

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

621.378.325

ПРОЦЕССЫ В ХИМИЧЕСКИХ ЛАЗЕРАХ

А. В. Елецкий

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	237
2. Механизм возбуждения химических лазеров	238
3. Реакции, приводящие к возбуждению химических лазеров	240
а) Характеристики реакций (240). б) Механизмы инициирования реакций (245). 1) Фотоиницирование (245). 2) Электронный пучок (247). 3) Газовый разряд (248). 4) Термоиницирование (249). 5) Химическое инициирование (250). 6) Цепная реакция (251).	
4. Релаксационные процессы в химических лазерах	252
а) VT-релаксация (252). б) VV-обмен (257).	
5. Химические лазеры непрерывного действия	260
а) Лазер на HF (260). б) Лазер на окиси углерода (263). в) Другие типы химических лазеров непрерывного действия (266).	
6. Импульсные химические лазеры	267
а) Лазеры на цепной реакции (268). б) Импульсные лазеры на основе простых реакций замещения (271). в) Другие типы импульсных химических лазеров (272).	
7. Заключение	274
Цитированная литература	274

1. ВВЕДЕНИЕ

Химические лазеры составляют один из наиболее интересных в практическом и научном отношении класс газовых лазеров. Практический интерес к этим системам стимулируется перспективами их использования при обработке материалов, в экспериментах по исследованию взаимодействия мощного когерентного излучения с веществом, в импульсных установках управляемого термоядерного синтеза, а также при селективном воздействии на определенные степени свободы молекул. С другой стороны, химический лазер представляет собой устройство, действие которого осуществляется в результате совместного протекания многообразных физических и физико-химических процессов, проходящих при участии колебательно- и вращательно-возбужденных молекул, химически активных радикалов, атомов инертного газа. К этим процессам относятся в первую очередь простейшие экзотермические химические реакции, приводящие к образованию колебательно-возбужденных молекул, процессы колебательной релаксации и обмена колебательными квантами, происходящие при соударении таких молекул, и т. д. Механизм и характер протекания указанных процессов определяет возможность создания химического лазера и оптимальный режим его работы, поэтому появление химических лазеров явилось мощным фактором, стимулирующим исследование в данной области. В результате за несколько последних лет произошло интенсивное накопление информации, касающейся особенностей протекания и количественных характеристик указанных процессов. Так, выполнены

подробные экспериментальные и теоретические исследования зависимости эффективности релаксационных и химических процессов от температуры газа, а также от начального и конечного колебательного состояния молекул, участвующих в процессе. Информация подобного рода необходима не только в связи с развитием химических лазеров, она может использоваться и в таких важных разделах физики, как физика ударных волн, физика горения и взрыва, физика атмосфер и т. д. Обзор указанной информации, объем, новизна и богатое физическое содержание которой позволяет смотреть на нее как на новое направление физических исследований, составляет основное содержание данной статьи. Автор надеется, что она сможет заинтересовать не только специалистов в области квантовой электроники, но и физиков других специальностей, имеющих дело с колебательно-возбужденными молекулами. Представленные в статье данные по процессам образования и разрушения колебательно-возбужденных молекул в химически активных газах используются затем для анализа оптимальных условий возбуждения конкретных лазерных систем.

Принципиальная возможность прямого преобразования химической энергии в энергию когерентного излучения была установлена¹ и подтверждена экспериментально² еще в первые годы существования физики газовых лазеров, однако в первых работах эффективность такого преобразования была крайне невысокой. Последующие интенсивные исследования и разработки в этой области, главные из которых нашли свое отражение в обзорах и монографиях последних лет⁶⁻⁹, привели к существенному росту энергетических параметров химических лазеров, которые наряду с CO_2 - и CO -лазерами оказались среди наиболее мощных и эффективных газовых лазеров. Так, мощность химических лазеров непрерывного действия превышает 100 кВт при к. п. д. в несколько процентов³. Наиболее эффективные импульсные химические лазеры⁴ излучают до 4 кДж за 20 нс при энергии накачки около 7 кДж *). Тем самым находит свою реализацию наиболее привлекательное свойство химического лазера, согласно которому значительная часть запасенной в системе химической энергии может быть непосредственно и с высокой эффективностью преобразована в энергию лазерного излучения. Наиболее ярко это свойство проявляется в условиях, когда возбуждение химического лазера осуществляется в результате протекания цепной реакции. При этом энергия, требуемая для инициирования реакции, может составлять малую часть не только полной химической энергии, запасенной в системе, но и выходной энергии лазерного излучения.

2. МЕХАНИЗМ ВОЗБУЖДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЛАЗЕРОВ

Основное направление исследований и разработок в области лазеров, возбуждаемых химическим способом, связано с лазерами на колебательно-вращательных переходах двухатомных молекул. Они возбуждаются в результате протекания экзотермической реакции простейшего типа:



здесь АВ — двухатомная молекула, В — атомный радикал, а в качестве остатка R может выступать как атом, так и многоатомный радикал. Наиболее интересный случай соответствует условиям цепной реакции, когда

*) Оценки⁴ показывают, что энергия накачки, вводимая непосредственно в активную среду лазера, не превышает величины 2,5 кДж. В качестве характеристики эффективности использования энергии накачки для инициирования химического лазера применяют понятие электрического к. п. д., величина которого в данном случае превышает единицу.

образующиеся в результате реакции (1) радикалы вступают в новые реакции, приводящие к образованию затравочных радикалов В. В табл. I

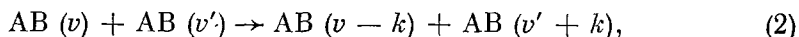
Таблица I

Параметры двухатомных молекул, имеющих отношение к химическим лазерам⁵

Молекула	Энергия связи кал/моль, эВ		Колебатель- ный квант ω_e , см ⁻¹	Ангармонизм $\omega_e x_e$, см ⁻¹	Вероятность спонтанного излучения A_{10} , с ⁻¹	Вращатель- ная постоян- ная В, см ⁻¹
H ₂	103,3	4,48	4397	118	0	60,81
D ₂	105,1	4,55	3118	64,1	0	30,43
T ₂	105,9	4,59	2524	43,9	0	20,32
F ₂	37	1,60	924	16	0	0,80
Cl ₂	57,2	2,48	564,9	4	0	0,24
Br ₂	45,4	1,97	323,21	1,03	0	0,08
I ₂	35,6	1,54	214	0,607	0	0,037
HF	135	5,86	4141,03	90,44	194	20,94
HCl	102	4,43	2990,95	52,82	34,6	10,59
HBr	86,6	3,76	2649,4	42,25	7,2	8,47
HI	70,4	3,05	2308	38,98		6,55
DF	136	5,90	3000	47	54,4	11,0
DCl	103,4	4,48	2144,8	26,9	9,5	5,44
DBr	87,8	3,81	1885	22,73		4,29
DI	71,3	3,09	1640	20,16		3,3
CO	256,2	11,11	2170	13,46	33,4	1,93
O ₂	118	5,115	1580	12,1	0	1,446
CS	169,6	7,35				
SO	123,6	5,36	1124	6,12		0,709

приведены параметры некоторых двухатомных молекул и радикалов, которые используются в качестве активной среды или исходных компонентов химических лазеров⁵.

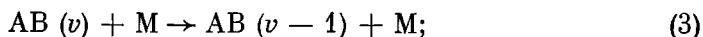
Энергия ΔE , выделяющаяся при протекании экзотермических реакций типа (1), распределяется между различными степенями свободы продуктов реакции далеко не равновесным образом. Именно, для большого числа таких реакций доля энергии, выделяющейся на колебательной степени свободы молекулы АВ, в несколько раз превышает равновесное значение. Столкновения колебательно-возбужденных молекул, сопровождающиеся резонансным обменом колебательными квантами:



приводят к установлению квазиравновесного распределения молекул по колебательным состояниям. В результате образуется сильно неравновесный молекулярный газ двухатомных молекул АВ, в котором величина энергии, приходящейся на колебательную степень свободы, значительно превышает соответствующие значения для поступательных и вращательных степеней свободы. Такой неравновесный газ является готовой активной средой, в которой существует инверсная населенность на большом количестве колебательно-вращательных переходов Р-ветви ($j \rightarrow j + 1$) основного электронного состояния молекул АВ^{10-12*}). Возможность использования такой активной среды с целью создания химического лазера, а также выходные характеристики лазера зависят от соотношения

*) Свойства неравновесного молекулярного газа с большим отрывом колебательной температуры от поступательной в настоящее время интенсивно исследуются. Не имея возможности подробно останавливаться на этом важном для химических лазеров вопросе, отсылаем читателя к соответствующим подробным публикациям¹³⁻²⁰, снабженным весьма полной библиографией.

между скоростью образования колебательно-возбужденных молекул в результате химической реакции (1) и скоростью их разрушения в результате колебательной релаксации:



здесь M — атом или молекула, входящая в состав активной среды лазера, v — номер колебательного уровня.

Таким образом, механизм возбуждения химических лазеров включает в себя процессы инициирования химической реакции, приводящие к образованию химически активных свободных радикалов, а также процессы

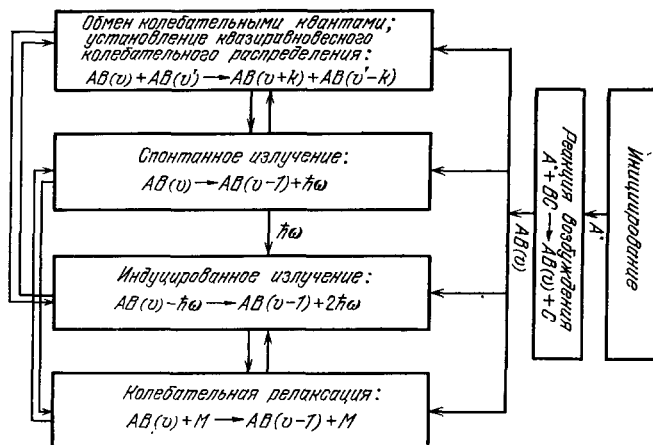


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая механизм возбуждения химических лазеров.

(1) — (3), определяющие величину и характер инверсной населенности и время ее существования. Схема указанных процессов, иллюстрирующая механизм возбуждения химического лазера, представлена на рис. 1. Различные типы химических лазеров отличаются друг от друга составом активной среды, способом инициирования, а также относительной ролью столкновительных процессов (2) и (3).

3. РЕАКЦИИ, ПРИВОДЯЩИЕ К ВОЗБУЖДЕНИЮ ХИМИЧЕСКИХ ЛАЗЕРОВ

а) Характеристики реакций

Мы рассматриваем здесь химические лазеры, возбуждаемые в результате протекания экзотермических реакций обмена типа (1). Основными параметрами, характеризующими возможность использования той или иной экзотермической химической реакции в качестве основы механизма возбуждения лазера, являются значения константы скорости K , экзотермики ΔE и доли энергии f_v , выделяющейся на колебательной степени свободы молекулы — продукта реакции. В табл. II приведены значения этих параметров для некоторых наиболее хорошо изученных реакций указанного типа. Как видно, экзотермические реакции, энергия которых выделяется преимущественно на колебательной степени свободы продуктов, являются скорее правилом, чем исключением. Такая особенность многих экзотермических реакций объясняется следующими обстоятельствами⁵⁶. При протекании реакций подобного типа перестройка электронного состояния системы происходит на больших (по сравнению с равно-

Таблица II

Параметры некоторых экзотермических реакций обмена

Реакция	T, K	Константа скорости K, 10 ⁻¹² см ³ /с	Дефект энергии ΔE, ккал/моль	f _v	Литература
F + H ₂ → HF + H	300	18	33,7	—	21
	300	25	То же	—	22
	300	25	» »	—	23
	300	—	» »	0,69	24
	300	3,3	» »	—	54
	300	17	» »	—	25
	300	—	32,1	0,72	26
	300	—	То же	0,74	27
	300	3,8	» »	0,68	28
	300	—	» »	0,82	29
	300	—	» »	0,75	30
	300	—	» »	0,59	41
	300	16,5	—	—	31
	300	1,4	—	—	32
	300	6,3	—	—	33
	300	—	31,5	0,66	34
	300	—	31,2	0,66	34
	300	—	—	0,76	35
	300	15,8	—	—	54
	300	—	—	0,59	28
F + D ₂ → DF + D	300	—	31,9	0,65	26
	300	—	То же	0,75	26
	300	11	—	—	21
	300	21,2	—	—	23
	300	2,6	—	—	28
	300	—	31,9	0,76	27
	300	—	31,2	0,74	27
	300	—	31,2	0,81	29
	300	—	31,2	0,64	26
	300	—	—	—	—
F + HD → HF + D	300	—	32,8	0,72	27
	—	—	То же	0,76	29
	—	—	То же	0,60	26
	—	—	—	—	—
F + HJ → HF + J	300	—	44,8	0,95	—
F + HBr → HF + Br	300	—	48,5	0,24	55
H + F ₂ → HF + F	300	—	97,9	0,53	37
	—	3,7	То же	—	38
	—	4,3	» »	—	25
	—	—	» »	0,54	39
D + F ₂ → DF + F	300	—	99,3	0,56	39
H + Cl ₂ → HCl + Cl	300	12	45,2	0,46	40
	300	30	То же	—	42
	300	—	45,1	0,39	43
	300	—	46,3	0,39	43
D + Cl ₂ → DCl + Cl	300	—	—	—	—
Cl + H ₂ → HCl + H	300	—	1,1	0,37	40
Cl + H ₂ (v = 1) → HCl + H	300	—	7,15	0,57	40
H + I ₂ → HI + I	600	110	42	0,64	44
—	700	23	То же	—	45
H + Br ₂ → HBr + Br	300	—	41,2	0,55	43
Cl + HJ → HCl + J	300	—	31,7	0,71	34, 46
Cl + DJ → DCl + J	300	—	31,7	0,71	34, 46
	300	70	32	—	47
	300	11	16,5	—	47
	300	—	16,2	0,5—0,6	34
Cl + HBr → HCl + Br	300	—	15,5	0,5	34
F + CF ₃ H → HF + CF ₂ H	300	—	—	—	25
F + CH ₄ → HF + CH ₃	300	0,15	—	—	24
F + C ₂ H ₆ → HF + C ₂ H ₅	300	—	34,5	0,60	24
F + C ₂ H ₆ → HF + C ₂ H ₅	300	—	39,0	0,62	24
F + CH ₃ C(CH ₃) ₃ → HF + CH ₂ C(CH ₃) ₃	300	—	38,0	0,56	24

Таблица II (продолжение)

Реакция	T, K	Константа скорости K, 10 ⁻¹² см ³ /с	Дефект энергии ΔE, ккал/моль	f _v	Литература
F + CH ₃ Cl → HF + CH ₃ Cl	300	—	37,0	0,68	24
F + CH ₂ Cl ₂ → HF + CHCl ₂	300	—	38,0	0,51	24
F + CH ₃ Br → HF + CH ₃ Br	300	—	35,9	0,67	24
F + CH ₃ CF ₃ → HF + CH ₂ CF ₂	300	—	33,5	0,67	24
F + CH ₃ Si(CH ₃) ₃ → HF + CH ₂ Si(CH ₃) ₃	300	—	40,0	0,50	24
F + c-C ₆ H ₁₂ → HF + C ₆ H ₁₁	300	—	42,9	0,53	24
F + HCCl ₃ → HF + CCl ₃	300	—	42,0	0,37	24
O + CS ₂ → SO + CS	300	2,8	21,6	—	49
	300	3,5	То же	—	50
O + CS → SO + S	300	14,2	76,5	0,95	49
	300	14,3	85,0	0,8—0,95	9
	300	35	То же	—	50
S + O ₂ → SO + O	300	2,2	5,6	—	49
	300	2	То же	—	50
O + CS ₂ → OCS + S	300	0,32	53,9	—	49
	300	2,7·10 ⁻⁴	31,1	—	9
O + CS ₂ → CO + S ₂	300	0,35	79,1	—	49
SO + O ₂ → SO ₂ + O	300	2,6·10 ⁻⁵	12,4	—	49
	300	1,5·10 ⁻⁵	12,8	—	9
CS + SO → OCS + S	300	0,085	36,7	—	49
O + OCS → CO + SO	300	0,014	95,9	—	49
	300	0,017	51,4	—	9
S + CS ₂ → CS + S ₂	300	0,22	4,6	—	49
	300	0,12	-1,6	—	9
CS + O ₂ → OCS + O	300	5·10 ⁻⁷	42,2	—	49
CS + O ₂ → CO + SO	300	70	79	—	7
	300	0,0033	90	—	9
O + NO ₂ → NO + O ₂	300	2,0	46	—	7
2SO → SO ₂ + S	—	—	7	—	7
SO + NO ₂ → NO + SO ₂	—	8,4	57	—	7
O + S ₂ → SO + S	300	—	23	—	7
SO + CS → CO + S ₂	300	6,7	22,1	—	9
	—	—	57	—	7
	300	0,0017	62	—	9

весным межъядерным расстоянием) расстояниях между сталкивающимися частицами. При этом перераспределение атомов происходит быстро, за время, меньшее или порядка характерного периода вращения молекулы. Поскольку межъядерное расстояние в молекуле, образовавшейся в результате перехода, превышает соответствующее равновесное значение, данная молекула оказывается в сильно возбужденном колебательном состоянии, а поскольку время взаимодействия невелико, колебательная энергия не успевает распределиться по другим степеням свободы системы.

Наиболее типичным и в то же время важным с точки зрения химических лазеров примером реакций описанного типа являются реакции атомов галогенов с молекулой водорода (дейтерия) или атомов водорода с молекулами галогена. В силу большого сродства к электрону, которым обладают атомы галогена, уже на далеких расстояниях между сталкивающимися частицами электрон от атома водорода «перетекает» на атом галогена:

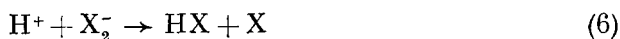


или



Возникающее при этом сильное кулоновское притяжение между разноименными ионами водорода и галогена приводит к разрыву гомеоплярной

химической связи в молекуле $X_2(H_2)$ и к образованию более сильной связи ионного типа:



или



Основным источником информации о зависимости константы скорости экзотермической реакции от колебательного квантового числа образующейся

Таблица III

Парциальные константы скорости экзотермических реакций, приводящих к образованию молекул в колебательном состоянии с данным номером v , отн. ед.

Реакция	$v=0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Температура
$F + H_2 \rightarrow HF + H$	—	0,31	1,0	0,47	0	—	—	—	—	—	—	34
	—	0,29	1,0	0,5	—	—	—	—	—	—	—	52
	—	0,35	1,0	0,45	0	—	—	—	—	—	—	51
	—	0,31	1,0	0,50	0	—	—	—	—	—	—	24
$F + D_2 \rightarrow DF + D$	—	0,23	0,65	1,0	0,71	—	—	—	—	—	—	34
$F + CH_3C(CH_3)_3 \rightarrow HF + CH_2C(CH_3)_3$	—	0,39	1,0	0,24	—	—	—	—	—	—	—	24
$F + CH_3Cl \rightarrow HF + CH_2Cl$	—	0,32	1,0	0,95	—	—	—	—	—	—	—	24
$F + CH_2Cl_2 \rightarrow HF + CHCl_2$	—	0,87	0,78	1,0	—	—	—	—	—	—	—	21
$F + CH_2Br_2 \rightarrow HF + CH_2Br_2$	—	0,44	0,78	1,0	—	—	—	—	—	—	—	21
$F + CH_3CF_3 \rightarrow HF + CH_2CF_3$	—	0,32	1,0	0,27	—	—	—	—	—	—	—	24
$F + CH_3Si(CH_3)_3 \rightarrow HF + CH_2Si(CH_3)_3$	—	0,51	1,0	0,19	—	—	—	—	—	—	—	24
$F + c-C_6H_{12} \rightarrow HF + C_6H_{11}$	—	0,22	1,0	0,34	—	—	—	—	—	—	—	24
$F + HCCl_3 \rightarrow HF + CCl_3$	—	1,0	0,80	0,37	—	—	—	—	—	—	—	24
$F + C(CH_3)_4 \rightarrow HF + C(CH_3)_3CH_3$	—	0,23	1,0	0,19	—	—	—	—	—	—	—	48
$F + C_6H_5CH_3 \rightarrow HF + C_6H_5CH_2$	—	0,72	1,0	0,79	0,07	—	—	—	—	—	—	48
$F + o-C_6H_4(CH_3)_2 \rightarrow HF + C_6H_3(CH_3)_2$	—	—	—	1,0	0,09	—	—	—	—	—	—	48
$F + C_6H_6 \rightarrow HF + C_6H_5$	—	1,0	0,45	—	—	—	—	—	—	—	—	48
$F + CH_3CN \rightarrow HF + CH_2CN$	—	1,0	0,85	0,73	—	—	—	—	—	—	—	48
$F + C_6H_5OH \rightarrow HF + C_6H_4OH$	—	1,0	0,36	0,1	0,02	—	—	—	—	—	—	48
$F + C_2H_4 \rightarrow HF + C_2H_3$	0,8	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	48
$F + CH_4 \rightarrow HF + CH_3$	—	0,34	1,0	0,2	—	—	—	—	—	—	—	24
	—	0,4	1,0	0,14	—	—	—	—	—	—	—	51
$F + C_2H_6 \rightarrow HF + C_2H_5$	—	0,34	1,0	0,73	—	—	—	—	—	—	—	51
	—	0,28	1,0	0,72	—	—	—	—	—	—	—	24
$F + NH_3 \rightarrow HF + NH_2$	—	1,0	0,7	—	—	—	—	—	—	—	—	51
	—	1,0	0,89	—	—	—	—	—	—	—	—	24
$Cl + HI \rightarrow HCl + I$	—	0,22	0,35	1,0	0,74	—	—	—	—	—	—	34
$Cl + DI \rightarrow DCl + I$	—	0,08	0,14	0,35	0,73	1,0	—	—	—	—	—	34
$H + F_2 \rightarrow HF + F$	0,08	0,10	0,12	0,2	0,5	0,95	1,0	0,56	0,2	0,08	—	41
	0	0	0	0,2	0,5	0,95	0,5	0,02	0	—	—	40
	—	0,12	0,13	0,25	0,35	0,78	1,0	0,4	0,26	0,16	—	37
$D + F_2 \rightarrow DF + F$	0	0	0	0	0,2	0,3	0,55	1,0	0,08	0	—	40
$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$	0	0,28	1,0	0,92	0,1	0,05	0,005	—	—	—	—	43
	0	0,01	0,65	1,0	0,1	0	0	—	—	—	—	40
	0	0,4	0,7	1,0	0,2	0,02	0	—	—	—	—	53
$D + Cl_2 \rightarrow DCl + Cl$	0	0,1	0,3	1,0	0,9	0,3	0,006	—	—	—	—	43
$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$	0	0,03	0,18	1,0	0,99	0,2	0,002	—	—	—	—	43
$H + I_2 \rightarrow HI + I$	0	0,04	0,04	0,42	1,0	0,19	0	0	0	—	—	44, 45

молекулы является эксперимент. Некоторая информация такого рода представлена в табл. III и на рис. 2.

Как видно, типичный вид распределения молекул, образующихся в результате реакции, по колебательным состояниям характеризуется

немонотонной кривой с довольно резким максимумом при $\nu = \nu^*$, где ν^* — колебательное состояние, энергия которого соответствует величине колебательной энергии, выделяющейся в результате реакции:

$$\hbar\omega\nu^* \approx f_V \Delta E.$$

Следует иметь в виду, что распределение энергии, выделяющейся в результате экзотермической реакции, по степеням свободы образующихся молекул в существенной степени зависит от кинетической энергии частиц, вступающих в реакцию. При этом, поскольку с ростом относительной энергии соударения возникает возможность более тесного сближения частиц, можно ожидать, что относительная роль описанного механизма реакции обмена должна падать. В результате доля энергии f_V , выделяющейся на колебательной степени свободы, должна уменьшиться, в то время

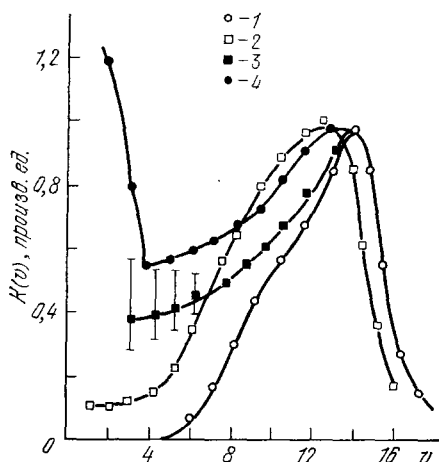


Рис. 2. Распределение молекул CO, образующихся в результате реакции $\text{CS} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{S}$, по колебательным состояниям.

1 — по ⁶⁸, 2 — ⁶⁹, 3 — ⁶⁹, 4 — ⁶¹.

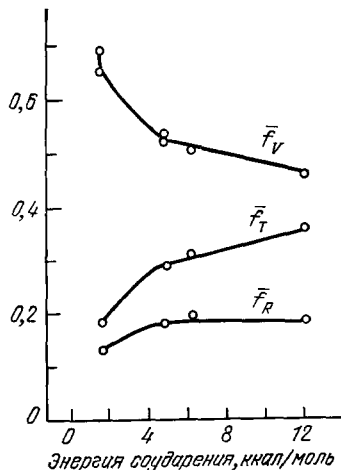


Рис. 3. Зависимость доли энергии, идущей на колебательную (f_V), вращательную (f_R) и поступательную (f_T) степени свободы продуктов реакции $\text{Cl} + \text{HI} \rightarrow \text{HCl} + \text{I}$, от энергии соударения ⁶².

как значения параметров f_R и f_T — возрастать. Это иллюстрируется рис. 3, где представлены температурные зависимости параметров f_V , f_R , f_T , измеренные для реакции $\text{Cl} + \text{HI} \rightarrow \text{HCl} + \text{I}$ в работе ⁶². Подобный же результат наблюдался в работе ⁶³, где с ростом температуры распределение продуктов реакции $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ по колебательным состояниям сдвигалось в сторону низших колебательных состояний. Важное значение указанной особенности экзотермических реакций связано с тем обстоятельством, что кинетическая энергия вступающих в химическую реакцию атомов или радикалов зависит от способа их образования, а также от состава активной среды рассматриваемого лазера.

Как видно из данных, представленных в этом разделе статьи, класс экзотермических реакций, продукты которых характеризуются резко неравновесным распределением энергии по различным степеням свободы, оказывается весьма обширным. В реакциях, для которых величина f_V превышает равновесное значение (в классическом пределе это значение равно $2/7 \approx 0,285$, реально оно еще меньше), заложена потенциальная возможность создания лазера, однако для реализации такой возможности

необходимо еще благоприятное сочетание таких факторов, как быстрое инициирование реакции и относительно малая роль вредных релаксационных процессов.

б) Механизмы инициирования реакций

Для осуществления реакций, приводящих к образованию колебательно-возбужденных молекул, необходимо их инициировать, т. е. позаботиться, чтобы в исходной смеси существовало некоторое количество свободных радикалов, способных вступать в химическую реакцию. Образование таких радикалов является одним из основных элементов химического лазера, определяющих его конструкцию и выходные характеристики. Для инициирования химических лазеров используются все процессы, приводящие к разрушению стабильных молекул и образованию свободных радикалов. Рассмотрим эти процессы и сравним их характерные особенности, определяющие возможность использования того или иного способа инициирования реакции в лазерных системах.

1) **Фотоиницирование.** В этом случае свободные радикалы образуются в результате фотодиссоциации молекул, облучаемых источником видимого или ультрафиолетового излучения:



Наиболее эффективный механизм фотодиссоциации молекул связан с образованием электронно-возбужденного состояния молекулы, характеризующегося отталкивательным термом. Молекула, попавшая в это состояние в результате поглощения кванта света, в дальнейшем самопроизвольно разваливается, приобретая дополнительную кинетическую энергию. При таком механизме энергия кванта, необходимая для диссоциации молекулы, может заметно превышать величину энергии разрываемой при этом связи. Так, на рис. 4 приведена зависимость сечения фотодиссоциации молекулы F_2 от частоты падающего фотона⁶⁴. Как видно, энергия 4 эв, соответствующая максимальному значению сечения процесса, значительно превышает энергию связи молекулы F_2 , равную $\approx 1,4$ эв. Это обстоятельство ограничивает эффективность фотодиссоциации при создании в рабочей смеси химического лазера свободных радикалов.

Другое обстоятельство, определяющее возможность эффективного использования фотоиницирования химических лазеров, связано со свойствами применяемого при этом источника излучения. Наиболее часто

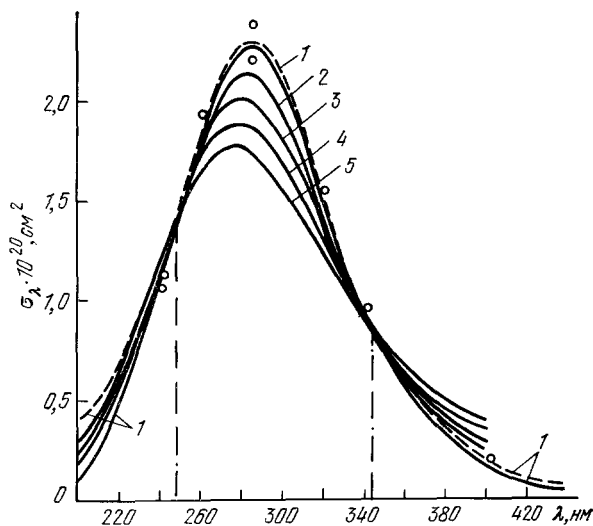


Рис. 4. Зависимость сечения фотодиссоциации молекулы от длины волны падающего фотона при различных температурах газа⁶⁴.

T (К) = 300 (1), 510 (2), 660 (3), 800 (4) и 990 (5).

употребляемые для этой цели источники ультрафиолетового излучения характеризуются спектром, близким к спектру черного излучения. При этом оптимальным с точки зрения коэффициента использования ультрафиолетового излучения является источник, максимум спектра испускания которого совпадает с максимумом спектра поглощения молекулы. Так, в случае, если источник используется для фотодиссоциации молекулы F_2 , температура, характеризующая спектр его излучения, должна быть около 1,5 эВ. При этом максимальная эффективность использования ультрафиолетового излучения, оцениваемая через соответствующий интеграл перекрытия, близка к 25%. Учитывая, что энергия кванта, необходимая для диссоциации молекулы F_2 , примерно втрое превышает ее энергию связи, получаем, что при фотодиссоциации этой молекулы полезно используется не более 10% затрачиваемой энергии. В практических условиях, когда, с одной стороны, технически трудно добиться совпадения максимумов спектров излучения источника и поглощения молекул, а с

Таблица IV

Спектр генерации фотоиницируемого лазера на HF, возбуждаемого в результате реакции $F+H_2 \rightarrow HF+H$, при использовании различных фторсодержащих молекул⁶⁵ (звездочкой отмечены наблюдаемые переходы)

Исходная молекула:	UF ₆	XeF ₄	SbF ₅	MoF ₆	N ₂ F ₄	WF ₆	CF ₃ I	CF ₂ -CFCI	CF ₂ -CFBr
Переход									
P ₁ → 0 (3)			*				*	*	*
(4)	*		*				*	*	*
(5)	*				*		*	*	*
(6)	*				*		*	*	*
(7)	*				*	*	*	*	*
P ₂ → 1 (2)			*			*			
(3)	*	*	*		*	*	*	*	*
(4)	*	*	*	*	*	*	*	*	*
(5)	*	*	*	*	*	*	*	*	*
(6)	*	*		*	*	*	*	*	*
(7)	*	*		*	*				
(8)	*	*							
P ₃ → 2 (1)						*			
(2)						*	*		*
P ₃ → 2 (3)		*				*	*	*	*
(4)					*	*			
(5)					*	*			
(6)					*	*			

другой стороны, имеет место различная степень использования фотонов различной длины волны, указанный показатель составляет еще меньшую величину.

Для характеристики эффективности того или иного способа инициирования химического лазера удобно ввести понятие энергетической цены атома или радикала. В рассмотренном случае фотодиссоциации молекулы F_2 излучением черного тела минимальная «цена» атома составляет 7 эВ.

Богатые возможности фотоиницирования химических лазеров иллюстрируются табл. IV⁶⁵, где показаны лазерные переходы молекулы HF, наблюдавшиеся при протекании реакции $F+H_2 \rightarrow HF+H$. Атомы фтора образовывались в результате фотодиссоциации различных фторсодержащих молекул. В качестве источников инициирующего излучения использовались импульсные лампы-вспышки типа описанных в работе⁶⁶.

Как видно, спектр генерации, а, следовательно, и распределение продуктов реакции по колебательным состояниям в существенной степени определяются сортом фторсодержащего вещества.

2) Электронный пучок. При прохождении через плотный газ пучка быстрых электронов торможение пучка связано в основном с образованием в газе вторичных электронов, которые, в свою очередь, теряют энергию в результате упругих и неупругих соударений с частицами газа. Некоторые из таких соударений приводят к диссоциации молекул и образованию химически активных свободных радикалов. Это позволяет использовать электронные пучки для инициирования химических лазеров.

Преимущества такого способа инициирования связаны, главным образом, с высокой проникающей способностью быстрых электронных пучков в газе, которая позволяет осуществлять эффективное возбуждение больших объемов активной среды высокого давления без нарушения однородности возбуждения в пространстве и во времени.

Основные недостатки способа инициирования химических лазеров с помощью электронных пучков связаны со сложностью конструкции соответствующих устройств, включающих в себя систему обеспечения безопасности персонала, а также систему сопряжения вакуумной камеры ускорителя с объемом, заполненным активной средой высокого давления. Процесс разрушения фольги, используемой в подобных системах, ограничивает величину энергии, вводимой в активную среду лазера, определяя тем самым его выходные параметры и срок службы.

Основной механизм диссоциации галогенидсодержащих молекул электронным ударом связан с образованием отрицательных ионов, например,



(диссоциативное прилипание). Энергия сродства к электрону для атома фтора (3,45 эВ) заметно превышает энергию связи молекулы F_2 (1,4 эВ), поэтому указанный процесс эффективно протекает даже при малых энергиях электрона. На рис. 5 приведены результаты измерений константы скорости указанного процесса при различных значениях средней энергии электрона *). Как видно из этих данных, область энергий электрона, где константа указанного процесса заметно превышает характерные значения констант скорости неупругих процессов, достаточно широка. Поэтому можно считать, что все электроны, энергия которых оказалась ниже некоторого уровня порядка нескольких электроновольт, вступают в процесс

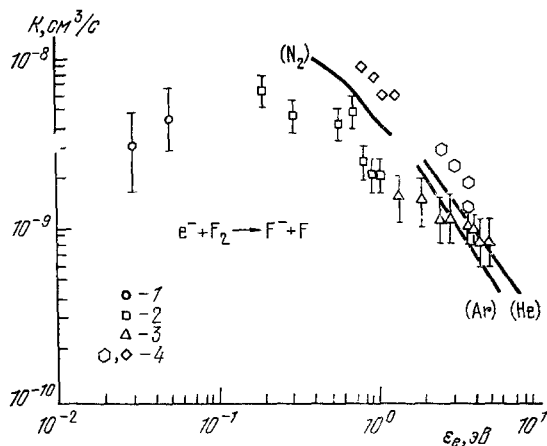


Рис. 5. Значения константы скорости диссоциативного прилипания электрона к молекуле F_2 , измеренной различными авторами при различных значениях средней энергии электронов.

1 — 67, 2 — 68, 3 — 69, 4 — 70.

*) Константа скорости диссоциативного прилипания электрона к молекуле NF_3 при тепловых энергиях электрона (~ 300 K) равна $\approx 2 \cdot 10^{-11}$ см³/с [7].

диссоциативного прилипания, приводящий к образованию свободного атома фтора. Еще один атом фтора образуется при последующей нейтрализации отрицательного иона F^- , основной механизм которой связан с перезарядкой отрицательного иона на положительном:



Константа этого процесса составляет величину порядка 10^{-6} см³/с⁵⁶, так что его скорость превышает скорости всех других процессов, происходящих с участием отрицательных ионов.

Следует отметить, что процесс диссоциативного прилипания (9) — не единственный источник радикалов фтора при инициировании лазера электронным пучком. Об этом говорят результаты экспериментов⁷², согласно которым при прохождении через смесь $H_2 + F_2$, сильно разбавленную инертным газом (He или Ar), электронного пучка с энергией 400 кэВ, длительностью 50 нс и плотностью тока ~ 10 А/см², на каждый свободный электрон образуются около четырех атомов фтора. Вероятным объяснением такого результата может служить наличие дополнительного эффективного процесса диссоциации молекул F_2 электронным ударом при больших энергиях электрона (больше или порядка 10 эВ)



Можно ожидать, что образующийся в результате указанного процесса медленный электрон, прежде чем нейтрализуется, успевает вступить в реакцию диссоциативного прилипания (9), образуя таким образом в общей сложности 4 атома фтора. Условием этого служит малая эффективность других процессов потери энергии электрона, обладающего указанной энергией, по сравнению с процессом диссоциации (11). Учитывая, что средняя энергетическая цена электрона, образующегося при прохождении пучка быстрых электронов в плотном газе, примерно вдвое превышает энергию ионизации частиц газа¹², получаем, что цена атома фтора при описанном способе инициирования лазера составляет величину 7—8 эВ.

3) Газовый разряд. При использовании газового разряда механизмы диссоциации молекул не отличаются существенно от рассмотренных выше механизмов диссоциации газа вторичными электронами при прохождении электронного пучка. Особенно удобным в этом отношении является разряд с предварительной ионизацией электронным пучком или ультрафиолетовым излучением. Благодаря наличию независимого источника ионизации при таком способе инициирования возникает возможность установления оптимального значения напряженности электрического поля, при котором один и тот же электрон многократно используется для диссоциации молекул. Так, в описанном выше эксперименте⁷² по использованию мощного электронного пучка для диссоциации фтора наложение электрического поля напряженностью до 15 кВ/см к смеси $F_2 : H_2 : He : Ar$ в отношении 6 : 6 : 54 : 34 при суммарном давлении 800 Торр привело к увеличению среднего числа атомов фтора, приходящегося на один вторичный электрон, от четырех до пятнадцати. Величина напряженности составляла около 80% от пробойного значения, так что роль электрического поля в описанном эксперименте состояла в формировании оптимального с энергетической точки зрения вида функции распределения электронов. При этом, хотя энергетическая цена одного атома фтора (≈ 11 эВ) в данном случае оказалась выше, чем при использовании одного электронного пучка, существенно более высокая эффективность использования вторичных электронов снижает значительные технические трудности, возникающие при решении проблемы однородного заполнения

больших объемов активной среды свободными электронами, а также проблемы поддержания электрического разряда в газе с сильно электроотрицательными примесями, какими являются галогеносодержащие молекулы.

4) **Термоиницирование.** При термоиницировании образование свободных радикалов происходит в результате термической диссоциации исходных молекул. Эффективность данного метода, естественно, определяется величиной энергии связи образующегося радикала, а также теплоемкостью исходного газа. Рассматривая, как и прежде, в качестве

Таблица V

Равновесная степень диссоциации молекулярного фтора
при различных температурах и давлениях, % ⁷⁴

p, атм	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
T, K						
700	0,5	0,3	0,2	0,2	0,15	0,14
800	2,5	1,8	1,3	1,1	1	0,8
900	9,6	7	5	4	3,5	3,2
1000	26,2	19,3	14,1	11,7	10	9,2
1100	52	41	31,2	26,3	23,3	21,1
1200	77	66	54,1	47,3	42,7	39,4
1300	91	84,5	75,3	69	64	60,4

примера образование атомов фтора, отметим, что из распространенных фторсодержащих соединений наиболее слабосвязанной молекулой является молекула F_2 , имеющая энергию связи около 1,4 эВ. В табл. V приведены равновесные значения степени диссоциации молекулы при различных температурах и давлениях ⁷⁴. Воспользовавшись данными по энтальпии

Таблица VI

Энергия, потребная на образование атома фтора
в результате равновесной термодиссоциации молекулы F_2 ($p=0,1$ атм)

T, K	700	800	900	1000	1200	1300	1400
ϵ_F , эВ	54,6	11,55	3,95	2,04	1,22	1,16	1,15

частично диссоциированного фтора при тех же условиях ⁷⁴, легко получить величину энергии, потребной для образования одного атома фтора. Значения этого параметра, вычисленные нами для давления 0,1 атм, приведены в табл. VI. Как видно, с энергетической точки зрения термоиницирование химических лазеров представляется весьма выгодным. Однако при использовании F_2 в качестве фторсодержащего вещества в термоиницируемых лазерах возникают серьезные технические проблемы, связанные, во-первых, с высокой химической и биологической активностью молекулярного фтора, во-вторых, с трудностью быстрого нагрева этого газа, и, в-третьих, с высокой чувствительностью параметров химического лазера к величине газовой температуры. В связи с этими проблемами в лазерных установках, где используется термоиницирование активной среды, в качестве исходных фторсодержащих веществ используют энергетически менее выгодные, но в практическом отношении более удобные многоатомные

молекулы SF_6 , MoF_6 и т. д. Наиболее распространенной из этих молекул является молекула SF_6 , удобство использования которой связано с возможностью длительного хранения, химической и биологической инертностью, а также с низкой стоимостью производства. Однако энергия, необходимая для отделения атома фтора от этой молекулы за счет равновесного нагрева, примерно на порядок превышает соответствующее значение для молекулы F_2 , что связано, с одной стороны, с более высоким значением энергии связи ($\approx 3,3$ эВ) атома фтора, а с другой стороны, со значительно более высокой теплоемкостью этого многоатомного газа.

Дополнительные потери энергии, возникающие при терминициировании химических лазеров, связаны с трудностью эффективного введения энергии в галоидосодержащие газы, обладающие высокой электроотрицательностью. Это обстоятельство затрудняет непосредственный нагрев газа с помощью газового разряда и приводит к использованию предварительного нагрева буферного газа, смешивание которого с галоидосодержащим соединением приводит к нагреву и частичной диссоциации последнего. Такой способ нагрева газа увеличивает теплоемкость активной среды и приводит к уменьшению энергетической эффективности лазера. Так,

в работе ⁷⁵, где диссоциация SF_6 осуществлялась в результате смешивания газа этих молекул с буферным газом (N_2 или He), нагретым в плазмотроне до температуры свыше 2000 К, энергия, вкладываемая в разряд (в расчете на одну молекулу SF_6), в 8—10 раз превышала энергию связи атома фтора. Отметим, что последующее охлаждение частично диссоциированного молекулярного газа с целью создания активной среды лазера осуществляется в подобных установках в результате расширения газа через газодинамическое сопло.

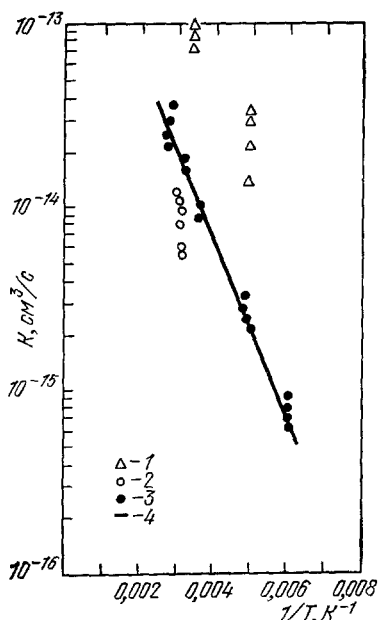


Рис. 6. Температурная зависимость константы скорости реакции $\text{F}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NOF} + \text{F}$ по данным различных экспериментов. 1 — ⁷⁶, 2 — ⁷⁷, 3 — ⁷⁸, 4 — зависимость $7 \cdot 10^{-12} \exp(-1150/T)$ см³/с.

Поскольку скорости реакций, протекающих при участии свободных радикалов, обычно весьма велики и примерно соответствуют константе скорости газокинетических соударений, сформулированное требование существенно сужает круг реакций, пригодных для инициирования химических лазеров.

Простейшей из реакций, приводящих к образованию радикалов фтора, является реакция



5) Х и м и ч е с к о е и н и ц и и р о в а н и е. Наиболее естественным способом инициирования химического лазера, который вытекает из его природы, представляется химическое инициирование. В этом случае образование необходимых для возбуждения лазера атомов или свободных радикалов происходит в результате протекания химической реакции. Однако при таком способе инициирования лазера возникают весьма жесткие требования на скорость иницирующей химической реакции, которая должна быть больше или порядка скорости реакции, приводящей к образованию возбужденных час-

На рис. 6 приведена температурная зависимость константы скорости этой реакции, измеренная различными авторами ⁷⁶⁻⁷⁸. Как видно, значения указанной константы существенно ниже, чем соответствующие значения констант скорости реакций, протекающих с участием атомарного фтора и приводящих к образованию инверсной заселенности (см. табл. II). По этой причине эффективность использования указанной реакции для инициирования химического лазера невысока. Колебательно-возбужденные молекулы HF(DF), образующиеся в результате реакции атомарного фтора с водородом (дейтерием), разрушаются при столкновениях друг с другом быстрее, чем накапливаются в результате реакции (12). Поэтому указанная реакция может быть эффективно использована только в системах, где колебательно-возбужденная молекула DF передает свою колебательную энергию молекуле CO₂, которая значительно менее эффективно разрушается при столкновениях и потому может быть использована для создания лазера (химический лазер на передаче энергии) ⁸.

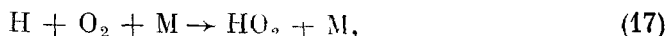
6) Ц е п н а я р е а к ц и я. Существенно более распространенными и интересными в практическом отношении являются системы, где образование свободных радикалов, необходимых для возбуждения лазера, осуществляется в результате самой реакции, приводящей к возбуждению. В этом случае имеет место цепная реакция, важнейшим примером которой является реакция горения фтора в водороде:



Обе стадии рассматриваемой реакции являются сильно экзотермическими, так что в результате протекания каждой из них образуются молекулы HF преимущественно в колебательно-возбужденных состояниях (см. табл. II). Обрыв цепей, заключающийся в связывании свободных радикалов, происходит посредством объемной рекомбинации атомов фтора или водорода:

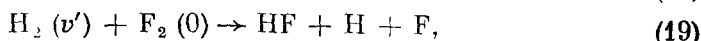
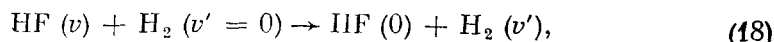


(M — молекула, входящая в состав газа), реакции присоединения атомов водорода к молекулам кислорода, обычно присутствующего в смеси в некотором количестве:



а также посредством ухода радикалов на стенки сосуда.

Несмотря на наличие указанных процессов обрыва цепей, уменьшающих количество радикалов фтора и водорода, рассматриваемая реакция при определенных условиях может иметь разветвленный характер (энергетическое разветвление), так что в процессе развития реакции суммарное число активных центров (атомов F) со временем нарастает. Такой характер протекания реакции обусловлен накоплением сильно возбужденных молекул HF, колебательная энергия которых (~3—4 эВ) существенно превышает энергию диссоциации молекулы F₂. В результате последовательности процессов, наиболее вероятными из которых являются следующие ⁵⁸:



эта избыточная энергия расходуется на диссоциацию молекул и накопление активных центров.

Следует отметить, что, хотя число цепных реакций, известных в химии, весьма велико (например, ⁵⁶), далеко не каждая такая реакция может быть использована для эффективного возбуждения химического лазера. Для этого требуется благоприятное соотношение между скоростями накопления колебательно-возбужденных молекул и их столкновительной дезактивации. В этом отношении система $F_2 + H_2$ резко выделяется среди других смесей, способных вступать в цепную реакцию. Основная особенность данной системы связана с аномально высокой константой скорости реакций (13), (14).

Завершая обсуждение способов инициирования химических лазеров, подчеркнем, что величина энергии, необходимой для образования радикала, — не единственный, а иногда и не основной параметр, определяющий достоинства и недостатки того или иного метода инициирования конкретной лазерной системы. Важное, а зачастую и определяющее значение имеет скорость инициирования, а также возможность одновременного возбуждения больших объемов активного вещества, находящегося при возможно большем давлении. Максимальной скоростью введения энергии в активную среду лазера характеризуются электроразрядные и электроионизационные способы инициирования. Возможности указанных способов ограничены техническими трудностями, возникающими при создании мощных электронных пучков и зажигании электрического разряда высокого давления. Наиболее естественный путь преодоления этих ограничений состоит в использовании комбинированного разряда, в котором электронный пучок или ионизирующее ультрафиолетовое излучение употребляется для создания некоторого количества свободных электронов в газе высокого давления, а основная часть энергии возбуждения вводится через внешнее электрическое поле, которое передает электронам энергию, необходимую для инициирования.

4. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХИМИЧЕСКИХ ЛАЗЕРАХ

Существенную роль в механизме создания инверсной заселенности в химических лазерах играют столкновительные процессы, протекающие при участии колебательно-возбужденных молекул. Наиболее важными из этих процессов являются процессы обмена колебательными квантами (2), приводящие к перераспределению колебательной энергии по различным состояниям, а также по различным компонентам активной среды, и процессы колебательной релаксации (3), в результате которых колебательная энергия превращается в тепло и разрушается инверсная заселенность. Характерным для химических лазеров является то обстоятельство, что значения констант скорости указанных процессов обычно соизмеримы с константами скорости химических реакций, приводящих к возбуждению лазера, поэтому процессы образования и разрушения инверсной заселенности обычно протекают совместно, оказывая друг на друга взаимное влияние.

а) VT - р е л а к с а ц и я

Роль процесса VT-релаксации в данной конкретной ситуации определяется абсолютным значением соответствующей константы скорости и ее температурной зависимости. Для молекул галоидоводородов обе указанные характеристики существенно отличаются от характеристик других двухатомных молекул. Указанное отличие обусловлено физическими особенностями названных молекул. Так, величина константы скорости VT-релаксации молекул определяется значением параметра Мессе $a\omega/\nu$

(a — масштаб, на котором изменяется потенциал межмолекулярного взаимодействия, ω — частота колебаний, v — скорость сближения сталкивающихся молекул)^{18, 56, 79, 80}. Обычно для двухатомных молекул и комнатных

Таблица VII

Константа скорости колебательной релаксации молекул, имеющих отношение к химическим лазерам ($T \approx 300$ K), 10^{-12} см³/с

Примесь	HF	H	H ₂	D ₂	F	N ₂	CO ₂
Молекула:							
HF	2,2	3 ⁸¹ 4,2 ⁸²	0,63	0,11 ⁸³ 0,09 ⁸⁴ 0,64 ⁸⁶	100 ⁸⁵	0,023 ⁸⁶	4,8 ⁸⁶
DF	0,8		0,018 ⁸⁶	5·10 ⁻⁴ ⁹⁷			
HCl	0,43 ⁹⁸	7,7 ⁹¹ 6,5 ⁹⁴ 1,8 ⁹¹	0,004 ⁸⁹ 0,005 ⁹⁶ 0,018 ⁸⁷	0,0017 ⁸⁷ 0,0011 ⁹⁷			
DCI			0,017 ⁸⁹ 0,006 ¹⁰⁰ 0,0086 ¹⁰³	0,0011 ⁹⁷			
HBr	0,26 ⁹⁸						
DBr				1,3·10 ⁻⁵ ⁹⁷			
H ₂	10 ⁻⁴ ¹⁰¹		0,03 ¹⁰⁴ 2,8·10 ⁻⁴ ⁹⁷	2,4·10 ⁻⁵ ⁹⁷			
D ₂ CS							
Примесь	DF	HCl	He	Ar	Ne	Br	Cl
Молекула;							
HF	4,3 ⁸⁶	0,02 ⁸⁷ 0,024 ⁹⁸ 0,04 ⁹⁸	5·10 ⁻⁵ ⁸⁸ 5·10 ⁻⁵ ⁸⁸	3·10 ⁻⁶ ⁸⁸ 1,8·10 ⁻⁶ ⁸⁸	2,5·10 ⁻⁵ ⁸⁸ 8·10 ⁻⁶ ⁸⁸	0,26 ⁹⁰ 0,23 ⁹⁵ 2,6 ⁹⁵	7 ⁹⁰ 1,0 ⁹² 8,3 ⁹³ 5,5 ⁹⁵
DF							
HCl							
DCI							
HBr							
DBr							
H ₂							
D ₂ CS							
Примесь	D	HBr	HD	DF	DBr	CS	
Молекула;							
HF	10,8 ⁹¹ 2,0 ⁹¹	0,015 ⁸⁷ 0,016 ⁹⁸ 0,01 ⁹⁸	0,025 ⁹⁷ 0,008 ⁸⁷ 0,0018 ⁹⁷	0,5	0,005 ⁹⁸	3,4 ¹⁰⁵	
DF				0,45 ⁹⁸			
HCl				0,28 ⁹⁸			
DCI							
HBr							
DBr							
H ₂							
D ₂ CS							

температур величина этого параметра много больше единицы, поэтому вероятность VT-релаксации при тепловых соударениях адиабатически мала. Для молекул галоидоводородов, состоящих из атомов с резко разли-

чающимися массами, величина параметра Мессе определяется не скоростью относительного сближения сталкивающихся частиц, а скоростью вращательного движения молекул, поскольку именно это, более быстрое движение приводит к появлению возможности изменения колебательного состояния. Естественно, при таком механизме релаксации часть колебательной энергии преобразуется в энергию вращения молекул *), которая затем быстро термализуется. Таким образом, для молекул галоидоводородов величина параметра Мессе оказывается примерно в $\sqrt{\mu_1/\mu_2}$ раз меньше, чем для молекул, состоящих из атомов близкой массы (μ_1 — приведенная масса сталкивающейся пары, μ_2 — приведенная масса молекулы).

Таблица VIII

Константа скорости колебательной релаксации молекулы HF при соударениях со сложными водородсодержащими и фторсодержащими молекулами ⁸³

Примесь	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	цикло-C ₃ H ₆	ClF ₃	CF ₄	NF ₃	SF ₆
k_{VT} , 10^{-14} см ³	160	330	410	510	960	350	1,3	0,9	0,15

В силу этого характерные значения константы скорости VT-релаксации на несколько порядков превышают величину $\sim 10^{-18} - 10^{-16}$ см³/с, типичную для большинства двухатомных молекул. В табл. VII приведены измеренные при комнатных температурах значения константы скорости VT

Таблица IX

Зависимость константы скорости колебательной релаксации некоторых молекул от номера колебательного состояния, 10^{-14} см³/с; $AB(v) + M \rightarrow AB(v-1) + M$

Молекула AB	Примесь M	Номер колебательного состояния v													Температура
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
HF	H ₂	43	21	15	21	49	99	16							127
			37	34	47										128
				31	47										129
	D ₂		26	59	120	310	820	610							127
				130	330										129
DF	H ₂	17,5	6,1	14	29										86
	N ₂	2,3	7,4	16,6	30										86
				3,5	5,7	9,3									127
	HF	112	403	940											86
		173	260	520	630	830									127
	CO ₂	480	1840	4700											86
			660		2200	3600									127
	D ₂	24	57	48	58										86
HCl	H ₂	0,44	0,88	1,4	1,9										80
CO	He									0,015	0,026	0,034	0,053	0,062	130

(VR)-релаксации двухатомных молекул, имеющих отношение к химическим лазерам. В тех случаях, где данные приводятся без соответствующей ссылки, они являются результатом усреднения большого числа согла-

*) В связи с этим подобные процессы иногда называются (колебательно-вращательной) VR-релаксацией.

сующихся между собой экспериментальных точек. В табл. VIII представлены значения константы скорости колебательной релаксации молекулы HF при соударениях со сложными молекулами, входящими иногда в состав активной среды химических лазеров. Как видно из таблиц VII, VIII, наиболее высокие значения константы VT-релаксации отвечают соударениям молекул галоидоводородов между собой и со свободными радикалами (H, F, Cl, Br).

Температурная зависимость константы скорости колебательной релаксации галоидоводородов также существенно отличается от зависимости, типичной для большинства двухатомных молекул и описываемой формулой Ландау — Теллера $k_{VT} \sim \exp(-aT^{-1/3})$ ⁷⁹ (a — параметр). Основной причиной такого отличия является наличие притяжения между сильно полярными молекулами галоидоводородов, которое наиболее существенно при низких температурах и приводит к отрицательной температурной зависимости константы релаксации в этой области температур. С ростом температуры роль притяжения должна падать, а температурная зависимость — стать положительной. Это подтверждается представленными на рис. 7 результатами экспериментального и теоретического исследования константы скорости обсуждаемого процесса.

Немонотонный характер температурной зависимости константы скорости VT-релаксации галоидоводородов имеет важное значение для работы химического лазера. При этом, хотя основное ограничение выходных характеристик лазера связано с наличием вредных процессов VT-релаксации молекул, указанная особенность константы скорости этих процессов определяет сравнительно слабую чувствительность выходных параметров лазера к повышению температуры активной среды и, тем самым, открывает возможность достижения весьма высоких параметров лазера.

Еще одна важная особенность, характеризующая релаксацию колебательно-возбужденных молекул — галоидоводородов и оказывающая влияние на свойства химических лазеров, связана с зависимостью константы скорости релаксации от номера колебательного состояния. Согласно модели гармонического осциллятора, справедливой для большинства двухатомных молекул, указанная зависимость близка к линейной $k_{v,v-1} = \nu k_{10}$. Из этой линейной зависимости следует важный вывод о совпадении времени релаксации первого колебательно-возбужденного состояния и всей колебательной энергии, запасенной в системе ¹²⁶. Как показывают эксперименты, для галоидоводородов константа скорости VT-релаксации возрастает с номером колебательного состояния более резко, чем по линейному закону. Это иллюстрируется данными, представленными на рис. 8 и в табл. IX. Нарушение монотонности рассматриваемой зависимости $k_{VT}(v)$, которое наблюдается в некоторых случаях, связано, по-видимому, с ролью обмена колебательными квантами, эффективность которого резонансным образом зависит от степени совпадения колебательных квантов сталкивающихся молекул. Отвлекаясь от этих нарушений, видим, что зависимость $k_{VT}(v)$ в большинстве ситуаций может довольно точно аппроксимироваться степенным законом

$$k_{VT}(v) \sim k_{10}v^n,$$

где показатель степени $n \approx 2-3$.

Следует иметь в виду, что роль колебательной релаксации в химических лазерах существенно серьезнее, нежели в молекулярных лазерах других типов. Константа скорости данного процесса в случае галоидоводородов аномально велика и соизмерима с константой скорости химической реакции накачки. Поэтому VT-релаксация не только ограничивает выходные параметры конкретных лазерных систем, но определяет оптимальный

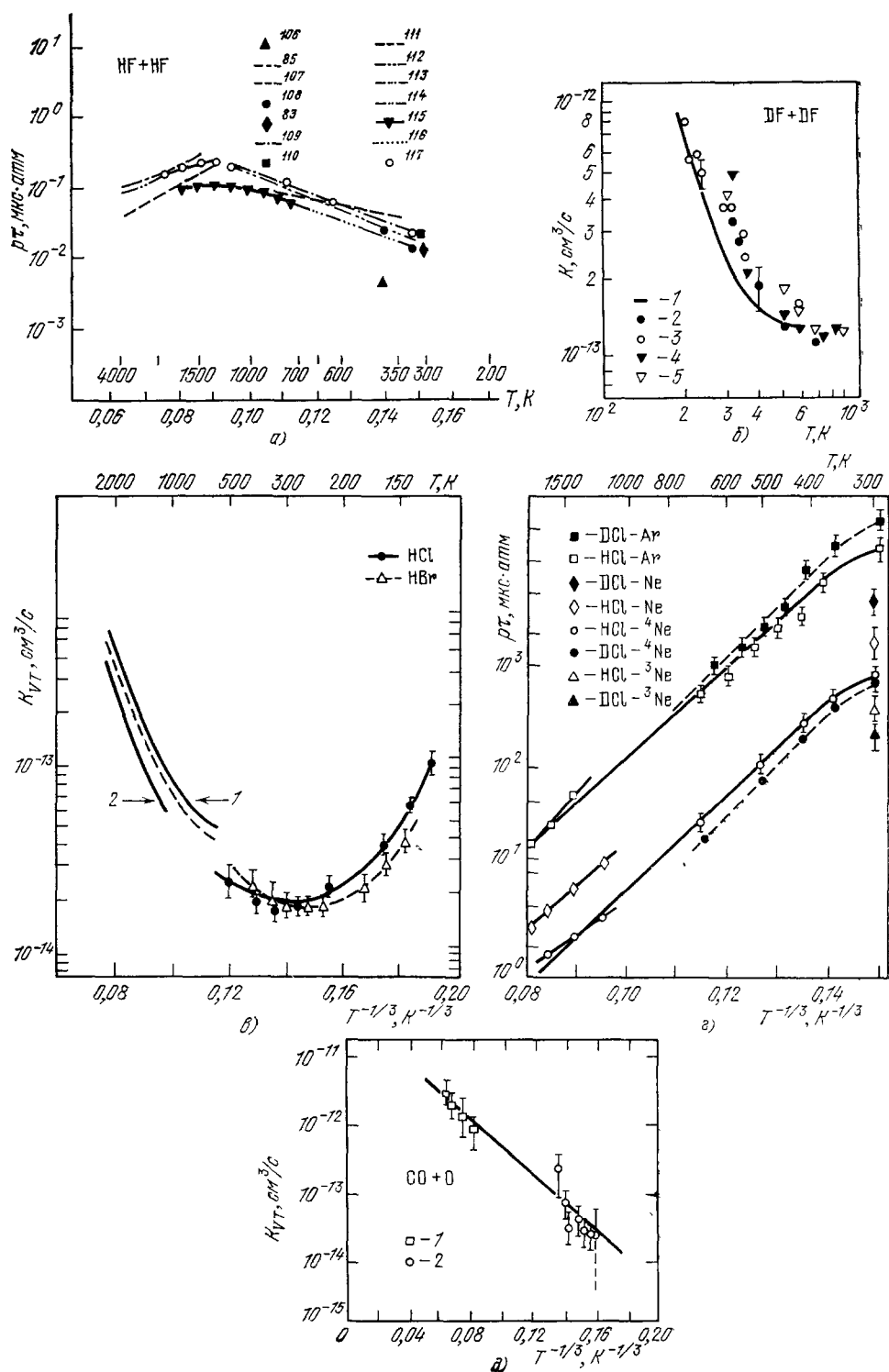


Рис. 7. Температурные зависимости характеристик колебательной релаксации молекул галогеноводородов.

а) $\text{HF} (1) + \text{HF} (0) \rightarrow 2\text{HF} (0)$ (представлено время VT-релаксации при давлении газа 1 атм); б) $\text{DF} (1) + \text{DF} (0) \rightarrow 2\text{DF} (0)$ 1 — 118 , 2 — 119 , 3 — 120 , 4 — 121 , 5 — 85 ; в) HCl , HBr (1 — 121 (HCl), 2 — 122 (HCl)); г) DCl , HCl с инертными газами (значки при $T < 1000 \text{ K}$ — по 88 , при $T > 1000 \text{ K}$ — по 123 ; время релаксации при $p = 1 \text{ атм}$); д) $\text{CO} (1) + \text{O} \rightarrow \text{CO} (0) + \text{O}$ (1 — 124 , 2 — 125).

состав активной среды, основные конструктивные особенности установок и даже самую возможность осуществления генерации на основе той или иной химической реакции.

б) VV - обмен

Эффективность процессов обмена колебательной энергией при соударениях молекул в существенной степени определяется тем, насколько отличаются энергии отдаваемого и принимаемого колебательного кванта. Наиболее эффективные процессы отвечают случаю, когда энергии этих квантов равны друг другу (резонансный VV-обмен), т. е. сталкивающиеся молекулы относятся к одному сорту газа. При случайном совпадении или

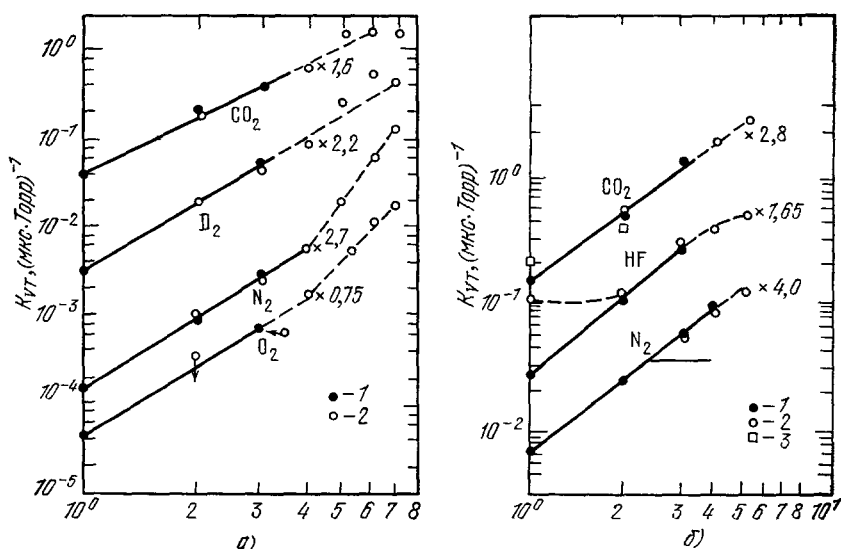


Рис. 8. Зависимость константы скорости VT-релаксации колебательно-возбужденных молекул от номера колебательного квантового числа.

а) HF; 1 — ¹²⁸, 2 — ¹²⁷; б) DF; 1 — ⁸⁶, 2 — ¹²⁷, 3 — ¹⁵¹. Тушаший партнер указан у соответствующих кривых.

небольшом различии энергий квантов молекул различного сорта эффективность VV-обмена также достаточно велика для того, чтобы этот процесс оказывал заметное влияние на перераспределение колебательной энергии в активной среде химического лазера. В табл. X представлены значения константы скорости резонансного обмена колебательными квантами для молекул галогидоводородов и CO. Как видно, с ростом номера колебательного состояния эффективность обмена падает, что связано с уменьшением энергии отдаваемого кванта вследствие ангармонизма молекулярных колебаний.

Особенно ярко выражена зависимость константы скорости VV-обмена от разности энергий передаваемого и воспринимаемого квантов в случае нерезонансного обмена, когда сталкиваются молекулы различного сорта. Эти зависимости для столкновений с участием молекулы CO, а также для столкновений галогидоводородных молекул различного сорта друг с другом приведены на рис. 9. Как видно, дефект энергии является фактически единственным параметром, определяющим значение вероятности обмена.

Как видно из сравнения приведенных данных, в активной среде химического лазера типичной является ситуация, когда характерные времена

Таблица X

Константа скорости резонансного обмена колебательными квантами:
измеренная и вычисленная различными авторами:
 $AB(v) + AB(v') \rightarrow AB(v-1) + AB(v'+1)$

Молекула		HCl	HCl	HCl	HF	HF
v		1	2	1	3	2
v'		0	0	1	0	0
T, K		300	300	300	300	300
Константа, обмена, $10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$	Эксперимент	19 ¹³² 8,4 ⁹⁷	3,1 ¹³² 2,8 ¹³³	4,2 ⁹⁷	50 ¹³⁶ 20 ¹³⁷	25 ¹³⁶ 19 ¹³⁷
	Теория	0,7 ¹³⁴	0,44 ¹³⁵		6,9 ¹³⁵	
Молекула		HBr	HBr	CO	CO	CO
v		1	2	1	2	3
v'		1	0	0	0	0
T, K		300	300	300	300	300
Константа, обмена, $10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$	Эксперимент	4,6 ⁹⁷	3,0 ⁹⁷ 4,4 ¹³³			
	Теория		0,09 ¹³⁵	2,6 ^{134, 135} 1,8 ¹³⁸	2,8 ¹³⁸	4,6 ¹³⁵ 3,1 ¹³⁸
Молекула		CO			CO	
v		4	4	4	5	5
v'		0	0	0	0	0
T, K		100	254	300	100	254
Константа, обмена, $10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$	Эксперимент	0,9 ¹³⁹	3,2 ¹³⁹	2,0 ¹³⁰	0,4 ¹³⁹	1,8 ¹³⁹
	Теория		2,4 ³⁸ 3,5 ¹³⁵		1,7 ¹³⁸ 1,2 ¹³⁵	1,3 ¹³⁰

Таблица X (продолжение)

Молекула		CO			CO		
ν		6	6	6	7	7	7
ν'		0	0	0	0	0	0
T, K		100	254	300	100	254	300
Константа, обмена, $10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$	Эксперимент	0,2 ¹³⁹	0,96 ¹³⁹	0,63 ¹³⁰	0,08 ¹³⁹	0,4 ¹³⁹	0,34 ¹³⁰
	Теория	0,6 ¹³⁸ 0,55 ¹³⁵			0,34 ¹³⁸ 0,28 ¹³⁵		
Молекула		CO			CO		
ν		8	8	8	9	9	9
ν'		0	0	0	0	0	0
T, K		100	254	300	100	254	300
Константа, обмена, $10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$	Эксперимент	0,04 ¹³⁹	0,2 ¹³⁹	0,17 ¹³⁰	0,02 ¹³⁹	0,1 ¹³⁹	0,01 ¹³⁰
	Теория	0,16 ¹³⁸ 135			0,078 ^{135, 138}		
Молекула		CO			CO	CO	
ν		10	10	10	11	12	
ν'		0	0	0	0	0	
T, K		100	254	300	100	300	
Константа, обмена, $10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$	Эксперимент	0,007 ¹³⁹	0,055 ¹³⁹	0,06 ¹³⁰	0,052 ¹³⁰	0,043 ¹³⁰	
	Теория	0,046 ^{135, 138}			0,025 ^{135, 138}	0,015 ^{135, 138}	

процессов VT-релаксации и VV-обмена по порядку величины совпадают с характерным временем образования колебательно-возбужденной молекулы в результате химической реакции. В такой ситуации правильная оценка роли того или иного процесса и достоверный расчет выходных параметров конкретной системы возможны лишь при наличии надежной информации о большом количестве процессов, протекающих

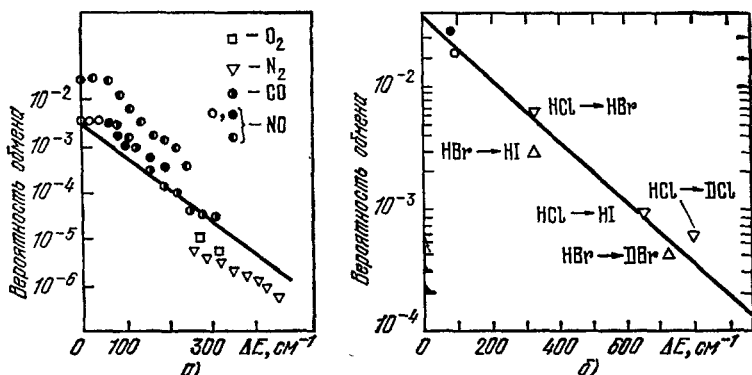


Рис. 9. Зависимость вероятности нерезонансного обмена колебательными квантами при соударениях двухатомных молекул от разности энергий квантов.

а) Передача кванта от молекулы CO различным молекулам ¹⁸⁰; б) столкновения галогидоводородов ⁹⁷

при участии колебательно-возбужденных молекул. В настоящее время, однако, полнота и надежность подобной информации оставляют желать лучшего, поэтому к имеющимся в литературе численным расчетам (например, ⁹, гл. 8), включающим в себя десятки различных процессов, следует относиться с известной долей осторожности.

5. ХИМИЧЕСКИЕ ЛАЗЕРЫ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Поскольку в результате протекания химической реакции, приводящей к возбуждению химического лазера, происходит необратимое превращение исходных реагентов, для стационарной работы химического лазера требуется непрерывное возобновление активной среды (прокачка). Скорость прокачки определяется двумя основными факторами. Во-первых, величина скорости возобновления активной среды должна быть согласована со скоростью протекания химической реакции, т. е. в конечном счете с интенсивностью лазера. Во-вторых, прокачка газа в химическом лазере препятствует накоплению в активной среде лазера молекул, столкновение которых с колебательно-возбужденными молекулами приводит к релаксации последних и, следовательно, к разрушению инверсной заселенности. Указанные соображения определяют удельные выходные параметры и основные конструктивные особенности химических лазеров непрерывного действия. Ниже подробно рассмотрены наиболее типичные лазерные устройства такого рода и представлен анализ оптимального режима работы этих устройств.

а) Л а з е р н а H F

Основная отличительная особенность этого лазера, определяющая его чрезвычайно высокие удельные выходные параметры, связана с аномально высоким значением константы скорости химической реакции горения водорода во фторе, а также многих других реакций обмена, протекаю-

щих между радикалами фтора и различными водородосодержащими веществами (см. табл. II). Продуктами этих реакций, сечения которых близки к газокинетическим, являются колебательно-возбужденные молекулы HF. Другая характерная особенность лазеров данного класса связана с весьма высоким значением константы скорости колебательной релаксации молекул HF при их соударениях друг с другом и с радикалами фтора (см. табл. VII). Значение константы скорости первого из указанных процессов всего лишь в несколько раз меньше, чем константа скорости химической реакции (1), приводящей к образованию инверсной заселенности. По этой причине процесс колебательной релаксации молекул HF оказывает определяющее влияние на выходные характеристики данного типа лазера, а также на его устройство.

Наиболее общая схема осуществления стационарного HF-лазера состоит в следующем. Смесь частично диссоциированного фтора или фторсодержащего вещества с молекулярным водородом (или другим водородосодержащим веществом) прокачивается через оптический резонатор. В области резонатора протекает химическая реакция, приводящая к образованию колебательно-возбужденных молекул HF. Эти молекулы взаимодействуют с полем резонатора, что приводит к формированию индуцированного лазерного излучения. Исходя из известных значений констант скоростей элементарных процессов, оценим оптимальные параметры и выходные характеристики описанной схемы. Время пребывания активной среды в поле резонатора ограничено условием, чтобы за это время не оказались существенными процессы VT-релаксации колебательно-возбужденных молекул HF. Учитывая, что основным процессом VT-релаксации являются соударения молекул HF друг с другом, и пользуясь очевидным соотношением $\tau_{\text{пр}} = d/v_{\text{пр}}$ (d — поперечный размер резонатора, $v_{\text{пр}}$ — скорость пролета молекул), получаем, что указанное условие ограничивает значение плотности молекул HF в резонаторе:

$$N_{\text{HF}} \leq \frac{v_{\text{пр}}}{dk_{\text{VT}}} \quad (20)$$

Данное соотношение лежит в основе оценок предельных возможностей лазера рассматриваемого типа. Так, максимальное значение мощности лазерного излучения P_s , снимаемой с единицы площади поперечного сечения потока активной среды, пропорционально произведению $N_{\text{HF}}v_{\text{пр}}$ и, в соответствии с условием (20), ограничено величиной

$$P_s \leq \frac{v_{\text{пр}}^2 \hbar \omega}{k_{\text{VT}} d} \quad (21)$$

($\hbar \omega$ — энергия кванта лазерного излучения; предполагается, что каждая образующаяся молекула HF используется однократно для получения индуцированного излучения). Как видно, максимальная выходная мощность лазера в существенной степени определяется величиной скорости прокачки газа через резонатор. Радикальный способ увеличения этого параметра связан с использованием сверхзвуковой прокачки активной среды через сопло. Данный способ широко используется в практических лазерных системах. Для увеличения скорости истечения смеси через сопло, а также для улучшения условий перемешивания и предотвращения сильного нагрева рабочей смеси за счет тепла, выделяющегося при протекании химической реакции, смесь обычно разбавляется в большом количестве инертного газа (как правило, это гелий или азот). Оценим предельную мощность лазерного излучения, снимаемую с единицы площади критического сечения сопла P_s в случае, когда в качестве разбавителя используется гелий.

Принимая $v_{\text{пр}} = c_s \approx 10^5$ см/с (скорость звука в гелии), $d \sim 1$ см, $k_{\text{VT}} \approx 2 \cdot 10^{-12}$ см³/с, $\hbar\omega \approx 7 \cdot 10^{-20}$ Дж, получаем $P_s \lesssim 300$ Вт/см².

Значение плотности водородосодержащего вещества N_{RH} в зоне протекания химической реакции определяется из условия, чтобы скорость накопления активных молекул за счет реакции была выше скорости их дезактивации за счет соударений. В противном случае процесс дезактивации будет препятствовать накоплению колебательно-возбужденных молекул в количестве, достаточном для осуществления генерации. Указанное требование формулируется в виде

$$N_{\text{HF}}k_{\text{VT}} \lesssim N_{\text{RH}}k_{\text{RH}}, \quad (22)$$

где k_{RH} — константа скорости реакции $F + \text{RH} \rightarrow \text{HF} + \text{R}$, приводящей к возбуждению лазера. В случае использования молекулярного водорода ($\text{RH} \equiv \text{H}_2$) в соответствии с условием (22) получаем

$$N_{\text{H}_2} \gtrsim \frac{N_{\text{HF}}}{1} \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}.$$

Проанализируем вопросы, связанные с приготовлением активной смеси. Она образуется в результате перемешивания частично диссоциированного фторсодержащего вещества с водородосодержащим веществом. Время перемешивания должно быть меньше или порядка времени протекания реакции, ибо в противном случае процесс дезактивации колебательно-возбужденной молекулы HF при столкновении с радикалами фтора приведет к заметному уменьшению плотности активных молекул. В соответствии с условиями (20), (22) сформулированное требование показывает, что время перемешивания τ_m в оптимальном режиме лазера должно иметь значение, в несколько раз меньшее, чем 10^{-5} с. Этому условию можно удовлетворить, используя турбулентное перемешивание, причем толщина слоя h , в котором имеет место эффективное перемешивание, выбирается на основании соотношения

$$h \lesssim c_s \tau_m \quad (23)$$

(c_s — характерная скорость турбулентного движения, близкая по величине к скорости звука) и не превышает десятых долей сантиметра. Следует иметь в виду, что для осуществления турбулентного перемешивания также необходима сверхзвуковая прокачка газа.

Описанная схема химического HF-лазера непрерывного действия нашла свое практическое осуществление во многих установках¹⁴⁰⁻¹⁵², отличающихся друг от друга сортом фторсодержащего вещества, геометрией сопла и резонатора, способом образования радикалов фтора и мощностью, расходуемой на иницирование лазера. По таким основным параметрам, как удельная выходная энергия (270 Дж/г), химический (до 30%) и электрический (> 4%) к. п. д. данный тип лазеров занимает одно из ведущих мест. При этом не видно принципиальных ограничений, препятствующих увеличению выходной мощности данного лазера за счет увеличения размеров установки и расхода рабочей смеси, при сохранении на указанном уровне удельных характеристик и к. п. д. лазера.

Как показывают оценки, величина химического к. п. д. лазера, получаемая на практике, оказывается близкой к своему предельно достижимому значению. Что же касается электрического к. п. д., то его величина определяется значением энергии, необходимой для образования атома фтора, и в существенной степени зависит от сорта фторсодержащего вещества. Можно ожидать, что переход к использованию фторсодержащих веществ с меньшей, чем в случае SF_6 , энергией связи атомов фтора приведет

к соответствующему увеличению электрического к. п. д. лазера. В табл. XI приведены некоторые из таких веществ.

Обсудим вопросы, возникающие при использовании слабосвязанных фторсодержащих соединений в основе лазера, работающего по описанной выше схеме. Заметная степень диссоциации таких молекул достигается

Таблица XI

Средняя энергия связи атома фтора
в некоторых фторсодержащих соединениях

Молекула	F ₂	XeF ₆	SF ₆	NF ₃
Удельная энтальпия, ккал/моль	18,5	29	76	64

при температурах, существенно более низких, чем в описанной выше установке (равновесная степень диссоциации молекул F₂ представлена в табл. V). Однако при этом возникает ограничение плотности радикалов фтора на входе в сопло, связанное с возможностью их рекомбинации



до того, как газ пройдет через сопло и перемешается с водородосодержащим веществом. Указанное ограничение имеет вид

$$(N_F^0 N_M k_{\text{рек}})^{-1} > \tau_c + \tau_m, \quad (25)$$

где $k_{\text{рек}} \sim 10^{-33}$ см⁶/с — константа скорости процесса (24), τ_c — характерное время пребывания радикалов фтора в резервуаре перед входом в сопло. (Направленная скорость газа в этом резервуаре существенно меньше скорости звука, поэтому минимальное значение τ_c , по-видимому, не меньше 10^{-4} с.) Как указывалось выше, использование турбулентного перемешивания компонент позволяет сделать время перемешивания τ_m меньше приведенного значения 10^{-4} с. Оптимальная плотность буферного газа N_M в несколько раз превышает плотность радикалов фтора, ибо лишь при этом условии наличие буферного разбавителя приводит к желаемым эффектам заметного увеличения теплоемкости смеси и скорости звука в ней. Полагая $N_M \approx 10N_F$, получаем, что условие (25) дает

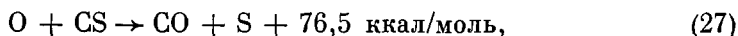
$$N_F^0 < 10^{18} \text{ см}^{-3}, \quad (26)$$

где индекс нуль обозначает состояние газа перед входом в сопло. Учитывая, что в оптимальном режиме каждый атом фтора должен вступить в химическую реакцию с образованием молекулы HF, видно, что данное ограничение согласуется с полученным выше условием (20), ограничивающим оптимальное значение плотности молекул HF в резонаторе.

б) Л а з е р н а о к с и у г л е р о д а

В лазере этого типа инверсная населенность образуется в результате химической реакции в смеси соединений кислорода и углерода. Чаще всего в качестве указанных соединений используют CS₂ и O₂ (воздух). После фотохимического, электроразрядного или термического инициирования в указанной смеси протекает последовательность реакций, некоторые характеристики которых приведены в табл. II. Хотя, как видно из таблицы, указанные реакции протекают в несколько стадий, каждая из которых исследована далеко не полным образом, надежно установлено, что за

возбуждение лазера ответственна реакция



имеющая высокие значения константы скорости и энергетического дефекта. Значительная часть этого дефекта выделяется на колебательной степени свободы молекулы CO.

Различные модификации химического СО-лазера отличаются друг от друга исходным составом смеси, а также способом инициирования реакции (27). Наибольшее распространение получили два способа реализации стационарного режима, отличающиеся друг от друга принципом приготовления и замены активной среды. Согласно первому способу, генерация происходит в свободно горящем пламени $\text{CS}_2 + \text{O}_2$. Такой способ получения генерации весьма привлекателен, ибо он представляет собой наиболее непосредственное преобразование химической энергии в световую, без каких-либо устройств для подведения энергии.

Основной фактор, ограничивающий выходные параметры СО-лазера, возбуждаемого в свободно горящем пламени, связан с нагревом активной среды. В самом деле, поскольку при окислении CS_2 выделяется около 200 ккал/моль энергии, приводящей к нагреву активной среды до температуры $\sim 1000\text{--}2000 \text{ К}$, в прокачиваемой смеси инверсия реализуется лишь в узком слое, где практически вся энергия сосредоточена на колебательной степени свободы продуктов реакции. Толщина этого слоя l выражается через скорость прокачивания смеси w и характерное время VT-релаксации колебательно-возбужденных молекул CO:

$$l \sim w\tau_{VT}. \quad (28)$$

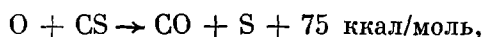
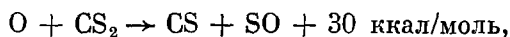
В практических системах (например, ¹⁵³) даже при максимально достижимых скоростях прокачки $w \sim 10^4\text{--}10^5 \text{ см/с}$ величина l оказывается весьма малой ($\leq 0,1 \text{ см}$), что затрудняет сколько-нибудь полное извлечение оптической энергии из системы. В результате величина химического к. п. д. такого лазера, оцениваемая по отношению к реакции (27), не превышает одного процента. Более эффективным с энергетической точки зрения представляется способ возбуждения химического СО-лазера непрерывного действия, где необходимые для протекания химической реакции $\text{CS}_2 + \text{O}_2$ радикалы создаются в электрическом разряде. Обычно это достигается посредством пропускания молекулярного кислорода через область, заполненную электрическим разрядом. На выходе из разрядной области получается частично диссоциированный кислород, который затем направляется в резонатор, где смешивается с CS_2 . Важное преимущество подобных систем основано на том обстоятельстве, что в широкой области изменения параметров разряда в молекулярных газах значительная часть (80—90%) вкладываемой в разряд мощности идет на возбуждение колебаний молекул и на их диссоциацию. Это позволяет инициировать реакции, приводящие к возбуждению лазера, при относительно малых затратах энергии.

Другие существенные преимущества данного способа возбуждения химического СО-лазера непрерывного действия по сравнению с рассмотренным выше связаны с возможностью значительного уменьшения температуры активной среды в зоне реакции. Такое уменьшение обеспечивается, с одной стороны, высокой степенью разбавления кислорода инертным газом, а с другой стороны — использованием высокой скорости прокачивания активной среды через резонатор.

Электроразрядное возбуждение химического СО-лазера осуществлялось как с помощью продольного (например, ¹⁵⁴), так и поперечного (например, ¹⁵⁵) разряда. При этом значения удельного энергоотбора ($\sim 65 \text{ Дж/г}$)

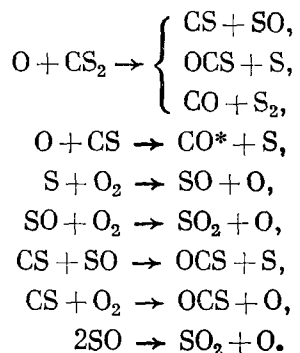
и химического к. п. д. ($\sim 20\%$) оказываются соизмеримыми с соответствующими показателями газовых лазеров других типов.

Оценивая потенциальные возможности химического СО-лазера с электроразрядным иницированием, целесообразно сравнить этот лазер с СО-лазером непрерывного действия, возбуждаемым непосредственно в электрическом разряде^{156,157}. При этом следует учитывать, что к. п. д. электрического разряда относительно диссоциации молекулярного кислорода в 5—6 раз ниже, чем относительно возбуждения колебательных состояний молекулы СО электронным ударом. Поэтому химический СО-лазер непрерывного действия окажется конкурентоспособным с электроразрядным СО-лазером при условии, если на каждый атом кислорода, получаемый в разряде, мы получим порядка десяти колебательно-возбужденных молекул СО. Другими словами, в качестве реакции возбуждения должна использоваться цепная реакция. Одна из возможных реакций такого типа, обсуждавшаяся в работе¹⁵⁴, связана с протеканием следующих элементарных стадий:

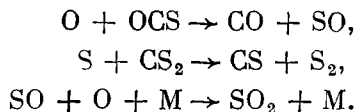


Как видно, рассматриваемая реакция приводит к уменьшению начального количества атомов кислорода.

Цепной механизм реакции $\text{CS}_2 + \text{O}_2$ с более длинной цепью предложен и экспериментально исследован в работе¹⁵⁸, где предполагается, что окисление CS_2 происходит по следующему каналу:



Как видно, в системе возможна разветвленная цепная реакция, с возрастающим количеством атомарного кислорода. Указанное возрастание ограничено в силу протекания процессов



Оцененная в работе¹⁵⁸ длина цепи составляет около 5. При этом достигнуты высокие выходные параметры лазера — удельный энергоотдаем ~ 170 Дж/г и химический к. п. д. $\approx 27\%$. Как показывают оценки, в этих условиях на один атом кислорода, образующийся в электрическом разряде, излучается свыше двадцати лазерных квантов. Подобные показатели, близкие к характеристикам электроразрядного СО-лазера¹⁵⁷, достижимы только за счет протекания цепной реакции.

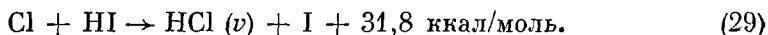
Еще более высокими параметрами обладает чисто химический СО-лазер¹⁶⁹, в котором необходимые для протекания цепной реакции CS_2 с O_2 радикалы CS и S образуются в результате горения смеси $\text{NF}_3 - \text{CH}_4 - \text{H}_2 - \text{CS}_2$. Продукты неполного сгорания смеси, содержащие радикалы указанного типа, на выходе из сопла смешиваются с сухим воздухом и N_2O , что приводит к образованию потока колебательно-возбужденных молекул CO . Выходная мощность данной установки достигает 450 Вт в непрерывном режиме. Важной особенностью лазера является отсутствие необходимости в подведении внешней энергии к системе.

По своим энергетическим характеристикам химический СО-лазер выдерживает сопоставление с более распространенным лазером на HF . Относительно невысокая распространенность данного лазера может быть объяснена существованием СО-лазера с электроразрядным возбуждением, имеющего примерно такие же линии генерации и удельные энергетические характеристики, но существенно более удобного в практическом отношении. Основная привлекательная особенность химического СО-лазера связана с возможностью использования этой системы в качестве инструмента исследования весьма сложных по характеру химических процессов, протекающих при окислении CS_2 .

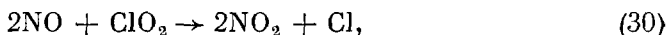
в) Другие типы химических лазеров непрерывного действия

Описанные выше лазеры непрерывного действия на HF , DF и CO обладают весьма высокими выходными параметрами и уже сейчас широко используются в исследовательских и технологических целях. Лазеры, работающие на переходах других двух- или трехатомных молекул, менее распространены, что связано, с одной стороны, с их более скромными характеристиками, а с другой стороны, со стоимостью соответствующих установок и реагентов. Подробное рассмотрение систем, перспективы практического использования которых неясны, не входит в нашу задачу. Тем не менее здесь имеет смысл вкратце остановиться на двух системах, возможность развития которых часто обсуждается в литературе.

Первой из таких систем является лазер на переходах молекулы HCl , которая по своим химическим и физическим свойствам ближе всего стоит к молекуле HF и потому рассматривается как потенциальная активная среда эффективного химического лазера. Простейшей из реакций, приводящих к образованию колебательно-возбужденных молекул HCl , является реакция замещения, например



Указанная реакция использовалась для получения стационарной генерации в работе¹⁶⁹, где смешивание реагентов производилось на выходе из сверхзвукового сопла. Необходимые для протекания реакции (29) радикалы Cl образовывались в результате реакции



осуществляемой перед входом в сопло. Выходная мощность описанного лазера, для работы которого не требуется подведение внешней энергии (если не считать энергию, необходимую для сжатия активной среды перед входом в сопло), составляет ~ 35 Вт. При этом около 4,5% энергии, выделяющейся в результате реакции (29), преобразуется в энергию лазерного излучения.

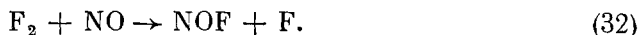
Еще один тип химического лазера непрерывного действия, характеризующийся достаточно высокими выходными параметрами, работает на основе передачи колебательной энергии от молекулы DF к молекуле CO_2 :



с последующей генерацией излучения на колебательно-вращательных переходах молекулы CO_2 ⁶. Константа скорости указанного процесса передачи возбуждения достаточно велика ($\sim 5 \cdot 10^{-13}$ см³/с при $T = 300$ К), поэтому при соответствующем подборе оптимального состава смеси в данном типе лазера может быть достигнуто достаточно полное использование колебательной энергии, выделяющейся в результате реакции фтора с дейтерием.

Преимущество использования передачи колебательного возбуждения от молекул DF молекулам CO_2 связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, существенно более низкое значение константы скорости колебательной релаксации молекул CO_2 ($\sim 10^{-14}$ см³/с) по сравнению с молекулами DF устраняет вредное влияние этого процесса на выходные параметры лазера и открывает возможность работы при существенно более высоких значениях давления активной среды. Кроме того, добавление CO_2 , берущего на себя значительную часть колебательной энергии, выделяющейся в системе, существенно расширяет область давлений, в которой смесь $D_2 : F_2$ остается химически стабильной.

Основной фактор, затрудняющий широкое практическое использование рассматриваемой схемы возбуждения CO_2 -лазера, связан с относительно высокой стоимостью соединений дейтерия, которые в данном случае используются для получения генерации на переходах в диапазоне $\lambda \approx 10,6$ мкм, легко осуществляемой другими, не химическими способами. Тем не менее, число экспериментальных и теоретических работ на данную тему достаточно велико, причем во многих из них ¹⁶¹⁻¹⁶⁸ сообщалось о создании достаточно удобных в практическом отношении установок с высокими выходными параметрами. Отличительными чертами этих установок является используемый в них чисто химический способ инициирования реакции, согласно которому необходимые для осуществления реакции радикалы фтора образуются в результате самопроизвольного протекания процесса



6. ИМПУЛЬСНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ЛАЗЕРЫ

Пути повышения удельной выходной мощности химических лазеров, как и лазеров других типов, связаны с повышением давления активного вещества в резонаторе. В стационарном режиме работы лазера предельная величина давления определяется соотношением (20) и даже при использовании сверхзвуковой прокачки газа не может превышать несколько торр. Принципиальная возможность повышения давления активной среды, а, следовательно, и удельных выходных характеристик химического лазера, связана с осуществлением импульсного режима его работы. С ростом давления газа скорости всех объемных процессов возрастают, и эффективное использование колебательной энергии молекул, образующихся в результате химической реакции, возможно, если длительность импульса генерации в такой системе не превышает характерное время колебательной релаксации молекул при столкновениях. Учитывая, что время, необходимое для развития генерации в большой системе, составляет 10^{-8} — 10^{-7} с, видим, что использование импульсного режима позволяет на 2—3 порядка поднять удельные параметры химического лазера. Ниже рассмотрены особенности работы лазеров в импульсном режиме и оптимальные условия реализации этого режима.

а) Л а з е р ы н а ц е п н о й р е а к ц и и

Это наиболее интересный тип химического лазера, который уже после первых экспериментов ¹¹⁹, выполненных в СССР, привлек к себе пристальное внимание как со стороны исследователей, так и специалистов по применениям лазеров. Такой интерес объясняется чрезвычайно высокими энергетическими характеристиками данного лазера — его энергия может примерно на порядок превышать энергию, затрачиваемую на инициирование *). Активная среда лазеров, работающих на основе цепной реакции горения фтора с водородом, обычно состоит из смеси F_2 , H_2 и буферных газов (обычно He или Ar), увеличивающих теплоемкость смеси. Иногда к смеси добавляют небольшое количество многоатомных фторсодержащих и (или) водородосодержащих молекул (например, SF_6 и CH_4), несколько уменьшающих скорость протекания цепной реакции. Для этой же цели добавляют некоторое количество кислорода, который препятствует самопроизвольному воспламенению смеси при высоком давлении и облегчает ее хранение.

Инициирование химической реакции, приводящей к возбуждению лазера, осуществляют как с помощью импульсного разряда, так и путем облучения смеси ультрафиолетовым или ионизирующим излучением. Поскольку для протекания цепной реакции фтора с водородом достаточно образования небольшого количества свободных атомов фтора, можно ожидать, что выходная энергия лазера может во много раз превышать энергию, затрачиваемую на инициирование лазера. Однако при малой начальной степени диссоциации молекулярного фтора развитие цепной реакции сопровождается быстрым накоплением молекул HF, которое приводит к увеличению эффективности колебательной релаксации активных молекул. В результате этого в некоторый момент развития реакции, зависящий от начальной степени диссоциации молекул F_2 , скорость образования колебательно-возбужденных молекул HF за счет цепной реакции оказывается меньше скорости их столкновительной дезактивации. Таким образом, время существования инверсной заселенности оказывается меньше времени протекания всей реакции фтора с водородом, так что химическая энергия, запасаемая в активной среде, используется далеко не полным образом.

Проанализируем связь между начальной степенью диссоциации молекулярного фтора и коэффициентами использования η_e — энергии, затрачиваемой на инициирование, и η_c — химической энергии, запасенной в активной среде ^{7,167}. С этой целью рассмотрим простую модель, согласно которой в смеси $H_2 + F_2$ стехиометрического состава с малой начальной степенью диссоциации молекулярного фтора $\varepsilon = [F]_0/[F_2]_0 \ll 1$ протекает простая цепная реакция (13), (14) с образованием колебательно-возбужденных молекул HF*. Моделируя молекулу HF двухуровневой системой, запишем уравнение баланса для плотности колебательно-возбужденных молекул $N_{\text{возб}}$ ¹⁶⁷:

$$\frac{dN_{\text{возб}}}{dt} = k_1 N_F N_{H_2} + k_2 N_H N_{F_2} - N_{\text{возб}} N_{HF} k_{VT}, \quad (33)$$

где k_1 , k_2 — константы скорости реакций (13), (14), k_{VT} — константа скорости колебательной релаксации молекул HF при соударении друг

*) Здесь и далее в качестве характеристики эффективности возбуждения импульсных химических лазеров мы будем использовать величину отношения энергии лазерного излучения, снимаемую с данного объема активной среды, к энергии, введенной в данный объем. Такое определение позволяет, отвлекаясь от индивидуальных особенностей данной конкретной установки, охарактеризовать используемый физический способ инициирования химического лазера.

с другом. (Мы считаем, что эта константа не зависит от степени колебательного возбуждения тушащей молекулы.) Легко показать, что на начальной стадии развития реакции концентрация молекул HF линейно растет со временем, $N_{\text{HF}} = A\epsilon t$ (A — коэффициент пропорциональности), в то время как первые два слагаемых в правой части (33) практически постоянны. Отсюда получаем, что плотность возбужденных частиц принимает максимальное значение в момент времени $t_r \sim \sqrt{1/\epsilon}$, после чего ее величина быстро уменьшается до значений, существенно меньших полной плотности молекул HF. Величину t_r естественно рассматривать как время существования инверсной заселенности в системе. Между тем, полное время протекания реакции в системе τ_r , очевидно, пропорционально величине ϵ^{-1} . Таким образом, при малой начальной степени диссоциации молекулярного фтора полезно используется лишь малая часть выделяющейся химической энергии, пропорциональная величине $\sqrt{\epsilon}$. С другой стороны, отношение энергии лазерного излучения к энергии, затрачиваемой на инициирование реакции (последняя, очевидно, пропорциональна ϵ), пропорционально $\epsilon^{-1/2}$, и при малых ϵ эта величина (называемая электрическим к. п. д. лазера) может превышать единицу.

Таким образом, значения электрического и химического к. п. д. лазера, возбуждаемого в результате цепной реакции, обратно пропорциональны друг другу — уменьшая энергию инициирования лазера и повышая тем самым величину η_e , мы одновременно уменьшаем степень использования выделяющейся в результате реакции химической энергии.

Эти выводы, полученные нами на основании грубой модели, подтверждаются результатами выполненных в работах ¹⁶⁷ последовательных расчетов динамики усиления импульсного лазера на HF, возбуждаемого цепной реакцией *). Другая причина неполного использования химической энергии, выделяющейся в результате цепной реакции фтора с водородом, связана с нагревом активной среды за счет экзотермической реакции и соответствующим подавлением частичной инверсии в системе задолго до окончания реакции. Роль этого эффекта, обсуждавшегося в работе ¹⁶⁸, может быть уменьшена путем разбавления активной среды инертным газом или многоатомным фторсодержащим газом (например, SF_6), увеличивающим ее теплоемкость и, соответственно, снижающим нагрев.

Обсуждаемый здесь факт снижения химического к. п. д. лазера, возбуждаемого в результате цепной реакции, с ростом его электрического к. п. д. подтверждается экспериментальным исследованием ¹⁶⁹, результаты которого представлены на рис. 10. Исследования проводились на небольшой по объему ($1 \times 0,8 \times 15$ см³) лазерной установке, возбуждаемой поперечным электрическим разрядом с энергией импульсов 0,01—0,25

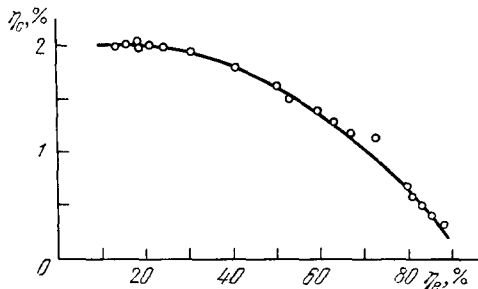


Рис. 10. Связь между электрическим η_e и химическим η_c к. п. д. лазера, возбуждаемого в результате цепной реакции фтора с водородом ¹⁶⁹.

$p_{\text{H}_2} = 3$ Торр, $p_{\text{F}_2} = 3$ Торр, $p_{\text{O}_2} = 0,75$ Торр,
 $p_{\text{He}} = 30$ Торр.

*) Влияние VT-релаксации активных молекул на химический к. п. д. импульсного HF-лазера исследовалось также и в более ранних работах ^{8,9}, однако ввиду отсутствия в то время данных по VT-релаксации результаты этих работ не согласуются с экспериментом ¹⁶⁹.

и длительностью 0,2—0,7 мкс. Смесь $F_2 : H_2 : He : O_2$ в пропорции 1 : 1 : 10 : 0,6 при полном давлении до 120 Торр прокачивалась через лазерный объем со скоростью 8 м/с. Как видно, взаимосвязь между η_e и η_c оказывается более сложной, чем это дается простыми модельными оценками, выполненными выше. Так, при малых значениях электрического к. п. д. $\eta_e \leq 10\%$, что соответствует значениям начальной степени диссоциации молекулярного фтора, близким к единице; величина η_c остается практически постоянной. Это означает, что, независимо от величины ε , время развития цепной реакции настолько мало, что процесс VT-релаксации не успевает влиять на характер генерации. Область $40 \leq \eta_e \leq 80\%$

Таблица XII

Параметры импульсных химических лазеров, возбуждаемых в результате цепной реакции $F_2 + H_2$ и имеющих высокий электрический к. п. д. Способы возбуждения: I — электронный пучок, II — поперечный разряд, III — разряд с предионизацией, IV — УФ излучение

Способ воз- бужде- ния	Состав активной среды, Торр	Активный объем, л	Длитель- ность импульса, мкс	Энергия возбужде- ния, Дж	Энергия генера- ции, Дж
II	F ₂ (18), H ₂ (4), O ₂ (1,5) He (215)	—	—	0,104	0,115
II	F ₂ (10), H ₂ (10), O ₂ (0,6), He (100)	0,012	1,5	0,01	0,01
I	F ₂ (360), O ₂ (140), H ₂ (100), SF ₆ (100)	24,5	0,06	1300	2340
III	F ₂ (48), H ₂ (24), Ar (300), He (430)	0,06	1,5	1,45	2,52
I	F ₂ (120), H ₂ (120), SF ₆ (180)	0,23	0,5	900	11
I	F ₂ (72), H ₂ (72), SF ₆ (96)	4,2	0,5	900	50
I	F ₂ (800), O ₂ (240), H ₂ (200), SF ₆ (100)	32,3	0,02	7000	4200
IV	F ₂ (140), O ₂ (70), H ₂ (42)	4,5	5	1300	40
I	F ₂ (230), O ₂ (8), H ₂ (60), He (460)	0,104	2	140	5,1
I	F ₂ (275), H ₂ (95), O ₂ (20), He (790)	0,12	0,4	7	12
IV	F ₂ (76), H ₂ (9), O ₂ (5), Ar (670)	12,8	—	1000	292

Способ воз- бужде- ния	Состав активной среды, Торр	Удельная энергия генерации,		η _e , %	η _c , %	Кван- товый выход, кВ/мол	Лите- ратура
		Дж/л	Дж/г				
II	F ₂ (18), H ₂ (4), O ₂ (1,5), He (215)	—	—	144	—	—	170
II	F ₂ (10), H ₂ (10), O ₂ (0,6), He (100)	1	12	100	0,1	0,02	169
I	F ₂ (360), O ₂ (140), H ₂ (100), SF ₆ (100)	95,5	43,4	180	3,3	0,2	171
III	F ₂ (48), H ₂ (24), Ar (300), He (430)	42	46	148	6,3	0,3	177
I	F ₂ (120), H ₂ (120), SF ₆ (180)	48	29	1,2	1,7	0,08	173
I	F ₂ (72), H ₂ (72), SF ₆ (96)	12	13,5	5,6	0,63	0,03	173
I	F ₂ (800), O ₂ (240), H ₂ (200), SF ₆ (100)	130	42,2	180	2,1	0,13	179
IV	F ₂ (140), O ₂ (70), H ₂ (42)	8,9	20	0,03	0,67	0,044	168
I	F ₂ (230), O ₂ (8), H ₂ (60), He (460)	51	97	875	2,8	0,17	180
I	F ₂ (275), H ₂ (95), O ₂ (20), He (790)	100	125	900	4	0,23	181
IV	F ₂ (76), H ₂ (9), O ₂ (5), Ar (670)	25	13	30	8,1	0,4	176

довольно хорошо описывается зависимостью $\eta_c \sim \eta^{-1}$. Область, где величина $\eta_e \sim 1$, соответствует малым значениям $\varepsilon \sim 0,01$. Более резкое уменьшение коэффициента использования химической энергии в этой области с ростом η_e связано, видимо, с тем обстоятельством, что в данном случае генерация имеет место в условиях, близких к пороговым.

К настоящему времени число лазерных установок, в которых электрический к. п. д. больше или порядка единицы, довольно велико¹⁶⁸⁻¹⁸¹. Краткие характеристики некоторых таких установок приведены в табл. XII.

Как можно видеть из предпоследнего столбца таблицы, вклад в излучение дает лишь относительно небольшая доля образующихся молекул HF. Это подтверждает сделанный выше вывод о неполном использовании колебательной энергии при малой начальной степени диссоциации молекулярного фтора.

б) Импульсные лазеры
на основе простых реакций замещения

Значительно более удобными для приложений устройствами являются импульсные химические лазеры, работающие на основе простых реакций замещения и возбуждаемые обычно поперечным электрическим разрядом. Лазеры этого класса характеризуются сравнительно невысокими выходными параметрами (энергия в импульсе на уровне долей джоуля при

Таблица XIII

Параметры импульсных химических лазеров, возбуждаемых в результате протекания прямых реакций замещения. Способы возбуждения: I — поперечный разряд, II — разряд с фотоиницированием, III — разряд с электронным иницированием

Состав активной среды, Торр	Способ возбуждения	Активный объем, л	Длительность импульса генерации, нс	Энергия возбуждения, Дж	Энергия генерации, Дж	η_e , %
He (750), SF ₆ (12), C ₃ H ₈ (1)	II	0,24	16	28	0,425	1,5
SF ₆ (10), H ₂ (4)	I	0,009	220	0,18	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,45
То же	I	0,009	220	0,18	10^{-5}	0,01
SF ₆ (50), H ₂ (4)	I	0,69	190	56	0,6	1
SF ₆ (70), Ar (30), H ₂ (5)	III	0,2	50	4,7	0,14	3
SF ₆ (20), C ₄ H ₁₀ (0,4)	I	0,07	—	1,9	0,03	1,6
SF ₆ (250), H ₂ (20), He (280)	I	0,06	60	25	1	4
SF ₆ (50), H ₂ (17)	I	0,29	170	3000	1,8	0,06
SF ₆ (105), H ₂ (15)	I	0,2	300	40	0,9	2,3
SF ₆ (30), H ₂ (5)	I	0,1	1000	0,2	0,0025	1,2

Состав активной среды, Торр	Способ возбуждения	Квантовый выход, кВ/мол	Удельный выход		Частота повторений, Гц	Литература
			Дж/л	Дж/г		
He (750), SF ₆ (12), C ₃ H ₈ (1)	II	0,07	1,8	6,4	1	182
SF ₆ (10), H ₂ (4)	I	0,0004	0,04	0,47	100	183
То же	I	0,00012	0,0013	0,015	10^4	183
SF ₆ (50), H ₂ (4)	I	0,012	1	2	—	184
SF ₆ (70), Ar (30), H ₂ (5)	III	0,06	0,7	1,2	—	186
SF ₆ (20), C ₄ H ₁₀ (0,4)	I	0,43	0,43	0,42	—	187
SF ₆ (250), H ₂ (20), He (280)	I	0,32	16,7	7,6	—	188
SF ₆ (50), H ₂ (17)	I	0,15	6,2	15	—	189
SF ₆ (105), H ₂ (15)	I	0,12	4,5	5	0,03	191
SF ₆ (30), H ₂ (5)	I	0,002	0,025	1	10	194

электрическом и химическом к. п. д., не превышающем нескольких процентов), однако простота, взрывобезопасность и низкая стоимость конструкции, а также химическая стабильность активной среды, допускающая работу лазера с высокой частотой повторений, обуславливают широкое распространение таких систем.

Активная среда лазеров рассматриваемого типа обычно состоит из смеси фторсодержащего вещества (например, SF₆) с водородом или другим водородосодержащим веществом (CH₄, C₂H₆, C₃H₈ и др.), которая с целью

улучшения свойств разряда, как правило, разбавляется инертным газом (He, Ar). Возбуждение лазеров осуществляется с помощью техники импульсного поперечного разряда, разработанной в течение последнего десятилетия и хорошо зарекомендовавшей себя как средство накачки молекулярных лазеров высокого давления. Указанная техника включает в себя устройство, формирующее короткие импульсы высокого напряжения, электроды специальной конфигурации, обеспечивающей равномерный по объему пробой разрядного промежутка, и в некоторых случаях дополнительные электроды, используемые для зажигания вспомогательного разряда, который облегчает равномерное по объему зажигание основного разряда. Такая техника позволяет с помощью сравнительно простых и недорогих систем осуществлять равномерный по объему импульсный разряд в газе высокого давления (на уровне атмосферного) при межэлектродных расстояниях порядка 1 см и более. Прокачка активной среды в направлении, перпендикулярном направлениям напряженности электрического поля и оптической оси резонатора, позволяет осуществлять непрерывное охлаждение и возобновление рабочей смеси, а, следовательно, открывает возможность создания систем с высокой частотой повторений.

Число публикаций, посвященных разработке и исследованию импульсных химических лазеров с поперечным возбуждением, весьма велико (свыше 100). К наиболее интересным из работ последних лет можно отнести работы ¹⁸²⁻¹⁹⁴, некоторые основные результаты которых сведены в табл. XIII. Как можно видеть из сравнения данных, представленных в табл. XII и XIII, удельные выходные характеристики лазеров рассматриваемого типа в среднем примерно на порядок уступают соответствующим характеристикам лазеров, возбуждаемых в результате цепной реакции. Этот легко объяснимый факт связан с тем обстоятельством, что для любого из перечисленных типов лазеров энергия, требуемая для образования одного атома фтора, слабо зависит от способа инициирования и, как правило, в 10—20 раз превышает энергию лазерного кванта. Приведенное соотношение энергий и определяет предельное значение к. п. д. лазеров рассматриваемого типа, не превышающее нескольких процентов. В то же время к. п. д. лазеров на цепной реакции, очевидно, превосходит указанное значение во столько раз, сколько звеньев цепи успевает прореагировать до полного подавления инверсии. Несмотря на более низкие значения к. п. д. и удельной выходной энергии, лазеры рассматриваемого типа широко используются в лабораторных исследованиях.

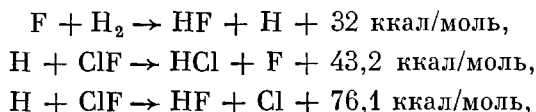
в) Другие типы импульсных химических лазеров

Хотя основное направление исследований и разработок в области химических лазеров связано с лазерами на молекулах HF и DF, эти молекулы далеко не исчерпывают список соединений, на основе которых может быть осуществлено превращение химической энергии в световую. Так, довольно высокими выходными параметрами характеризуются импульсные лазеры на переходах молекулы HBr, образующейся в результате реакции:



Возбуждение лазера легко осуществляется как в продольном ¹⁹⁵, так и в поперечном ¹⁹⁶⁻²⁰¹ разрядах, причем в наиболее удачных установках значения к. п. д. и энергии импульса оказываются того же порядка, что и в случае рассмотренных выше HF(DF)-лазеров.

Еще один интересный тип импульсного химического лазера работает на переходах молекулы HCl и возбуждается в результате протекания реакции (29). Судя по публикациям ²⁰²⁻²¹², удельные выходные параметры этого лазера более чем на порядок уступают соответствующим характеристикам лазера на HF . Максимальная энергия импульсов лазерного излучения не превышает значения 20—30 мДж ²⁰⁷ при фотоиницировании реакции и к. п. д. лазера на уровне $10^{-2}\%$. Как показывают экспериментальные исследования ²⁰⁸⁻²⁰⁹, низкие выходные характеристики лазера объясняются вредной ролью процессов разрушения колебательно-возбужденных молекул HCl при столкновениях с атомами Cl и молекулами HCl , Cl_2 . Недавно сообщалось ²¹², что существенное увеличение выходных характеристик данного лазера достигается при использовании в качестве хлорсодержащего вещества соединения ClF . В смеси этого вещества с водородом протекает цепная реакция



в результате которой возникает инверсия на переходах молекул HF и HCl одновременно.

Вообще следует подчеркнуть, что возникновение инверсной заселенности на колебательно-вращательных переходах двухатомных молекул,

Таблица XIV

Параметры импульсных лазеров, возбуждаемых в результате окисления элементов, входящих в состав взрывающихся проволок

Элемент	Окислитель	Давление окислителя, Торр	Длительность генерации, мкс	Диапазон длин волн генерации, мкм	Энергия нулевого кванта колебаний, см ⁻¹	Теплота реакции, ккал/моль
Li	F ₂	25,6	2,6	16—13	914,33	101,0
C	F ₂	41,0	2,0	24—10,5	1308,1	91,0
C	O ₂	71,8	2,0	24—5	2169,52	137,8
Mg	F ₂	28,2	1,5	13,5—12,8	717,6	69,5
Mg	F ₂	30,1	2,8	14—12,8	717,8	69,5
Al	F ₂	24,6	1,7	13,5—12,5	801,95	122,5
Ti	F ₂	24,8	1,6	24—11,1	593,0	110,1
Ti	NF ₃	26,2	1,7	24—5	593,0	87,5
Ti	O ₂	65,5	1,4	24—10,5	1008,4	49,7
Fe	F ₂	28,4	2,2	24—11,1	630,0	69,2
Ni	F ₂	25,8	2,2	24—10,5	740,0	66,0
Cu	F ₂	26,7	2,1	24—11,1	621,89	50,1
Pt	F ₂	28,1	2,4	24—11,1	—	—
Au	F ₂	28,6	1,3	24—10,5	—	35,0
U	F ₂	30,5	3,0	24—10,5	483,0	126,0
U	O ₂	51,7	1,9	16—8,8	920,0	60,2

образующихся в результате протекания достаточно быстрых экзотермических реакций, является скорее правилом, чем исключением. Так, в табл. XIV приведены параметры лазеров, реализованных в работе ²¹³ при импульсном окислении различных элементов. Указанные элементы входили в состав тонких проволок, электрический взрыв которых, осуществляемый в атмосфере окислителя, приводил к быстрому окислению элементов и образованию колебательно-возбужденных двухатомных молекул. Как видно, диапазон длин волн генерации импульсных лазеров рассматриваемого типа перекрывает значительную часть инфракрасной области спектра.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Направление, связанное с исследованиями и разработками химических лазеров, возникло в связи с проблемой преобразования химической энергии в энергию когерентного излучения. Однако значение этих исследований выходит далеко за рамки указанной проблемы. С точки зрения науки химический лазер представляет собой устройство, где в сравнительно небольшом объеме происходит богатое разнообразие химических, релаксационных газодинамических и других процессов. Характер протекания этих процессов, взаимно влияющих друг на друга, определяет параметры химического лазера. Поэтому исследования в области химических лазеров, стимулированные главным образом приложениями дают уникальную возможность изучения процессов, происходящих в неравновесных химически активных молекулярных газах при воздействии внешних источников энергии. Направление науки, в которое вылились подобные исследования, в настоящее время интенсивно развивается; это можно видеть и из представленного обзора. Таким образом, перед нами еще один пример интенсивного воздействия прикладных исследований на фундаментальную науку.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Polanyi J. C. — J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 347.
Ораевский А. Н. — ЖЭТФ, 1963, т. 45, с. 177; 1965, т. 48, с. 1150; 1968, с. 55, с. 1423.
2. Tальрозе В. Л. — Кинет. и катализ, 1964, т. 5, с. 11.
3. Kasper J. V. V., Pimentel G. C. — Phys. Rev. Lett., 1965, v. 14, p. 352.
4. Klass P. J. — Aviat. Week and Space Technol., 1978, v. 109, № 8, p. 38.
5. Gerber R. A., Patterson E. L. — J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 3524; J. Quantum Electron., 1975, v. 11, p. 642.
6. а) Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. — М.: Атомиздат, 1980.
б) Елецкий А. В., Палкина Л. А., Смирнов Б. М. Явления переноса в слабоионизованной плазме. — М.: Атомиздат, 1975.
7. Башкин А. С. и др. Химические лазеры. — М.: ВИНТИ, 1975.
8. Джиджоев М. С., Платоненко В. Т., Хохлов Р. В. — УФН, 1970, т. 100, с. 641.
9. Елецкий А. В. — В кн. Химия плазмы/Под ред. Б. М. Смирнова. — М.: Атомиздат, 1974. — Вып. 1, с. 67.
10. Химические лазеры/Под ред. Р. Гросса, Дж. Ботта. — М.: Мир, 1980.
11. Комра К. L. Chemical Lasers: Fortschritte der Chemischen Forschung. — Heidelberg: Springer-Verlag, 1973. — (Topics in Current Chemistry. V. 37).
12. Patel C. K. N. — Phys. Rev. Ser. A, 1964, v. 136, p. 1187.
13. Schuler K. E., Carrington T., Light J. C. — Appl. Opt., Suppl. II, 1965, p. 81.
14. Polanyi J. C. — Ibid., p. 109.
15. Treanor C. E., Rich J. W., Rehm R. J. — J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 1798.
16. Fischer E. R., Kummeler R. H. — Ibid., 1968, v. 49, p. 1085.
17. Brau C. A. — Physica, 1972, v. 78, p. 533.
18. Гордиец Б. Ф. и др. — УФН, 1972, т. 108, с. 655.
19. Жданок С. А., Напартович А. П., Старостин А. Н. — ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 130.
20. Никитин Е. Е., Осипов А. И. Колебательная релаксация в газах. — М.: ВИНТИ, 1977.
21. Мамедов Ш. С. — Тр. ФИАН СССР, 1979, т. 107, с. 3.
22. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Панченко В. Я. — Ibid., с. 68.
23. Nomann K. H. et al. — Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1970, Bd. 70, S. 585.
24. Игошин В. И., Кулаков Л. В., Никитин А. И. — Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР), 1973, № 1, с. 3.

23. Игошин В. И., Кулаков Л. В., Никитин А. И.— Кв. электрон., 1973, № 4 (16), с. 50.
24. Chang H. W., Setser D. W.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 2298.
25. Goldberg I. B., Schneider G. R.— Ibid., 1976, v. 65, p. 147.
26. Berry M. J.— Ibid., 1973, v. 59, p. 6229.
27. Muckerman J. T.— Ibid., 1971, v. 54, p. 1155.
28. Jaffe R. L., Anderson J. B.— Ibid., p. 2224; 1972, v. 56, p. 682; 1973, v. 59, p. 1128.
29. Muckerman J. T.— Ibid., 1972, v. 56, p. 2997.
30. Wilkins R. L.— Ibid., 1972, v. 57, p. 912.
31. Капралова Г. А., Марголин А. П., Чайкин А. М.— Кинет. и катализ, 1970, т. 11, с. 811.
32. Toon R., Reid G. P.— Trans. Far. Soc., 1971, v. 67, p. 3513.
33. Komp K. L., Wanner J.— Chem. Phys. Lett., 1973, v. 12, p. 560.
34. Polanyi J. C., Woodall K. B., Maylotte D. H.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 1547, 1561, 1574.
35. Schafer T. P. et al.— J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 3385.
36. Blair N. C., Truhlar D. G.— Ibid., 1973, v. 58, p. 1090.
37. Polanyi J. C., Sloan J. J.— Ibid., 1972, v. 57, p. 4988.
38. Додонов А. Ф. и др.— Кинет. и катализ, 1970, т. 11, с. 821.
39. Wilkins R. L.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 2326.
40. Wilkins R. L.— Ibid., 1975, v. 63, p. 2963.
41. Johnathan N., Okuda S., Timlin D.— Mol. Phys., 1972, v. 24, p. 1143.
42. Albricht K. G. et al.— J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 3632.
43. Anlauf K. G. et al.— Disc. Farad. Soc., 1967, v. 44, p. 183; J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 1561.
44. Anderson J. B., Kung R. V. T.— Ibid., 1973, v. 58, p. 4277.
45. Sullivan J. H.— Ibid., 1962, v. 36, p. 1925.
46. Parr C. A., Polanyi J. C., Wong W. H.— Ibid., 1973, v. 58, p. 5.
47. Mei C. C., Moore C. B.— Ibid., 1979, v. 70, p. 1759.
48. Bogan D. J., Setser D. W.— Ibid., 1976, v. 64, p. 586.
49. Ahl J. L., Binus W. R.— J. Quantum Electron., 1976, v. 12, p. 26.
50. Foster K. D.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 2451.
51. Васильев Г. К. и др.— ДАН СССР, 1974, т. 215, с. 120.
52. Jonathan N. et al.— Appl. Opt., 1971, v. 10, p. 1821.
53. Pacey P. D., Polanyi J. C.— Ibid., p. 1725.
54. Heidner R. F. et al.— J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 4509.
55. Brandt D. et al.— Chem. Phys., 1979, v. 39, p. 189.
56. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций.— М.: Наука, 1974.
57. Смирнов Б. М. Отрицательные ионы.— М.: Атомиздат, 1978.
58. Hancock G., Morley C., Smith I. W. M.— Chem. Phys. Lett., 1971, v. 12, p. 193.
59. Djeu N.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 4100.
60. Powell H. T., Kelley J. D.— Ibid., p. 2191.
61. Tsushiya S., Nielsen N., Bauer S. H.— J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 2455.
62. Cowley L. T., Horne D. S., Polanyi J. C.— Chem. Phys. Lett., 1971, v. 12, p. 144.
63. Parker J. V., Stevens R. R.— Appl. Phys. Lett., 1973, v. 22, p. 450.
64. Батовский О. М., Гурьев В. И.— Опт. и спектр., 1976, т. 41, с. 329.
65. Berry M. J.— Chem. Phys. Lett., 1972, v. 15, p. 269.
66. Berry M. J., Pimentel G. C.— J. Phys. Chem., 1970, v. 53, p. 3454.
67. Sides G. D., Tiernan T. O., Hanrahan R. J.— Ibid., 1976, v. 65, p. 1966.
68. Chen H. L. et al.— J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 2297.
69. Nygaard K. J. et al.— Appl. Phys. Lett., 1978, v. 32, p. 351.
70. Schneider B. I., Brau C. A.— Ibid., 1978, v. 33, p. 569.
71. Sides G. D., Tiernan T. O.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 2382.
72. Whittier J. S. et al.— J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 3542.
73. Fano U.— Ann. Rev. Nucl. Sci., 1963, v. 13, p. 1.
74. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.— М.: Наука, 1972.
75. Spencer D. J., Mirels H., Durran D. A.— J. Appl. Phys., 1972, v. 43, p. 1151.
76. Rapp D., Jonson H. S.— J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 695.
77. Kim P. et al.— Ibid. (in press).

78. Kolb C. E.— Ibid., 1976, v. 64, p. 3087.
79. См. ⁵⁶, гл. IV.
80. Ormonde S.— Rev. Mod. Phys., 1975, v. 47, p. 193.
81. K wok M. A., Wilkins R. L.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 2189.
82. Wilkins R. L.— Ibid., 1973, v. 58, p. 3038.
83. Hancock J. K., Green W. H.— Ibid., 1972, v. 57, p. 4515; 1973, v. 59, p. 6350.
84. Bott J. F., Cohen N.— Ibid., 1973, v. 58, p. 4539.
85. Bott J. F., Cohen N.— Ibid., 1971, v. 55, p. 3698, 5124; 1973, v. 58, p. 934; v. 59, p. 447.
86. Bott J. F.— Ibid., 1979, v. 70, p. 4123.
87. Zittel P. F., Moore C. B.— Ibid., 1973, v. 58, p. 2922; v. 59, p. 6636.
88. Steele R. V., Moore C. B.— Ibid., 1974, v. 60, p. 2794.
89. Menard-Bourcin F., Menard M. J.— C. R. Ac. Sci. Ser. B, 1974, t. 278, p. 521.
90. Kary Z., Katz B.— Chem. Phys. Lett., 1976, v. 38, p. 382.
91. Bott J. F., Heidner R. F.— J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 1544.
92. Ridley B. A., Smith I. W. M.— Chem. Phys. Lett., 1971, v. 9, p. 457.
93. McDonald R. G. et al.— J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 2934.
94. Arnoldi D., Wolfrum J.— Chem. Phys. Lett., 1974, v. 24, p. 234.
95. McDonald P. G., Moore C. B.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 5198.
96. Chen H. L., Moore C. B.— Ibid., 1971, v. 54, p. 4072, 4080.
97. Hopkins B. M., Chen H. L.— Ibid., 1972, v. 57, p. 3161, 3816, 1973, v. 59, p. 1495; Chem. Phys. Lett., 1972, v. 17, p. 500.
98. Bott J. F.— Ibid., 1974, v. 60, p. 427; v. 61, p. 2531.
99. Donovan R. J. et al.— Trans. Farad. Soc., 1970, v. 66, p. 2148.
100. Chen H. L.— J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 555.
101. Audibert M. M. et al.— Chem. Phys. Lett., 1974, v. 25, p. 158; 1973, v. 19, p. 26.
102. Lukasik J., Ducuing J.— Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 331.
103. Joffrin C. et al.— Opt. Comm., 1970, v. 2, p. 245.
104. De Martini F., Ducuing J.— Phys. Rev. Lett., 1966, v. 17, p. 117.
105. Couchouron C.— J. de Phys., 1973, t. 34, p. 687.
106. Airey J. B., Fried S. S.— Chem. Phys. Lett., 1971, v. 8, p. 23.
107. Solomon W. C. et al.— Intern. J. Chem. Kin., 1971, v. 3, p. 215.
108. Stephens R. R., Cool T. A.— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 5863.
109. Bott J. F.— Ibid., v. 57, p. 96.
110. Osgood R. M., Javan A., Sackett P. B.— Appl. Phys. Lett., 1972, v. 20, p. 269; J. Chem. Phys., 1973, v. 60, p. 1464.
111. Fried S. S., Wilson J., Taylor R. L.— J. Quantum. Electron., 1973, v. 9, p. 59.
112. Hinchey J. J.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 223, 2224.
113. Lucht R. A., Cool T. A.— Ibid., 1974, v. 60, p. 1026.
114. Васильев Г. К. и др.— ЖЭТФ, 1973, т. 64, с. 2046.
115. Blair L. S., Breshears W. D., Scott G. L.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 1582.
116. Just T., Rimpel G.— In: 3rd Conference on Chemical Molecular Lasers. St. Louis, Mo., May 1972.
117. Wilkins R. L., K wok M. A.— J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 1705.
118. Shin H. K.— Chem. Phys. Lett., 1977, v. 50, p. 377.
119. Батовский О. М. и др.— Письма ЖЭТФ, 1969, т. 9, с. 341. Басов Н. Г. и др.— Ibid., с. 613.
120. Lucht R. A., Cool T. A.— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 3962.
121. Breshears W. B., Bird P. F.— Ibid., 1970, v. 52, p. 999.
122. Bowman C. T., Seery D. J.— Ibid., 1969, v. 50, p. 1904.
123. Seery D. J.— Ibid., 1973, v. 58, p. 1796.
124. Center R. E.— Ibid., p. 5230.
125. Lewitess M. E., Davis C. C., McFarlane R. A.— Ibid., 1978, v. 69, p. 1952.
126. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах.— М.: Наука, 1975.
127. Poole P. R., Smith I. W. M.— J. Chem. Soc. Am., 1977, v. 273, p. 1434, 1447.
128. Bott J. F.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 4239.
129. Douglas D. J., Moore C. B.— Ibid., 1979, v. 70, p. 1769.
130. Hancock G., Smith I. W. M.— Appl. Opt., 1971, v. 10, p. 1827.
131. Hinchey J. J., Hobbs R. H.— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 363.
132. Leone S. R., Moore C. B.— Chem. Phys. Lett., 1973, v. 19, p. 340.
133. Burak I. ea.— Ibid., 1972, v. 16, p. 306; v. 17, p. 345.

134. Mahan B. H.— J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 98.
135. Sharma R. D.— Ibid., 1968, v. 49, p. 5195; 1969, v. 50, p. 919; 1971, v. 54, p. 810; Phys. Rev., 1969, v. 177, p. 102.
136. Osgood R. M., Sackett P. B., Javan A.— Appl. Phys. Lett., 1972, v. 20, p. 469; 1973, v. 22, p. 254.
137. Airey J. R., Smith I. W. M.— Chem. Phys. Lett., 1971, v. 8, p. 23.
138. Tam W. G.— Ibid., 1972, v. 15, p. 113; Can. J. Phys., 1972, v. 50, p. 2691.
139. Wittig K., Smith I. W. M.— Chem. Phys. Lett., 1972, v. 16, p. 292.
140. Emmanuel G.— J. Quantit. Spectr. and Rad. Transfer, 1971, v. 11, p. 1481.
141. Emmanuel G., Whittier J. S.— Appl. Opt., 1972, v. 11, p. 2047.
142. Skifstad J. C.— Combust. Sci. Technol., 1973, v. 6, p. 287.
143. Mirels H., Hofland R., King W. S.— AIAA J., 1973, v. 11, p. 156.
144. Spencer D. J., Mirels H., Durran D. A.— J. Appl. Phys., 1972, v. 43, p. 1151.
145. Bertrand L. e.a.— Ibid., 1977, v. 48, p. 224.
146. Stephens R. R., Cool T. A.— Rev. Sci. Instrum., 1971, v. 42, p. 1489.
147. Spencer D. J., Beggs J. A., Mirels H.— J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 1206.
148. Hinchey J. J.— Ibid., 1974, v. 45, p. 1818.
149. Cool T. A., Stephens R. R., Shirley J. A.— Ibid., 1970, v. 41, p. 4038.
150. Kwok M. A., Spencer D. J., Gross R. W. F.— Ibid., 1974, p. 3500.
151. Wilson L. E.— Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng., 1976, v. 76, p. 51.
152. Laser Focus, 1977, v. 13, № 11, p. 58.
153. Linevsky M. J., Kabaretta R. A.— Appl. Phys. Lett., 1973, v. 22, p. 288.
154. Wittig C., Hassler J. S., Coleman P. D.— J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 5523.
155. Jeffers W. Q., Wiswall C. E.— J. Quantum Electron., 1974, v. 10, p. 860; Appl. Phys. Lett., 1973, v. 23, p. 626.
156. Бубякин Г. Б., Елецкий А. В., Папуловский В. Ф.— УФН, 1972, т. 106, с. 723.
157. Mann M. M.— AIAA J., 1976, v. 14, p. 549.
158. Jeffers W. Q., Ageno H. J.— Appl. Phys. Lett., 1975, v. 27, p. 227.
159. Richardson R. J., Wiswall G. E.— Ibid., 1978, v. 33, p. 296.
160. Arnold S. J., Foster K. D., Snelling D. R.— J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 1189.
161. Cool T. A., Falk T. J., Stephens R. R.— Intern. J. Chem. Kin., 1969, v. 1, p. 495; Appl. Phys. Lett., 1969, v. 15, p. 318.
161. а) Cool T. A., Stevens R. R.— J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 3304; 1969, v. 51, p. 5175, Appl. Phys. Lett., 1970, v. 16, p. 55.
б) Cool T. A., Shirley J. A., Stephens R. R.— Ibid., 1970, v. 17, p. 278; J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 4038.
162. Басов Н. Г. и др.— Письма ЖЭТФ, 1971, т. 13, с. 496.
163. Cool T. A., J. Quantum Electron., 1973, v. 9, p. 72.
164. Falk T. J. Cornell Aeronaut. Lab., Buffalo, N.Y., Rept. 29061-70, C-066, 1971.
165. Tregay G. W. et al.— J. Quantum Electron., 1975, v. 11, p. 672.
166. Hager G. D. et al.— Ibid., 1979, v. 15, p. 595, 602.
167. Елецкий А. В., Кутвицкий В. А. Препринт ИАЭ № 2581.— Москва, 1975.
Mirels H., Hofland R., Whittier J. S.— J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 6660.
168. Батовский О. М., Гурьев В. И.— Квант. электроника, 1974, т. 1, с. 1446.
169. Parker J. V., Stephens R. R.— Appl. Phys. Lett., 1973, v. 22, p. 450.
170. Whittier J. S., Kerber R. L.— J. Quantum Electron., 1974, v. 10, p. 844.
171. Gerber R. A. et al.— Appl. Phys. Lett., 1974, v. 25, p. 281.
172. Жаров В. Ф. и др.— Письма ЖЭТФ, 1972, т. 16, с. 249.
173. Arahamian R. et al.— Appl. Phys. Lett., 1974, v. 24, p. 239, 384.
174. Kerber R. L. et al.— J. Quantum Electron., 1973, v. 9, p. 607.
175. Wilson J. et al.— J. Appl. Phys., 1973, v. 44, p. 5447.
176. Nichols D. B., Hall R. B., McClure J. D.— J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 4026.
177. Hofland R. et al.— J. Appl. Phys., 1974, v. 45, p. 2207; v. 47, p. 4543.
178. Tisone G. C., Hoffman J. M.— Ibid., 1976, v. 47, p. 3530.
179. Gerber R. A., Patterson E. L.— Ibid., p. 3524; J. Quantum Electron., 1975, v. 11, p. 642.
180. Mangano J. A. et al.— Appl. Phys. Lett., 1975, v. 27, p. 293.

181. Башкин А. С. и др.— Квант. электроника, 1979, т. 6, с. 2167.
182. Wlodarczyk G.— J. Quantum Electron., 1978, v. 14, p. 768.
183. Brandelik J. E., Paulson R. F.— Ibid., 1977, v. 13, p. 933.
184. Deka B. K., Dyer P. E.— Ibid., 1978, v. 14, p. 661.
185. Jacobson T. V., Kimbell G. H., Snelling D. R.— Ibid., 1973.
186. Slade P. D., Serafetinides A.— Ibid., 1978, v. 14, p. 321.
187. Obara M., Fujioka T.— Japan J. Appl. Phys., 1974, v. 13, p. 675; Appl. Phys. Lett., 1974, v. 25, p. 657.
188. Voignier F., Gastaud M.— Ibid., p. 649.
189. Запольский А. Ф., Юшко К. Б.— Квант. электроника, 1979, т. 6, с. 408.
190. Gibson A. F., Hall T. A., Hatch C. B.— J. Quantum Electron., 1977, v. 13, p. 801.
191. Midorikawa K. et al.— Ibid., 1979, v. 15, p. 190.
192. Pearson R. K. et al.— Ibid., 1973, v. 9, p. 723.
193. Deutsch T. F.— Ibid., 1974, v. 10, p. 84.
194. Jones C. R.— Appl. Phys. Lett., 1973, v. 22, p. 653.
195. Deutsch T. F.— Ibid., 1967, v. 10, p. 234; J. Quantum Electron., 1967, v. 3, p. 234.
196. Wood O. R., Chang T. Y.— Appl. Phys. Lett., 1972, v. 20, p. 77; 1973, v. 22, p. 93.
197. Burak I. et al.— Chem. Phys. Lett., 1972, v. 13, p. 322.
198. Osgood R. M.— Appl. Phys. Lett., 1976, v. 28, p. 342; 1978, v. 32, p. 564.
199. Rutt H. N.— J. Phys. Ser. D, 1979, v. 12, p. 345.
200. Oodate H.— Appl. Phys. Lett., 1974, v. 24, p. 272.
201. Wolga G. J.— J. Quantum Electron., 1972, v. 8, p. 581.
202. Airey R. J.— Ibid., 1967, v. 3, p. 208.
203. Moore C. B.— Ibid., 1968, v. 4, p. 52.
204. Naegli D. W., Ultee C. J.— Chem. Phys. Lett., 1970, v. 6, p. 121.
205. Cool T. A., Stephens R. S., Shirley J. A.— J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 4038.
206. Glaze J. A., Finzi J., Krupke W. F.— Appl. Phys. Lett., 1971, v. 18, p. 173.
207. Chen H. L., Stephenson J. C., Moore C. B.— Chem. Phys. Lett., 1968, v. 2, p. 593.
208. Baer M., Top Z. H., Alfassi Z. B.— Chem. Phys., 1977, v. 22, p. 485.
209. Alfassi Z. B. et al.— Chem. Phys., 1978, v. 31, p. 263; J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 4638.
210. Menard J., Delaporte T., Menard-Bourcin F.— J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 5127.
Amour et al.— Ibid., p. 6648.
211. Reuven Y., Ben-Shaul A., Baer M.— Ibid., 1980, v. 51, p. 130.
212. Игошин В. И.— Квант. электроника, 1979, т. 6, с. 528.
213. Rice W. W., Bettie W. H.— Chem. Phys. Lett., 1973, v. 19, p. 82.