

И. С. ЗАСЛОНКО, С. М. КОГАРКО, Е. В. МОЗЖУХИН, А. И. ДЕМИН

**О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ИНВЕРСНОЙ НАСЕЛЕННОСТИ
В ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ РАСПАДА**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 10 VI 1971)

Цепные разветвленные реакции и реакции, протекающие в режиме теплового самовоспламенения (¹⁻³), в кинетическом отношении наиболее перспективны для использования в лазерных системах. По механизму образования инверсии следует выделить химические лазеры с образованием инверсии непосредственно в элементарном химическом акте и «столкновительные» лазеры с селективным резонансным возбуждением выделенного типа колебаний многоатомной молекулы (²). В настоящей работе рассматривается способ получения инверсии в реакциях экзотермического распада, который позволяет естественным образом сочетать достоинства упомянутых систем. Рассмотрим распад многоатомных молекул А

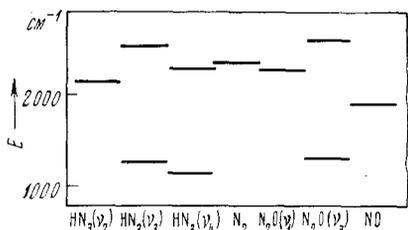


Рис. 1

Рис. 1. Схема колебательных уровней NH_3 , N_2O , N_2 и NO

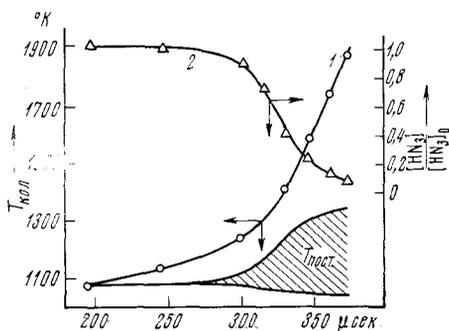


Рис. 2

Рис. 2. Колебательная неравновесность при распаде NH_3 , опыт № 5. 1 — колебательная температура $T_{\text{кол}}$ антисимметричных осцилляторов; 2 — кривая расхождения исходного вещества. Затрихован возможный диапазон изменения газовой температуры

(например, NH_3 , N_2O , COS , C_2N_2) и будем предполагать выполнение следующих условий: 1) значительная доля теплоты реакции приходится на колебательное возбуждение молекулы продукта В (N_2 , NO , CO), частота колебаний которого близка к одной из частот исходной молекулы; 2) характеристическое время реакции не больше времени колебательного $V - V$ -обмена и значительно меньше времени колебательно-поступательной $V - T$ -релаксации. В дальнейшем для конкретности будем иметь в виду распад NH_3 и N_2O , у которых существуют подходящие частоты (рис. 1), а соотношение времен τ_{VV} и τ_{VT} во многом зависит от выбора давления, температуры и состава смеси. При выполнении перечисленных условий качественная картина развития колебательной неравновесности следующая. В процессе диссоциации молекул А во вторичных экзотермических реакциях образуются колебательно возбужденные молекулы N_2^* , которые при столкновениях передают энергию в выделенный резонансный тип колебаний молекул А (для NH_3 и N_2O это антисимметричные колебания),

что приводит к росту температуры T_{ac} этого колебания. Так как колебательная температура $T_{нч}$ низкочастотных осцилляторов (главным образом изгибные и деформационные колебания) из-за эффективного $V - T$ -обмена близка к газовой T , то можно ожидать, что в процессе распада по уровням молекул A будет сравнительно легко достигаться условие инверсной населенности $T_{ac} / T_{нч} > v_{ac} / v_{нч}$. Предлагаемый способ получения инверсии

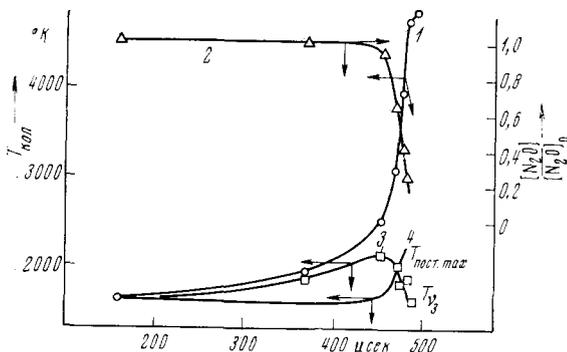


Рис. 3. Колебательная неравновесность при распаде N_2O , опыт № 10. 1 — колебательная температура антисимметричных осцилляторов; 2 — кривая расхождения исходного вещества; 3 — колебательная температура низкочастотных осцилляторов; 4 — кривая максимальной газовой температуры

обладает следующими достоинствами: 1) скорость химического превращения, а следовательно, и скорость выделения колебательной энергии может быть весьма велика благодаря колебательной накачке исходной молекулы и связанному с этим ускорению распада; 2) реализуются преимущества «столкновительной резонансной накачки» выделенного типа колебаний многоатомной молекулы, но при этом скорость реакции при прочих равных условиях будет больше, так как отсутствует инги-

бирующее действие молекул добавок (например, CO_2).

В настоящей работе экспериментально установлена возможность достижения инверсной населенности в процессе экзотермического распада HN_3 и N_2O . Опыты проводились в ударной трубе за отраженными ударными волнами. Степень колебательной неравновесности определялась на основании одновременных измерений колебательных температур T_{ac} и $T_{нч}$ в процессе распада. Методика измерения $T_{нч}$ основывается на одновременной регистрации текущей концентрации молекул A по поглощению в электронном спектре и и.-к. излучения рассматриваемой частоты колебаний молекул A

$$T_{нч} = \theta / \ln \left\{ 1 + \frac{\alpha}{\gamma} (e^{\theta/T_0} - 1) \right\}, \quad (1)$$

где θ — характеристическая температура осциллятора, $\alpha = [A]/[A]_0$ — доля превращения, $\gamma = I/I_0$ — приведенный к начальному и.-к. сигнал излучения, T_0 — начальная газовая температура.

Условия опытов и результаты измерений приведены в табл. 1. На рис. 2 и 3 показан временной ход колебательной неравновесности в процессе распада HN_3 и N_2O . Быстрый распад молекул A происходит после некоторого периода индукции. Скорость роста T_{ac} увеличивается по мере ускорения распада молекул A , максимум T_{ac} примерно соответствует времени полупревращения A . Отрыв T_{ac} от $T_{нч}$ совпадает по времени с началом быстрого распада молекул A .

Существенно, что колебательная неравновесность при распаде HN_3 наблюдается даже при весьма большом разбавлении смеси инертным газом, а в случае N_2O парциальное давление молекул N_2O , по уровням которых наблюдается инверсная населенность, составляет более чем 1 атм.

Аналитическое рассмотрение колебательной неравновесности, возникающей при экзотермическом распаде, выполнено в рамках модели быстрого колебательного обмена (⁴) между осцилляторами N_2 и $HN_3(v_2)$. Кроме того, предполагается, что лимитирующая стадия распада молекул A и энергетического выделения — первичная реакция разрыва связи в исходной молекуле и

что температура $T_{нч}$ близка к газовой. Поскольку нет теории диссоциации многоатомных молекул при большом различии в температурах колебаний разных типов, то влияние химического источника колебательной энергии целесообразно рассмотреть в двух предельных случаях: 1) скорость распада определяется температурой $T_{нч}$; 2) скорость распада зависит от температуры $T_{ас}$ накачиваемого колебания $\nu_{ас}$.

В первом случае проводилось численное интегрирование уравнения релаксации колебательной энергии осцилляторов $\text{HN}_3(\nu_2)$, получающих энергию в $V-V$ -обмене с N_2 . Вероятности $V-V$ - и $V-T$ -переходов в смеси осцилляторов А и В рассчитывались по теории ⁽⁵⁾. Доля теплоты

Т а б л и ц а 1

Условия опытов и результаты измерений

| № № п. п. | Состав, % | | | | T_0 , °K | P, атм | $(T_{ас})_m$, °K | $(T_{нч})_m$, °K | ΔT_m , °K | α_m | t_m , μсек |
|--------------|---------------|---------------|----------------------|-------|---------------|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|------------|-----------------|
| | HN_3 | CO_2 | N_2O | Ar | | | | | | | |
| 1 | 2,16 | 0,54 | — | 97,3 | 1445 | 2,69 | 1650 | — | 255 | 0,17 | 220 |
| 2 | 2,16 | 0,54 | — | 97,3 | 1275 | 3,18 | 2000 | — | 245 | 0,13 | 85 |
| 3 | 2,16 | 0,54 | — | 97,3 | 1045 | 4,25 | 1680 | — | 200 | 0,32 | 430 |
| 4 | 2,16 | 0,54 | — | 97,3 | 1110 | 4,04 | 1850 | — | 260 | 0,11 | 245 |
| 5 | 2,15 | — | — | 97,85 | 1080 | 4,58 | 1880 | — | 260 | 0,1 | 175 |
| 6 | — | — | 20 | 80 | 1850 | 8,95 | 3600 | — | 630 | 0,18 | 120 |
| 7 | — | — | 20 | 80 | 1800 | 8,61 | 5340 | — | 700 | 0,2 | 260 |
| 8 | — | — | 20 | 80 | 1825 | 8,85 | 4420 | — | 575 | 0,27 | 235 |
| 9 | — | — | 18,3 | 81,7 | 1730 | 8,0 | 3100 | 2300 | 620 | 0,2 | 140 |
| 10 | — | — | 20 | 80 | 1605 | 7,04 | 4850 | 1605 | 635 | 0,26 | 330 |
| 11 | — | — | 18,3 | 81,7 | 1600 | 7,9 | 2290 | — | 580 | 0,26 | 70 |

Примечание. T_0 — начальная поступательная температура за ударной волной; P — давление за ударной волной; ΔT_m — максимальный поступательный разогрев смеси; индекс m обозначает параметры, соответствующие максимальной $(T_{ас})_m$.

распада β , приходящаяся на колебательное возбуждение молекул N_2 , варьровалась от 10 до 70%. Численный счет дает возможность получить в условиях, близких к экспериментальным, качественное согласие между наблюдаемой и расчетными кривыми $T_{ас}$ и $T_{нч}$ как по величине максимума $T_{ас}$, так и по времени нарастания $T_{ас}$. Условие $T_{ас} / T_{нч} > \nu_{ас} / \nu_{нч}$ достигается при величине $\beta \geq 40\%$. Полученные результаты дают нижнюю расчетную границу величины отрыва $T_{ас}$ от $T_{нч}$, так как распад А предполагается независящим от колебательной накачки $\nu_{ас}$.

Противоположный предельный случай (скорость распада полностью определяется колебательной накачкой), по-видимому, значительно ближе к реальным условиям. Причина этого в том, что растяжение разрываемой связи молекулы А зависит, вообще говоря, от всех нормальных колебаний, а поскольку в процессе распада выполняется условие $T_{ас} > T_{нч}$, то можно полагать, что влияние $T_{ас}$ будет доминирующим. В рассматриваемой ситуации колебательная накачка $\nu_{ас}$ обеспечивает автоускорение распада. Критические условия такого энергетического «взрывного ускорения» определяются критерием $\tau_{хим} / \tau_{рол} = \text{const}$ ⁽⁶⁾, где $\tau_{хим}$ — характеристическое время выделения колебательной энергии, $\tau_{рол}$ — эффективное время релаксации антисимметричных колебаний. Это отношение при переменной газовой температуре и химической накачке представляется в виде *

$$\left(\left[(\tau^{VV}\alpha)^{-1} + \frac{k_A}{\tau^{VT}\alpha} \exp\left(-\frac{\theta_B - \theta_A}{T}\right) \right] + \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{\theta_B - \theta_A}{T^2} \frac{dT}{dt} + \exp\left(-\frac{\theta_B - \theta_A}{T}\right) \frac{dk_A}{dt} \right) / \frac{\varepsilon_{хим} dk_A}{\alpha dt} = \text{const}, \quad (2)$$

* Уравнение релаксации колебательной энергии при переменной температуре T и химической накачке приводится в (7).

где $dk_A/dt \cong k_1(1 + [A]/[B])$, k_1 — константа скорости первичной стадии распада, $k_A = [B]/[A]$, $\alpha \cong 1 + k_A \exp(-(\theta_B - \theta_A)/T)$, $\varepsilon_{\text{хим}}$ — среднее число квантов, приходящихся на одну молекулу В, возникающую во вторичных экзотермических реакциях. Факторы, уменьшающие отношение (2), способствуют возникновению взрыва, увеличивающие — препятствуют. Из (2), в частности, вытекает ограниченность области «энергетического взрывного распада» (а соответственно и инверсии) сверху и снизу по температуре и, по крайней мере сверху, по давлению.

Интереснейшая особенность экзотермического распада молекул А связана с возможностью реализации взрывного распада при охлаждении. Формально это следует из того, что при достаточно большой скорости охлаждения (при этом $dT/dt < 0$) отношение (2) может стать меньше критического, что поведет к автоускорению распада. Физическая сущность рассматриваемого явления заключается в специфике перезопаансного обмена колебательными квантами в смеси осцилляторов А — В, который в условиях V — V-равновесия при $\theta_B > \theta_A$ устанавливает следующее соотношение между температурами T_A , T_B и T :

$$T_A = \theta_A / \left(\frac{\theta_B}{T_B} - \frac{\theta_B - \theta_A}{T} \right). \quad (3)$$

Если в исходной смеси концентрация осцилляторов [В] больше, чем [А], то при резком понижении газовой температуры T в течение времени τ , такого что $\tau_{VV} < \tau < \tau_{VT}$ будет выполняться $T_B > T$, а температура T_A в соответствии с (3) может даже возрасти, увеличивая скорость распада и выделения колебательной энергии. Такого рода явления представляются интересными для лазерных приложений, из-за возможности осуществления больших скоростей выделения колебательной энергии при низкой газовой температуре. Передача колебательной энергии от молекул В (чаще всего N_2) может происходить не только к распадающимся молекулам А, но и к молекулам примесного газа (например CO_2), между уровнями которого будет возникать инверсия.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Гальрозе, Кинетика и катализ, 5, 11 (1964). ² М. С. Джиджосов, В. Т. Платоненко, Р. В. Хохлов, УФН, 100, 641 (1970). ³ В. И. Игошин, А. Н. Ораевский, ЖЭТФ, 59, 1240 (1970). ⁴ Н. М. Кузнецов, ДАН, 185, 866 (1969). ⁵ R. N. Schwartz, Z. J. Slawsky, K. F. Herzfeld, J. Chem. Phys., 20, 1591 (1952). ⁶ Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. АН СССР, 1967. ⁷ Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Л. А. Шелепин, Препринт ФИАН, № 63, 1970.