поставленных в работе, было изучение механизма формирования инверсии заселенностей, т.е. выделение основных процессов, влияющих на ее возникновение и величину. Так как комплекс энергообменных и химических процессов, который необходимо включать в рассмотрение, весьма сложен, проведены подгонка варьируемых параметров кинетической модели и проверка ее адекватности на экспериментальных данных. Поскольку в экспериментальной части работы получена достаточно полная картина распределения ВВС оптически активного терма $\text{CO}_2(^1B_2)$, то эти измерения положены в основу тестирования модели.

На рис. 1 результаты расчетов температур между состояниями оптически активного терма $\text{CO}_2(^1B_2)$ в зависимости от T_0 сопоставлены с данными экспериментов. Расчет показал, что колебательное распределение в пределах терма $\text{CO}_2(^1B_2)$ формируется в основном в результате колебательной релаксации внутри самого терма (1B_2) и $V-E$ -обмена с триплетным состоянием (3B_2), в которое происходит наиболее эффективная рекомбинация — процесс (VIII). Поскольку скорости этих процессов являются функциями давления, то $T_{ij}(T_0)$ "расслаиваются" в полосы в зависимости от параметра P_0 . Расчеты проведены для $P_0 = 3$ (верхняя граница полос) и 10 atm (нижняя граница). Повышение давления увеличивает скорость колебательной релаксации, приводя к выравниванию колебательной ФР внутри рассматриваемого терма и уменьшая разницу температур рассматриваемых переходов.

Анализ колебательного распределения внутри состояний 1B_2 и 3B_2 показал, что наблюдаемое в экспериментах соотношение температур переходов $T_{12}^* > T_{23}^*$ в рекомбинирующей струе может быть описано только в предположении о наличии процесса быстрой $V-E$ -релаксации $\text{CO}_2(^3B_2, 0, 0, v_3) \rightarrow \text{CO}_2(^1B_2, v_1, v_2, v_3)$, приводящей к заполнению колебательно-возбужденных состояний терма $\text{CO}_2(^1B_2)$. Получена оценка этой константы скорости

$$k_{IV} \approx 5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}. \quad (16)$$

Расчет колебательной температуры T_v основного состояния CO_2 , также проведенный для $P_0 = 3$ и 10 atm, позволил установить варьируемые параметры модели: шаг лестницы ΔE был принят равным $2000\text{K} = \Theta_1$ в соответствии с результатами [13], где Θ_1 — колебательный квант симметричной моды молекулы CO_2 ; параметр a в выражении для константы скорости реакции (I) изменялся от значения $a = 1.0$ при $T = 2000\text{K}$ до $a = 0.5$ при $T = 4000\text{K}$.

На рис. 2 сопоставлены результаты измерения электронной температуры состояния 1B_2 , полученные в экспериментах и рассчитанные по изложенной выше модели. Анализ результатов расчета показал, что приведенные на рис. 2 значения температур являются результатом конкуренции трех типов процессов: столквительной дезактивации, рекомбинации и спиновой конверсии ВВС терма 1B_2 . При этом температура электронно-возбужденного состояния 1B_2 , а следовательно, и 3B_2 определяется в основном скоростью столквительного тушения состояния 1B_2 по реакции (V) и скоростью $V-E$ -релаксации по реакциям (II), (IV).

Таким образом, развитая модель хорошо описывает реальное распределение рекомбинационного излучения в колебательно-неравновесной струе диссоциированного углекислого газа. Далее расчеты по описанной модели были использованы для анализа возможностей получения инверсии заселенностей между отдельными состояниями в сверхзвуковых расширяющихся потоках.

Расчеты, проведенные для струй, содержащих первоначально 80–20% CO_2 в Ar в диапазоне параметров истечения $T_0 = 2600\text{--}4600\text{K}$, $P_0 = 4\text{--}30\text{ atm}$, показали, что в широком диапазоне режимов истечения возникает инверсия заселенностей между основным и нижним возбужденным состояниями $\text{CO}_2(^3B_2)$, в которое происходит наиболее эффективная рекомбинация в струе по реакции (VIII). Расчеты показали наличие инверсии между нижними колебательно-возбужденными уровнями терма 3B_2 с энергиями $\sim 4.5\text{ eV}$ и колебательными уровнями основного состояния CO_2 с энергиями $\sim 1.5\text{ eV}$, т.е. возможность генерации в запрещенной полосе ($^3B_2 \rightarrow X^1\Sigma$) CO_2 на длине волны $\lambda = 400\text{ nm}$.

На рис. 3 приведена поверхность, изображающая трансформацию распределений нижнего возбужденного (3B_2) состояния CO_2 при истечении из звукового щелевого сопла высотой 1 mm при $T_0 = 2400\text{K}$ и $P_0 = 10\text{ atm}$. В каждый момент времени t распределение показано в виде функции $F_p(E, t)$, нормированной на равновесную (больцмановскую) функцию распределения (ФР) $F_e(E, T_*)$ при температуре T_* ,

$$F_p(E, t) = \frac{F(E, t)}{F_e(E, T_*)}. \quad (17)$$

Таким образом, нормированное распределение отражает обеднение ФР по мере расширения по координате потока относительно распределения перед началом истечения.

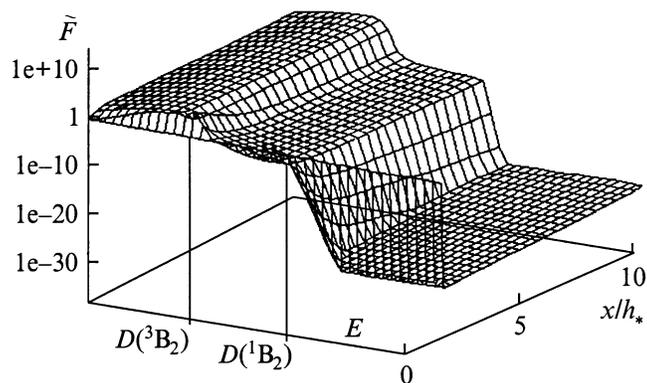


Рис. 3. Трансформация колебательного распределения нижнего возбуждения 3B_2 состояния CO_2 при $T_0 = 2400\text{ K}$ и $P_0 = 10\text{ atm}$.

Из рис. 3 видно, что во время расширения потока внутри электронно-возбужденного терма $\text{CO}_2({}^3B_2)$ существует сильно неравновесное распределение, наклон которого в данных координатах в каждый момент времени определяет колебательную температуру на выбранном уровне энергии. Видно также, что на небольшом начальном участке течения вблизи среза сопла заселенности ряда уровней превышают критические, что происходит в результате рекомбинационного заселения близких к порогу распада состояний. По мере расширения потока скорость рекомбинации, обусловленная тройными столкновениями, падает по сравнению со скоростями процессов дезактивации ВВС, происходящими в парных столкновениях. Поэтому распределения по координате потока заселенности колебательных состояний терма $\text{CO}_2({}^3B_2)$, близких к порогу диссоциации, имеют куполообразный вид, как это видно из рис. 3, причем расчеты показывают, что положение максимума абсолютной величины заселенности зависит от параметров истечения (в основном от температуры торможения T_0): чем выше T_0 , тем ближе к соплу расположена вершина купола.

На следующем этапе проверенная методика расчетов была применена для анализа влияния наиболее важных факторов (параметров смесей и истечения) на величину инверсии между состояниями ${}^3B_2 - X^1\Sigma$.

В работе [8] приводится выражение для расчета коэффициента усиления в центре доплеровского контура $\alpha(0)$, которое для указанного перехода определяет основные параметры, влияющие на его величину,

$$\alpha(0) \sim [\text{CO}_2({}^3B_2)]T^{-2}. \quad (18)$$

Из этой формулы видно, что повышение коэффициента усиления способствует увеличению заселенности возбужденного состояния и понижению поступательной температуры. Существование оптимальных значений T_0 объясняется, с одной стороны, повышением температуры в потоке с ростом T_0 и, с другой стороны, уменьшением содержания возбужденных состояний $\text{CO}_2({}^3B_2)$ с понижением T_0 .

Количественный анализ величины коэффициента усиления на выбранном переходе полосы ${}^3B_2 \rightarrow X^1\Sigma$ выходит за рамки данной работы, и основное внимание сосредоточено на рассмотрении величины инверсии заселенности ΔN указанных состояний. Тем не менее отметим, что закономерности изменения ΔN и коэффициента усиления $\alpha(0)$ идентичны. В частности, повышение давления P_0 способствует увеличению скорости рекомбинации, приводя к росту ΔN . При низких температурах T_0 , однако, повышение давления не приводит к возникновению инверсии в силу низкой степени диссоциации CO_2 . На рис. 4 приведена зависимость распределения ΔN от расстояния от плоского щелевого сопла при различных температурах T_0 , образующаяся при истечении первоначальной смеси $20\% \text{CO}_2 + \text{Ar}$ при давлении $P_0 = 10\text{ atm}$. Видно, что при $T_0 < 3400\text{ K}$ инверсия не возникает независимо от давления.

Расчеты позволяют непосредственно доказать рекомбинационный характер возникновения инверсии на указанном переходе. На рис. 5 приведены распределения инверсии ΔN , нормированной на полную концентрацию частиц в системе, вдоль оси потока при различных давлениях и составе смеси: *a* — $26\% \text{CO} + 25\% \text{O} + \text{Ar}$, *b* — $50\% \text{CO}_2 + \text{Ar}$ при $T_0 = 4400\text{ K}$. Видно, что при истечении смеси инверсии не возникает (рис. 5, *b*), поскольку рекомбинация невозможна. Этот расчет доказывает, что получение инверсии на электронных переходах за счет замораживания релаксационных процессов в молекуле CO_2 в расширяющейся струе невозможно.

Расчеты показывают также, что для повышения инверсии заселенностей на данном переходе существует оптимальный состав смеси $\text{CO} + \text{O} + \text{CO}_2 + \text{Ar}$ перед входом в сопло. С точки зрения повышения величины инверсии наиболее удобным вариантом была бы смесь $\text{CO} + \text{O} + \text{Ar}$, так как повышение содержания CO_2 в смеси приводит к увеличению поступательной темпе-

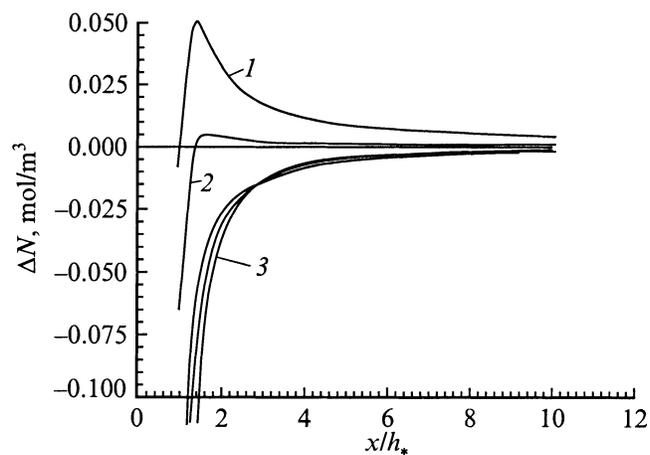


Рис. 4. Распределение инверсии заселенностей ΔN по координате плоского щелевого сопла, возникающее при истечении первоначальной смеси $20\% \text{CO}_2 + \text{Ar}$. $P_0 = 10\text{ atm}$; T_0 , К: 1 — 4400, 2 — 3800, 3 — 2700–3400.

ратуры газа из-за увеличения теплоемкости смеси и за счет влияния экзотермических реакций при большом содержании CO_2 . Однако это трудно осуществимо на практике. Величина инверсии определяется как скоростью рекомбинации, так и скоростью колебательной релаксации, причем увеличение скорости релаксации относительно других процессов приводит к снижению как заселенностей всех возбужденных уровней, так и инверсии ΔN . Поэтому последовательное увеличение при выбранном давлении относительной доли CO и O в смеси, увеличивающее относительную скорость колебательной релаксации CO_2 по сравнению с аргоном, приводит сначала к росту ΔN за счет увеличения скорости рекомбинации, а затем к ее снижению за счет колебательного охлаждения смеси. Оптимальный состав смеси можно оценить как 20–25% CO + 20–25% O + Ar .

Расчеты показали, что рекомбинация, определяющая саму возможность получения инверсии в УФ части спектра на молекуле CO_2 , происходит вблизи выхода сопла в зоне еще относительно плотного потока. Поэтому степень рекомбинации и, следовательно, величину инверсии можно сравнительно просто изменять путем варьирования профиля сопла. Если форма сопла будет такой, что после небольшой зоны свободного расширения, в которой будет происходить достаточно сильное падение поступательной температуры, сечение сопла будет постоянным, так что плотность рекомбинирующего потока не будет больше падать, возможно получение инверсии на достаточно большом участке потока. На рис. 6 приведен пример расчета $\Delta N(x/h_*)$ при истечении из щелевого сопла высотой 1 мм при $T_0 = 4400 \text{ K}$, $P_0 = 10 \text{ atm}$ в условиях, когда длина L разлетной части сопла составляла $L = 1, 2, 3, 4h_*$ в сравнении с исходным случаем плоского сопла с $L = \infty$ (цифры у кривых — значения L).

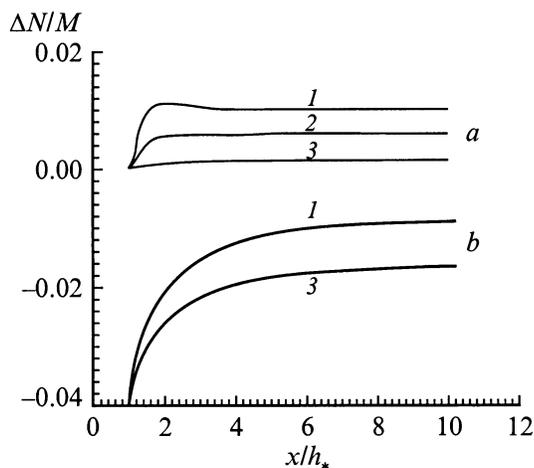


Рис. 5. Распределения инверсии заселенностей ΔN , нормированной на полную концентрацию частиц в системе M , по координате сопла. a — 25% CO + 25% O + Ar , b — 50% CO_2 + Ar ; $T_0 = 4400 \text{ K}$; P_0 , atm: 1 — 10, 2 — 8, 3 — 5.

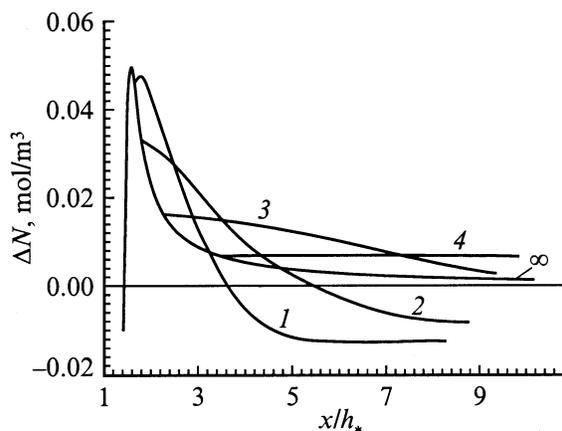


Рис. 6. Расчет $\Delta N(x/h_*)$ при истечении из звукового щелевого сопла высотой $h_* = 1 \text{ mm}$ при $T_0 = 4400 \text{ K}$, $P_0 = 10 \text{ atm}$, в условиях, когда длина "резлетной" части сопла составляет $L = (1, 2, 3, 4) \cdot h_*$, в сравнении с исходным случаем — свободным разлетом из щелевого сопла $L = \infty$.

Наконец, было проанализировано влияние инертного разбавителя на величину инверсии на переходе ${}^3B_2 \rightarrow X^1\Sigma$. Так как, согласно [19], скорость столкновительного тушения состояния 1B_2 (реакция (V)) существенно различается для различных инертных газов ($k_V(M = \text{He}) \sim 5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $k_V(M = \text{O}_2) \sim 3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), а заселенность этого состояния оказывается в сильной связи с заселенностью рабочего состояния 3B_2 , применение в качестве разбавителя газа, менее эффективно тушащего состояние $\text{CO}_2({}^1B_2)$, привела бы к увеличению инверсии.

Таким образом, развитая в работе модель использована для описания неравновесных функций распределения многоатомных молекул в сверхзвуковых рекомбинирующих потоках и пригодна для поиска перспективных систем при разработке новых типов рекомбинационных лазеров. На основании проведенных расчетов можно оценить оптимальный диапазон параметров смесей, при которых возможно получение генерации в УФ области спектра на переходе ${}^3B_2 \rightarrow X^1\Sigma$ в рекомбинирующей струе CO_2 (без ограничений по давлению): $T_0 \sim 4000 \text{ K}$, $\text{CO}:\text{O}:\text{Ar} = 1:1:2$.

Выводы

В результате решения ОКУ для распределений заселенности возбужденных состояний CO_2 в сверхзвуковом рекомбинирующем потоке в лестничном приближении разработана детальная модель кинетических процессов, формирующих распределение электронно и колебательно-возбужденных состояний молекул CO_2 в условиях сверхзвукового истечения. Показана возможность получения инверсной заселенности на переходе ${}^3B_2 \rightarrow X^1\Sigma$ молекулы CO_2 между уровнями термина 3B_2 с энергиями $\sim 4.5 \text{ eV}$ и уровнями основного со-

стояния CO_2 с энергиями $\sim 1.5 \text{ eV}$. Проведен анализ влияния параметров смесей и истечения на величину инверсии заселенностей на электронно-колебательных переходах CO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ.

Список литературы

- [1] Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
- [2] Лосев С.А. Газодинамические лазеры. М.: Наука, 1977. 336 с.
- [3] Hurler J.R., Hertzberg A. // Phys. Fluids. 1965. Vol. 8(9). P. 1601.
- [4] Башкин А.С., Ораевский А.Н. // Квантовая электрон. 1973. № 5(1).
- [5] Кернажицкий Л.А., Носенко В.Е., Наумов В.В., Измайлов И.А., Кочелап В.А. // Хим. физ. 1985. Т. 4(8). С. 1120–1130.
- [6] Бирюков А.С., Шелепин Л.А. // ЖЭТФ. 1974. Т. 67(6). С. 2064.
- [7] Волков А.Ю., Демин А.И., Кудрявцев Е.М., Соболев Н.Н. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70(2). С. 503.
- [8] Бирюков А.С., Кудрявцев Е.М., Логунов А.Н., Щеглов В.А. Препринт ФИАН. № 40. 1989. 33 с.
- [9] Измайлов И.А., Кочелап В.А., Кукибный Ю.А. // УФЖ. 1976. Т. 21(3). С. 508–510.
- [10] Troe J. // Fast Reactions in Energetic Systems / Ed. Capellos and R.F. Walker. D. Reidel Publishing Company, 1981. P. 125–139.
- [11] Гайдученя Л.В., Заслонко И.С., Мукошеев Ю.К., Тереза А.М. // Хим. физ. 1990. Т. 9. № 4. С. 443–448.
- [12] Заслонко И.С., Еремин А.В., Шумова В.В. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 4. С. 485.
- [13] Еремин А.В., Зиборов В.С., Шумова В.В. // Хим. физ. 1997. Т. 17. № 9. С. 5.
- [14] Eremin A.V., Shumova V.V., Ziborov V.S. ISSW-22. 1999. Paper N 3973.
- [15] Еремин А.В., Зиборов В.С. // ПМТФ. 1990. № 4. С. 31–38.
- [16] Whitten G.Z., Rabinovitch R.S. // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 38. P. 2466–2473.
- [17] Никитин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 456 с.
- [18] Бирюков А.С., Кулагин Ю.А., Шелепин Л.А. // ЖТФ. 1977. Т. 47. С. 331–343.
- [19] Правилев А.М. Фотопроцессы в молекулярных газах. М.: Энергоатомиздат, 1992. 352 с.
- [20] Ибрагимова Л.Б. // Хим. физ. 1990. Т. 6. № 9. С. 785.
- [21] Olschewsky H.A., Troe J., Wagner H.G. // Proc. 11th Intern. Symposium of Combust. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1966. P. 155.
- [22] Troe J. // Proc. 10th Intern. Symposium on Shock Tubes and Shock Waves. Kyoto, 1975. P. 29.