

Колебательная релаксация высоковозбужденных молекул СО на молекулах СО₂ в активной среде СО-лазера

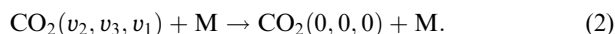
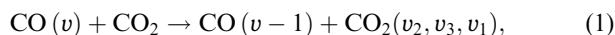
Г.М.Григорьян, И.В.Кочетов

Измерены стационарные колебательные функции распределения (КФР) молекул СО в приосевой области тлеющего разряда в стеклянной трубке при различных концентрациях молекул СО₂. Из сравнения экспериментально измеренных КФР молекул СО с расчетными впервые оценены константы релаксации колебательно-возбужденных молекул СО(v) на молекулах СО₂ для высоких колебательных уровней с v = 17 – 29. Обсуждаются механизмы, объясняющие большие константы скорости релаксации. Экспериментально исследовано влияние роста концентрации молекул СО₂ на спектр генерации СО-лазера.

Ключевые слова: СО-лазер, колебательная кинетика, функция распределения молекул СО по колебательным уровням.

1. Введение

В активной среде электроразрядного СО-лазера в процессе плазмохимических реакций возникают молекулы СО₂. Концентрация этих молекул в зависимости от условий эксперимента может составлять единицы и даже десятки (в отпаянных лазерах) процентов от концентрации молекул СО. Есть основания ожидать, что при таких больших концентрациях СО₂ в активной среде колебательная релаксация молекул СО на молекулах СО₂ может значительно уменьшать населенности колебательных уровней СО и ухудшать энергетические характеристики лазера. Константы скоростей колебательной релаксации СО(v) на молекулах СО₂ экспериментально измерены для v < 17 в работах [1–3]. Как известно [4], релаксация колебательного возбуждения двухатомных молекул на многоатомных молекулах происходит в две стадии. Вначале происходит колебательно-колебательный обмен между молекулами, а затем – внутримодовая релаксация колебательного возбуждения многоатомной молекулы:



Константы скоростей колебательной релаксации СО на СО₂, измеренные разными авторами, довольно хорошо согласуются между собой. Информация о скорости релаксации молекул СО(v) на СО₂ для v > 17 в литературе отсутствует. В ряде работ [5–7], касающихся влияния

концентрации молекул СО₂ на работу СО-лазера, получены довольно противоречивые данные о допустимых концентрациях молекул СО₂ в активной среде СО-лазера. Так, в работе [5] наблюдалось значительное уменьшение мощности генерации СО-лазера уже при добавлении СО₂ в количестве ~0.01 [СО], а в [6, 7] сообщалось, что работа СО-лазера ухудшалась только при существенно больших концентрациях молекул СО₂ ([СО₂] > (0.1 – 0.2) [СО]).

Целью настоящей работы являются экспериментальные и теоретические исследования влияния контролируемых добавок двуокиси углерода на населенности колебательных уровней молекул СО и экспериментальное исследование влияния СО₂ на спектральные и энергетические характеристики электроразрядного СО-лазера.

2. Эксперимент

Эксперимент проводился на установке, аналогичной описанной ранее [8]. Применялись охлаждаемые проточной водой или жидким азотом разрядные трубки диаметром 1.5–2.2 см, изготовленные из молибденового стекла. Длина зоны разряда постоянного тока составляла 50–65 см. Исследования проводились в смесях He–СО–О₂ (при проточном режиме с охлаждением жидким азотом) и He–СО–Хе (в отпаянном режиме с водяным охлаждением). Концентрация молекул СО в смесях составляла 4%–12%, а концентрация Хе была равна 5%–12%. Общее давление газа в разрядной трубке изменялось в диапазоне 5–20 Тор, ток разряда составлял 20–80 мА. Используемые в экспериментах газовые смеси предварительно тщательно очищались с помощью системы ловушек с силикагелем и цеолитом.

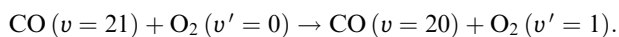
Экспериментальная установка позволяла добавлять СО₂ в газовую смесь контролируемым образом. Измерения проводились в условиях, когда концентрация других плазмохимических продуктов мала и они не могут оказывать заметного влияния на населенности колебательных уровней. Дополнительная наработка молекул СО₂ в результате плазмохимических реакций в наших ус-

Г.М.Григорьян. Научно-исследовательский институт им. В.А.Фока Санкт-Петербургского государственного университета, Россия, 198504 С.-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1

И.В.Кочетов. ФГУП «ГНЦ РФ – Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований», Россия, Московская обл., 142190 Троицк; e-mail: kochet@trinit.ru

Поступила в редакцию 19 февраля 2007 г., после доработки – 16 июня 2007 г.

ловиях не превышала долей процента [7, 9], что заметно меньше концентрации добавляемого CO₂. Концентрация атомов кислорода составляла менее 10^{13} см⁻³, а константа скорости релаксации колебательно-возбужденных молекул CO на атомах кислорода была равна 3.4×10^{-14} см³/с [10]. Время релаксации этих молекул на атомах O заметно больше, чем на молекулах CO₂. Экспериментальные данные по скоростям VV'-обмена между высокими колебательными уровнями CO и уровнями O₂ приведены в работе [3]. Для CO ($v = 13$) константа скорости составляет 4×10^{-14} см³/с. Резонанс наступает при обмене



Учитывая, что константа резонансного обмена вряд ли заметно превышает 10^{-12} см³/с и что концентрация O₂ равна 0.08 %, этим процессом можно пренебречь.

Лазер мог работать в проточном или отпаянном режиме. Поскольку молекулы CO и CO₂ могли гибнуть и образовываться в результате плазмохимических реакций, то возникала необходимость контроля их концентрации в процессе эксперимента. Концентрации молекул CO и CO₂ в активной среде измерялись с помощью времяпролетного масс-спектрометра и методом ИК поглощения в области 4.5–5 мкм. Отбор проб газа из разрядной трубки осуществлялся из области вблизи катода (на расстоянии ~ 2 см от катода). Газ для анализа можно было подавать или непосредственно в масс-спектрометр, или в специальный баллон, который затем отсоединялся от системы, и находящийся в нем газ анализировался [8]. Оба масс-спектрометрических способа и метод ИК поглощения давали близкие результаты.

Населенности колебательных уровней молекул CO измерялись по излучению их первого и второго колебательных обертонов [11, 12]. В экспериментах регистрировалось спонтанное ИК излучение обертонов из приосевой области (~ 0.3 см) положительного столба разряда, которая выделялась с помощью диафрагмы и проецировалась в плоскость входной щели монохроматора. Температура газа на оси разрядной трубки и ее радиальный профиль определялись из анализа вращательной структуры полос системы Ангстрема молекулы CO.

Напряженность электрического поля E в разряде находилась по измерениям падения напряжения на разрядном промежутке и в приэлектродных областях. Приэлектродные падения напряжения определялись из измерений напряжения между электродами при различных длинах зоны разряда. Типичные значения приэлектродных падений напряжения были равны 350–400 В. Экспериментальное значение приведенной напряженности E/N (где N – концентрация смеси) в смесях He – CO – O₂ составляло $(1.4 - 2.2) \times 10^{-16}$ В·см², а в смесях He – CO – Xe – $(0.9 - 1.5) \times 10^{-16}$ В·см².

При работе в отпаянном режиме резонатор лазера был образован полностью отражающим (глухим) зеркалом с золотым покрытием и радиусом кривизны 5 м и плоским выходным зеркалом с многослойным диэлектрическим покрытием и коэффициентом отражения 95 %. В проточном режиме (рабочая смесь прокачивалась через разрядную трубку со скоростью 3–5 м/с) резонатор плоскосферической конфигурации был образован полностью отражающим зеркалом с золотым покрытием и радиусом кривизны 5 м и плоским зеркалом с отверстием (диаметром 0.15 см) в центре. Спектр генерации записы-

вался с помощью монохроматора с дифракционной решеткой 200 штр./мм.

3. Численная модель

В численной модели рассматривалась приосевая зона в разрядной трубке. Приведенное электрическое поле E/N и поступательная температура газа задавались в соответствии с их экспериментальными значениями. Плотность мощности разряда на оси находилась из экспериментально измеренного тока разряда в предположении, что распределение концентрации электронов по радиусу трубки является бесселевым. Скорость дрейфа электронов, доля энергии, идущая на возбуждение колебаний молекул, и константы скорости возбуждения определялись численным решением стационарного уравнения Больцмана для функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ) в двухчленном приближении. Считалось, что ФРЭЭ определяется локальным значением E/N . В уравнении Больцмана учитывались потери энергии электронов при упругих столкновениях с атомами и молекулами, возбуждение вращательных и колебательных уровней молекул, возбуждение электронных уровней и ионизация атомов и молекул. Учитывались также столкновения электронов с колебательно-возбужденными молекулами CO. Используемые сечения рассеяния электронов на атомах, молекулах и колебательно-возбужденных молекулах CO приведены в работе [8].

Уравнение Больцмана для ФРЭЭ решалось с учетом поуровневой колебательной кинетики молекул CO (50 колебательных уровней). Это позволило рассчитывать изменение доли мощности, идущей на возбуждение колебательных уровней, по мере увеличения колебательной температуры. В кинетических уравнениях учитывались возбуждение колебательных уровней электронами плазмы, колебательно-колебательный обмен между молекулами CO (VV-обмен), колебательно-поступательная релаксация (VT-релаксация) на компонентах исходной смеси, спонтанное излучение колебательно-возбужденных молекул CO и их релаксация на стенке разрядной трубки. В расчетах использовалась вероятность гетерогенной релаксации молекул CO(v) на стенке разрядной трубки $\varepsilon = 6 \times 10^{-2}$ [13], не зависящая от номера колебательного уровня v . Предполагалось, что коэффициент диффузии молекул CO(v) также не зависит от v и при каждом столкновении этих молекул со стенкой происходит уменьшение энергии CO на один колебательный квант. Более детально теоретическая модель, используемая в расчетах, описана в [8].

Константы скорости релаксации молекул CO ($v < 17$) на молекулах CO₂ взяты из работы [1], где были измерены полные скорости релаксации колебательной энергии, при этом не детализировалось колебательное состояние молекулы CO₂ после релаксации. В расчетах считалось, что колебательное квантовое число молекулы CO уменьшается на единицу и энергия, переданная с колебательных уровней молекул CO на колебательные уровни молекул CO₂, переходит в тепло.

4. Обсуждение полученных результатов

Измерения колебательной функции распределения (КФР) в активной среде лазера (в отсутствие генерации) показали, что добавление в рабочую смесь CO₂ приводит

к существенному уменьшению населенностей высоких колебательных уровней молекулы CO, в то время как нижние колебательные уровни гораздо менее чувствительны к присутствию CO₂ в разряде. Заметим, что наличие молекул CO₂ ($[CO_2] < 0.3[CO]$) практически не влияло на приведенное электрическое поле E/N и поступательную температуру газа. На рис.1 представлены КФР молекул CO для различных концентраций CO₂ при работе лазера в проточном режиме и в режиме без прокачки газа. Из рис.1 видно, что, по сравнению с населенностями колебательных уровней CO при $[CO_2] = 0$, при $[CO_2] = 0.1[CO]$ в области $v = 29$ населенности колебательных уровней CO уменьшаются в 5 раз (рис.1,б), а при $[CO_2] = 0.3[CO]$ – примерно в 10 раз для $v = 17$ (рис.1,а) и в 20 раз для $v = 26$ (рис.1,в), в то время как концентрации молекул CO на нижних ($v < 5$) колебательных уровнях меняются незначительно. При измерении КФР молекул CO без добавления в рабочую смесь молекул CO₂ концентрация молекул CO₂, возникающих за счет плазмохимических реакций, не превышала 0.3 % от концентрации CO.

Как показали расчеты, такая концентрация молекул CO₂ не влияет на КФР молекул CO. Результат восстановления константы полной релаксации колебательных состояний молекул CO для $v > 16$ зависит от предполагаемого механизма релаксации. Ниже рассмотрен случай, когда колебательное квантовое число молекулы CO (v) уменьшается на единицу и считается, что энергия, переданная колебательным состояниям молекулы CO₂, переходит в тепло.

Для оценки констант скоростей релаксации колебательных уровней с $v > 16$ измеренные КФР сравнивались с расчетными. Константы релаксации задавались в виде функций $K_v = a_0 \exp(v/b_0)$ двух параметров – a_0 и b_0 , которые являются подгоночными. На параметры a_0 и b_0 накладывалось дополнительное условие: для $v = 16$ рассчитанные константы должны были совпадать с измеренными в работе [1]. Значения K_v для $v = 1 - 16$ брались в соответствии с экспериментальными данными [1]. Полученные таким образом константы K_v для $v > 16$ представлены на рис.2 (прямая 1). Хорошее согласие экспериментальных КФР молекул CO с расчетными для концентраций молекул CO₂, равных $0.1[CO]$ (рис.1,б) и $0.3[CO]$ (рис.1а, в), и для различных газовых смесей с добавлением O₂ (рис.1,а) и Xe (рис.1,б, в) показывает надежность восстановленных констант релаксации.

Большое значение K_v и его заметный рост с увеличением v , на наш взгляд, объясняется увеличением числа возможных, близких к резонансным переходов в молекулах CO ($v \rightarrow v - 1$) и CO₂ ($0, 0, 0 \rightarrow v_2, v_3, v_1$). Если для $v < 6$ колебательная энергия молекул CO (v) передается преимущественно колебательным уровням асимметричной моды CO₂ ($0, 0, v_1$), то с увеличением v из-за заметного уменьшения колебательного кванта CO становится энергетически более выгодной передача возбуждения другим модам CO₂, в частности симметричной моде, которая, в свою очередь, находится в ферми-резонансе с деформационной модой, а также комбинационным модам. Что касается асимметричной моды CO₂, то для колебательных уровней CO в области $v = 35$ уже двухквантовые колебательные переходы CO находятся в резонансе с переходами этой моды.

Для оценки констант релаксации с учетом только двухквантовых переходов с высоких уровней CO мы провели

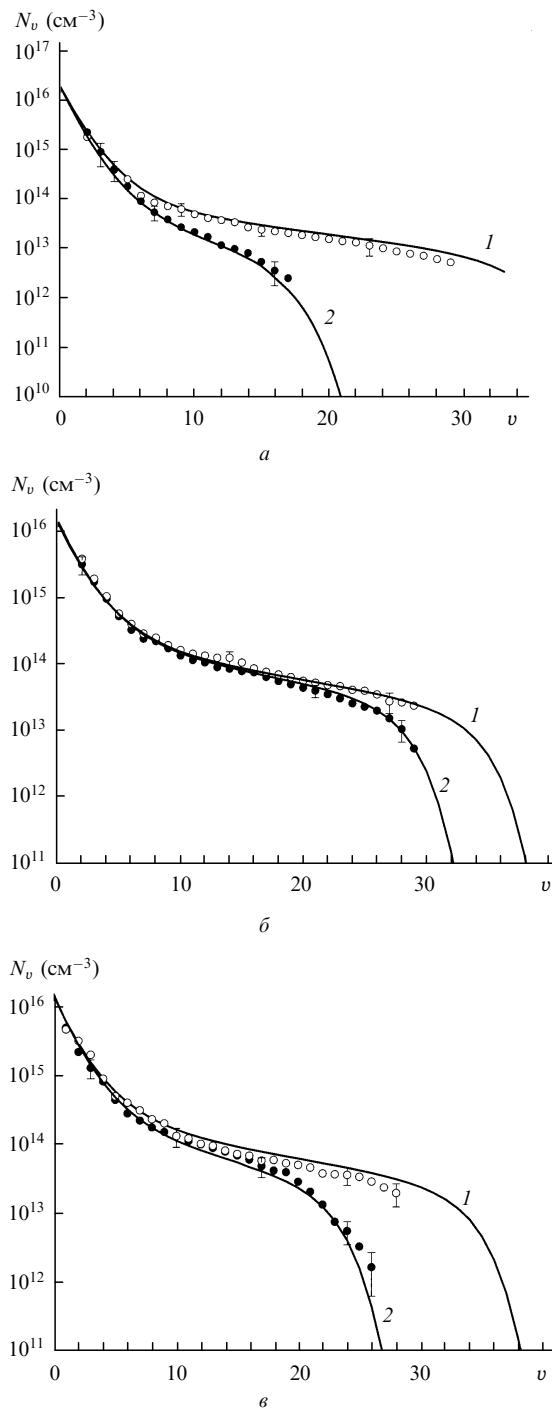
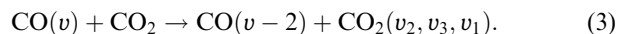


Рис.1. КФР молекул CO при работе лазера в проточном режиме (а) и в режиме без прокачки газа (б, в) при $[CO_2] = 0$ (в эксперименте $[CO_2] < 0.003[CO]$) (1, \circ), $0.3[CO]$ (а, в) и $0.1[CO]$ (б) (2, \bullet). Условия экспериментов: давление смеси $p = 12.3$ Тор, температура смеси $T = 310$ К, ток разряда $I = 40$ мА, радиус разрядной трубки $R = 1.1$ см, He:CO:O₂ = 91:8.92:0.08 (а), $p = 16$ Тор, $T = 370$ К, $I = 30$ мА, $R = 0.75$ см, He:CO:O₂ = 73:7.5:19.5 (б), $p = 15$ Тор, $T = 400$ К, $I = 30$ мА, $R = 0.75$ см, He:CO:Xe = 73:7.5:19.5 (в). Точки – экспериментальные данные, кривые – результат численного моделирования.

расчеты КФР, полагая, что для уровней с $v > 16$ происходит передача двух колебательных квантов молекулы CO молекулам CO₂:



На рис.2 прямой 2 показана зависимость от v констант релаксации, полученных в предположении, что при

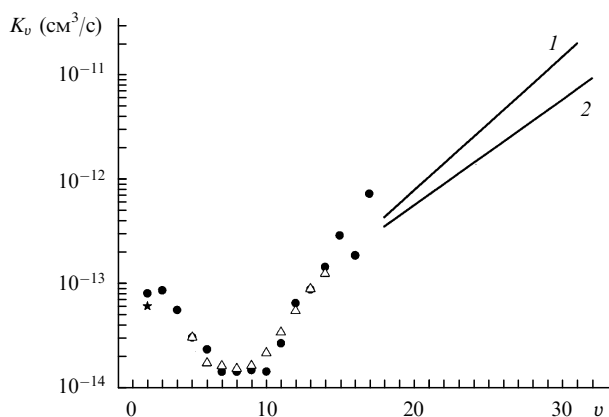


Рис.2. Зависимости константы скорости релаксации молекул CO на молекулах CO₂ от v . Точки – результаты экспериментальных измерений, взятые из работ [1] (●), [2] (★) и [3] (△). Прямые – результаты расчета, проведенного в настоящей работе в предположении, что $\Delta v = 1$ ($a_0 = 2.8 \times 10^{-15}$, $b_0 = 3.4$) (1) и $\Delta v = 2$ ($a_0 = 6.5 \times 10^{-15}$, $b_0 = 4.3$) (2).

релаксации молекул CO с $v > 16$ происходит передача двух колебательных квантов.

В литературе приводятся расчеты констант скоростей VV'-обмена CO и CO₂ только для случая передачи энергии первому колебательному уровню асимметричной моды CO₂ (переход CO($v = 1$) + CO₂ → CO($v = 0$) + CO₂(0, 0, 1)). Для других мод расчеты отсутствуют. Оценки данных констант и даже качественное рассмотрение их зависимостей от номера колебательного уровня молекул CO крайне затруднительно в связи с тем, что трехатомная молекула CO₂ в плане колебательной кинетики является очень сложной системой, различные моды которой связаны между собой в результате ангармонизма, кориолисова взаимодействия, резонансов Ферми и т. п. В какой степени наличие этих взаимодействий скажется на величине констант релаксации, пока не совсем ясно.

Нельзя исключать возможность того, что полученное увеличение констант колебательной релаксации CO(v) на CO₂ с увеличением номера колебательного уровня v является результатом образования долгоживущего комплекса CO–CO₂, вероятность образования которого должна возрастать при увеличении степени колебательного возбуждения сталкивающихся молекул [14].

Измерение спектрального состава излучения лазера показало, что при увеличении концентрации молекул CO₂ в рабочей смеси начинает сужаться спектральный диапазон генерации за счет сдвига длинноволновой границы в сторону более коротких длин волн (соответствующих переходам между более низкими колебательными уровнями). Это объясняется заметным ростом K_v с увеличением v , что приводит к преимущественному уменьшению интенсивности излучения CO с верхних колебательных уровней. В связи с этим степень влияния CO₂ на параметры генерации СО-лазера оказывается зависящей не только от концентрации CO₂ в активной среде, но и от конкретных экспериментальных условий (главным образом, от поступательной температуры газа и мощности возбуждения), определяющих вид КФР и номера колебательных уровней, участвующих в генерации. Поэтому в случаях, когда основной вклад в мощность генерации СО-лазера дают переходы с нижних колебательных уровней ($v < 7 - 10$) (что характерно для работы при

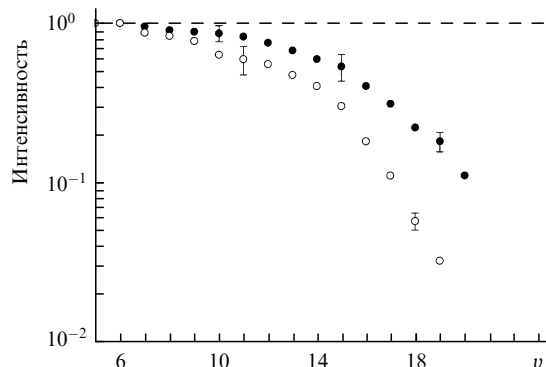


Рис.3. Нормированные интенсивности генерации СО-лазера в зависимости от номера верхнего уровня колебательного перехода при [CO₂] = 0.1[CO] (●) и 0.17[CO] (○); $I = 40$ мА, $p = 16$ Тор, $R = 0.75$ см, He:CO:Xe = 12:1:3.

криогенном охлаждении [6, 7]), влияние CO₂ на мощность значительно меньше, чем в условиях, когда спектр генерации определяется переходами с более высоких колебательных уровней (в частности, в отпаянных СО-лазерах [5]).

На рис.3 показано изменение интенсивности линий генерации на колебательных переходах СО-лазера в зависимости от номера верхнего уровня колебательного перехода для разных концентраций CO₂ в смеси. В экспериментах использовались зеркало с золотым покрытием и радиусом кривизны 5 м и плоское выходное зеркало с многослойным диэлектрическим покрытием и коэффициентом отражения 95%. На одном колебательном переходе происходила генерация сразу на нескольких (3–5) вращательных переходах. Поэтому интенсивность генерации на отдельном колебательном переходе определялась как сумма интенсивностей на всех вращательных переходах, соответствующих данному колебательному переходу. Для каждого v за единицу принята интенсивность линии генерации при концентрации [CO₂] = 0.003[CO]. КПД лазера при этом составлял 17%.

В работах [5, 15] экспериментально получено, что при длительной работе отпаянных СО-лазеров происходит постепенное сужение спектрального диапазона излучения – сдвиг длинноволновой границы в сторону более коротких длин волн, при этом коротковолновая часть спектра не меняется. На основе полученных нами экспериментальных спектров генерации при различных концентрациях CO₂ данный факт можно объяснить влиянием релаксации CO на молекулах CO₂, концентрация которых растет со временем при работе отпаянного лазера.

5. Заключение

Путем сравнения экспериментально измеренных КФР молекул CO с расчетными впервые оценены константы релаксации колебательно-возбужденных молекул CO(v) на молекулах CO₂ для высоких колебательных уровней с $v = 17 - 29$. Рост констант скоростей релаксации с увеличением номера колебательного уровня и их большие значения при $v = 29$ объясняются возрастанием числа колебательных переходов молекул CO₂, находящихся в резонансе с колебательным переходом молекулы CO.

Авторы признательны А.П.Напартовичу и А.З.Девдариани за плодотворное обсуждение результатов работы.

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 07-02-01114).

1. Caledonia G.V., Green B.D., Murphy R.E. *J. Chem. Phys.*, **71**, 4369 (1979).
2. Wilson G.J., Turnidge M.L., Reid J.P., Simpson C.J.S.M. *J. Chem. Phys.*, **102**, 1192 (1995).
3. Hancock G., Smith W.M. *Appl. Opt.*, **10**, 1827 (1971).
4. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. *Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры* (М.: Наука, 1980).
5. Алейников В.С., Масычев В.И. *Лазеры на окиси углерода* (М.: Радио и связь, 1990, с. 312).
6. Трубачев Э.А. *Труды ФИАН*, **102**, 3 (1977).
7. Григорьян Г.М., Ионих Ю.З. *Химия высоких энергий*, **23**, 548 (1989).
8. Григорьян Г.М., Кочетов И.В. *Физика плазмы*, **32**, 273 (2006).
9. Григорьян Г.М., Дятко Н.А., Кочетов И.В. *Физика плазмы*, **29**, 768 (2003).
10. Fisher E.R., Lightman A.J. *J. Appl. Phys.*, **49**, 530 (1978).
11. Horn K.R., Oettinger P.E. *J. Chem. Phys.*, **54**, 3040 (1971).
12. Григорьян Г.М., Дымшиц Б.М., Ионих Ю.З., *Оптика и спектроскопия*, **65**, 686 (1988).
13. Григорьян Г.М., Иванова О.В., Ионих Ю.З., Кочетов И.В. *Труды IV Междунар. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии* (Иваново, Ивановский государственный химико-технологический университет, 2005, т. 1, с. 103).
14. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. *Кинетика и механизм газофазных реакций* (М.: Наука, 1974, с. 558).
15. Григорьян Г.М. В сб.: *Лазерные исследования в Санкт-Петербургском государственном университете* (С.-Петербург, СПбГУ, 2002, с. 70).