

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ГАЗАХ
И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЛАЗЕРЫ*Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Е. В. Ступоченко,
Л. А. Шелепин*

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	655
2. Колебательное возбуждение молекул при столкновениях	657
3. Уравнения колебательной кинетики. Релаксация молекул, моделируемых гармоническими осцилляторами	660
а) Кинетические уравнения и методы их анализа (660). б) Колебательно-поступательная релаксация (661). в) Колебательная релаксация в однокомпонентной системе двухатомных молекул (663). г) Колебательная релаксация системы радиационных осцилляторов (664). д) Колебательная релаксация в системе многоатомных молекул (665).	
4. Нерезонансный колебательный обмен. Ангармонический осциллятор. Бишарные смеси	667
а) Колебательно-поступательная релаксация в системе ангармонических осцилляторов (667). б) Колебательный обмен в системе ангармонических осцилляторов (668). в) Совместное рассмотрение процессов обмена с радиационными и $V-T$ -процессами (670). г) Влияние процессов обмена на релаксацию колебательной энергии (673). д) Колебательная релаксация в газовых смесях (675).	
5. Колебательная релаксация при наличии источников молекул	677
а) Гармоническое приближение. Диссоциация и рекомбинация (677). б) Воздействие на молекулы инфракрасного резонансного излучения (679). в) Ангармоническое приближение. Неравновесная диссоциация двухатомных молекул (680). г) Неравновесная диссоциация многоатомных молекул (681).	
6. Колебательная релаксация и молекулярные лазеры	683
а) О совместном рассмотрении колебательной релаксации с другими процессами (683). б) Лазеры на многоатомных молекулах (684). 1) Электрический CO_2 -лазер непрерывного действия (685). 2) Импульсный CO_2 -лазер с электрической накачкой (687). 3) Газодинамический лазер (688). 4) Химические и химикогазодинамические лазеры (690). в) Лазеры на двухатомных молекулах (692). 1) Лазеры на галогеноводородах (692). 2) CO -лазер (693).	
7. Заключение	695
Цитированная литература	695

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение колебательной релаксации в газах началось около сорока лет назад. Первый этап в развитии колебательной кинетики связан с наблюдением и объяснением аномального поглощения и дисперсии ультразвуковых волн в многоатомных газах. В результате работ Герцфельда и Райса ¹, Кнезера ², Рутгерса ³, Ландау и Теллера ⁴, Леонтовича ⁵ и др. была создана релаксационная теория распространения звука в газах. В основе этой теории лежало предположение, что поглощение и дисперсия звука могут быть обусловлены не только сдвиговой вязкостью и теплопроводностью, но и замедленным обменом энергией между поступатель-

ными и внутримолекулярными (колебательными) степенями свободы. Характерные времена этого обмена в молекулярном масштабе, естественной единицей которого является время свободного пробега, достигают десятков или даже сотен тысяч.

Второй этап в изучении колебательной релаксации связан в основном с исследованием ударных волн. Первыми шагами в этом направлении были работы Бете и Теллера⁶ и Зельдовича⁷, изучавших уширение ударных волн за счет медленно протекающих релаксационных процессов. Интерес к исследованию ударных волн был дополнительно стимулирован развитием ракетной техники в 40—50-х годах и способствовал появлению и усовершенствованию методики ударных труб. Применение ударных труб открыло возможность изучения колебательной релаксации в широком диапазоне температур: от тысячи до десятков тысяч градусов. Это явилось стимулом для новых теоретических исследований. Был получен целый ряд результатов: усовершенствован расчет вероятностей переходов при молекулярных столкновениях, изучены процессы колебательно-поступательного и колебательно-колебательного обмена энергией в чистых газах и смесях, рассмотрена роль источников возбужденных молекул, создана релаксационная теория термической диссоциации и т. д. Результаты этих исследований суммированы в обзорах⁸⁻¹⁰, монографиях¹¹⁻¹⁶.

Третий этап в изучении колебательной кинетики тесно связан с молекулярными лазерами. 60-е годы ознаменовались бурным развитием лазерной техники. Использование в качестве активной среды молекулярных газов позволило получить большие мощности генерации в широком спектральном интервале от ближней инфракрасной до субмиллиметровой области. Молекулярные лазеры на колебательно-вращательных переходах являются в настоящее время самыми мощными лазерами, работающими в непрерывном режиме. Разработка лазеров вызвала дальнейшее развитие колебательной кинетики, связанное, в частности, с детальным анализом населенности колебательных уровней, исследованием релаксации в существенно неравновесных условиях как в двухатомных, так и в многоатомных молекулах, учетом влияния на процессы различных физических факторов. На основе представлений колебательной кинетики удалось понять механизмы работы почти всех лазеров на колебательных переходах, а для ряда из них оценить инверсные населенности и построить основные зависимости от внешних параметров. Помимо лазеров, развитие колебательной кинетики стимулировалось также изучением физических процессов в газодинамике, химической кинетике, физике атмосферы.

Данная статья имеет целью восполнить пробел, связанный с отсутствием обзорной литературы по колебательной кинетике, где были бы суммированы достижения последних лет, включая приложения теории к молекулярным лазерам. В основе изложения лежит сравнение характерных времен различных процессов переноса энергии в молекулярных системах. Такой подход дает возможность изучать такие сложные системы, как молекулярные газы, что позволяет отделить определяющие процессы от процессов, играющих в данном явлении второстепенную роль.

В соответствии с характерными временами общий анализ колебательной релаксации можно провести, если использовать определенную иерархию следующих кинетических процессов: 1) $V - T$ -процессы — обмен энергией между колебательными и поступательными степенями свободы; 2) $V - V$ -процессы — колебательный обмен внутри одного типа колебаний; 3) $V - V'$ -процессы — колебательный обмен между разными типами колебаний, разными молекулами; 4) релаксационные процессы при наличии медленно меняющихся источников; 5) совместное рассмотрение колебательной релаксации и других кинетических процессов, имеющих сопо-

ставимые характерные времена и определяющих поведение реальных систем. Примером таких систем являются молекулярные лазеры.

Составной частью в анализе колебательной кинетики является определение вероятностей элементарных процессов. По методам их расчета имеется ряд обзоров¹⁷⁻²¹ и монографии^{11, 15, 22}. В связи с этим вопросы, касающиеся методики расчета и выбора вероятностей, кратко обсуждаются только в гл. 2 и в основном лишь с точки зрения непосредственного использования вероятностей в колебательной кинетике. В гл. 3—5 проводится рассмотрение основного круга задач колебательной релаксации. Релаксационные процессы в молекулярных лазерах на колебательно-вращательных переходах анализируются в гл. 6.

2. КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ

При конкретных расчетах колебательной релаксации в газах необходимо знать вероятности различных элементарных процессов. Ниже кратко рассмотрены методы вычисления вероятностей колебательных переходов при столкновениях молекул, причем основное внимание уделено результатам, имеющим непосредственное отношение к задачам молекулярной кинетики. Для анализа колебательного возбуждения при молекулярных столкновениях (относящегося к типу задач многих тел) практический интерес представляет область малых энергий поступательного движения (менее 10 эв). При этом обычно выполняется условие адиабатического приближения (по электронно-поступательному движению), которое можно записать в виде

$$\tau_{ст} \gg \tau_{эл} \sim \hbar / \Delta E_{эл}. \quad (2.1)$$

Кроме того, для большинства молекул выполняется условие адиабатичности по электронно-колебательному движению:

$$\tau_{кол} \sim \hbar / \Delta E_{кол} \gg \tau_{эл}. \quad (2.2)$$

В (2.1), (2.2) $\tau_{ст} \sim a/v$ — характерное время столкновения, a — эффективный радиус действия межмолекулярных сил, v — средняя скорость молекулы, $\tau_{эл}$ и $\tau_{кол}$ — характерные времена электронного и колебательного движений, $\Delta E_{эл}$ и $\Delta E_{кол}$ — энергии электронного и колебательного переходов.

В адиабатическом приближении (2.1), (2.2) можно не учитывать в явном виде электронные переходы и электронное движение (в неявном виде оно всегда учтено в потенциалах межатомного и межмолекулярного взаимодействий), а ограничиться рассмотрением поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы. При этом столкновения молекул моделируются столкновениями вращающихся гармонических или ангармонических осцилляторов; для них обычно хорошо выполнены условия

$$\tau_{ст} \gg \tau_{кол}, \quad (2.3)$$

$$\tau_{ст} < \tau_{в} \sim \hbar / \Delta E_{вр}; \quad (2.4)$$

здесь $\tau_{вр}$ — характерное время вращательного движения с энергией перехода $\Delta E_{вр}$. Одновременное выполнение этих условий означает, что вероятность возбуждения вращательных уровней значительно больше вероятности колебательного возбуждения, поэтому при изучении колебательной релаксации можно считать, что равновесие между поступательными и вращательными степенями свободы уже установилось.

К исключениям из правила (2.3) относятся случаи столкновения легкой молекулы с тяжелой (например, I_2 — He, где $\Delta E_{кол}$ мало, а v велико) и случай перехода между верхними колебательными уровнями, где $\Delta E_{кол}$ мало. Условие (2.4) не выполняется для молекул водорода и его тяжелых изотопов, а также для высоких вращательных уровней ($\Delta E_{вр}$ велико). Условие адиабатичности (2.2) может не выполняться при столкновении молекул в вырожденном электронном состоянии. При этом обмен энергией между колебательными и поступательными степенями свободы может происходить через электронно-колебательный резонансный неадиабатический переход. Теория таких переходов только что начинает развиваться. Обзор результатов содержится в работах^{19, 21, 22}, особо следует указать на расчеты вероятностей колебательного возбуждения молекул NO²³, N₂ и O₂²⁴.

С учетом указанных ограничений в рамках условий (2.1)—(2.4) была развита методика расчета вероятностей колебательных переходов при столкновениях молекул (см. 11, 15, 17, 18, 20, 22, а также 25—31). Во многих случаях она качественно правильно передает зависимость вероятностей колебательного возбуждения от скорости частиц. Отметим только, что при столкновении сильно полярных молекул, а также для резонансных процессов с малым суммарным изменением колебательной энергии ($\omega_{mn} \approx 0$)

эффекты притяжения за счет действующих сил могут играть важную роль, во многом определяя величину вероятности перехода и ее температурную зависимость^{20, 32-34}. Особый случай составляют также молекулы с сильно отличающимися массами ядер, для которых при столкновениях важную роль играет переход в колебательную не только поступательной, но и вращательной энергии. Вычисления вероятностей для таких молекул должны проводиться с учетом этого эффекта^{21, 22, 35-41}.

Приведем выражения, которые в настоящее время используют для практических расчетов вероятностей колебательных переходов. В случае двухатомной молекулы для вероятности переходов между колебательными уровнями m и n P_{mn} (в расчете на одно столкновение) имеем^{11, 15, 22, 42}

$$P_{mn} = \bar{V}_{mn}^2 Z_0^{-1} \frac{0,463\mu T}{\alpha^2} f(\gamma_{mn}) \exp\left(\frac{\varepsilon}{T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_{nm}}{2T}\right), \quad (2.5)$$

$$f(\gamma_{mn}) \approx \begin{cases} 8,2\gamma_{mn}^{7/3} \exp(-3\gamma_{mn}^{2/3}) & \text{при } \gamma_{mn} \geq 20, \\ \frac{1}{2} \left[3 - \exp\left(-\frac{2}{3}\gamma_{mn}\right) \right] \exp\left(-\frac{2}{3}\gamma_{mn}\right) & \text{при } \gamma_{mn} < 20, \end{cases} \quad (2.6a)$$

$$\gamma_{mn} = \left(\frac{0,32}{\alpha}\right) \left(\frac{\mu}{T}\right)^{1/2} |\Delta E_{nm}|; \quad (2.7)$$

здесь μ — приведенная масса сталкивающихся частиц (в ат. ед.), α — постоянная в экспоненциальном потенциале $\sim e^{-\alpha r}$ межмолекулярного взаимодействия (в \AA^{-1}); ΔE_{nm} — изменение колебательной энергии при переходе (в $^\circ\text{K}$), T — температура газа (в $^\circ\text{K}$). Множитель $\exp(-\Delta E_{nm}/2T)$ учитывает изменение относительной скорости частиц при столкновении и определяет больцмановский фактор $\exp(-\Delta E_{nm}/T)$, связывающий вероятности прямого и обратного переходов между состояниями m и n . Множитель $\exp(\varepsilon/T)$ приближенно учитывает притяжение сталкивающихся молекул, причем ε (в $^\circ\text{K}$) — глубина ямы в межмолекулярном потенциале с учетом этого притяжения. Функция $f(\gamma_{mn})$ называется *адиабатическим фактором*; при $\gamma_{mn} \geq 20$ (большие дефекты энергии ΔE_{mn} , сравнительно невысокие температуры) $f(\gamma_{mn}) \ll 1$ и основная температурная зависимость вероятности есть $\ln P_{mn} \sim T^{-1/3}$. В другом предельном случае $f(\gamma_{mn}) \approx 1$ и $P_{mn} \sim T$; Z_0 в (2.5) является ориентационным множителем. Для двухатомных молекул $Z_0 \sim 3-30$. В случае гомоядерных молекул выражение для Z_0 приведено в работе⁴¹. Множитель \bar{V}_{mn}^2 в (2.5) есть среднее значение квадрата матричного элемента для перехода $m \rightarrow n$. При столкновении молекулы АВ с частицей С усреднение следует провести по $\lambda_A = M_A/(M_A + M_B)$, $\lambda_B = M_B/(M_A + M_B)$ (M_A , M_B — массы ядер), что соответствует учету столкновений АВ — С и С — АВ:

$$\bar{V}_{mn}^2 = (1/2) [V_{mn}^2(\lambda_A) + V_{mn}^2(\lambda_B)].$$

Для отталкивательного потенциала $\sim e^{-\alpha r}$ и волновых функций гармонического осциллятора $V_{mn}^{\text{гар}}$ вычислено в работе²⁷.

В случае переходов $m \rightarrow m - k$ (скачок на k квантов) при условии $\lambda\alpha/(E_1 M)^{1/2} \ll 1$, которое обычно выполняется,

$$\begin{aligned} (V_{m, m-k}^{\text{гар}})^2 &\approx [m!/(m-k)! k!] (V_{k0}^{\text{гар}})^2, \\ (V_{k0}^{\text{гар}})^2 &= (k!)^{-1} (24,2\lambda^2\alpha^2/E_1 M)^k; \end{aligned} \quad (2.8)$$

здесь E_1 и M — соответственно энергия колебательного кванта осциллятора (в $^\circ\text{K}$) и его приведенная масса (в ат. ед.). При вычислении матричных элементов перехода можно также использовать волновые функции ангармонического осциллятора Морзе (см. ³¹). Для одноквантовых переходов между нижними уровнями расчет V_{mn} по волновым функциям как гармонического, так и ангармонического осцилляторов дает приблизительно одинаковые результаты, поэтому здесь целесообразно пользоваться формулой (2,8) из-за ее простоты. Однако для многоквантовых переходов, а также для переходов между верхними уровнями различие в $V_{mn}^{\text{гар}}$ и $V_{mn}^{\text{Морзе}}$ может быть значительным. Иногда влияние ангармоничности на величины матричных элементов учитывают приближенно, используя формулу (2,8) для гармонического осциллятора, но заменяя E_1 на значение колебательного кванта для рассматриваемых верхних уровней.

Таким образом, согласно (2,5), (2,8), для одноквантовых переходов в гармоническом осцилляторе имеем

$$P_{n+1, n} = (n+1)P_{1,0}. \quad (2.9)$$

В случае ангармонического осциллятора зависимость вероятностей от номера уровня сложнее. Поскольку наиболее существенную зависимость от энергии в (2,5) и (2,6) дают экспоненциальные множители, иногда для оценок ангармонические эффекты

учитывают лишь при их вычислении. В этом случае

$$P_{n+1,n} \approx (n+1)P_{1,0} \exp(\delta n), \quad (2.10)$$

где

$$\delta = \begin{cases} 4\gamma_0^{2/3}(\Delta E/E_1) - (\Delta E/T) & \text{при } \gamma_{n+1,n} \geq 20, \\ (4/3)(\Delta E/E_1) - (\Delta E/T) & \text{при } \gamma_{n+1,n} < 20, \end{cases}$$

$$\gamma_0 = \left(\frac{0,32}{\alpha}\right) \left(\frac{\mu}{T}\right)^{1/2} E_1 \quad (2.11)$$

При этом для $\gamma_{n+1,n} \geq 20$ в (2.10) $P_{1,0}$ необходимо рассчитывать с использованием (2.6а), а для $\gamma_{n+1,n} < 20$ — с (2.6б). Вероятности обратных переходов находятся из принципа детального равновесия:

$$P_{n,n+1} = P_{n+1,n} \exp[-(E_1 - 2\Delta E_n)/T]. \quad (2.12)$$

Расчет вероятностей колебательного обмена как внутри, так и между колебательными модами двухатомных или многоатомных молекул также можно рассчитывать по формулам типа (2.5)—(2.8)^{26, 27, 29}. В этом случае под энергией ΔE_{nm} в (2.5)—(2.8) следует понимать результирующее изменение колебательной энергии системы при переходе из состояния m в n . Кроме того, в (2.5) будет фигурировать не квадрат одного матричного элемента, а произведение квадратов матричных элементов переходов между начальным и конечным состояниями мод, участвующих в обмене. Для многоатомных молекул под M в (2.8) следует понимать приведенную массу осциллятора, соответствующего определенному типу колебания. Методика расчета и некоторые значения M даны в работе²⁹. Ориентационный множитель Z_0 в случае многоатомных молекул остается неопределенным, и для него обычно принимают значение $3/2 \div 10$. Вероятности одноквантового колебательного обмена для перехода $n+1 \rightarrow n$, $m-1 \rightarrow m$ внутри моды зависят от номеров уровней n и m следующим образом:

$$Q_{n+1,n}^{m-1,m} = (n+1) m Q_{1,0}^{0,1} \quad (\text{гармонический осциллятор}), \quad (2.13)$$

$$Q_{n+1,n}^{m-1,m} = (n+1) m Q_{1,0}^{0,1} \exp\left[(m-n-1)\frac{\Delta E}{T} - \frac{4}{3}\gamma_0\frac{\Delta E}{E_1}|m-n-1|\right]$$

(ангармонический осциллятор). (2.14)

Выражение (2.14) получено при использовании (2.6б), т. е. для случая $\gamma_0(2\Delta E/E_1) \times |m-n-1| < 20$. Вероятности обратных переходов получаются из принципа детального равновесия:

$$Q_{n,n+1}^{m,m-1} = Q_{n+1,n}^{m-1,m} \exp[-(2\Delta E/T)(m-n-1)]. \quad (2.15)$$

Как уже указывалось, вышеизложенная методика и формулы (2.5)—(2.8) непригодны для расчета вероятностей колебательного возбуждения молекул с сильно различающимися массами атомов и в случае, когда столкновения молекул являются неадиабатическими (по электронно-колебательному взаимодействию). Вычисления вероятностей для многоатомных молекул, содержащих атомы водорода или дейтерия, проведены в работе³⁶, а для молекул галогеноводородов — в работах³⁸⁻⁴¹. При этом использовались формулы типа (2.5)—(2.8) с заменой в них приведенной массы μ на некоторую эффективную массу столкновения $\mu_{\text{эфф}} < \mu$. В работах^{40, 41}, где получено хорошее согласие теории с экспериментом, учитывалось также влияние эффектов ориентации молекул и дальнодействующих сил притяжения. Вероятности колебательного возбуждения при неадиабатических столкновениях $\text{NO} - \text{NO}$, $\text{N}_2 - \text{O}$, $\text{O}_2 - \text{O}$ вычислены в работах^{23, 24} и измерены в работах^{43, 44}.

При расчетах вероятностей переходов большое влияние на точность результатов оказывает способ определения параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия $V(r)$. Различные методы определения потенциалов взаимодействия обсуждаются в обзоре⁴⁵.

Необходимо отметить, что рассмотренная методика расчета вероятностей переходов в бездипольных молекулах дает точность лишь по порядку величины. Для полярных молекул она вообще может быть использована с большой осторожностью, поскольку детальный учет сил взаимодействия может сильно изменить результаты^{32, 33, 41}. Однако в задачах молекулярной кинетики зачастую оказываются важными не столько абсолютные значения вероятностей, сколько порядок величины отношения вероятностей различных процессов. А эти отношения существующие методы расчета позволяют вычислять со значительно большей точностью.

3 УРАВНЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ КИНЕТИКИ РЕЛАКСАЦИЯ МОЛЕКУЛ, МОДЕЛИРУЕМЫХ ГАРМОНИЧЕСКИМИ ОСЦИЛЛЯТОРАМИ

а) Кинетические уравнения и методы их анализа. В общем случае картина релаксационных процессов в молекулярных системах является сложной. Ниже исследуется чисто колебательная кинетика, т. е. предполагается возможным обособленное рассмотрение колебательного возбуждения от электронного и вращательного, что, во всяком случае, справедливо при выполнении условий (2.1)—(2.4). Колебательная кинетика включает в себя анализ релаксационных процессов в ансамблях двухатомных молекул (один тип колебаний, десятки колебательных уровней), многоатомных молекул (несколько типов колебаний и система комбинационных уровней), а также в различных молекулярных смесях. Для характеристики основных процессов в колебательных системах выпишем кинетические уравнения, описывающие типичный случай — колебательную релаксацию в случае бинарной смеси газов двухатомных молекул А и В:

$$\begin{aligned} \frac{dx_n}{dt} = & Z_{AA} \sum_{m \neq n} [P_{mn}(AA)x_m - P_{nm}(AA)x_n] + \\ & + Z_{AB} \sum_{m \neq n} [P_{mn}(AB)x_m - P_{nm}(AB)x_n] + \\ & + \frac{Z_{AA}}{N_A} \sum_{i, j, m \neq n} [Q_{mn}^{ij}(AA)x_i x_m - Q_{nm}^{ji}(AA)x_j x_n] + \\ & + \frac{Z_{AB}}{N_B} \sum_{i, j, m \neq n} [Q_{mn}^{ij}(AB)y_i x_m - Q_{nm}^{ji}(AB)y_j x_n] + \\ & + \left(\sum_{m > n} A_{mn} x_m - \sum_{m < n} A_{nm} x_n \right) + \left(B_n + \sum_{m \neq n} C_m x_m - C_n x_n \right). \quad (3.1) \end{aligned}$$

Аналогично (3.1) записывается система для молекулы В. Уравнения типа (3.1) являются уравнениями баланса для населенностей колебательных уровней молекул. В (3.1) x_n (y_n) — населенность n -го колебательного уровня молекулы А (В), отнесенная, например, к единице объема, Z_{AA} и Z_{AB} — частоты столкновений молекулы А соответственно с молекулами А и В, N_A и N_B — концентрации молекул А и В, A_{mn} — вероятность спонтанного радиационного перехода $m \rightarrow n$ молекулы А. Первые две квадратные скобки в (3.1) описывают колебательно-поступательный обмен ($V - T$ -процессы) при столкновении молекулы А с молекулами А и В с вероятностями (отнесенными к одному столкновению) соответственно $P_{mn}(AA)$ и $P_{mn}(AB)$. Третья скобка характеризует $V - V$ -процессы, т. е. обмен квантами между молекулами А (с вероятностью на одно столкновение $Q_{mn}^{ij}(AA)$, которая соответствует переходу молекул с уровней m и i на уровни n и j). Четвертая скобка описывает колебательный обмен между различными молекулами (с вероятностью на одно столкновение) $Q_{mn}^{ij}(AB)$ при переходе молекулы А с уровня m на n , а В — с уровня i на j . Наконец, последняя скобка в (3.1) учитывает положительные (со скоростью образования B_n) и отрицательные (с вероятностью гибели C_n) источники молекул на уровне n , а также переходы на уровень n с других колебательных состояний молекулы при внешних воздействиях (при возбуждении уровней электронным ударом, резонансным оптическим излучением и т. д.). Не останавливаясь на вопросах обоснования уравнений (см. ^{46, 47}), рассмотрим методы их анализа. Разумеется, в большинстве

случаев непосредственное решение кинетических уравнений типа (3.1) практически невозможно без упрощающих предположений. Центральным пунктом во всей колебательной кинетике, позволяющим упростить систему типа (3.1) и с успехом решать многочисленные прикладные задачи, является использование различия в характерных временах тех или иных колебательных процессов. (В ряде случаев в колебательной кинетике получены более детальные результаты, чем, например, в атомной.) Учет «иерархии» характерных времен для различных процессов при упрощении кинетических уравнений позволяет при рассмотрении релаксации получать результаты, не зависящие от уточнения данных о сечениях.

В этой главе анализируется приближение гармонического осциллятора с учетом соотношений между временами $V - T$ -, $V - V$ - и радиационных процессов (τ_{VT} , τ_{VV} , τ_r).

При практических приложениях колебательной кинетики нужно помнить, что полученные соотношения не являются универсальными и годятся только для определенных условий. Так, например, приближение гармонического осциллятора справедливо при не слишком больших накачках колебательной энергии в систему, сравнительно небольших отклонениях от равновесия и в случае, когда рассматриваются населенности нижних колебательных уровней. Поскольку это приближение рассмотрено в обзорной литературе⁸⁻¹⁶, ниже излагаются в основном новые результаты последних лет с минимальным привлечением сведений, приведенных в работах⁸⁻¹⁶.

б) Колебательно-поступательная релаксация. Изучение процесса колебательно-поступательного обмена энергией ($V - T$ -процессы) удобно проводить на примере колебательной релаксации молекул, составляющих малую примесь в инертном газе, когда в уравнениях (3.1) можно пренебречь чисто колебательным обменом. При этом колебательная релаксация двухатомных молекул, моделируемых гармоническим осциллятором с энергией колебательного кванта E_1 , описывается системой уравнений

$$dx_n/dt = Z (P_{n+1, n} x_{n+1} - P_{n, n+1} x_n + P_{n-1, n} x_{n-1} - P_{n, n-1} x_n), \quad (3.2)$$

в которой учтены только одноквантовые переходы, что справедливо, согласно (2.5)–(2.7), (2.8), при не слишком высоких температурах газа T . Из (3.2) с учетом соотношений (2.9) и (2.12) следует уравнение для колебательной энергии $E_{\text{кол}} = E_1 \sum_n n x_n(t)$ ⁴

$$dE_{\text{кол}}/dt = -(\tau_{VT})^{-1} (E_{\text{кол}} - E_{\text{кол}}^0); \quad (3.3)$$

здесь $E_{\text{кол}}^0 = \exp(-E_1/T) [1 - \exp(-E_1/T)]^{-1} E_1 N$ — равновесное значение колебательной энергии, N — плотность числа молекул,

$$\tau_{VT} = \{Z P_{1,0} [1 - \exp(-E_1/T)]\}^{-1}. \quad (3.4)$$

Время релаксации τ_{VT} является величиной, которая во многих случаях непосредственно измеряется в эксперименте (ударные трубы, метод спектрофона, ультразвуковой метод, в последнее время лазеры). К настоящему времени имеются сотни экспериментальных работ, в которых изучается зависимость τ_{VT} от температуры (подробная библиография дана в работах^{11, 12, 15, 48-52}). Их анализ показывает, что для подавляющего большинства изученных газов температурная зависимость времени колебательной релаксации хорошо описывается формулой Ландау — Теллера

$$\ln(\tau_{VT} Z) \sim T^{-1/3}. \quad (3.5)$$

На основании этого в работе ⁵² предложено простое полумпирическое соотношение для времени колебательной релаксации

$$\ln(\tau_{VT}p) = 1,16 \cdot 10^{-3} \mu^{1/2} E_1^{1/3} (T^{-1/3} - 0,015 \mu^{1/4}) - 18,42; \quad (3.6)$$

здесь τ_{VT} выражено в сек, p — в атм, T и E_1 — в °K, μ — в атомных единицах. Выражение (3.6) полезно при практических расчетах вероятностей для неполярных и слабополярных молекул, однако им следует пользоваться с осторожностью. Как уже указывалось в гл. 2, отклонение от формул (2.5) — (2.8), а значит, и от (3.5), (3.6) может быть обусловлено неадиабатическим характером столкновений, сопровождающихся электронно-колебательным взаимодействием (столкновения NO — NO, N₂ — O, O₂ — O, N₂ — атом щелочного металла), существенным вкладом в релаксацию колебательно-вращательных переходов (галогеноводороды

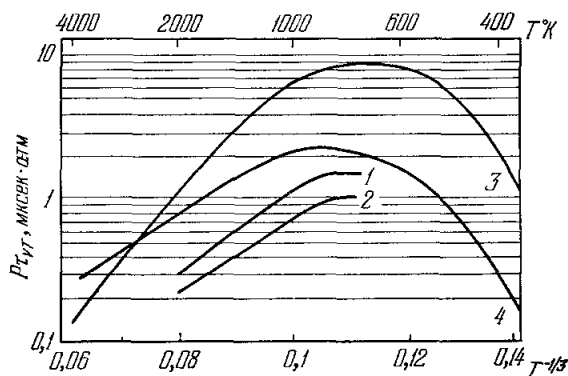


Рис. 1. Температурная зависимость времени колебательной релаксации для столкновений HBr — HBr (1), HI — HI и HCl — HCl (2), DF — DF (3) и HF — HF (4) (по данным ⁴⁰, ⁴¹, ⁵³).

и другие молекулы, содержащие легкие ядра), важной ролью дальнедействующих сил притяжения (полярные молекулы). Температурную зависимость τ_{VT} для галогеноводородов иллюстрирует рис. 1. Кроме того, колебательная релаксация в газах в области температур, где продолжительность столкновений оказывается меньше периода молекулярных колебаний (неадиабатичность по колебательно-поступательному взаимодействию), также не описывается (3.5), (3.6). Типичным примером таких газов являются смеси I₂ и Br₂ с легкими инертными газами. В экспериментальных работах ^{53–55} показано, что с уменьшением температуры время релаксации сначала падает (в соответствии с теорией Ландау — Теллера), достигает минимума при $\tau_{ст}/\tau_{кол} \sim 1$, а затем начинает расти. В частности, в работе ⁵⁵ в смесях Br₂ с He, Ne, Ar, Xe фактор адиабатичности $\tau_{ст}/\tau_{кол}$ изменялся в интервале $0,5 \leq \tau_{ст}/\tau_{кол} \leq 1,8$.

В многих случаях требуется знание не только законов релаксации полной колебательной энергии, но и функции распределения молекул по колебательным уровням и ее временного хода. В работе ⁵⁶ (см. также ⁵⁷, ⁵⁸) было найдено общее решение системы (3.2) (при изотермическом условии) и установлен факт сохранения формы больцмановского распределения в процессе релаксации. При этом меняется только колебательная температура. Указанное свойство системы кинетических уравнений (3.2) иногда называют *канонической инвариантностью* ⁵⁹. Отметим, что сохранение больцмановского распределения в процессе колебательной релаксации присуще только системе гармонических осцилляторов.

С повышением газовой температуры в релаксирующей системе заметную роль могут играть многоквантовые переходы энергии при столкновениях. Процесс колебательной релаксации в этом случае описывается системой уравнений

$$dx_n/dt = Z \sum_{m \neq n} (P_{mn}x_m - P_{nm}x_n), \quad (3.7)$$

решение которой проводится обычно численными методами. Такое решение для азота содержится в ⁶⁰. В наиболее интересном частном случае высоких температур ($E_1/T \gg 1$) и малых вероятностей возбуждения колебаний систему (3.7) можно упростить, если перейти от квантового (дискретного) описания к классическому (континуальному), и получить аналитическое решение. При этом малость вероятностей перехода, означающая на классическом языке малость энергии, передаваемой из поступательных степеней свободы в колебательные, позволяет перейти от интегродифференциального уравнения, заменяющего (3.7), к дифференциальному уравнению типа Фоккера — Планка:

$$\frac{\partial F(\epsilon, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left[B_\epsilon \left(\frac{\partial F}{\partial \epsilon} + \frac{F}{T} \right) \right]. \quad (3.8)$$

$F(\epsilon, t)$ — плотность распределения молекул в пространстве колебательной энергии ϵ в момент времени t (функция распределения $F(\epsilon, t)$ является классическим аналогом квантовых населенностей $x_n(t)$),

$$B_\epsilon = (1/2) \int (\Delta\epsilon)^2 W(\epsilon, \Delta\epsilon) d(\Delta\epsilon),$$

где $W(\epsilon, \Delta\epsilon)$ — число столкновений молекул в единицу времени, каждое из которых переводит молекулу из точки ϵ в окрестность $d(\Delta\epsilon)$ точки $\epsilon + \Delta\epsilon$.

Непосредственный вывод уравнений (3.8) из газокинетического уравнения Больцмана содержится в работах ^{61, 62} (см. также ⁶³).

Отметим, что уравнение (3.8) обладает свойством канонической инвариантности при условии $B_\epsilon = B\epsilon$ ⁵⁹. Тогда уравнение (3.8) можно преобразовать к виду (3.3), где

$$\tau_{VT} = T/B. \quad (3.9)$$

Объединяя формулу (3.9) и выражение для времени релаксации (3.4) в теории Ландау — Теллера, запишем ⁶⁴

$$\tau_{VT} = \exp(-E_1/T) \left\{ Z \sum_{m=0}^{\infty} m P_{0m} [1 - \exp(-E_1/T)] \right\}^{-1}. \quad (3.10)$$

Сравнение экспериментальных значений τ_{VT} с теоретическими, вычисленными по формулам (3.4) и (3.10), позволяет определить область температур, где начинают сказываться многоквантовые переходы. Для кислорода, например, эта область начинается с 4000—5000 °K ⁶⁴.

в) Колебательная релаксация в однокомпонентной системе двухатомных молекул. При столкновениях двухатомных молекул наряду с $V - T$ -процессами происходит также обмен энергией между колебательными степенями свободы. Колебательная релаксация в однокомпонентной системе описывается уравнениями (3.4), в которых в правой части отличны от нуля первый и третий члены, учитывающие как $V - T$ -, так и $V - V$ -процессы. В системе гармонических осцилляторов уравнения упрощаются и с учетом

выражений для вероятностей (2.13) и (2.15) могут быть записаны в виде

$$dx_n/dt = ZP_{1,0} \{ (n+1)x_{n+1} - [(n+1)e^{-E_1/T} + n]x_n + ne^{-E_1/T}x_{n-1} \} + \\ + ZQ_{1,0}^{01} \{ (n+1)(1+\bar{\epsilon})x_{n+1} - [(n+1)\bar{\epsilon} + n(1+\bar{\epsilon})]x_n + n\bar{\epsilon}x_{n-1} \}, \quad (3.11)$$

где $\bar{\epsilon} = N^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} nx_n(t)$ — среднее число колебательных квантов, приходящихся на одну молекулу в момент времени t . Поскольку в случае адиабатических столкновений (область не очень высоких температур)

$$Q_{1,0}^{01} \gg P_{1,0}, \quad (3.12)$$

в процессе колебательной релаксации можно выделить две стадии: быструю, идущую со временем релаксации $\tau_{VV} \sim 1/ZQ_{1,0}^{01}$, и медленную, со временем $\tau_{VT} \sim 1/ZP_{1,0}$ ⁶⁵⁻⁶⁷. На первой быстрой стадии за время порядка τ_{VV} в системе устанавливается квазистационарное больцмановское распределение с температурой, определяемой в каждый момент времени имеющимся запасом колебательных квантов и не зависящей от других условий. Основным элементарным актом, происходящим при столкновении осцилляторов на этой стадии процесса, является резонансный обмен колебательными квантами, при этом полное число колебательных квантов $\bar{\epsilon}$ сохраняется. (Из уравнений (3.11) при $t \ll \tau_{VT}$ следует $d(\bar{\epsilon}N)/dt = 0$, или $\bar{\epsilon}N = \text{const.}$)

На второй, медленной, стадии, идущей со временем релаксации τ_{VT} , быстрый процесс можно не рассматривать совсем, интересуясь лишь его результатом: квазистационарным больцмановским распределением. На временном интервале $\tau_{VV} \ll t < \tau_{VT}$ из-за $V-T$ -процессов происходит эволюция этого распределения к равновесному, соответствующему температуре газа T . Формирование квазистационарного больцмановского распределения под влиянием быстрых $V-V$ -процессов позволяет значительно упростить изучение кинетических закономерностей, поскольку для описания населенностей колебательных уровней требуется (помимо общей плотности числа частиц) только одна переменная — колебательная температура. Последнее обстоятельство широко используется при анализе релаксационных процессов, например за фронтом ударной волны в газах¹⁵ или в молекулярных квантовых генераторах⁶⁸⁻⁷².

Четкое различие рассмотренных двух стадий в процессе колебательной релаксации наблюдается лишь при условии $\tau_{VV} \ll \tau_{VT}$. При сближении τ_{VV} и τ_{VT} $V-V$ - и $V-T$ -процессы начинают перекрываться, т. е. идут одновременно. Это перекрытие происходит как при повышении температуры, так и при разбавлении молекулярного газа одноатомным. Решение задачи о колебательной релаксации гармонических осцилляторов в этом случае проведено в работе⁷³. Подчеркнем, что независимо от величины отношения τ_{VV}/τ_{VT} система уравнений (3.11) обладает свойством канонической инвариантности.

г) Колебательная релаксация системы радиационных осцилляторов. Наряду с $V-T$ - и $V-V$ -процессами, обусловленными столкновениями молекул, в ряде случаев существенное влияние на населенности и общий запас колебательной энергии могут оказывать спонтанные радиационные переходы. Так, учет радиационных эффектов важен при анализе работы ряда лазеров (например, для лазеров на молекулах CO, HCl, HF), где давления сравнительно невелики (~ 1 тор) и используются узкие трубки (диаметром порядка сантиметра). В этих случаях реабсорбция излучения может оказаться

несущественной, и радиационные вероятности могут превосходить вероятности ZP_{mn} или $Z'Q_{mn}^{ij}$ для процессов столкновения. Радиационные эффекты могут быть существенны также при колебательной релаксации в расширяющемся потоке газов и в следе тела, пролетающего через атмосферу. Особенно важно влияние радиационных процессов на колебательную релаксацию и интенсивность инфракрасного излучения верхней атмосферы⁷⁴ (на высотах ≥ 100 км молекулы NO являются одной из основных компонент, излучающих на колебательно-вращательных переходах).

Для радиационных осцилляторов населенности уровней определяются уравнениями (3.11), в правые части которых добавляются слагаемые

$$(n+1)A_{1,0}x_{n+1} - nA_{1,0}x_n,$$

описывающие радиационные переходы (здесь учтено соотношение $A_{n+1,n} = (n+1)A_{1,0}$, справедливое для гармонических осцилляторов).

В стационарном случае ($dx_n/dt = 0$ для всех n), возможном при условии $T = \text{const}$, решением указанной системы при любом соотношении между вероятностями $Z'Q_{1,0}^{q1}$, $ZP_{1,0}$ и $A_{1,0}$ является больцмановское распределение с колебательной температурой⁷⁴

$$T_{\text{кол}} = E_1 \{ (E_1/T) + \ln [1 + (A_{1,0}/ZP_{1,0})] \}^{-1}. \quad (3.13)$$

При этом вместо (3.3) для колебательной энергии $E_{\text{кол}}$ справедливо уравнение

$$dE_{\text{кол}}/dt = 0 = -[(E_{\text{кол}} - E_{\text{кол}}^0)/\tau_{VT}] - A_{1,0}E_{\text{кол}}.$$

Нестационарная задача для системы радиационных осцилляторов решалась в работе⁷⁵, где для условий $A_{1,0}Z'Q_{1,0}^{q1} \gg ZP_{1,0}$ была найдена функция распределения и ее временная эволюция на отрезке времени $t \ll 1/ZP_{1,0}$ для произвольных начальных распределений. В работе⁷⁵ было показано, что при начальном больцмановском распределении в области малых ($A_{1,0} \gg Z'Q_{1,0}^{q1}$) и больших ($A_{1,0} \ll Z'Q_{1,0}^{q1}$) давлений газа функция распределения в процессе эволюции остается больцмановской с меняющейся во времени температурой. В промежуточной области давлений ($A_{1,0} \approx Z'Q_{1,0}^{q1}$) распределение искажается, однако отклонение от квазиравновесной больцмановской функции распределения мало.

д) Колебательная релаксация в системе многоатомных молекул. Приближение гармонического осциллятора можно использовать и при анализе релаксации в таком сложном объекте, как система многоатомных молекул. Рассмотрение при этом существенно упрощается, если для каждого типа нормального колебания i ввести колебательную температуру T_i , характеризующую запас колебательной энергии в данной моде⁶⁸. Использование такой методики позволило, например, всесторонне описать кинетику процессов в лазерах на многоатомных молекулах, в том числе в известном лазере на CO_2 ⁶⁸⁻⁷². Возможность введения температур T_i обусловлена тем, что, как и в случае двухатомных молекул, процессы обмена колебательными квантами внутри каждого типа колебаний осуществляются за времена τ_{VT} много меньше времен перехода энергии на поступательные степени свободы τ_{VT} и обмена ее между разными колебательными модами $\tau_{VT'}$. Температуры T_i будут в общем случае отличаться друг от друга и от температуры газа T и должны определяться из системы уравнений для энергий колебательных мод.

Рассмотрим основные уравнения колебательной релаксации в системе многоатомных молекул на примере бинарной смеси многоатомных газов А и В. Пусть молекулы А и В имеют в сумме L колебательных мод.

Выделим в А произвольную моду ζ с энергией кванта $E_1(\zeta)$ и колебательной температурой T_ζ и будем интересоваться изменением полного запаса колебательных квантов $\bar{\varepsilon}_\zeta$ данного колебания (содержащихся, в частности, и в комбинационных уровнях). В этом случае

$$\bar{\varepsilon}_\zeta = r_\zeta \exp \left[-\frac{E_1(\zeta)}{T_\zeta} \right] \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{E_1(\zeta)}{T_\zeta} \right] \right\}^{-1},$$

где r_ζ — степень вырождения моды ζ .

Общий процесс, характеризующий один из возможных каналов релаксации $\bar{\varepsilon}_\zeta$ при столкновении А и В, можно записать в виде

$$(A + B)_1 \rightarrow (A + B)_2 (+m_i, -m_j), \quad i = 1 \div p; \quad j = p + 1 \div L.$$

Эта запись означает, что из некоторого начального колебательного состояния 1 молекулы перешли в конечное состояние 2, при этом в модах, занумерованных индексом i от 1 до p , произошел переход на m_i уровней вниз, а в остальных, занумерованных индексом j от $p + 1$ до L , — на m_j вверх. Среди обеих групп мод i и j могут быть моды, принадлежащие различным молекулам. Пусть, например, рассматриваемая мода ζ молекулы А находится в группе i , т. е. в результате столкновения в ней осуществляется переход на m_ζ квантов вниз. Уравнение, описывающее изменение $\bar{\varepsilon}_\zeta$ по такому релаксационному каналу, имеет вид ^{76 *}

$$\frac{d\bar{\varepsilon}_\zeta}{dt} = Z_{AB} P(1 \rightarrow 2) m_\zeta \left\{ \prod_{i=1}^p [\bar{\varepsilon}_i^0 + \rho_i (\bar{\varepsilon}_i - \bar{\varepsilon}_i^0)]^{m_i} \prod_{j=p+1}^L (\bar{\varepsilon}_j / \rho_j)^{m_j} - \prod_{i=1}^p (\bar{\varepsilon}_i)^{m_i} \prod_{j=p+1}^L \left[\frac{\bar{\varepsilon}_j^0}{\rho_j} + (\bar{\varepsilon}_j - \bar{\varepsilon}^0) \right]^{m_j} \right\}; \quad (3.14)$$

здесь $\rho_i = \exp(-E_1(i)/T)$, $\bar{\varepsilon}_i^0$ — равновесное значение $\bar{\varepsilon}_i$ при температуре газа T , $P(1 \rightarrow 2)$ — вероятность (на одно столкновение) процесса 1—2, вычисляемая без учета вырождения и соответствующая переходу между самыми нижними уровнями молекул А и В, т. е. переходу, при котором в модах i происходит переход с уровней m_i на нулевой, а в модах j — с нулевого на уровни m_j . Для нахождения общей скорости $(d\bar{\varepsilon}_\zeta/dt)_{\text{общ}}$ необходимо рассмотреть другие возможные каналы релаксации и просуммировать выражения типа (3.14).

Отметим, что на практике часто можно ограничиться рассмотрением сравнительно небольшого числа каналов релаксации, выбрав для анализа лишь те, для которых соответствующие вероятности перехода максимальны. Например, для молекулы CO_2 релаксация энергии асимметрической моды $(0, 0, v_3)$ осуществляется в основном по двум каналам:

$$(v_1, v_2, v_3) \rightarrow (v_1, v_2 + 3, v_3 - 1), \quad (3.15a)$$

$$(v_1, v_2, v_3) \rightarrow (v_1 + 1, v_2 + 1, v_3 - 1); \quad (3.15b)$$

здесь v_i — номер колебательного уровня i -й моды.

Выражение (3.14) является наиболее общим видом релаксационных уравнений для колебательной энергии в смеси гармонических осцилляторов. Оно описывает релаксацию при столкновении как разных, так и одинаковых молекул, а также релаксацию при столкновениях многоатомных молекул с бесструктурными частицами. При этом в случае столкновения одинаковых молекул вероятность $P(1 \rightarrow 2)$ в (3.14) необходимо

*) В работе ⁷⁷ также получено выражение типа (3.14), однако неправильно рассмотрен случай вырожденных осцилляторов.

умножить на $2 \sum_{i=1}^p m_i \sum_{j=p+1}^L m_j - 1$, где L — число мод в молекуле. В частном случае $m_i, m_j \leq 1$ (3.14) соответствует релаксации с одноквантовыми переходами⁷⁸. При $L = 1$ (3.14) переходит в выражение (3.3), описывающее релаксацию двухатомных молекул, при $L = 2$ — в релаксационное уравнение для бинарной смеси двухатомных молекул (см. п. д) гл. 4).

Отметим, что в общем случае уравнение (3.14) для энергии колебательной моды является нелинейным и получено лишь в предположении $\tau_{VV} \ll \tau_{VV'}, \tau_{VT}$ для всех мод без конкретизации соотношений между $\tau_{VV'}$ и τ_{VT} . В частном случае, когда $\tau_{VV'} \gg \tau_{VT}$ и релаксация осуществляется только вследствие одноквантовых $V - T$ -процессов, система типа (3.14) распадается на независимые линейные уравнения (3.3), описывающие колебательную релаксацию каждой моды в отдельности. Другой предельный случай ($\tau_{VV'} \gg \tau_{VT}$) подробно анализируется в гл. 4.

4. НЕРЕЗОНАНСНЫЙ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ ОБМЕН. АНГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР. БИНАРНЫЕ СМЕСИ

а) *Колебательно-поступательная релаксация в системе ангармонических осцилляторов.* Учет ангармоничности колебаний и, как следствие, процессов нерезонансного колебательного обмена особенно важен при анализе релаксации в существенно неравновесных условиях, когда запас колебательной энергии значительно превосходит равновесное значение, соответствующее температуре газа T . Такие условия реализуются во многих экспериментах (электрический разряд, химические реакции, истечение газов из отверстий, сопел) и представляют практический интерес в связи с изучением механизмов работы некоторых молекулярных лазеров (СО-лазер, химические лазеры на галогеноводородах).

Изменение общего запаса колебательной энергии в системе ангармонических осцилляторов обусловлено в основном $V - T$ -процессами. Эти процессы можно изучать на примере колебательной релаксации ангармонических осцилляторов, составляющих малую примесь в инертном газе. В этом случае при одноквантовых переходах справедливы уравнения (3.2), где, однако, вероятности $P_{n+1,n}$ зависят от n более сложным образом, чем в модели гармонического осциллятора (см. (2.10)–(2.12)). Численное решение (3.2) с вероятностями типа (2.10), учитывающими ангармоничность, было проведено в работах^{79, 80}. В работе⁷⁹ показано, что если в начальный момент времени средняя колебательная энергия молекулы меньше равновесного значения, то функция распределения отклоняется от больцмановской, превосходя ее на верхних уровнях (в противоположном случае населенности оказываются меньше больцмановских⁸⁰). Указанное различие объясняется тем, что вероятность перехода $n + 1 \rightarrow n$ для ангармонического осциллятора больше, чем для гармонического.

Тот факт, что в процессе релаксации отклонения истинного распределения от больцмановского на нижних уровнях (где в основном сосредоточена колебательная энергия) невелики, позволяет упрощенно оценить влияние ангармоничности на время релаксации колебательной энергии, учитывая ангармоничность лишь в выражениях для вероятностей $P_{n+1,n}$, $P_{n,n+1}$. Если выбрать эти вероятности в форме (2.10), то для скорости изменения колебательной энергии $E_{\text{кол}}$ имеем⁸¹

$$\frac{dE_{\text{кол}}}{dt} = -\frac{E_{\text{кол}} - E_{\text{кол}}^0}{\tau_{VT}^{\text{анг}}}, \quad \tau_{VT}^{\text{анг}} = \tau_{VT}^{\text{гар}} \left\{ \frac{1 - \exp[-(E_1/T_{\text{кол}}) + \delta]}{1 - \exp(-E_1/T_{\text{кол}})} \right\}^2, \quad (4.1)$$

где $\tau_{VT}^{\text{гар}}$ определяется формулой (3.4). Из (4.1) видно, что отличие $\tau_{VT}^{\text{анг}}$ от $\tau_{VT}^{\text{гар}}$ растет с увеличением $T_{\text{кол}}$, причем влияние ангармоничности будет сильнее в процессах дезактивации, где $T_{\text{кол}}$ приближается к T сверху. Однако лучше всего формула (4.1) описывает процесс возбуждения колебаний за фронтом не слишком сильной ударной волны, где она подтверждена экспериментально⁸¹. Эта формула дает также необходимую поправку, которую нужно вносить при вычислении вероятности $P_{1,0}$ из экспериментальных значений τ_{VT} .

б) Колебательный обмен в системе ангармонических осцилляторов. В неравновесных условиях нерезонансные процессы в системе ангармонических осцилляторов оказывают существенное влияние на формирование функции распределения населенностей и на скорость релаксации колебательной энергии. При анализе колебательной релаксации, описываемой системой уравнений типа (3.1), в этом случае необходимо учитывать как неэквидистантность уровней, так и нелинейный характер зависимости вероятностей $P_{n+1,n}$, $Q_{n+1,n}^{m-1,m}$ от номера уровня. Для гармонических осцилляторов из неравенства (3.12) и соотношений (2.9), (2.13) следует

$$Q_{n+1,n}^{m-1,m} \gg P_{n+1,n} \quad \text{для всех } n \text{ и } m. \quad (4.2)$$

Для ангармонических осцилляторов в силу неэквидистантного расположения колебательных уровней вероятности $P_{n+1,n}$ растут быстрее, чем $(n+1)P_{1,0}$, а $Q_{n+1,n}^{m-1,m}$ — медленнее, чем $m(n+1)Q_{1,0}^{01}$ (при больших $n > n+1$ вероятности $Q_{n+1,n}^{m-1,m}$ с увеличением n из-за роста дефекта резонанса начинают даже убывать), поэтому для верхних уровней не-

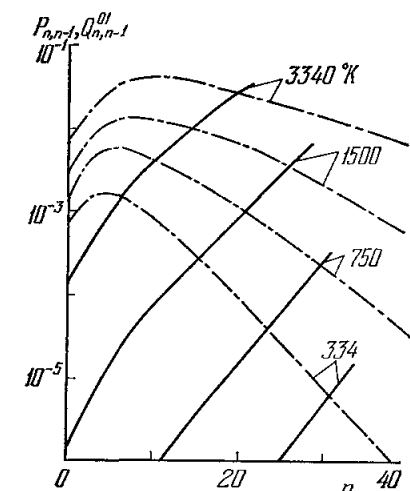


Рис. 2. Зависимость от номера уровня n вероятностей $P_{n,n-1}$ (сплошные кривые) и $Q_{n,n-1}^{01}$ (штрих-пунктирные кривые) для молекулы азота при различных температурах газа⁸².

равенство (4.2) не выполняется. Поскольку населенности высоковозбужденных уровней с номерами $n+1$ обычно малы по сравнению с населенностями нижних состояний, главную роль для них играют процессы обмена, идущие с вероятностями $Q_{n+1,n}^{m-1,m}$ и $Q_{n,n+1}^{m,m-1}$, причем $m \ll n$. Поэтому для выяснения роли $V-T$ - и $V-V$ -процессов на разных уровнях представляет интерес сравнение вероятностей $P_{n+1,n}$ и $Q_{n+1,n}^{01}$ ($m=1$, обмен с самым нижним квантом). На рис. 2 показана зависимость этих вероятностей от номера уровня n , рассчитанная для молекулы N_2 при различных температурах газа. Видно, что для нижних уровней (при малых n) $Q_{n+1,n}^{01} \gg P_{n+1,n}$, как и для гармонических осцилляторов, однако для верхних уровней имеет место обратное соотношение. Таким образом, для однокомпонентной системы ангармонических осцилляторов полное (для всех уровней) разделение $V-T$ - и $V-V$ -процессов не представляется возможным. Разделение, однако, возможно для отдельных групп уровней. Так, выделяя группу нижних уровней, где процессы колебательного обмена идут значительно быстрее $V-T$ -процессов, можно существенно упростить анализ релаксации. Отметим, что в случае излучающих молекул влияние на населенности могут оказывать и ратационные переходы.

Однако и здесь при не слишком малых давлениях для нижних уровней будет выполняться условие $ZQ_{n+1,n}^{01} \gg A_{n+1,n}$. Для этих уровней система уравнений, описывающая быстрый процесс обмена колебательными квантами, с учетом (2.15) может быть представлена в виде

$$\frac{dx_n}{dt} = \frac{Z}{N} \left\{ \sum_m Q_{n+1,n}^{m,m+1} [x_m x_{n+1} - x_{m+1} x_n \exp \left(-\frac{E_m + E_{n+1} - E_{m+1} - E_n}{T} \right)] - \right. \\ \left. - \sum_m Q_{n,n-1}^{m,m+1} [x_m x_n - x_{m+1} x_{n-1} \exp \left(-\frac{E_m + E_n - E_{m+1} - E_{n-1}}{T} \right)] \right\}. \quad (4.3)$$

В результате быстрого $V - V$ -процесса в системе ангармонических осцилляторов устанавливается квазистационарное распределение, обращающее в нуль правую часть (4.3):

$$x_n = x_0 \exp(-\gamma n) \exp(-E_n/T). \quad (4.4)$$

Это распределение было получено в работе Тринора и др.⁸²

Отметим, что (4.4) непосредственно следует из принципа детального равновесия⁸³. При равенстве потоков частиц, определяющих населенность любого уровня для прямых и обратных переходов, величина, заключенная в каждой фигурной скобке (4.3), обращается в нуль и, следовательно,

$$\ln \left(\frac{x_n}{x_{n+1}} \right) - \ln \left(\frac{x_m}{x_{m+1}} \right) = \frac{E_{n+1} - E_n}{T} - \frac{E_{m+1} - E_m}{T}.$$

Поскольку это равенство выполняется для любых n и m , получаем

$$\ln(x_n/x_{n+1}) = \gamma + [(E_{n+1} - E_n)/T],$$

откуда следует (4.4). Параметр γ не зависит от номера уровня, и его можно выразить, например, через эффективную колебательную температуру первого уровня $T_1 = E_1/\ln(x_0/x_1)$. При этом $\gamma = (E_1/T_1) - (E_1/T)$, и распределение (4.4) можно записать в виде

$$x_n = x_0 \exp \left(-\frac{nE_1}{T_1} + \frac{nE_1 - E_n}{T} \right) = x_0 \exp \left\{ -n \left[\frac{E_1}{T_1} - (n-1) \frac{\Delta E}{T} \right] \right\}. \quad (4.5)$$

Для гармонических осцилляторов $\Delta E = 0$ и распределение (4.5) сводится к больцмановскому с колебательной температурой T_1 . В системе ангармонических осцилляторов квазистационарное распределение, устанавливающееся в результате быстрого $V - V$ -процесса, при $T_1 \neq T$ уже не будет больцмановским. Распределение Тринора (4.5) можно записать в обычной форме $x_n = x_0 \exp(-E_n/\Theta_n)$, но с зависящей от номера уровня «колебательной температурой» Θ_n :

$$\Theta_{n+1} = (E_1 - \Delta E n) [(E_1/T_1) - (\Delta E/T)n]^{-1}. \quad (4.6)$$

Из (4.5) следует, что наиболее сильные отклонения от больцмановского распределения имеют место на верхних уровнях при больших T_1 (что соответствует большому запасу колебательной энергии), малой температуре поступательных степеней свободы и для молекул с большой ангармоничностью ΔE . При $T_1/T > 1$ верхние уровни перенаселены по сравнению с больцмановским распределением.

Наряду со случаем $T < T_1$, осуществляющимся, например, в газовых лазерах при накачке энергии в колебательные степени свободы, существует большая группа явлений, в которых $T > T_1$. Так, например, при установлении равновесия за фронтом волны в двухатомных газах $T > T_1$; процесс диссоциации молекул, как правило, также происходит в условиях $T > T_1$. В этом случае, как видно из формулы (4.6), эффективная температура Θ_n с ростом номера уровня будет падать, что приведет к обеднению верхних уровней.

Заметим, что квазистационарное неБольцмановское распределение (4.4), (4.5) не зависит от вероятностей перехода и носит достаточно общий характер; оно может быть получено из принципов статистической физики, не требующих знания конкретного механизма $V - V$ -процессов, например, из принципа Больцмана⁸² или с помощью большого канонического распределения Гиббса⁸³. Важным обстоятельством при этом является сохранение общего числа колебательных квантов при $V - V$ -процессах. В случае только $V - V$ -процессов число колебательных квантов сохраняется при любом виде функции распределения⁸⁴, однако всегда после завершения быстрой стадии обмена распределение принимает вид (4.4).

в) Совместное рассмотрение процессов обмена с радиационными и $V - T$ -процессами. Если на нижних уровнях ангармонического осциллятора доминируют $V - V$ -процессы и имеет место распределение Тринора (4.4), то для верхних уровней вероятности $V - T$ -процессов всегда существенно превосходят вероятности обмена (см. рис. 2). В результате здесь устанавливается распределение, которое для относительных населенностей этих уровней характеризуется колебательной температурой, равной температуре газа. На промежуточных уровнях существенны как $V - V$ -, так и $V - T$ -процессы, а в ряде случаев и радиационные. Именно промежуточная область оказывается важной для ряда лазеров. Распределение населенностей с учетом $V - V$ -, $V - T$ - и радиационных процессов определяется системой уравнений

$$\begin{aligned} dx_n/dt = &= (Z/N) \sum_m (Q_{n+1,n}^{m,m+1} x_m x_{n+1} - Q_{n,n+1}^{m+1,m} x_{m+1} x_n + Q_{n-1,n}^{m+1,m} x_{m+1} x_{n-1} - Q_{n,n-1}^{m,m+1} x_m x_{n-1}) + \\ &+ Z (P_{n+1,n} x_{n+1} - P_{n,n+1} x_n - P_{n,n-1} x_n + P_{n-1,n} x_{n-1}) + \\ &+ A_{n+1,n} x_{n+1} - A_{n,n-1} x_n. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Для точного решения системы (4.7) необходимо применение численных методов^{85, 86}. Однако и здесь анализ характерных времен различных процессов позволяет значительно упростить задачу и найти приближенное аналитическое решение⁸⁷⁻⁹⁰. Среди различных характерных времен в (4.7) существует время $\tau_{\text{кол}}^*$, определяемое «узким местом» системы, где вероятность, обуславливающая поток молекул с одного уровня на другой, наименьшая. Для безызлучательных молекул «узкому месту» соответствует уровень n^* , для которого суммарная вероятность перехода $\sim Q_{n^*, n^*-1}^{01} + P_{n^*, n^*-1}$ минимальна, т. е. $Q_{n^*, n^*-1}^{01} \approx P_{n^*, n^*-1}$. В этом случае время релаксации

$$\tau_{\text{кол}}^* \sim 1/ZP_{n^*, n^*-1}. \quad (4.8)$$

Характерное время $\tau_E \approx E_{\text{кол}} |dE_{\text{кол}}/dt|^{-1}$ релаксации колебательной энергии определяется обычно вероятностями $V - T$ -переходов на нижних уровнях, где в основном эта энергия и сосредоточена. На этих уровнях $P_{n,n-1} \approx nP_{1,0}$, а значит *),

$$\tau_E \sim 1/ZP_{1,0}.$$

Поскольку для ангармонического осциллятора $P_{1,0} \ll P_{n^*, n^*-1}$, то $\tau_{\text{кол}}^* \ll \tau_E$. Для характерного времени изменения газовой температуры $\tau_T \approx T |dT/dt|^{-1}$ также обычно выполняется неравенство $\tau_{\text{кол}}^* \ll \tau_T$. Спустя время $\sim \tau_{\text{кол}}^*$ в системе формируется распределение молекул по уровням, определяемое в основном соотношениями между вероятностями $Q_{n+1,n}^{m,m+1}$, $P_{n+1,n}$ и $A_{n+1,n}$, а также текущими значениями температуры газа и колебательной энергии. На временном интервале $\tau_{\text{кол}}^* < t < \tau_E$, τ_T можно получить приближенное решение системы (4.8), если

*) В случае гармонического осциллятора τ_E совпадает с τ_{VT} (см. (3.4)).

воспользоваться разложением по степеням $(\tau_{\text{кол}}^*/\tau_E)$, $(\tau_{\text{кол}}^*/\tau_T)$:

$$x_n(N, T, E_{\text{кол}}, dT/dt, dE_{\text{кол}}/dt) \approx \\ \approx x_n^0(N, T, E_{\text{кол}}) + \delta x_n^1(N, T, E_{\text{кол}}, dT/dt, dE_{\text{кол}}/dt) + \dots,$$

или в первом приближении

$$x_n = x_n^0(1 - \chi_n). \quad (4.9)$$

В нулевом приближении для x_n^0 получаем систему алгебраических уравнений. Дальнейшее упрощение системы (4.7) связано с ее линеаризацией, что оказывается возможным вследствие слабой зависимости сумм типа $\sum_m Q_{n+1, n}^{m, m+1} x_m$ от вида распределения.

Поскольку наиболее существен обмен с нижними квантами, главную роль в этих суммах играют члены с небольшими m , для которых x_m^0 хорошо описывается распределением Тринора (4.5). В ряде случаев можно использовать и больцмановское распределение гармонического осциллятора с температурой $T_{\text{гар}}$ и с тем же запасом колебательной энергии, что и в ангармонической модели. Из полученной таким образом линейной системы алгебраических уравнений можно найти x_n^0 ⁸⁷⁻⁸⁹:

$$x_n^0 = x_n^{\text{Tr}} \prod_{i=0}^n \varphi_i, \quad (4.10)$$

где x_n^{Tr} — распределение Тринора (4.5). Функции φ_i учитывают влияние радиационных и $V - T$ -процессов. Для φ_i имеем

$$\varphi_{i+1} \approx \frac{\beta Q_{i+1, i}^{01} + P_{i+1, i} \exp[(E_1/T_1) - (E_1/T)]}{\beta Q_{i+1, i}^{01} + P_{i+1, i} + (A_{i+1, i}/Z)}, \quad (4.11)$$

$$\beta = \left[1 - \exp\left(-\frac{E_1}{T_{\text{гар}}}\right) \right] \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{E_1}{T_{\text{гар}}} \left(1 - \frac{\gamma_0 T_{\text{гар}}}{3D}\right)\right] \right\}^{-2}, \quad (4.12)$$

где $D \approx E_1^2/4\Delta E$ — энергия диссоциации молекулы (в °K), а γ_0 определяется из (2.14). Множитель β в (4.11) эффективно учитывает, помимо первого, вклад всех остальных возбужденных уровней в вероятность перехода $i+1 \rightarrow i$ вследствие колебательного обмена. Отметим, что при малых T (~ 300 °K) и больших запасах колебательной энергии (когда $T_{\text{гар}} \sim E_1$) из-за перекачки колебательной энергии на верхние уровни (согласно (4.5) и (4.6) верхние уровни при $T_1 > T$ перенаселены) температура $T_{\text{гар}}$ может существенно отличаться от T_1 . Поскольку распределения (4.5) и (4.10) очень чувствительны к T_1 , этот факт необходимо учитывать. На рис. 3 представлена зависимость $T_1/T_{\text{гар}}$ от параметра $E_1\bar{\epsilon}/T$, рассчитанная для некоторых молекул ⁸⁹. Для колебательной температуры Θ_{n+1} в случае (4.10) вместо (4.6) имеем

$$\Theta_{n+1} = (E_1 - \Delta E \cdot n) \left(\frac{E_1}{T_1} - \frac{\Delta E}{T} n - \frac{1}{n+1} \sum_{i=0}^{n+1} \ln \varphi_i \right)^{-1}. \quad (4.13)$$

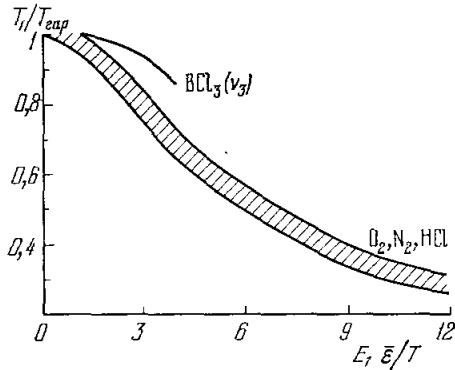


Рис. 3. Зависимость отношения $T_1/T_{\text{гар}}$ от параметра $E_1\bar{\epsilon}/T$ для различных молекул ($E_1\bar{\epsilon}$ выражена в °K; по данным ⁸⁹).

Выражения (4.10) и (4.11) можно приближенно представить в простом аналитическом виде путем разбиения всей системы уровней на отдельные группы, в заселении которых преобладает тот или иной механизм. Для вероятностей переходов при этом можно использовать конкретные выражения типа (2.5). Так, для нижних уровней $n < n^*$ $\Phi \approx 1$ и (4.10) переходит, как и следовало ожидать, в распределение Тринора (4.5). На высоких уровнях $n > n^{**}$

$$\begin{aligned} \Phi_{i+1} &\approx \exp \left[\left(\frac{E_1}{T_1} \right) - \left(\frac{E_1}{T} \right) \right], \\ x_{n+1}^{(0)} &\approx C \exp \left[n^{**} E_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \exp \left(- \frac{E_{n+1}}{T} \right). \end{aligned} \quad (4.14)$$

Распределение (4.14) соответствует больцмановскому распределению с некоторым эффективным числом частиц. Для неизлучающего осциллятора

$$\begin{aligned} C &= (\beta A)^{n^{**}-n^*} \exp \left[- \left(\frac{4}{3} \right) \gamma_0 \left(\frac{\Delta E}{E_1} \right) (n^{**} - n^*) (n^{**} + n^* + 1) \right], \\ A &= \left(\frac{24,4 \alpha^2}{M E_1} \right) \exp \left[\left(\frac{E_1}{2T} \right) - \left(\frac{2}{3} \right) \gamma_0 \right]. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Граничные уровни n^* и n^{**} определяются соотношениями между вероятностями. Для неизлучающих молекул в часто встречающихся случаях, когда выполняются неравенства

$$\gamma_0 \left(\frac{2\Delta E}{E_1} \right) i < 20, \quad \gamma_0 \left[1 - \left(\frac{2\Delta E}{E_1} \right) i \right] < 20 \quad \text{для } i = n^*, n^{**},$$

можно найти аналитические выражения для n^* и n^{**} :

$$n^* \approx \frac{3}{8} \frac{\ln(\beta A)}{\gamma_0} \frac{E_1}{\Delta E}, \quad n^{**} \approx n^* + \frac{D}{\gamma_0} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (4.16)$$

Выражения для C , n^{**} и распределение на промежуточных уровнях могут быть получены и для других условий: при $T < T_1$ для молекулярного газа, частично разбавленного инертным, и для системы излучающих осцилляторов⁸⁹.

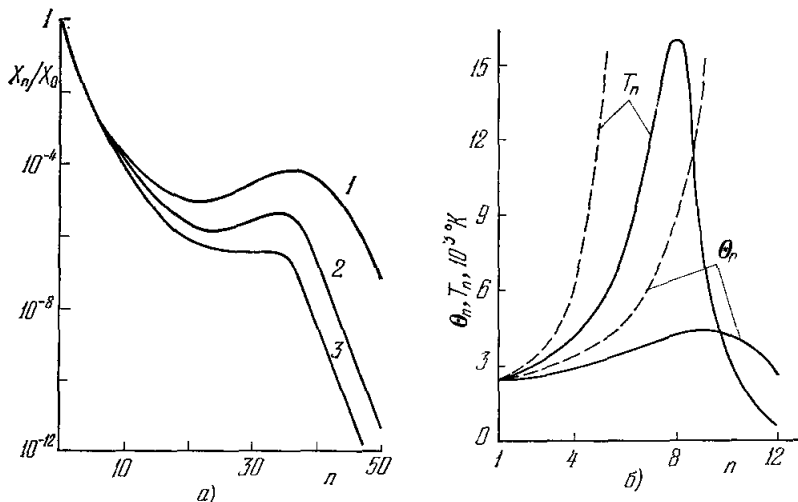


Рис. 4. а) функция распределения населенностей по колебательным уровням в однокомпонентном газе N_2 в неравновесных условиях: $T_1 = 3000^\circ K$, $T = 800$ (1), 900 (2) и $1000^\circ K$ (3)⁸⁵; б) зависимость эффективных температур Θ_n и T_n от номера уровня n для N_2 в смеси $0,5 \text{ тор } N_2 + 5 \text{ тор } N_2 + 5 \text{ тор } He$ в неравновесных условиях ($T_1 = 2400^\circ K$, $T = 380^\circ K$ ⁸⁷; штриховые кривые — значения температур для распределения (4.5), (4.6)).

Конкретный расчет распределений для всей системы уровней по формулам (4.10)–(4.12) выполнен в^{87–89}, а путем непосредственного решения на вычислительных машинах системы типа (4.7) — в работах^{85, 86, 91–95a}. Некоторые данные расчетов приведены на рис. 4. На рис. 4, б и далее в тексте T_{n+1} — «колебательная температура» уровней $n+1$ и n , определяемая из соотношения $T_{n+1} = (E_{n+1} - E_n) \ln^{-1}(x_n/x_{n+1})$.

Рассмотренное выше приближенное аналитическое решение системы (4.7) для времен $t > \tau_{\text{кол}}^*$ основано на введении квазиравновесного распределения $x_n^0(N, T_1, T)$,

зависящего, помимо общей плотности молекул, только от двух параметров T_1 и T . Решение (4.7) в следующем приближении дает возможность учесть влияние на распределение скорости dT/dt ^{86, 89}. Численный расчет системы (4.7), проведенный в работе ⁸⁶ при вышеуказанных физических предположениях (но без линеаризации уравнений), показал быструю сходимость исходных приближений к точному решению.

Несколько иной подход к нахождению функции распределения x_n молекул по колебательным уровням в однокомпонентной системе ангармонических осцилляторов был использован в работе ^{85б}, где задача аналитически решалась в классическом приближении, т. е. в предположении о непрерывном энергетическом спектре колебаний. Предыдущее рассмотрение ограничивалось учетом только одноквантовых переходов энергии при обмене. Для ангармонического осциллятора с повышенным номером уровня разность колебательных энергий $\Delta E_{n, n-1} = E_n - E_{n-1}$ уменьшается, поэтому для уровня $n \approx E_1/4\Delta E$ будет наблюдаться двухквантовый резонанс $\Delta E_{n+1, n} + \Delta E_{n, n-1} \approx E_1$, для $n \approx E_1/3\Delta E$ — трехквантовый резонанс $\Delta E_{n+2, n+1} + \Delta E_{n+1, n} + \Delta E_{n, n-1} \approx E_1$. Естественно, что при этом вероятности двух- и многоквантовых переходов при обмене нижним квантом могут резко возрасти, и их, вообще говоря, необходимо принимать во внимание. Расчет функции распределения в этих условиях для стационарного случая п молекулы СО проведен в работе ⁸⁸, где показано, что если для вероятностей двухквантового обмена выполняется неравенство

$$Q_{n+1, n-1}^{01} \gg Q_{n+2, n}^{01} \exp [-(E_1 - 2\Delta E \cdot n)/T_{n+1}],$$

то «колебательная температура» Θ_{n+1} определяется выражением (4.13), однако функция Φ_{n+1} , в отличие от (4.11), имеет более сложный вид:

$$\Phi_{n+1} = \frac{1}{2Q_{n+1}^{\Sigma}} \left\{ W_{n+1} + \left[W_{n+1}^2 + 4Q_{n+1}^{\Sigma} Q_{n+1, n-1}^{01} \exp \left(\frac{E_1}{T_1} - \frac{E_1}{T} \right) \right]^{1/2} \right\}, \quad (4.17)$$

где

$$W_{n+1} = Q_{n+1, n}^{01} + P_{n+1, n} \exp [(E_1/T_1) - (E_1/T)], \quad (4.18)$$

$$Q_{n+1}^{\Sigma} = P_{n+1, n} + Q_{n+1, n}^{01} + Q_{n+1, n-1}^{01}. \quad (4.19)$$

Как следует из (4.17)–(4.19), процессы двухквантового обмена в случаях, когда их необходимо учитывать, могут существенно изменить функцию распределения в районе уровня $n \sim E_1/4\Delta E$. Здесь, однако, необходимо отметить трудности в надежном вычислении вероятностей двух- и многоквантовых процессов. Результаты расчета существенно зависят как от радиуса межмолекулярного взаимодействия, так и от выбираемой молекулярной модели (например, от использования волновых функций либо осциллятора Морзе, либо гармонического осциллятора).

г) Влияние процессов обмена на релаксацию колебательной энергии. Квазистационарное распределение (4.10), (4.11), устанавливающееся в системе ангармонических осцилляторов в результате первой быстрой стадии за время $\sim \tau_{\text{кол}}^*$, эволюционирует затем за счет $V - T$ - и радиационных процессов. Медленный процесс релаксации колебательной энергии, сохраняя форму распределения (4.10), (4.11), изменяет в нем параметр T_1 , приближая его к значению, которое соответствует состоянию равновесия или некоторому стационарному состоянию, если учитывать радиационные процессы и накачку. Скорости изменения колебательной энергии $E_{\text{кол}}$ и «температуры» T_1 могут при этом существенно отличаться от значений, полученных для модели гармонического осциллятора ⁸². Ангармоничность влияет как на вероятности $P_{n+1, n}$, так и на функцию распределения x_{n+1} . Роль первого из этих двух факторов обсуждалась в п. а) этой главы, где использовалось больцмановское распределение. Однако в случае $T_1 > T$ функция распределения может сильно отличаться от больцмановской, поэтому колебательная релаксация определяется процессами на верхних уровнях, где достаточно велики вероятности $V - T$ -процессов и большие населенности ⁸². При не очень сильных накачках эти уровни лежат ниже n^* (см. (4.16)), и условие $\tau_{\text{кол}}^* \ll \tau_E$, необходимое для обсуждавшегося выше варианта аналитического решения системы (4.7), обычно остается

выполненным. Расчеты времени $\tau_E^{\text{анг}}$ релаксации колебательной энергии в системе ангармонических осцилляторов проводились в работах 80–82, 85, 86, 89. Значения $\tau_E^{\text{гар}}/\tau_E^{\text{анг}}$ и параметры $\psi = (dT_1/dt)_{\text{анг}}/(dT_1/dt)_{\text{гар}}$

Таблица I

$T, ^\circ\text{K}$		800	1000	1500	2000
$\frac{\tau_E^{\text{гар}}}{\tau_E^{\text{анг}}}$	CO	80,8	2,06	1,59	1,45
	N ₂	393	2,15	1,63	1,48
ψ	CO	45,1	1,57	1,37	1,32
	N ₂	207	1,67	1,41	1,35

при $T_1 = 3000^\circ\text{K}$ и различных T для однокомпонентных газов CO и N₂ ⁸⁶ приведены в табл. I и на рис. 5. Отметим, что на временной ход T_1 влияет изменение не только колебательной энергии, но и газовой температуры ^{85, 86}. Так, при уменьшении температуры газа за счет перекачки энергии на верхние уровни величина T_1 уменьшается. Заметим, что изменение колебательной энергии в ангармонических осцилляторах может иметь место и при поддержании постоянного запаса колебательных квантов $\bar{\epsilon} = \text{const}$, если $dT/dt \neq 0$. Это обусловлено, как и при изменении T_1 , перераспределением квантов по уровням и, кроме того, уменьшением их энергии для верхних состояний. Вклад этого механизма в общую скорость релаксации энергии, по расчетам ⁸⁶, для молекулы CO оказался несущественным.

Из табл. I и рис. 5 видно, что значительное возрастание скорости релаксации происходит в случае, когда $T_1/T \geq 3$. Такие условия реализуются в расширяющихся потоках газов, при возбуждении колебаний электронным ударом, в химически реагирующих смесях, когда продуктами реакции являются колебательно возбужденные молекулы. Именно в экспериментах по изучению колебательной релаксации в расширяющихся газовых потоках ^{86–89} впервые было обнаружено заметное отличие измеренной скорости релаксации от данных, полученных, например, с помощью ударных труб, где всегда $T_1/T \lesssim 1$. Одной из важных причин этого как раз и являются эффекты ангармоничности и нерезонансного колебательного обмена. Другая причина связана, в частности, с влиянием на релаксацию неконтролируемых диссоциированных примесей ⁸⁹, которые в экспериментах на ударных трубах не играют такой роли, так как колебательная релаксация здесь обычно заканчивается до начала диссоциации этих примесей.

Особую роль эффекты обмена и ангармоничность играют в молекулярных лазерах, где используются все три указанных выше вида накачки, а отношение T_1/T может быть значительно больше 3. Так, в стационарном лазере на CO с электрической накачкой $T_1/T \geq 10$. В таких случаях модель гармонического осциллятора может оказаться непригодной не только при анализе функции распределения, но и при расчете общей скорости релаксации колебательной энергии.

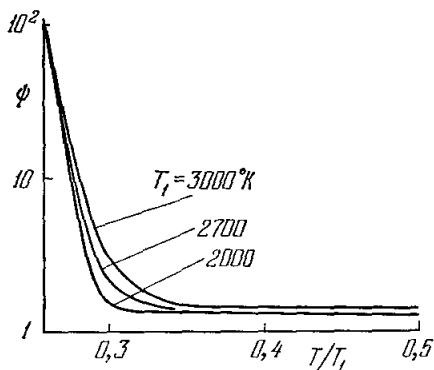


Рис. 5. Параметр $\psi = (dT_1/dt)_{\text{анг}} \times [(dT_1/dt)_{\text{гар}}]^{-1}$ при $dT/dt = 0$ в зависимости от отношения T/T_1 при различных T_1 для однокомпонентного газа молекул N₂, моделируемых ангармоническими осцилляторами ⁸⁶.

д) Колебательная релаксация в газовых смесях. Исследование колебательной кинетики в газовых смесях имеет большое прикладное значение, однако ввиду ее сложности сравнительно хорошо изучены только бинарные смеси двухатомных молекул. Система уравнений (3.4) с отличными от нуля первыми четырьмя членами в правой части, описывающая колебательную релаксацию в смеси молекул А и В, содержит различные характерные времена: $\tau_{VV}(A)$, $\tau_{VV}(B)$, $\tau_{VT}(A)$, $\tau_{VT}(B)$, $\tau_{VV'}$. Эти времена, вообще говоря, имеют разный порядок величины, но наиболее распространенными являются два частных случая:

$$\begin{aligned} 1) \quad & \tau_{VV}(A), \tau_{VV}(B) \ll \tau_{VV'}, \tau_{VT}(A), \tau_{VT}(B), \\ 2) \quad & \tau_{VV}(A), \tau_{VV}(B), \tau_{VV'} \ll \tau_{VT}(A), \tau_{VT}(B). \end{aligned} \quad (4.20)$$

Если $V - V'$ -процессами можно пренебречь, т. е. если $\tau_{VV'} \gg \tau_{VT}(A)$, $\tau_{VT}(B)$, то система (3.4) распадается на две независимые системы уравнений, описывающих колебательную релаксацию в каждой из компонент А и В по отдельности. При этом колебательная релаксация каждой из компонент происходит так, как будто молекулы второй компоненты лишены внутренних степеней свободы. Включение $V - V'$ -процессов перемешивает колебательные энергии отдельных компонент, однако полное число колебательных квантов в смеси газов из-за одноквантовых переходов меняться не будет. При этом, если выполняется 2) в (4.20), в смеси в результате $V - V'$ -процесса устанавливается квазистационарное распределение. Оно может получиться из условия равенства нулю четвертого члена в правой части (3.4). При этом можно потребовать существования динамического равновесия для каждой из двух групп молекул $y_m x_{n+1}$ и $y_{m+1} x_n$, связанных $V - V'$ -процессом. В этом случае уравнения для определения квазистационарного распределения при одноквантовом $V - V'$ -процессе могут быть записаны в виде

$$Q_{n+1, n}^{m, m+1}(AB) y_m x_{n+1} - Q_{n, n+1}^{m+1, m}(AB) y_{m+1} x_n = 0. \quad (4.21)$$

В смеси гармонических осцилляторов с величинами квантов E_1^A и E_1^B колебательные температуры T_A и T_B при учете одних лишь $V - V'$ -процессов определяются полным запасом колебательной энергии каждой из компонент и не зависят друг от друга. Включение $V - V'$ -процессов связывает T_A и T_B условием (4.24). При этом получается соотношение^{82, 100}

$$(E_1^B/T_B) - (E_1^A/T_A) = (E_1^B - E_1^A)/T. \quad (4.22)$$

Из (4.22) следует, что для $E_1^B > E_1^A$ при $T_B > T$ имеем $T_A > T_B$. Это означает, что возможен такой режим, при котором за счет $V - V'$ -процессов происходит разогрев колебательных степеней свободы с малыми колебательными квантами. Физическая причина повышенной температуры T_A такая же, как для перенаселения верхних уровней в системе ангармонических осцилляторов (см. п. б)). Экспериментально разрыв колебательных температур T_A и T_B наблюдался в смеси СО и N₂ при неравновесном расширении в сверхзвуковом сопле¹⁰¹. Если же $T_A, T_B < T$ (условия, реализуемые, например, за фронтом ударной волны), то $V - V'$ -процессы приведут к разогреву колебательных степеней свободы гармонических осцилляторов с большим колебательным квантом. Этот эффект экспериментально еще не исследовался.

Соотношение (4.22) получено в предположении одноквантовых переходов. Если же $E_1^B - E_1^A \sim E_1^A$, то наряду с одноквантовыми возможны $V - V'$ -процессы, при которых два кванта осциллятора А переходят

в один квант осциллятора В. Этот случай подробно анализируется в работах ^{88, 102}.

Реальная молекула всегда ангармонична. Обсудим кратко $V - V$ и $V - V'$ -процессы в смеси двух групп ангармонических осцилляторов, ограничиваясь для простоты одноквантовым обменом для системы нижних уровней, где $V - V$ и $V - V'$ -процессы отделяются по времени от $V - T$ -процессов. В этом случае, если рассматривать только $V - V$ -процессы, в каждой группе А и В будет триноровское распределение (4.4) с постоянными γ_B и γ_A , определяемыми полным запасом колебательной энергии каждой из компонент. Совместное рассмотрение $V - V$ и $V - V'$ -процессов приводит к образованию квазистационарного распределения, в котором γ_A и γ_B уже не являются независимыми. Они определяются из условий, чтобы триноровские функции для каждого осциллятора были решением (4.21). Это требование приводит к условию $\gamma_A = \gamma_B$ ^{82, 103}, или для колебательной температуры Θ_n (см. (4.6))

$$(E_n^B/\Theta_n^B) - (E_n^A/\Theta_n^A) = (E_n^B - E_n^A)/T.$$

Это выражение является обобщением (4.22) на случай смеси ангармонических осцилляторов.

Обмен энергией между колебательными и поступательными степенями свободы в бинарной смеси двухатомных молекул завершает эволюцию системы и приводит к установлению полного термодинамического равновесия. Если $\tau_{VT} \gg \tau_{VV}, \tau_{VV'}$, то этот процесс проходит через непрерывную последовательность квазистационарных распределений (больцмановского типа для смеси гармонических осцилляторов или триноровского типа для ангармонических осцилляторов), определяемых $V - V$ и $V - V'$ -процессами. При этом $V - V'$ -процессы могут привести к существенному изменению времени релаксации по сравнению с чистым газом или газом в инертном разбавителе ^{88, 104}. Так, при выполнении (4.20) в бинарной смеси двухатомных газов А и В вместо (3.3) уравнение для колебательной энергии $E_{\text{кол}}$ (А) одной из компонент (например, А) для случая $E_{\text{кол}}(A)/E_1^A N_A \ll 1$ имеет вид ^{88, 104}

$$\begin{aligned} \frac{dE_{\text{кол}}(A)}{dt} = & - [E_{\text{кол}}(A) - E_{\text{кол}}^0(A)] \frac{1}{k\tau_{VT}(A)} - \\ & - [E_{\text{кол}}(A) - E_{\text{кол}}^0(A)] \frac{N_B}{N_A} \frac{\exp[(E_1^A - E_1^B)/T]}{k\tau_{VT}(B)} - E_{\text{кол}}(A) \frac{k-1}{k} \frac{E_1^B - E_1^A}{T^2} \frac{dT}{dt}. \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$k = 1 + \exp[(E_1^A - E_1^B)/T] N_B/N_A.$$

Из сравнения (3.3) и (4.23) видно, что в смеси молекулярных газов эффективное время релаксации колебательной энергии молекул А будет другое, чем в однокомпонентной системе. Множитель k в первом члене в правой части формулы (4.23) характеризует изменение собственного времени колебательной релаксации молекул А за счет появления дополнительного резервуара колебательной энергии в виде возбужденных молекул В; второй член связан с возникновением дополнительного канала релаксации энергии молекул А через молекулы В. Кроме того, эффективное время релаксации может измениться в условиях, где меняется газовая температура (последнее слагаемое в правой части (4.23)), причем скорость изменения T влияет на релаксацию лишь в случае, когда колебательные кванты молекул различны. Это связано с существованием вследствие $V - V'$ -процессов распределения типа (4.22) и перекачкой энергии из одной коле-

бательной моды в другую при изменении газовой температуры T и отрыве ее от T_A и T_B . Увеличение эффективного времени релаксации энергии в смеси газов может оказаться весьма полезным для оптимизации работы ряда молекулярных лазеров (в частности, в смеси $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ при электрическом разряде). Кроме того, знание закономерностей кинетики нерезонансного обмена открывает ряд возможностей для газодинамических лазеров (использование изменения T).

Выше рассматривался нерезонансный одноквантовый обмен в бинарной смеси. Выражения типа (4.22) имеют место и при быстром многоквантовом обмене ^{76, 88, 105}. Для установления квазиравновесия в этом случае необходимо, однако, чтобы этот обмен между различными осцилляторами осуществлялся только по одному каналу. Например, при обмене n квантов гармонического осциллятора A на m квантов осциллятора B вместо (4.22) имеем

$$(mE_1^B/T_B) - (nE_1^A/T_A) = (mE_1^B - nE_1^A)/T. \quad (4.24)$$

Соотношение (4.24) при быстром нерезонансном обмене можно обобщить и на случай смеси трех и более осцилляторов ⁷⁶. Интересен также случай, когда $V - V'$ - и $V - T$ -процессы протекают со сравнимыми скоростями. Возникающие в этих случаях функции распределения колебательной энергии между компонентами существенно отличаются от рассмотренных выше тем, что зависят от относительных концентраций этих компонент ¹⁰².

5. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПРИ НАЛИЧИИ ИСТОЧНИКОВ МОЛЕКУЛ

а) Гармоническое приближение. Диссоциация и рекомбинация. В предыдущих разделах рассмотрены процессы установления равновесия в системе с произвольными начальными условиями, когда в уравнениях типа (3.1) не учитывались члены, описывающие источники колебательно-возбужденных молекул. При этом фактически предполагалось, что такие источники действовали за время значительно короче характерных времен релаксации. Ниже исследуется колебательная релаксация в системах с положительными и отрицательными источниками колебательно-возбужденных молекул для случая, когда характерное время изменения источника $\tau_{\text{ист}}$ много больше некоторых характерных времен релаксации. Для постоянных или медленно меняющихся источников можно говорить о процессе установления стационарного или квазистационарного распределения и о самом квазистационарном распределении. К такого рода источникам могут относиться химические реакции (например, диссоциация и рекомбинация), различного рода внешние воздействия, приводящие к образованию колебательно-возбужденных молекул (электрический разряд, излучение). Ряд вопросов, связанных с медленно меняющимися источниками, изучался в работах ^{9, 14, 15, 106, 107}. Так, например, в работах ^{106, 107} детально анализировался вопрос об искажении функции распределения молекул по уровням под действием источников колебательно-возбужденных частиц в системе, составляющей небольшую примесь в термостате инертного газа.

Рассмотрим влияние некоторых типов источников на общий запас колебательной энергии и на вид функции распределения по уровням в системе одинаковых молекул, т. е. в случаях, когда существенны $V - V$ -процессы. Выясним сначала роль источников на примере диссоциации (отрицательный источник) и рекомбинации (положительный источник) двухатомных молекул, моделируемых обрезаемым гармоническим осциллятором.

В работе ¹⁰⁸ на основе решения газокинетических уравнений, описывающих населенности колебательных уровней, проанализирован процесс термической диссоциации (характерное время τ_D) двухатомных молекул при высоких температурах, т. е. в условиях $\tau_{VV} \ll \tau_{VT}, \tau_D$. Показано, что в нулевом приближении можно говорить о больцмановском распределении с температурой $T_{\text{кол}}$, причем из-за заметной утечки колебательной энергии из системы вследствие диссоциации $T_{\text{кол}} < T$. Это существенно сказывается на скорости диссоциации. Кроме того, диссоциация приводит к заметному нарушению больцмановского распределения на уровнях, близких к границе диссоциации. Зависимость $T_{\text{кол}}/T$ и изменение константы скорости диссоциации $K^-(T_{\text{кол}})$ относительно ее равновесного значения $K^-(T)$ в быстро нагретом диссоциирующем газе приближенно можно проанализировать также путем решения системы уравнений для полного запаса колебательных квантов $\bar{\epsilon}$ и степени диссоциации ^{109, 110}:

$$\frac{d\bar{\epsilon}}{dt} = -\frac{\bar{\epsilon} - \bar{\epsilon}^0}{\tau_{VT}} + \left(\frac{D}{E_1} - \bar{\epsilon} \right) \frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dt},$$

$$d\alpha/dt = -\alpha K^-(T_{\text{кол}}) (N + N_a) + 4(1 - \alpha)^2 K^+(N + N_a) [N + (N_a/2)]; \quad (5.1)$$

здесь α — отношение общего числа молекул к их числу в недиссоциированном газе, K^+ — константа скорости рекомбинации, N и N_a — плотности соответственно молекул и атомов. Запись (5.1) предполагает существование больцмановского распределения по уровням и не учитывает искажения этого распределения. Зависимость отношения $K^-(T_{\text{кол}})/K^-(T)$ от $T_{\text{кол}}$ и T имеет вид

$$\frac{K^-(T_{\text{кол}})}{K^-(T)} \approx \frac{T}{T_{\text{кол}}} \exp \left[D \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{кол}}} \right) \right]. \quad (5.2)$$

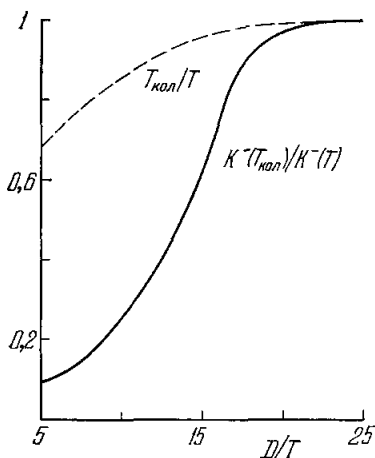


Рис. 6. Зависимость отношений $T_{\text{кол}}/T$ и $K^-(T_{\text{кол}})/K^-(T)$ от параметра D/T при диссоциации однокомпонентного двухатомного газа ¹⁰⁹.

Путем использования выражения для τ_{VT} и $K^-(T)$ в работе ¹⁰⁹ получена зависимость $K^-(T_{\text{кол}})/K^-(T)$ и $T_{\text{кол}}/T$ от D/T , позволяющая оценить отличие $K^-(T_{\text{кол}})$ и $T_{\text{кол}}$ от равновесных значений при диссоциации различных молекул. Данные расчета ¹⁰⁹ приведены на рис. 6. Видно, что заметное отклонение от равновесных значений наступает при $T \gtrsim D/20$.

С помощью системы уравнений (5.1) можно также проанализировать влияние рекомбинации на скорость колебательной релаксации при истечении нагретого газа из сопла ¹¹¹. В случае, когда момент времени

$t_{\text{хим}}$ начала химической закалки (т. е. прекращения рекомбинации из-за уменьшения плотности частиц при расширении) наступает позже момента t_3 замораживания колебательной температуры ($t_{\text{хим}} > t_3$), процесс рекомбинации приводит к увеличению эффективного времени колебательной релаксации примерно в $1 + (D/T)^2 [(1 - \alpha)/\alpha]$ раз. Эта величина может быть порядка 10^2 и более. Разумеется, при быстрой химической закалке, когда $t_{\text{хим}} < t_3$, подкачки энергии в колебательные степени свободы за счет рекомбинации не будет и колебательная релаксация не замедлится. Эффект замедления колебательной релаксации при реализации условия $t_{\text{хим}} > t_3$ может быть использован в газодинамических лазерах ^{112, 113}.

б) Воздействие на молекулы инфракрасного резонансного излучения. Среди задач, связанных с источниками молекул, особое внимание в последнее время привлекает воздействие резонансного излучения лазера на определенную колебательную степень свободы молекулы. Здесь следует выделить два круга вопросов. Первый из них — анализ колебательной и вращательной релаксации в системах, применяемых в качестве оптических фильтров в лазерах с модулированной добротностью и пассивным затвором^{114, 115}.

Другой круг связан с изучением возможности направленного воздействия на химические реакции вследствие селективного разогрева колебательной моды резонансным излучением лазера^{89, 116-119}. Анализ условий для накачки большого запаса колебательной энергии при поглощении излучения проведен в работе¹¹⁶. Если считать, что частота излучения в точности совпадает только с частотой перехода с уровня $n = 0$, $j = j_0$ на уровень $n = 1$, $j = j_1$ (j_0, j_1 — вращательные квантовые числа), то действие излучения на колебательную моду описывается добавлением в правую часть (3.11) для уровней 0 и 1 слагаемых

$$\pm (W_{01}x_0 - W_{1,0}x_1), \quad (5.2a)$$

причем знак «+» для уровня 1, а знак «—» для уровня 0. Здесь W_{01} и $W_{1,0}$ — соответствующие вероятности перехода, пропорциональные интенсивности излучения J . Полученную таким образом систему уравнений можно проанализировать в двух частных случаях.

Длительность $\tau_{\text{имп}}$ светового импульса значительно меньше τ_{VV} . В этом случае в системе спустя время $t > \tau_{VV} \gg \tau_{\text{имп}}$ устанавливается больцмановское распределение. Максимальная температура $T_{\text{кол}}^{\text{max}}$, которая может быть получена, равна

$$T_{\text{кол}}^{\text{max}} \approx 0,9E_1.$$

Необходимая для получения $T_{\text{кол}}^{\text{max}}$ интенсивность излучения весьма велика и, например, по оценкам¹¹⁶ при атмосферном давлении для CO_2 ($E_1 = 3380^\circ\text{K}$) и N_2O ($E_1 = 3210^\circ\text{K}$) составляет несколько десятков киловатт на квадратный сантиметр.

Длительность светового импульса значительно превосходит характерное время для $V - T$ -процессов: $\tau_{\text{имп}} \gg \tau_{VT} \sim 1/ZP_{10}$. В этом случае стационарное решение (3.11) с членами (5.2a) имеет вид

$$\left. \begin{aligned} x_{n \geq 1} &= x_1 \exp [-(n-1)E_1/T_{\text{кол}}], \\ x_1 &\approx [\bar{\varepsilon} + (W_{1,0}/ZQ_{1,0}^{01})] [1 + \bar{\varepsilon} + (W_{1,0}/ZQ_{1,0}^{01})]^{-1} x_0, \\ \exp [-E_1/T_{\text{кол}}] &\approx \bar{\varepsilon} (1 + \bar{\varepsilon})^{-1}; \end{aligned} \right\} \quad (5.3)$$

здесь $\bar{\varepsilon} = (x_1/N) [1 - \exp (-E_1/T_{\text{кол}})]^{-2}$. Из (5.3) видно, что при любой интенсивности излучения распределение на уровнях выше первого является больцмановским с колебательной температурой $T_{\text{кол}}$, определяемой запасом колебательных квантов $\bar{\varepsilon}$. Однако при интенсивностях излучения таких, что $W_{1,0}/ZQ_{1,0}^{01} \ll \bar{\varepsilon}$, распределение будет больцмановским с температурой $T_{\text{кол}}$ на всех уровнях, включая уровни 0 и 1. В этом случае связь между интенсивностью излучения и получаемой колебательной температурой $T_{\text{кол}}$ можно определить непосредственно из уравнения для колебательной энергии. Для достаточно низких температур газа ($e^{-E_1/T} \ll 1$) имеем

$$W_{1,0} \approx ZP_{1,0} \exp (-E_1/T_{\text{кол}}) [1 - \exp (-E_1/T_{\text{кол}})]^{-3}.$$

При $W_{1,0} \approx ZP_{1,0}$ $T_{\text{кол}} \approx 0,8E_1$. По оценкам¹¹⁶ для достижения такой

колебательной температуры необходимы сравнительно небольшие плотности излучения ($\sim 3 \cdot 10^{-2}$ *вт·см⁻²тор⁻²* для колебания ν_3 молекул CO_2 и N_2O и $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ *вт·см⁻²тор⁻²* для CO). Такие интенсивности сейчас легко могут быть получены, и к настоящему времени имеется ряд экспериментов¹²⁰⁻¹²⁵, в которых путем воздействия лазерным излучением на молекулярные системы осуществлены различные химические реакции.

Следует отметить, что если в ряде случаев модель гармонического осциллятора можно успешно использовать для определения запаса колебательной энергии молекул, то для расчета скорости реакции с участием высоковозбужденных молекул гармоническую модель следует применять с осторожностью. Так, модель обрезанных гармонических осцилляторов непригодна при оценке скорости диссоциации в сильно неравновесных условиях при $T_1/T > 1$ (см. ниже и⁸⁹). В этом случае ангармоничность колебаний играет существенную роль в заселении верхних уровней. Учет ангармоничности важен и при расчете неравновесного запаса колебательной энергии в случае, если этот запас существенно зависит от самой скорости реакции.

в) Ангармоническое приближение. Неравновесная диссоциация двухатомных молекул. Расчет скорости диссоциации в однокомпонентном двухатомном газе, моделируемом системой ангармонических осцилляторов, для неравновесного случая, когда $T_1/T < 1$, выполнен в работе⁸³. Анализ основывался на рассмотрении системы (5.1), причем для расчета времени релаксации τ_{UT} применялась модель гармонических осцилляторов (см. (3.4)), ангармоничность же учитывалась лишь для вычисления константы $K^-(T_1)$ неравновесной скорости диссоциации. При нахождении $K^-(T_1)$ использовалось квазиравновесное распределение молекул по уровням, являющееся распределением Тринора для уровней с номером $n < n^*$ (см. (4.16)) и распределением Больцмана для $n > n^*$, причем искажающее влияние диссоциации на форму распределения не учитывалось. Найденные значения отношений $K^-(T_1)/K^-(T)$ и T_1/T , в зависимости от параметра D/T , оказались близки к данным для модели обрезанного гармонического осциллятора (см. рис. 6). Это объясняется тем, что при $T_1/T \leq 1$ и сравнительно больших газовых температурах ангармоничность, как это видно из (4.5) и (4.10), мало существенна в заселении высоковозбужденных состояний, из которых происходит диссоциация. Однако при невысоких газовых температурах и $T_1/T > 1$ ситуация иная.

Рассмотрим процесс диссоциации в однокомпонентной системе ангармонических осцилляторов для произвольного неравновесного случая $T_1/T \neq 1$ ⁸⁹. Изменение числа N молекул в единице объема определяется соотношением

$$dN/dt = -v + (dN/dt)^*, \quad (5.4)$$

$$v = ZP_{kd}x_h - ZP_{dh}N_a^2, \quad (dN/dt)^* = \sum_i (B_i - C_i x_i);$$

здесь v — скорость диссоциации молекул, B_i и $C_i x_i$ — соответственно скорости образования и гибели молекул на уровне i за счет сторонних источников. Считается, что диссоциация происходит в результате перехода молекул (с вероятностью P_{kd}) в непрерывный спектр с некоторого граничного уровня k , расположенного вблизи границы диссоциации (на расстоянии порядка T от D); $ZP_{kd}N_a^2$ описывает скорость рекомбинации на уровень k при тройных столкновениях (N_a — плотность числа атомов, получающихся при распаде молекул). Для нахождения v необходимо путем решения системы типа (4.7) (с дополнительным учетом источ-

ников) вычислить населенность x_n через вероятности, плотность молекул и колебательную энергию $E_{\text{кол}}$. При этом, как и в п. в) гл. 4, приближенное аналитическое решение может быть найдено, если предполагать, что время релаксации населенностей колебательных уровней $\tau_{\text{кол}}^*$ (см. (4.8)) много меньше времени диссоциации τ_D и характерных времен изменения газовой температуры τ_T , колебательной энергии τ_E и изменения числа молекул за счет сторонних источников $\tau_{\text{ст}}$. Для определения скорости диссоциации существенны моменты времени $t > \tau_{\text{кол}}^*$, поэтому решение можно искать в виде (4.9), учитывая в первом приближении дополнительно зависимость x_n от скоростей v и $(dN/dt)^*$. В нулевом приближении решением системы является функция (4.10), которая при $T_1 \neq T$ может существенно отличаться от Больцмановской. В следующем, первом, приближении, учитывающем искажающее влияние диссоциации и сторонних источников, приближенное решение имеет вид⁸⁹

$$\chi_n \approx \frac{1}{Z} \sum_{m=0}^{n-1} \frac{1}{W_m} \left\{ \frac{1}{N} \left[-v + \left(\frac{dN}{dt} \right)^* \right] \sum_{i=0}^m x_i^0 - \sum_{i=0}^m (B_i - C_i x_i^0) \right\}, \quad (5.5)$$

$$\chi_0 = 0, \quad W_m = x_{m+1}^0 [\beta Q_{m+1, m}^0 + P_{m+1, m} + (A_{m+1, m}/Z)]; \quad (5.6)$$

x_i^0 есть функция (4.10) нулевого приближения. Величины χ_n легко могут быть найдены и при $\chi_0 \neq 0$, причем χ_0 должно определяться из условий нормировки.

Формулы (5.5) и (5.6) по своей структуре подобны выражениям, полученным в работах^{9, 14, 15, 106-108}. Важно, однако, подчеркнуть, что квазиравновесные населенности, входящие в (5.5) и (5.6), являются, в отличие от^{9, 14, 15, 106-108}, существенно не Больцмановскими. Из (5.4)–(5.6) легко найти общее выражение для v или для константы скорости диссоциации $K^-(T_1)$ в неравновесных условиях (ср. (5.2)):

$$K^-(T_1) \approx C \exp \left[n^{**} E_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \frac{Q(T)}{Q(T_1)} K^-(T); \quad (5.7)$$

здесь $Q(T)$ и $Q(T_1)$ — статистические суммы осциллятора при температурах T и T_1 . Уровень n^{**} определяется из соотношения типа (4.16), а константа C (см. (4.15)) значительно отличается от 1 и характеризует для группы средних уровней $n^* < n < n^{**}$ отклонение как от распределения Тринора (4.5), так и от распределения Больцмана.

Множитель перед $K^-(T)$ в (5.7) при $T_1 > T$ может существенно увеличить скорость диссоциации. Тем не менее из-за очень малого значения $K^-(T)$ получение заметных скоростей диссоциации двухатомных молекул в неравновесных условиях при низких (порядка комнатных) температурах газа и больших запасах колебательной энергии затруднительно. Физически это обусловлено тем, что, несмотря на большой запас энергии, из-за $V-T$ -процессов, существенных для верхних уровней в ангармонических осцилляторах, относительная населенность этих уровней определяется главным образом газовой температурой и поэтому при небольших T резко падает с ростом номера уровня. Подчеркнем, что применение для таких случаев гармонической модели может привести к значительному (на много порядков величины) завышению расчетной скорости неравновесной диссоциации.

г) Неравновесная диссоциация многоатомных молекул. Приведенное выше рассмотрение скорости неравновесной диссоциации относилось к двухатомным молекулам. Очевидно, что при слабом взаимодействии колебательных мод все предыдущие рассуждения можно применять и для многоатомных молекул при рассмотрении

отдельного типа колебаний, имеющего минимальную энергию диссоциационного предела D_{\min} . Однако при использовании многоатомной молекулы с накачкой большого запаса колебательной энергии в тип колебания, который имеет энергию диссоциационного предела D больше D_{\min} , положение существенно меняется. В этом случае распад молекулы может происходить путем преддиссоциации, т. е. перехода молекулы в непрерывный спектр с колебательного уровня, лежащего выше минимальной энергии диссоциации. Скорость такого перехода из-за взаимодействия различных колебаний молекулы на верхних уровнях обычно велика *) ¹²⁶. В этих условиях скорость диссоциации будет определяться вероятностью подачи молекул на уровень $k + 1$ и населенностью уровня k , номер которого определяется из условия $E_k \leq D_{\min} \leq E_{k+1}$. Если уровень k лежит вблизи уровня n^* (см. (4.16)), или даже $k < n^*$, то $V - T$ -процессы или радиационный распад этого уровня могут слабо влиять на его населенность, и она при достаточно больших запасах колебательной энергии может быть значительной, обеспечивая большую скорость диссоциации. Неравновесный запас энергии при этом можно, как обычно, получить различными способами: оптической, тепловой, химической и электрической накачкой или путем колебательного обмена с другой молекулярной системой, имеющей неравновесный запас энергии.

| В случае $k < n^*$ при $dT_1/dt = dT/dt = 0$, $C_n = B_n = 0$ для больших n имеем ⁸⁶

$$K^-(T_1) \approx Z \frac{\beta}{Q(T_1)} k Q_{01}^{1,0} \exp\left(-\frac{D_{\min}}{T}\right) \exp\left[kE_1\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} - \frac{\gamma_0}{3D}\right)\right] (1 + J_k)^{-1},$$

$$J_k = Q(T_1) \left(\frac{\pi T}{4\Delta E}\right)^{1/2} \exp\left[\frac{D}{T} \left(\frac{T}{T_1} + \frac{\gamma_0 T}{3D} - \frac{E_1}{2D} k\right)^2\right] \times$$

$$\times \left\{1 - \Phi\left[\left(\frac{D}{T}\right)^{1/2} \left(\frac{T}{T_1} + \frac{\gamma_0 T}{3D} - \frac{E_1}{2D} k\right)\right]\right\}^{-1}. \quad (5.8)$$

Формулу для $K^-(T_1)$, подобную (5.8), легко можно получить и для случая $k > n^*$. Выражение (5.8) имеет два существенных отличия от аналогичного выражения для неравновесной скорости диссоциации двухатомных молекул (5.7). Первая особенность заключается в том, что даже при малых (порядка комнатных) температурах газа T скорость неравновесной диссоциации многоатомной молекулы, в отличие от двухатомной, может быть большой. Этого, как легко видеть из (5.8), можно достичь при сравнительно небольших $T_1 > T$. В связи с этим следует отметить работу ¹²⁰, в которой при накачке энергии излучением CO_2 -лазера в один из типов колебания молекулы BCl_3 была обнаружена при комнатной температуре заметная скорость диссоциации (см. также ^{122-125, 127}).

Второе важное отличие состоит в возможной аномальной температурной зависимости скорости диссоциации многоатомной молекулы в неравновесных условиях, когда $T \neq T_1$. Как видно из (5.8), при постоянном запасе колебательной энергии (при постоянном T_1) при $T < T_1$ с ростом T $K^-(T_1)$, в противоположность обычной аррениусовской зависимости, не увеличивается, а падает. Сильная зависимость $K^-(T_1)$ от T и T_1 позволяет управлять диссоциацией, изменяя как запас колебательной энергии, так и температуру газа. Необходимо подчеркнуть, что создание больших концентраций свободных атомов в результате неравновесной диссоциации при низких газовых температурах привело к резкому росту мощности химических лазеров (см. п. в) гл. 6).

Диссоциация и рекомбинация являются частным случаем химических реакций. Неравновесный характер большинства химических реак-

*) Наряду с преддиссоциацией при колебаниях может рассматриваться и преддиссоциация, обусловленная пересечением с другим электронным термом.

ций в газовой фазе¹²⁸ открывает ряд возможностей воздействия на их кинетику, в том числе на стадию разветвления энергетических цепей. При этом, помимо воздействия на молекулы лазерным излучением, в принципе возможно управление химическими реакциями с помощью неравновесных потоков реагирующих газов⁸⁹.

6. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЛАЗЕРЫ

а) О совместном рассмотрении колебательной релаксации с другими процессами. Процесс колебательной релаксации в молекулярных газах зависит от таких параметров, как газовая температура, концентрации компонент, мощность и длительность действия источников и т. п. Вообще говоря, характерные времена изменения этих параметров (определяемых внешними условиями) могут быть сравнимы с одним из времен колебательной релаксации. В таких случаях для правильного описания релаксации уже невозможно изолированное рассмотрение колебательной системы (т. е. уравнений типа (3.1)), и возникает необходимость анализа колебательной релаксации совместно с процессами, изменяющими внешние условия и приводящими к нарушению равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы молекул. Такой анализ необходим и для конкретизации величин B_i и C_i (см. (3.1)), которые, являясь параметрами положительных и отрицательных источников колебательно-возбужденных молекул, лишь формально характеризуют влияние внешних воздействий на колебательную релаксацию. Конкретные особенности решения таких задач связаны с положением характерных времен изменения параметров на шкале времен релаксации (τ_{VV} , $\tau_{\text{кол}}^*$, $\tau_{VV'}$, τ_E , τ_{VT} и т. п.). Так, в отсутствие источников наиболее простой случай релаксации при быстром изменении плотности и температуры газа за время меньше τ_{VV} (и последующего их постоянства) описывается уравнениями типа (3.1) при $B_i = C_i = 0$ и заданных начальных условиях. Для времен больше τ_{VV} ($\tau_{\text{кол}}^*$) при решении системы уравнений часто можно пользоваться колебательными температурами $T_{\text{кол}}$ или распределениями типа (4.10) и (5.5).

Подход, основанный на анализе времен колебательной релаксации с учетом характерных времен для внешних параметров, позволяет, отбросив несущественные стороны явлений, создавать адекватные модели физических процессов в различных молекулярных системах. Типичным примером таких систем являются молекулярные оптические квантовые генераторы на колебательно-вращательных переходах. Исследование процессов в этих лазерах относится к классу релаксационных задач, для которых характерно рассмотрение колебательной релаксации совместно с химическими реакциями, электронным или оптическим возбуждением колебаний и процессами изменения температуры и плотности газа.

В этом разделе обсуждаются механизмы работы лазеров на многоатомных и двухатомных молекулах. В настоящее время имеется очень большое число работ по этому вопросу (см., например, обзоры и монографии¹²⁹⁻¹⁴¹). Цель дальнейшего изложения заключается, однако, не в детальном обзоре этих в большинстве своем экспериментальных работ, а в рассмотрении созданных на основе колебательной кинетики моделей физических процессов в лазерах. При этом работа лазеров в режиме генерации для простоты не анализируется, а исследуются механизмы образования инверсной населенности уровней. Рассмотрение начинается с оптических квантовых генераторов на многоатомных молекулах, поскольку теоретический анализ здесь в основном можно провести в рамках модели гармонического осциллятора.

б) Лазеры на многоатомных молекулах. В большинстве лазеров на колебательно-вращательных переходах в многоатомных молекулах генерация осуществляется между низколежащими уровнями, принадлежащими к разным колебательным модам. Населенности этих уровней можно охарактеризовать, используя модель гармонического осциллятора и вводя колебательные температуры T_i различных мод (п. д) гл. 3). Для получения абсолютной инверсной населенности состояний с колебательными числами $(v_1, \dots, v_i, \dots, v_L)$ и $(w_1, \dots, w_i, \dots, w_L)$ (L — число мод в молекуле) необходимо выполнение соотношения

$$\exp\left(-\sum_{i=1}^L \frac{v_i E_1(i)}{T_i}\right) > \exp\left(-\sum_{i=1}^L \frac{w_i E_1(i)}{T_i}\right), \quad \text{т. е.} \quad \sum_{i=1}^L \frac{(v_i - w_i) E_1(i)}{T_i} < 0, \quad (6.1)$$

согласно которому T_i должны различаться. Разрыв между T_i возможен лишь при неравновесном запасе суммарной колебательной энергии молекулы и может быть создан различными механизмами накачки: возбуждением колебаний электронным ударом, резонансным инфракрасным излучением, химическим способом (когда в результате реакции образуются колебательно-возбужденные молекулы), тепловым способом (при резком нагреве или охлаждении газа), передачей энергии от других молекул, возбуждаемых каким-либо образом, и т. д.

Для создания разрыва между T_i удобно использовать молекулы с разными временами релаксации для различных мод^{70, 72}. Однако в неравновесных условиях можно получать генерацию и на молекулах с одним временем релаксации. Из-за быстрых $V - V'$ -процессов температуры мод в этом случае будут связаны соотношениями типа (4.22) и (4.24). Пусть, например, для температур T_A и T_B мод А и В выполняется (4.24). Тогда из (4.24) и (6.1) легко найти необходимый для инверсии между уровнем v моды А и уровнем w моды В отрыв T_B от T :

$$\frac{T_B}{T} > E_B \left[v \frac{m}{n} (E_1^B - E_1^A) \left(v \frac{m}{n} - w \right) \right]^{-1}.$$

Таким образом, инверсную населенность легче получить при низких газовых температурах и для верхних уровней. Однако на верхних уровнях абсолютные населенности падают, поэтому при конкретном рассмотрении возможностей генерации необходимо, помимо T_i , знать также плотность молекул и вероятности радиационных переходов. В настоящее время генерация экспериментально получена как в инфракрасной, так и в субмиллиметровой областях спектра при использовании различных молекул, в том числе: N_2O ¹⁴²⁻¹⁴⁴, SO_2 ¹⁴⁵, CS_2 ^{146, 147}, COS ¹⁴⁸, C_2H_2 ¹⁴⁹, HCN ¹⁵⁰, ICN ¹⁵¹, H_2O ^{151, 152}, BCl_3 ¹¹⁵, CH_3F , CH_3OH ¹⁵³ (см. также обзоры^{131, 134}). При этом, помимо обычно применяемого для возбуждения молекул электрического разряда, в ряде случаев использовались тепловая¹⁴⁴ и оптическая^{115, 153} накачки.

Анализ процессов и выбор оптимальных для генерации условий имеет много общего для различных лазеров на многоатомных молекулах и, по существу, представляет собой одну из задач колебательной кинетики^{70 *}). Поэтому изучение основных качественных особенностей таких лазеров удобно проводить на конкретном примере. Далее в основном анализируется CO_2 -лазер. Оптические квантовые генераторы на молекуле CO_2

*) В ряде случаев необходимо рассматривать и вращательную релаксацию, скорость которой для дипольных молекул может оказаться сравнимой со скоростью колебательной релаксации.

(длина волны $\lambda = 10,6$ мкм, переход $00^0_1 \rightarrow 10^0_0$) в настоящее время наиболее распространены; они характеризуются рекордными мощностями в непрерывном режиме и применением различных механизмов накачки. Упрощенная система уравнений, описывающая колебательную релаксацию, например, в смеси $\text{CO}_2 - \text{N}_2$, имеет вид

$$\begin{aligned} d\bar{\varepsilon}_4/dt &= W_{43}N_{\text{CO}_2}(\bar{\varepsilon}_3 - \bar{\varepsilon}_4), \\ \frac{d\bar{\varepsilon}_3}{dt} &\approx W_{43}N_{\text{N}_2}(\bar{\varepsilon}_4 - \bar{\varepsilon}_3) - \frac{11}{8}W_{3\Sigma}N[\bar{\varepsilon}_3(2 + \bar{\varepsilon}_2)^3 - e^{-500/T}\bar{\varepsilon}_2^3(1 + \bar{\varepsilon}_3)], \\ \frac{d(\bar{\varepsilon}_2 + 2\bar{\varepsilon}_1)}{dt} &\approx \frac{3}{8}W_{3\Sigma}N[\bar{\varepsilon}_3(2 + \bar{\varepsilon}_2)^3 - e^{-500/T}\bar{\varepsilon}_2^3(1 + \bar{\varepsilon}_3)] - W_{20}N(\bar{\varepsilon}_2 - \bar{\varepsilon}_2^0). \end{aligned} \quad (6.2)$$

Здесь использованы те же обозначения, что и в п. д) гл. 3, причем индекс 4 относится к молекуле N_2 , а 1, 2, 3 — соответственно к симметрическому, деформационному и асимметрическому типам колебания CO_2 . Уравнения (6.2) получаются из общего выражения (3.14) с упрощающими предположениями $\exp[-(E_1(2)/T_2)] \ll 1$, $E_1(1) = 2E_1(2)$, $E_1(3) = E_1(4)$ и при рассмотрении двух каналов (3.15а), (3.15б) релаксации $\bar{\varepsilon}_3$ и $\bar{\varepsilon}_4$ с общей вероятностью $W_{3\Sigma}$; W_{20} и W_{43} — соответственно вероятности колебательно-поступательной релаксации для деформационной моды CO_2 и колебательного обмена между N_2 и асимметрической модой CO_2 . Наиболее полные данные для этих вероятностей приведены в виде графического материала в обзоре ⁵¹. В табл. II даны аналитические формулы

Таблица II

Вероятности	Молекулы				
	CO_2	N_2	He	H_2	H_2O
$W_{3\Sigma}$	$1,31 \cdot 10^{-10} \times \exp\left(-\frac{62,75}{T^{1/3}}\right)$ (300—2000)	$2,97 \cdot 10^{-10} \times \exp\left(-\frac{75,46}{T^{1/3}}\right)$ (300—2000)	$1,1 \cdot 10^{-12} T^{1/2} \times \exp\left(-\frac{58,82}{T^{1/3}}\right)$ (300—1000)	$1,8 \cdot 10^{-13} T^{1/2} \times \exp\left(-\frac{22,22}{T^{1/3}}\right)$ (300—1000)	$4 \cdot 10^{-15} T$ (300—600)
$W_{2,0}$	$1,6 \cdot 10^{-11} \times \exp\left(-\frac{72}{T^{1/3}}\right)$ (300—3000)	$4,7 \cdot 10^{-11} \times \exp\left(-\frac{72}{T^{1/3}}\right)$ (300—3000)	$4,8 \cdot 10^{-11} \times \exp\left(-\frac{40,63}{T^{1/3}}\right)$ (300—1000)	$5,3 \cdot 10^{-11} T^{-1/2}$ (300—1000)	$3,9 \cdot 10^{-9} T^{-1}$ (300—1000)
$W_{34}(\text{CO}_2 \rightarrow \text{N}_2) = 4,2 \cdot 10^{-14} T^{1/2} \exp[10-3 T(8,84 \cdot 10^{-4} T - 2,07)]$					

вероятностей (в $\text{см}^3/\text{сек}$) для колебательной релаксации в CO_2 при столкновении с различными молекулами (в скобках указан температурный интервал, T — в $^\circ\text{K}$), полученные из обработки данных ^{51, 154}. При наличии внешнего воздействия (например, возбуждения колебаний электронным ударом) в правые части (6.2) добавляются члены, описывающие изменение колебательной энергии моды вследствие этого воздействия. Кратко проанализируем различные способы образования инверсной населенности уровней $00^0_1 - 10^0_0$ в CO_2 -лазере.

1) *Электрический CO_2 -лазер непрерывного действия.* Обзор экспериментальных работ по CO_2 -лазерам с электрической накачкой содержится в работах ^{129, 130, 137-139}. Механизм образования инверсной населенности хорошо изучен ^{68, 69, 154-157}. При электрическом разряде в смеси $\text{CO}_2 - \text{N}_2 - \text{He}$ происходит возбуждение электронным ударом колебаний молекул N_2 , CO (образующихся при диссоциации CO_2 в разряде) и CO_2 . Коле-

бательная энергия переходит от N_2 и CO путем резонансной передачи на уровни 00^0 молекулы CO_2 , а затем вследствие молекулярных столкновений по каналам (3.15) — в деформационную и симметрическую моды, на которых из-за быстрого колебательного обмена устанавливается квазиравновесное распределение. Вследствие $V-T$ -процессов в основном через деформационный тип колебаний происходит диссипация колебательной энергии в поступательные степени свободы. При малых давлениях (~ 1 тор) существенна также диффузия возбужденных молекул из объема с дезактивацией их на стенках разрядной трубки.

Колебательная релаксация при разряде в смеси $CO_2 - N_2 - He$ в режиме прокачки (когда разложением CO_2 можно пренебречь) описывается системой (6.2) с добавлением в правую часть слагаемых, учитывающих накачку колебательной энергии электронным ударом, а также распад возбужденных молекул, продиффундировавших на стенку сосуда. При этом, однако, система (6.2) еще не дает адекватного описания процессов в CO_2 -лазере, поскольку характерное время охлаждения газа за счет теплопроводности сравнимо с временами $V-T$ -процессов, вследствие которых происходит его нагрев. Так как газовая температура определяет вероятности процессов и населенности уровней, возникает необходимость совместного решения уравнений (6.2) с уравнением теплопроводности (см. ^{69, 156-159}).

Для отпаянных систем и сравнительно малых скоростей прокачки газа такая система должна быть дополнена уравнением для колебательной

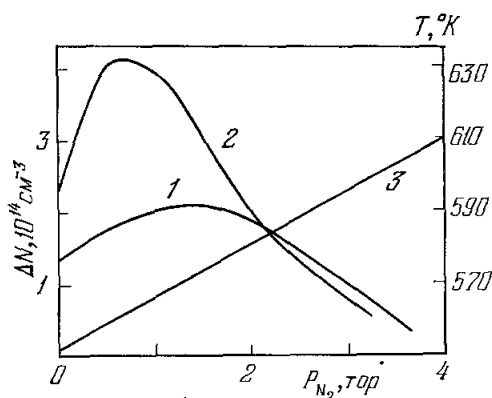


Рис. 7. Зависимость инверсной населенности ΔN (1, 2) и температуры газа T (3) от давления азота в смеси 2 тор $CO_2 + p$ тор N_2 .

Ток 30 ма; кривая 1 — эксперимент, 2 — теория (по данным ¹⁵⁷).

релаксации молекул CO , которые образуются при разложении CO_2 в разряде и, обладая большим сечением для возбуждения колебаний электронным ударом, могут явиться дополнительным каналом накачки энергии путем колебательного обмена с асимметрической модой CO_2 ¹⁵⁵⁻¹⁵⁷. Совместное решение такой системы уравнений, описывающей физические процессы в электрическом лазере на CO_2 , дает значение колебательных и газовой температур, инверсной населенности и коэффициента усиления в зависимости от относительных концентраций CO_2 , N_2 , He , общего давления, плотности свободных электронов, радиуса и температуры стенок разрядной трубки ^{69, 156, 157, 159}. Эти зависимости носят немонотонный характер, что связано с конкуренцией различных факторов, приводящих к росту и уменьшению инверсии. Так, например, добавление в рабочую смесь гелия, повышая теплопроводность, уменьшает температуру, а значит, и скорость диссипации энергии $E_{\text{кол}}$ (3) асимметрической моды. Это приводит к росту инверсии. Однако значительное количество гелия может заметно увеличить скорость релаксации $E_{\text{кол}}$ (3) за счет столкновений $He - CO_2$, что приведет к уменьшению инверсии. Оптимальной оказывается плотность гелия, в 5—7 раз превышающая плотность молекул CO_2 . На рис. 7 приведен типичный пример зависимости инверсной населенности ΔN от давления ¹⁵⁷. С ростом парциального давления азота увеличи-

вается скорость накачки энергии в асимметрическую моду, что способствует росту инверсии, однако растет и газовая температура, уменьшая ΔN . В конечном итоге именно возрастание газовой температуры явилось главным фактором, ограничивающим повышение мощности непрерывного электрического лазера на CO_2 . (Этот вывод справедлив и для большинства других типов молекулярных лазеров.) Отметим дополнительно ряд работ, где рассматривались вопросы, связанные с тепловым режимом и свойствами электрического разряда CO_2 ¹⁶⁰⁻¹⁶⁵. Наиболее эффективным методом уменьшения разогрева газа в молекулярных лазерах явилось применение высоких скоростей прокачки газа и использование поперечного разряда. Характерное время отвода тепла за счет прокачки при этом должно быть меньше соответствующего времени для теплопроводности. Анализ теплового режима для цилиндрических систем с произвольной скоростью прокачки выполнен в работе ¹⁶⁰, а для системы с поперечной прокачкой в работе ^{166а} проведен расчет зависимости различных характеристик лазера (в том числе инверсной населенности) от скорости прокачки, общего и парциального давления CO_2 , N_2 , He. В работе ^{166б} исследованы процессы в лазерах с поперечным разрядом и сверхзвуковой скоростью прокачки. Простые формулы, позволяющие оценивать энергетические параметры прокачных (а также импульсных) лазеров, приведены в работе ¹⁶⁷. Для анализа процессов в лазере с поперечной прокачкой фактически можно использовать модель импульсного лазера (см. ниже) с заменой времени t на l/v (v — скорость потока, l — расстояние, отсчитываемое от начала зоны разряда), а длительности импульса $\tau_{\text{имп}}$ — на l^*/v (l^* — длина электродов). В настоящее время лазеры с быстрой поперечной прокачкой газа и разрядом являются наиболее мощными в непрерывном режиме и работают при давлениях, близких к атмосферному (см., например, обзор ¹³⁹).

2) *Импульсный CO_2 -лазер с электрической накачкой.* При анализе работы импульсного лазера на CO_2 ограничимся случаем, когда длительность импульса $\tau_{\text{имп}} > \tau_{\text{гв}}$ и, следовательно, можно говорить о парциальных колебательных температурах T_i . Для нахождения T_i необходимо совместное решение системы типа (6.2) для нестационарного случая ($d\bar{\epsilon}_i/dt \neq 0$, $dT/dt \neq 0$) с внешним воздействием, являющимся функцией времени.

Теоретический анализ физических процессов в импульсном лазере проведен в работах ^{112, 168-170}. Когда $\tau_{\text{имп}} > \tau_{E(3)}$, τ_T , результаты аналогичны стационарному режиму; при этом температура газа может значительно возрастать, ограничивая инверсию населенностей. Однако при использовании сравнительно коротких импульсов $\tau_{\text{имп}} \lesssim \tau_{E(3)}$, ситуация существенно изменяется. В этом случае максимальная населенность уровня 00⁰₁, а следовательно, и максимальная инверсия не зависят от времени релаксации $\tau_{E(3)}$ и определяются общим запасом колебательной энергии $E_{\text{ко,л}}$ (3), полученной от электронов. Этот запас при поддержании постоянного тока в импульсе будет приблизительно линейно возрастать с ростом давления. Поэтому использование больших давлений и $\tau_{\text{имп}} \ll \tau_{E(3)}$ может существенно повысить инверсную населенность и энергию генерации в импульсе. Кроме того, температурные эффекты играют здесь меньшую роль, и некоторое уменьшение инверсии с ростом температуры может иметь место лишь за счет увеличения равновесной населенности нижнего лазерного уровня 10⁰₀. При электронном импульсном возбуждении характерным параметром, определяющим энергию импульса, запас колебательной энергии, приобретенный молекулами, величину максимальной инверсии ΔN_{max} , температуру газа и степень диссоциации, является произведение $N_e \tau_{\text{имп}}$. На рис. 8 показана зависимость ΔN_{max}

от $\tau_{\text{имп}}$ при постоянных $N_e \tau_{\text{имп}} = 10^7, 3 \cdot 10^7 \text{ сек/см}^3$ и различных парциальных давлениях $p_{\text{CO}_2} = 1$ и 10 тор ¹¹². Видно, что при достаточно малых $\tau_{\text{имп}}$ инверсия не зависит от $\tau_{\text{имп}}$ и определяется величиной $N_e \tau_{\text{имп}}$. При $\tau_{\text{имп}} > \tau_{E(3)}$ ΔN_{max} начинает падать с ростом длительности импульса тока вследствие ухода молекул с верхнего лазерного уровня за счет релаксационных процессов во время действия тока. Увеличение в этом случае скорости релаксации при росте давления приводит к наличию оптимального давления CO_2 . Однако этот эффект может быть скомпенсирован соответствующим уменьшением $\tau_{\text{имп}}$.

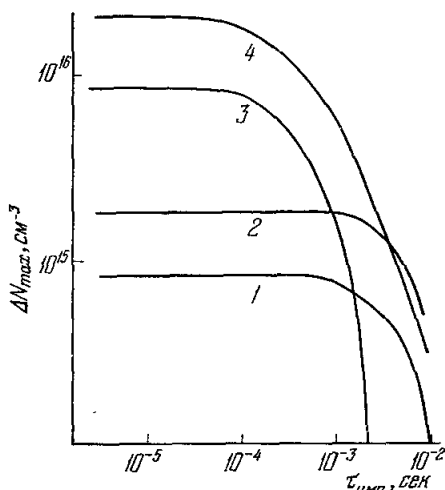


Рис. 8. Зависимость максимальной инверсии ΔN_{max} от длительности импульса тока $\tau_{\text{имп}}$ при $N_e \tau_{\text{имп}} = \text{const}$ и различных давлениях CO_2 .
 $N_e \tau_{\text{имп}} = 10^7$ (1, 3), $3 \cdot 10^7 \text{ сек/см}^3$ (2, 4); $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ тор}$ (1, 2), 10 тор (3, 4) (смесь $\text{CO}_2 : \text{He} = 1 : 3$)¹¹².

Таким образом, работая с импульсами, длительность которых меньше времени релаксации энергии асимметрической моды CO_2 , и используя большие давления $p_{\text{CO}_2} \sim 10^2 \text{ тор}$ и большие токи ($N_e \sim 10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-3}$), можно получать значительные ($\sim 10^{-2} \text{ Дж/см}^3$) удельные энергии генерации в импульсе. При этом мощность генерации может составлять $\sim 10^3 \text{ Вт/см}^3$. Эту мощность еще можно увеличить на 2—3 порядка путем уменьшения длительности импульса при работе в режиме с модулированной добротностью, так как при больших давлениях из-за ударного механизма происходит значительное уширение линий ($\geq 10^8 \text{ сек}^{-1}$ при 1 атм). В настоящее время уже созданы лазерные установки, работающие при давлениях порядка атмосферного и выше. При этом для осуществления пробоя газа используются попе-

речные разряды с небольшим расстоянием между электродами и другие специальные устройства (см. обзоры^{137, 138}, а также^{167, 171}).

Для получения однородного разряда высокого давления применяют также органические добавки (ксилол, бензол, толуол и т. п.)¹⁷².

3) Газодинамический лазер. Наряду с электрическим разрядом разрыв в колебательных температурах T_i и создание инверсной населенности могут быть осуществлены с помощью тепловой накачки^{173, 174}. Впервые возможность получения инверсной населенности уровней $00^0_1 - 10^0_0$ молекулы CO_2 в смеси $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ при охлаждении газа за счет истечения из сопла была рассмотрена в¹⁷⁵. (Использование газодинамического разлета для получения инверсной населенности на электронных уровнях было предложено в работах^{176, 177}.) Детальный анализ релаксации инверсной населенности при сверхзвуковом истечении газа из сопла выполнен в работах^{71, 178-181}, а для свободного газодинамического разлета — в^{112, 182}. Исследование химической и колебательной релаксации в сверхзвуковых потоках CO_2 проведено также в работе¹⁸³.

Принципиальным моментом при анализе колебательной релаксации в быстрорасширяющемся молекулярном газе является то, что характерные времена изменения плотности и температуры газа τ_p и τ_T сравнимы с временами релаксации колебательных энергий $\tau_{E(i)}$. В этом случае необходимо совместное решение уравнений колебательной релаксации типа (6.2) с уравнениями газодинамики. Типичные зависимости от времени темпера-

тур T , T_3 , T_1 и инверсии ΔN , полученные при таком совместном решении, приведены на рис. 9¹⁸¹. Условие (6.1) для инверсной населенности реализуется при выполнении неравенств

$$\tau_{E(3)} > \tau_T, \tau_{E(1,2)};$$

на расстоянии ~ 9 см от критического сечения скорость охлаждения и плотность таковы, что эти неравенства выполняются и возникает отрыв температуры T_3 от T и T_1 , достаточный для образования инверсии. Для увеличения $\tau_{E(3)}$ обычно используют смесь $\text{CO}_2 - \text{N}_2$, где азот служит дополнительным резервуаром колебательной энергии и вследствие колебательного обмена с асимметрической модой CO_2 эффективно замедляет релаксацию $E_{\text{кол}}(3)$ (см. (4.23)). Для уменьшения $\tau_{E(1,2)}$ используется He и небольшие ($\sim 3\%$ общей концентрации) добавки паров воды; предлагалось также использовать для этой цели и распыленные микрочастицы^{184а}. Отметим, что недавно^{184б} была получена генерация в смеси с большим количеством паров воды (до 20%), что существенно облегчает практическое использование лазеров такого типа. Для газодинамического лазера, так же как и для электрического, существуют оптимальные параметры (состав смеси, давление и температура торможения, характерные размеры сопла или отверстия), при которых инверсная населенность и мощность генерации максимальны. Так, например, при истечении газа через щель, моделирующем свободный разлет, оптимальными оказываются состав смеси $\text{CO}_2 : \text{N}_2 \approx 1 : 3$, начальная температура газа $\sim 1200 - 2000^\circ \text{K}$, начальное парциальное давление $\text{CO}_2 \sim 4 - 12$ атм, размер щели ~ 2 мм¹¹². Подобные значения оптимальных параметров получаются и при сверхзвуковом истечении из сопла⁷¹. Отметим, что в случае чистой смеси $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ в отсутствие таких примесей, как H_2O и H_2 , которые резко увеличивают скорость релаксации колебательной энергии N_2 и асимметрической моды CO_2 , оптимум по давлениям за счет снижения относительной концентрации CO_2 можно сдвинуть в область более высоких давлений, вплоть до 10^4 атм^{184в}. Такая возможность связана с уменьшением скорости релаксации системы $\text{N}_2 +$ асимметрическая мода CO_2 при снижении относительной концентрации CO_2 , ибо релаксация этих двух типов колебания осуществляется в основном через CO_2 . Существование оптимумов обусловлено, как и в лазере с электрической накачкой, конкуренцией противодействующих факторов. Так, например, с увеличением начальной температуры газа, с одной стороны, увеличивается число колебательно возбужденных молекул и начальная скорость охлаждения, а с другой — уменьшается время релаксации $\tau_{E(3)}$. Максимальные значения инверсной населенности уровней $00^0_1 - 10^0_0$ CO_2 могут быть более $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При этом общая концентрация молекул CO_2 составляет $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Получение большей плотности

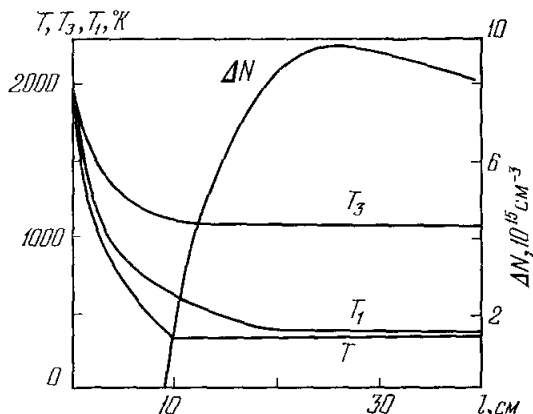


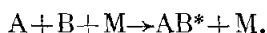
Рис. 9. Типичные значения инверсии ΔN , температур T_3 , T_1 для CO_2 и температуры газа T на расстоянии l от критического сечения при истечении газов из сопла (смесь $10\% \text{ CO}_2 - 89\% \text{ N}_2 - 1\% \text{ H}_2\text{O}$, $P_0 = 15$ атм, $T_0 = 2000^\circ \text{K}$)¹⁸¹.

активных молекул при использовании обычной схемы адиабатического охлаждения предварительно нагретой смеси газов CO_2 и N_2 затруднено, так как реально достижимые скорости охлаждения газа таковы, что неравенство $\tau_{E(3)} > \tau_T$ будет выполняться лишь при $N_{\text{CO}_2} \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Тем не менее снимаемая с единицы объема мощность генерации, несмотря на относительно невысокий (по сравнению с электрическим лазером на CO_2) к. п. д. ($\sim 1\%$)⁷¹, может быть значительна ($\sim 3 \text{ вт/см}^3$)¹⁸⁵. Преимуществом газодинамических лазеров является также сравнительно простой способ создания больших объемов с активными молекулами.

Экспериментально генерация в CO_2 получена при истечении смеси газов из сопла^{114, 185–190} и щели^{191–193а}. Снимаемые мощности в настоящее время являются рекордными для непрерывного режима (согласно¹⁸⁷ эта мощность составляет $\sim 60 \text{ кВт}$).

4) *Химические и химикогазодинамические лазеры.* Помимо электрической и тепловой накачек, для создания инверсной населенности в многоатомных молекулах могут использоваться и химические реакции^{72, 135}. При этом отрыв колебательных температур от газовой может быть обусловлен как непосредственной химической накачкой, когда продуктами реакции являются колебательно-возбужденные многоатомные молекулы, так и процессами нерезонансного обмена с полученными в химической реакции сильно возбужденными двухатомными молекулами. Если $V - V'$ -процесс быстрый и колебательный квант двухатомной молекулы больше кванта выделенной моды многоатомной, то в результате перераспределения энергии в указанной моде можно получить большую колебательную температуру (ср. с (4.22), (4.23)). Примером является лазер на смеси $\text{CO}_2 + \text{DF}$, где DF получается в результате химической реакции, а генерация происходит на уровнях $00^01 - 10^00 \text{ CO}_2$ (смесь $\text{CO}_2 + \text{HF}$ менее эффективна из-за медленной накачки энергии в асимметрическую моду CO_2 вследствие большого разрыва колебательных квантов).

Не останавливаясь на конкретных особенностях лазеров с накачкой от экзотермических бимолекулярных реакций замещения, рассмотренных в детальных обзорах^{135 136}, кратко обсудим возможность использования для лазерной накачки реакции рекомбинации при тройных столкновениях¹¹³



Скорость такой реакции сильно зависит от плотности газа; она может эффективно идти при низких газовых температурах, причем обычно почти вся энергия реакции, равная энергии диссоциации, выделяется в виде колебательной. Если начальная концентрация $[A]_0 \gg [B]_0$, так что в ходе реакции $[A] \approx \text{const} = [A]_0$, то изменение концентраций $[AB]$ и $[B]$ описывается уравнением

$$d[AB]/dt = -d[B]/dt = K^+ [A]_0 [M] [B] \equiv (\tau_{\text{хим}})^{-1} [B]. \quad (6.3)$$

(6.3) необходимо решать совместно с уравнением теплопроводности и уравнением типа (5.1) для колебательной релаксации, где учтена накачка энергии в колебательную степень свободы за счет рекомбинации. Вычисленная на основе данной модели колебательная энергия $E_{\text{кол}}(i)$, определяющая абсолютное значение инверсной населенности и мощность генерации, является немонотонной функцией времени. Ее максимальное значение при $T = \text{const}$ есть

$$E_{\text{кол}}^{\text{max}}(i) = D [B]_0 (\kappa - 1)^{-1} [\kappa^{1/(1-\kappa)} - \kappa^{\kappa/(1-\kappa)}]; \quad (6.4)$$

здесь D — энергия диссоциации, $\kappa = \tau_{\text{хим}}/\tau_{E(i)}$ — отношение времени химической реакции рекомбинации к времени колебательной релаксации. Увеличивая общую концентрацию частиц, т. е. уменьшая $\tau_{\text{хим}}$ и κ , можно

в принципе получить большие значения $E_{\text{ко.г}}^{\text{max}}(i)$ и, следовательно, большие удельные мощности генерации (ограничение здесь связано с ростом требований к скорости приготовления исходной смеси). Расчет, проведенный в работе ¹¹³ для рекомбинации CO в CO₂ в предположении одинаковой эффективности рекомбинации в различные колебательные моды CO₂, показал возможность получения значительной ($\sim 10^{17}$ см⁻³) инверсии при еще не очень жестких условиях приготовления рекомбинирующей смеси газов (такая смесь может быть осуществлена слиянием потоков холодного газа CO с меньшим количеством горячего диссоциированного кислорода в отсутствие паров воды).

Другим механизмом, приводящим при трехчастичной рекомбинации к получению отношения населенностей x_{n+1}/x_n для ряда колебательных уровней близким к единице или даже к абсолютной инверсной населенности их, является действие рекомбинации как положительного источника высоковозбужденных частиц (см. п. в (гл. 5). За счет этого источника и рекомбинационного потока молекул вниз по колебательным уровням для группы высоковозбужденных состояний, принадлежащих одному типу колебания, реализуются условия, благоприятные для получения генерации даже при малом запасе колебательной энергии. Такой тип рекомбинационного лазера на колебательных переходах рассмотрен в работе ^{193б}, где было показано, что при типичных молекулярных параметрах, давлении $p \gtrsim 50$ тор и неравновесной степени диссоциации $\alpha \gtrsim 0.01$ коэффициент усиления достаточен для генерации. Достоинством этой схемы является возможность получения значительной удельной мощности генерации и сравнительно высокий к. п. д. (из-за усиления излучения одновременно на многих переходах). При этом мощность генерации растет пропорционально кубу давления, а коэффициент усиления — пропорционально либо квадрату (при $p \lesssim 10$ тор) либо первой степени давления (при $p \gtrsim 10$ тор). Необходимая для работы лазера степень диссоциации газа, превышающая равновесное значение, может быть получена различными способами: фотодиссоциацией, диссоциацией молекул при столкновении их с электронами или тяжелыми частицами (атомами, ионами или нейтронами) и путем быстрого охлаждения сильно нагретого частично диссоциированного газа. Экспериментально рекомбинационные молекулярные лазеры обоих типов еще не осуществлены.

Значительный интерес представляет также сочетание химических и газодинамических методов для лазерной накачки — химикогазодинамические лазеры ^{112, 113}. Так, например, согласно ¹¹¹, при разлете молекул диссоциированного газа рекомбинация при определенных условиях может существенно замедлить колебательную релаксацию и способствовать отрыву колебательной температуры от газовой и образованию инверсии. Такая ситуация возможна и в случае бимолекулярных реакций. В непрерывных химических лазерах типа DF* + CO₂, работающих при слиянии газовых потоков, также могут играть роль газодинамические эффекты. Модель, описывающая физические процессы, в таких случаях должна включать уравнения релаксации, уравнения газодинамики и уравнения химической кинетики. Наиболее эффективными в настоящее время являются лазеры на CO₂, работающие при расширении смеси газов, получающейся при сгорании топлива ^{186, 187}. Химическая реакция горения характеризуется большим энергетическим выходом и может давать значительную накачку энергии в колебательные степени свободы. Однако до настоящего времени роль химических процессов на стадии разлета в таких лазерах еще не выяснена. Наряду со сгоранием угля ¹⁹¹ для создания инверсии может быть использовано сжигание нефтепродуктов ^{180, 189}, природного газа, детонация твердого вещества ^{193а} и т. п.

в) Л а з е р ы н а д в у х а т о м н ы х м о л е к у л а х. Образование инверсной населенности колебательно-вращательных уровней одной моды основано на создании разрыва между температурой вращательных степеней свободы $T_{вр}$ и эффективной колебательной температурой T_{n+1} рассматриваемых колебательных уровней $n+1$ и n ^{195а}. Для перехода $(n+1, j_1) \rightarrow (n, j_2)$ (n — колебательное, j — вращательное квантовые числа) это условие имеет вид^{135, 136}

$$(E_{n+1} - E_n)/T_{n+1} < [B_n j_2 (j_2 + 1) - B_{n+1} j_1 (j_1 + 1)]/T_{вр}; \quad (6.5)$$

здесь B_{n+1} , B_n — вращательные постоянные уровней $n+1$ и n . Из (6.5) следует, что при $T_{n+1} < 0$ (т. е. при абсолютной инверсной населенности колебательных уровней) усиление возможно на P -, Q - и R -ветвях колебательно-вращательного перехода, а при $T_{n+1} > 0$ лишь при $j_2 = j_1 + 1$, т. е. только на P -ветви, причем для выполнения (6.5) на сравнительно низких вращательных уровнях, где населенности еще могут быть достаточны для получения заметного коэффициента усиления, необходимо значительное превышение T_{n+1} над $T_{вр}$. Поскольку обычно $T_{вр}$ совпадает с температурой газа, (6.5) может быть выполнено только при запасе колебательной энергии, превосходящем равновесное значение. Этот запас, как и в случае многоатомных молекул, может быть получен применением различных механизмов накачки. Наибольшее распространение получили химическая и электрическая накачки с использованием в качестве активной среды молекул галогеноводородов и молекул СО.

1) Л а з е р ы н а г а л о г е н о в о д о р о д а х. Лазеры с рабочими переходами между колебательно-вращательными уровнями молекул галогеноводородов являются в настоящее время основным типом химических лазеров (см. обзоры^{135, 136}). Использование для химической накачки экзотермических реакций замещения с образованием галогеноводородов обусловлено тем, что в продуктах таких реакций заметную долю составляют колебательно-возбужденные молекулы. Анализ кинетики и условий образования инверсной населенности в этих лазерах должен проводиться на основе совместного решения уравнений для колебательной релаксации с уравнением для температуры газа и с уравнениями химической кинетики. Для времен меньше τ_{VV} населенности уровней определяются скоростью образования молекул в отдельных колебательных состояниях. При этом может быть получена абсолютная инверсия населенностей (недостатком являются жесткие временные требования).

Во многих случаях относительные скорости образования молекул на различных колебательных уровнях в процессе реакции можно определить из соотношения, найденного в работе^{195б}. Анализ процессов для химического лазера на HCl проведен в работах^{87, 135, 136, 196, 197}. На рис. 10 приведен типичный для этого лазера временной ход эффективных колебательных температур T_n и коэффициента усиления. Спустя время порядка τ_{VV} после начала реакции на колебательных уровнях молекулы устанавливается квазистационарное распределение типа (4.5), (4.10) и (5.5). Если при этом энергия, выделяемая при реакции в колебательную степень молекул, значительна, то возможно усиление излучения на P -ветви (см. рис. 10), не зависящее от относительных скоростей реакций в различные возбужденные состояния и определяемое температурой газа и общим неравновесным запасом колебательной энергии. Грубую оценку этой энергии для реакции, протекающей с избытком одной исходной компоненты, можно сделать, используя соотношения (6.3), (6.4) и считая $\tau_{хим}$ характерным временем химической реакции, а D — энергией реакции, выделяющейся в колебательную степень свободы. При сравнительно больших τ_E можно получить значительную плотность возбужденных

молекул, а следовательно, и мощность генерации. (Часто генерацию получают не на молекулах галогеноводородов, а в смесях HCl, DF, HCl с CO₂ на уровнях CO₂.) Подчеркнем, что в рассматриваемом режиме существен учет ангармоничности колебаний молекул, поскольку эффективные температуры T_n вследствие процессов в ангармоническом осцилляторе возрастают для верхних уровней при $T_1 > T$ (см. (4.5) и (4.10)). Тем самым для этих уровней облегчается выполнение условия (6.5) образования инверсной населенности.

В 1969 г. в развитии химических лазеров произошел качественный скачок. Он был связан с созданием способов получения значительных концентраций свободных атомов ¹⁹⁸⁻²⁰³, что привело к резкому росту

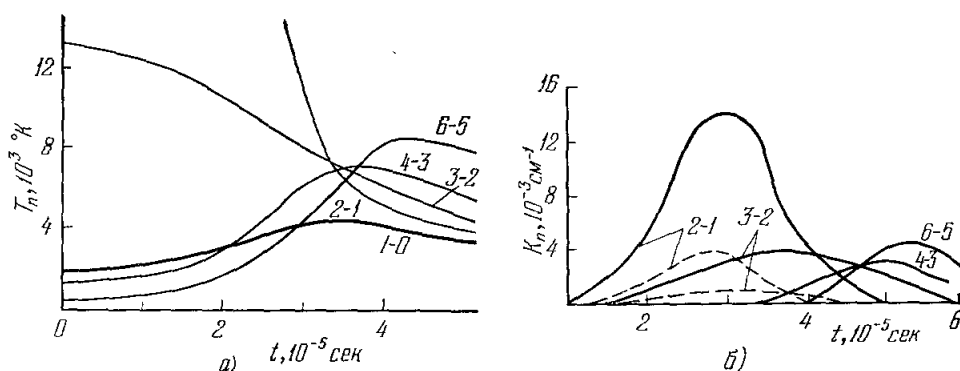


Рис. 10. Типичный временной ход эффективных колебательных температур T_n (а) и коэффициента усиления k_n на переходе $n \rightarrow n-1$ (б) для HCl в процессе химической реакции.

Начальная смесь 1 тор Cl₂ + 1 тор H₂ + 10 тор He. Сплошные и штриховые кривые на рисунке б) для моделей, когда соответственно ~40% или ~10% химической энергии переходит в колебательную ⁸⁷.

мощности генерации. Дальнейшего усовершенствования химических лазеров можно ожидать на пути направленного воздействия на отдельные звенья химических реакций и при использовании больших давлений реагирующих газов ²⁰⁴.

Помимо химической накачки для галогеноводородов могут быть использованы и другие способы возбуждения колебаний. В работе ^{193б} была рассмотрена возможность получения генерации на HCl и HF при трехчастичной реакции рекомбинации (см. также п. 4) раздела б)). В работе ⁸⁷ проанализирована возможность получения генерации для стационарных и квазистационарных условий в смесях типа HCl — N₂ — He, HI — N₂ — He в электрическом разряде. Лазеры на галогеноводородах с электрическим возбуждением могут иметь ряд преимуществ, связанных с большой величиной вращательных квантов (что облегчает выполнение (6.5)) и большой ангармоничностью молекулярных колебаний (что дает возможность получить большие температуры T_n). Недостатком таких систем (по сравнению с CO-лазером) является большая скорость релаксации колебательной энергии и, по-видимому, химическая неустойчивость в разряде.

2) CO-лазер. Электрический лазер на молекуле CO является одним из наиболее мощных лазеров непрерывного действия. Генерация в нем происходит на P -ветви и на нескольких колебательных переходах $n \rightarrow n-1$, где n обычно лежит в пределах 6—15 ^{205-209а}. В импульсном режиме с модулированной добротностью удается получить генерацию и на более высоких уровнях вплоть до $n = 37$ ^{209а}. Обзор работ по

СО-лазеру содержится в публикациях^{141б}. Поскольку СО-лазер является системой, в которой запас колебательной энергии существенно превышает равновесное значение, а генерация происходит на верхних уровнях, для правильного описания кинетики процессов, согласно пп. б — г) гл. 4, необходимо применять ангармоническую молекулярную модель. Расчет вероятностей $V-V$ - и $V-T$ -переходов между колебательно-возбужденными состояниями молекул СО выполнен в работе^{209б}, а экспериментально вероятности получены в работе^{209в}. Анализ процессов в стационарном СО-лазере, основанный на рассмотрении системы ангармонических морзе-осцилляторов, выполнен для смеси $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ в работе⁹², а для смеси $\text{CO}_2 - \text{He}$ — в работах^{91, 94, 95а}. В работе⁹¹ на основе численного решения нелинейной системы из 80 уравнений типа (4.7) (с добавлением источников, описывающих возбуждение уровней электронным ударом) получена функция распределения по колебательным уровням (типа (4.10) и (5.5)) и коэффициент усиления для различных переходов $n \rightarrow n-1$ в зависимости от параметров разряда (температуры и плотности электронов, температуры газа T и парциального давления гелия). На рис. 11 показана функция распределения при различных значениях T . Видно, что на уровнях $8 \leq n \leq 40$ эффективная температура T_n велика и условия для возникновения частичной инверсии с достаточным коэффициентом усиления наиболее благоприятны. В целом анализ, выполненный на основе ангармонической модели, дает удовлетворительное согласие с экспериментом. Отметим, что при низких газовых температурах и в отсутствие гелия, который увеличивает скорость $V-T$ -процессов, может оказаться существенным не учтенный в работах^{91-95а} двухквантовый обмен, за счет которого увеличивается эффективная температура на группе уровней выше 40-го (см. п. в) гл. 4). Поэтому здесь может существовать вторая зона уровней, с которых возможна генерация⁸⁸. Для обеспечения заметной населенности на этих уровнях и получения необходимого коэффициента усиления нужны, по-видимому, сравнительно большие давления (≥ 20 тор), глубокое охлаждение ($T \sim 150^\circ\text{K}$) и мощный импульсный разряд ($N_e \geq 10^{12} \text{ см}^{-3}$).

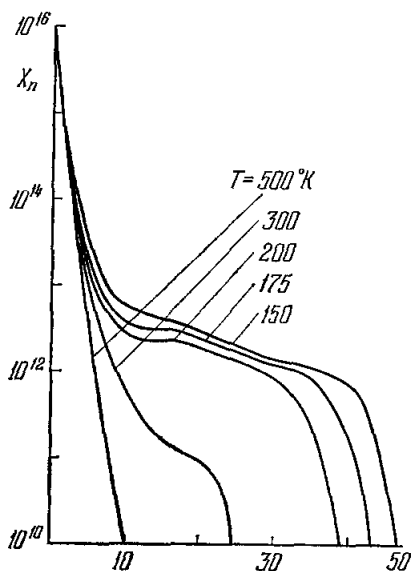


Рис. 11. Населенности колебательных уровней в молекуле СО при различных температурах газа T и типичных условиях работы лазера (смесь $0,2 \text{ тор СО} + 6 \text{ тор He}$, $N_e = 2,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$, $T_e = 20\,000^\circ\text{K}$)⁹¹.

Генерация на колебательно-вращательных переходах молекулы СО может быть получена и при других механизмах накачки: химической²¹⁰⁻²¹³ и тепловой²¹⁴. В химическом лазере на реакции $\text{CS} + \text{O} \rightarrow \text{CO}^* + \text{S}$ роль процессов колебательного обмена в образовании инверсной населенности еще не выяснена. Генерацию здесь наблюдают на переходах с 7-го по 13-й уровень. При этом, поскольку усиление возможно и на R -ветви (для чего необходима инверсная населенность по колебательным уровням), считается, что в результате реакции образуются молекулы СО в высоковозбужденных состояниях, причем относительный выход реакции растет с номером уровня до $n = 13$. Скорости реакции $\text{O} + \text{CS} \rightarrow$

стационарном СО-лазере, основанный на рассмотрении системы ангармонических морзе-осцилляторов, выполнен для смеси $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ в работе⁹², а для смеси $\text{CO}_2 - \text{He}$ — в работах^{91, 94, 95а}. В работе⁹¹ на основе численного решения нелинейной системы из 80 уравнений типа (4.7) (с добавлением источников, описывающих возбуждение уровней электронным ударом) получена функция распределения по колебательным уровням (типа (4.10) и (5.5)) и коэффициент усиления для различных переходов $n \rightarrow n-1$ в зависимости от параметров разряда (температуры и плотности электронов, температуры газа T и парциального давления гелия). На рис. 11 показана функция распределения при различных значениях T . Видно, что на уровнях $8 \leq n \leq 40$ эффективная температура T_n велика и условия для возникновения частичной инверсии с достаточным коэффициентом усиления наиболее благоприятны. В целом анализ, выполненный на основе ангармонической модели, дает удовлетворительное согласие с экспериментом. Отметим, что при низких газовых температурах и в отсутствие гелия, который увеличивает скорость $V-T$ -процессов, может оказаться существенным не учтенный в работах^{91-95а} двухквантовый обмен, за счет которого увеличивается эффективная температура на группе уровней выше 40-го (см. п. в) гл. 4). Поэтому здесь может существовать вторая зона уровней, с которых возможна генерация⁸⁸. Для обеспечения заметной населенности на этих уровнях и получения необходимого коэффициента усиления нужны, по-видимому, сравнительно большие давления (≥ 20 тор), глубокое охлаждение ($T \sim 150^\circ\text{K}$) и мощный импульсный разряд ($N_e \geq 10^{12} \text{ см}^{-3}$).

→ S + CO₂ + 75 ккал/моль с образованием молекул CO на отдельных колебательных уровнях были измерены в работе ²¹³.

Недавно получена генерация на переходах CO при быстром расширении газовой смеси N₂ — CO — Ar ²¹⁴. Анализ релаксационных процессов в газодинамическом CO-лазере выполнен в работе ⁹³ на основе совместного численного решения системы уравнений для населенностей уровней и уравнений газодинамики. Показано, что добавка аргона, который не влияет практически на скорости V — T-процессов, позволяет получить более низкую газовую температуру. Азот служит, как обычно, дополнительным резервуаром колебательной энергии. Причем, поскольку нижний квант N₂ больше кванта CO, температура T₁ для CO в процессе охлаждения не только не уменьшается, но за счет нерезонансного колебательного обмена с N₂ даже возрастает (см. (4.23)), что способствует созданию инверсной населенности. Для переходов на уровнях 4—16 коэффициент усиления получается ~10⁻³ см⁻¹, т. е. достаточный для осуществления генерации.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ процессов в молекулярных лазерах представляет собой лишь один из примеров практического применения колебательной кинетики. В общем плане с процессами колебательной релаксации приходится сталкиваться во всех случаях, когда происходит изменение параметров молекулярного газа. Сюда относится как область газодинамических течений, сопровождаемых быстрым сжатием или расширением (ударные волны, течения в соплах и т. п.), так и явления, связанные с поведением газа под действием постоянных или переменных обобщенных сил (градиентов температуры и давления, накачки и т. д.). Важен учет колебательной неравновесности и в задачах химической кинетики. Известно, что химические реакции протекают главным образом с участием активных молекул. Колебательное возбуждение является одной из форм активации молекул. Поэтому стадия колебательного возбуждения или дезактивации может явиться определяющей для целого ряда химических процессов. А направленное воздействие на эту стадию позволит в определенных пределах регулировать скорость суммарного химического процесса. В настоящее время область применения колебательной кинетики непрерывно расширяется, и здесь можно ожидать получения новых и интересных результатов.

Физический институт им. П. Н. Лебедева АН СССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. K. F. Herzfeld, F. O. Rice, Phys. Rev. **31**, 691 (1928).
2. H. O. Knezer, Ann. d. Phys. **11**, 761 (1931).
3. A. J. Rutgers, *ibid.* **16**, 350 (1933).
4. L. Landau, E. Teller, Phys. Zs. Sowjetunion **10**, 34 (1936).
5. М. А. Леонтович, ЖЭТФ, **6**, 561 (1936).
6. H. Bethe, E. Teller, Aberdeen Proving Ground B.R.L. Rept. X-117, 1941.
7. Я. Б. Зельдович, Теория ударных волн и введение в газодинамику, М., Изд-во АН СССР, 1946, § 2 и 13.
8. С. А. Лосев, А. П. Осипов, УФН, **74**, 393 (1961).
9. А. И. Осипов, Е. В. Ступоченко, УФН, **79**, 81 (1963).
10. R. C. Millikan, — Molecular Relaxation Processes, L., Chemical Society — Academic Press, 1966.
11. K. F. Herzfeld, T. A. Litovitz, Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves, N.Y., Academic Press, 1959, ch. 6—7.

12. T. L. Cottrell, J. C. McCoubrey, *Molecular Energy Transfer in Gases*, L., Butterworths, 1961.
13. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, 2-е изд., М., «Наука», 1966, гл. VI—VII.
14. Е. Е. Никитин, *Современные теории термического распада и изомеризации молекул в газовой фазе*, М., «Наука», 1964.
15. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов, *Релаксационные процессы в ударных волнах*, М., «Наука», 1965.
16. Дж. Кларк, М. Макчесни, *Динамика реальных газов*, М., «Мир», 1967, гл. 7.
17. K. Takayanagi, *Progr. Theor. Phys., Suppl.* 25, 1 (1963).
18. K. Takayanagi, — *Adv. Atom. and Mol. Phys.* 1, 149 (1965).
19. Е. Е. Никитин, *Успехи хим.* 37, 1669 (1968).
20. D. Rapp, T. Kassal, *Chem. Rev.* 69, 61 (1969).
21. Е. Е. Nikitin, *Comm. Atom and Mol. Phys.* 2, 59 (1970).
22. Е. Е. Никитин, *Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах*, М., «Химия», 1970.
23. Е. Е. Никитин, *Опт. и спектр.* 9, 16 (1960).
24. Е. Е. Никитин, С. Я. Уманский, *ДАН СССР* 196, 145 (1971).
25. R. N. Schwartz et al., *J. Chem. Phys.* 20, 1591 (1952).
26. F. J. Tanczos, *ibid.* 25, 439 (1956).
27. R. Marriott, *Proc. Phys. Soc. (L.)* 83, 159 (1954).
28. H. K. Shin, *J. Chem. Phys.* 41, 2854 (1964).
29. J. L. Stretton, *Trans. Farad. Soc.* 61, 1053 (1965).
30. H. K. Shin, *J. Chem. Phys.* 47, 3302 (1967).
31. F. H. Mies, *ibid.* 40, 523 (1964).
32. B. H. Mahan, *ibid.* 46, 98 (1967).
33. R. D. Sharma, C. A. Brau, *Phys. Rev. Lett.* 19, 1273 (1967).
34. R. D. Sharma, C. A. Brau, *J. Chem. Phys.* 50, 924 (1969).
35. Е. Е. Никитин, *Кинетика и катализ* 3, 322 (1962).
36. C. В. Moore, *J. Chem. Phys.* 43, 2979 (1965).
37. Е. Е. Никитин, *ТЭХ* 3, 185 (1967).
38. Г. А. Капралова и др., *Кинетика и катализ* 10, 974 (1969).
39. Г. А. Капралова и др., *Chem. Phys. Lett.* 2, 581 (1969).
40. H. K. Shin, *ibid.* 6, 494 (1970).
41. H. K. Shin, *ibid.* 10, 81; 11, 628 (1971).
42. J. Kesk, G. Carrier, *J. Chem. Phys.* 43, 2284 (1965).
43. K. L. Wray, *ibid.* 36, 2597 (1962).
44. W. D. Breshears, P. F. Bird, *ibid.* 48, 4678 (1968).
45. В. Б. Леонас, Е. В. Самуйлов, *ТВТ* 4, 710 (1966).
46. J. Keizer, *J. Chem. Phys.* 53, 4135 (1970).
47. А. Я. Эндер, *ЖТФ* 41, 272 (1971).
48. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников, *Основы молекулярной акустики*, М., «Наука», 1964, гл. IX—X.
49. Г. Кнезер, *сборник «Физическая акустика»*, т. 2 А, под. ред. У. Мэзона, М., «Мир», 1968, гл. 3.
50. F. Bara, *Bibliogr. CEA*, No. 155 (1969).
51. R. L. Taylor, S. Bitterman, *Rev. Mod. Phys.* 41, 26 (1969).
52. R. C. Millikan, D. R. White, *J. Chem. Phys.* 39, 3209, 1963.
53. W. D. Breshears, P. F. Bird, *ibid.* 50, 333 (1969); J. H. Kiefer, W. D. Breshears, P. F. Bird, *ibid.*, p. 3641.
54. Н. А. Генералов, В. Д. Косынкин, *ДАН СССР* 175, 1033 (1967).
55. Н. А. Генералов, В. А. Максименко, *ibid.* 186, 5 (1969); *ЖЭТФ* 58, 420 (1970).
56. F. Montroll, K. Shuler, *J. Chem. Phys.* 26, 454 (1957).
57. В. А. Соловьев, *Акуст. ж.* 7, 337 (1961).
58. T. Carrington, *J. Chem. Phys.* 43, 473 (1965).
59. H. C. Anjersen, et al., *J. Mat. Phys.* 5, 522 (1964).
60. L. L. Northup, C. T. Hsu, *Phys. Fluids* 11, 1375 (1968).
61. М. Н. Сафарян, Е. В. Ступоченко, *ПМТФ*, № 4, 29 (1964).
62. М. Н. Сафарян, Е. В. Ступоченко, *ПМТФ*, № 1, 93 (1965).
63. R. J. Rubin, K. E. Shuler, *J. Chem. Phys.* 25, 58, 68 (1956).
64. А. И. Осипов, Н. А. Генералов, *Физ. горения и взрыва* 2, 83 (1966).
65. А. И. Осипов, *ДАН СССР* 130, 523 (1960).
66. А. И. Осипов, *ЖФХ* 35, 1524 (1961).
67. K. E. Shuler, *J. Chem. Phys.* 39, 1652 (1960).
68. B. F. Gordiets, N. N. Sobolev, V. V. Sokolov, L. A. Shcherin, *Phys. Lett.* A25, 173 (1967).
69. Б. Ф. Гордиец, Н. Н. Соболев, Л. А. Шелепин, *ЖЭТФ* 53, 1822 (1967)

70. А. С. Бирюков, Б. Ф. Гордиец, Л. А. Шелепин, ЖЭТФ 55, 1456 (1968).
71. Н. Г. Басов и др., ЖЭТФ 38, 2031 (1968).
72. М. С. Джиджоев и др., ЖЭТФ 57, 411 (1969).
73. C. C. Rankin, J. C. Light, J. Chem. Phys. 46, 1305 (1967).
74. Б. Ф. Гордиец, М. Н. Марков, Л. А. Шелепин, Косм. исслед. 8, 437 (1970).
75. C. F. Zittlau, W. M. Moore, *ibid.* 49, 1255 (1968).
76. А. С. Бирюков, Б. Ф. Гордиец, Препринт ФИАН СССР № 32, Москва, 1972.
77. Yukinori Sato, Soji Tsuchiya, J. Phys. Soc. Japan 30, 1467 (1971).
78. Ю. А. Каленов, Н. И. Ющенкова, ДАН СССР 189, 1041 (1969).
79. Н. А. Генералов, В. В. Куксенко, С. А. Лосев, А. И. Осипов, ТЭХ 4, 311 (1968).
80. C. T. Hsu, F. H. Maillie, J. Chem. Phys. 52, 1767 (1970).
81. С. А. Лосев и др., ДАН СССР 135, 525 (1970).
82. C. E. Treanor et al., J. Chem. Phys. 48, 1798 (1968).
83. Н. М. Кузнецов, ТЭХ 7, 22 (1971).
84. C. T. Hsu, L. D. McMillen, J. Chem. Phys. 53, 4107 (1970).
85. K. N. C. Bruy, J. Phys. B1, 705 (1968).
86. K. N. C. Bruy, *ibid.* B3, 1516 (1970).
87. Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Л. А. Шелепин, ЖЭТФ 59, 615 (1970); Препринт ФИАН СССР № 17, Москва, 1970.
88. Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Л. А. Шелепин, ЖЭТФ 60, 102 (1971); Препринт ФИАН СССР № 63, Москва, 1970.
89. Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Л. А. Шелепин, ЖЭТФ 61, 562 (1971); Препринт ФИАН СССР № 19, Москва, 1971.
90. Я. Б. Зельдович, А. А. Овчинников, Письма ЖЭТФ 13, 636 (1971).
91. J. W. Rich, J. Appl. Phys. 42, 2719 (1971).
92. G. E. Caledonia, R. E. Center, J. Chem. Phys. 55, 552 (1971).
93. R. E. Center, G. E. Caledonia, Appl. Optics 10, 1796 (1971).
94. Н. Н. Соболев, и др., Препринт ФИАН СССР № 108, Москва, 1971.
95. а) Н. Н. Соболев, и др., Кр. сообщ. физ. ФИАН СССР, № 9, 13 (1971); б) С. А. Брау, Physica 58, 533 (1972).
96. I. R. Hurler et al., J. Chem. Phys. 40, 2076 (1964).
97. D. I. Sebachner, AIAA J. 5, 819 (1967).
98. A. L. Russo, J. Chem. Phys. 47, 5201 (1967); I. R. Hurler, A. L. Russo, *ibid.* 43, 4434 (1965).
99. C. W. von Rosenberg, Jr., et al., J. Chem. Phys. 48, 5731 (1968).
100. Н. М. Кузнецов, ДАН СССР 185, 866 (1969).
101. J. D. Teare et al., Nature 225, 240 (1970).
102. Б. Гордиец, Ш. С. О. Мамедов, А. И. Осипов, Л. А. Шелепин, Препринт ФИАН СССР № 31, Москва, 1972.
103. E. R. Fisher, R. H. Rummeler, J. Chem. Phys. 49, 1085 (1968).
104. А. И. Осипов, ПМТФ, № 1, 41 (1964).
105. Н. М. Кузнецов, ЖЭТФ 61, 949 (1971).
106. Е. В. Ступоченко, А. И. Осипов, ЖФХ 33, 1526 (1959).
107. А. И. Осипов, Докт. диссертация (МГУ, 1965).
108. А. И. Осипов, ТЭХ 2, 649 (1966).
109. Н. М. Кузнецов, ДАН СССР 164, 1097 (1965).
110. R. V. Maggione, C. E. Treanor, Phys. Fluids 6, 1215 (1963).
111. Н. М. Кузнецов, ТВТ 4, 282 (1966).
112. А. С. Бирюков, Б. Ф. Гордиец, Л. А. Шелепин, ЖЭТФ 57, 585 (1969).
113. А. С. Бирюков, Б. Ф. Гордиец, Л. А. Шелепин, Кр. сообщ. физ. ФИАН СССР, № 6, 13 (1971).
114. O. R. Wood et al., IEEE J. Quantum Electron. QE-5, 502 (1969).
115. Ю. Н. Петров, Канд. диссертация (ФИАН СССР, 1970).
116. Н. Д. Артамонова и др., ЖЭТФ 58, 2195 (1970).
117. H. F. Brunet, C. R. Ac. Sci. C271, 1116 (1970).
118. Ю. В. Афанасьев и др., Письма ЖЭТФ 13, 462 (1971).
119. Н. В. Карлов, Ю. Б. Конев, А. М. Прохоров, *ibid.* 14, 178 (1971).
120. Н. В. Карлов и др., *ibid.* 11, 20 (1970).
121. В. В. Лосев и др., Хим. выс. энергий 3, 331 (1969).
122. S. W. Mayer et al., Appl. Phys. Lett. 17, 516 (1970).
123. N. R. Isenor, M. C. Richardson, *ibid.* 18, 224 (1971).
124. Н. В. Карлов и др., Письма ЖЭТФ 14, 214 (1971).
125. Н. Г. Басов и др., *ibid.*, стр. 251.

126. Г. Герцберг, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, М., «Мир», 1969, гл. 4.
127. И. С. Заслонко и др., Третий всесоюзный симпозиум по горению и взрыву (Ленинград, 5—10 июля 1971). Авторефераты докладов, Черноголовка, 1971.
128. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, М., Изд-во АН СССР, 1958, гл. 6.
129. Н. Н. Соболев, В. В. Соколов, УФН **91**, 424 (1967).
130. В. П. Тычинский, УФН **91**, 389 (1967).
131. W. S. Benedict et al., IEEE J. Quantum Electron. QE-5, 108 (1969).
132. Газовые лазеры, под ред. Н. Н. Соболева, М., «Мир», 1968, ч. 3.
133. К. Пател, УФН **97**, 697 (1969).
134. А. Ф. Крупнов, Изв. вузов (Радиофизика) **13**, 961 (1970).
135. М. С. Джижджоев и др., УФН **100**, 641 (1970).
136. Н. Г. Басов и др., Квантовая электроника, № 2, 3 (1971).
137. C. Willett, T. Cleason, Laser Focus **7**, 30 (1971).
138. J. A. Beaulieu, Proc. IEEE **59**, 667 (1971) (см. перевод: ТИИЭР **59** (4), 252 (1971)).
139. R. J. Freiberg, P. O. Clark, IEEE J. Quantum Electron. QE-6, 105 (1970).
140. Л. Аллен, Д. Джонс, Основы физики газовых лазеров, М., «Наука», 1970, §§ 7.4—7.5.
141. а) А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, Газовые лазеры, М., Атомиздат, 1971, гл. I, II и V; б) Н. Н. Соболев, В. В. Соколов, Препринты ФИАН СССР № 33 и № 67, Москва, 1972; Г. Б. Бубякин, А. В. Елецкий, В. Ф. Папуловский, УФН **106**, 723 (1972).
142. C. K. N. Patel, Appl. Phys. Lett. **6**, 12 (1965); **8**, 3 (1966).
143. N. Djen, T. Kan, IEEE J. Quantum Electron. QE-4, 783 (1968).
144. B. B. Bronfin et al., Appl. Phys. Lett. **16**, 214 (1970).
145. С. Ф. Дюбко и др., Письма ЖЭТФ **7**, 44 (1968).
146. C. K. N. Patel, Appl. Phys. Lett. **7**, 373 (1965).
147. A. G. Maki, ibid. **11**, 204 (1967).
148. T. F. Deutsch, ibid. **8**, 334 (1966).
149. L. O. Hocker et al., Phys. Lett. **A24**, 690 (1967).
150. D. R. Lide, A. G. Maki, Appl. Phys. Lett. **11**, 62 (1967).
151. H. Steffen et al., Phys. Lett. **A21**, 20 (1966).
152. R. A. McFarlane, L. H. Fretz, Appl. Phys. Lett. **14**, 387 (1969).
153. T. J. Chang et al., ibid. **17**, 249 (1970).
154. C. B. Moore et al., J. Chem. Phys. **46**, 4222 (1967); C. B. Moore, D. F. Heller, ibid. **52**, 1005 (1970).
155. Н. Н. Соболев, В. В. Соколов, Письма ЖЭТФ **4**, 303 (1966); **5**, 122 (1967).
156. B. F. Gordiets, N. N. Sobolev, V. V. Sokolov, L. A. Shelepin, IEEE J. Quantum Electron. QE-4, 796 (1968).
157. Э. Н. Лоткова и др., ЖТФ **40**, 1402 (1970).
158. С. С. Васильев, Е. А. Сергеев, ЖФХ **40**, 2373 (1966).
159. А. Т. Глазунов и др., Тезисы докладов 2-й Всесоюзной конференции по физике низкотемпературной плазмы, Минск, ИФ АН БССР, 1968.
160. H. F. Brunet, Phys. Lett. **A30**, 181 (1969).
161. Л. Г. Мищенко и др., Электронная техника, сер. 3 (Газоразрядные приборы), № 2 (10), 47 (1968).
162. А. В. Елецкий и др., ЖПС **8**, 424 (1968).
163. В. К. Конюхов, ЖТФ **40**, 1649 (1970).
164. А. В. Горелик, Материалы 3-й Всесоюзной научно-технической конференции (19—20 мая 1970 г.), см. Тр. конференций по электронной технике. Газоразрядные приборы, вып. 2 (18), М., Ин-т «Электроника», 1970.
165. A. J. Landerman, S. R. Vugon, J. Appl. Phys. **42**, 3138 (1971).
166. а) Н. А. Нассан, J. W. Bordeaux, AIAA Paper, No. 66, 9 (1971); R. K. L. Seals, Jr., et al., AIAA J. **10**, 369 (1972); б) А. С. Бирюков Л. А. Шелепин, Препринт ФИАН СССР № 130, Москва, 1972.
167. Н. В. Карлов и др., Кр. сообщ. физ. ФИАН СССР, № 8, 17 (1971).
168. Н. В. Карлов и др., РЭ **14**, 320 (1969).
169. Г. Р. Левинсон и др., ЖПС **10**, 425 (1969).
170. А. Н. Свиридов и др., см. ¹⁶⁴, стр. 39 и 40.
171. Н. Г. Басов и др., Письма ЖЭТФ **14**, 421 (1971).
172. R. L. Schrieffer, Appl. Phys. Lett. **20**, 354 (1972).
173. Н. Г. Басов, А. Н. Ораевский, ЖЭТФ **44**, 1472 (1963).
174. Н. Г. Басов и др., ЖТФ **37**, 2339 (1967).
175. В. К. Конюхов, А. М. Прохоров, Письма ЖЭТФ **3**, 436 (1966).
176. I. R. Hurler, A. Herzberg, Phys. Fluids **8**, 1601 (1965).

177. Л. И. Гудзенко, С. С. Филиппов, Л. А. Шелепин, ЖЭТФ 51, 1415 (1966).
178. J. D. Anderson, Phys. Fluids 13, 1983 (1970); J. D. Anderson et al., Phys. Fluids 14, 2620 (1971).
179. R. Cariaux C. R. Ac. Sci. A271, 733 (1970).
180. J. Tulip, H. Seguin, J. Appl. Phys. 42, 3393 (1971).
181. Н. А. Генералов и др., Препринт ИИМ АН СССР № 2, Москва, 1971.
182. В. М. Марченко, А. М. Прохоров, Письма ЖЭТФ 14, 116 (1971); Е. М. Кудрявцев, В. Н. Файзулаев, Препринт ФИАН СССР № 68, Москва, 1972.
183. Н. И. Ющенкова, Ю. А. Каленов, ЖПС 11, 417 (1969).
184. а) В. К. Конюхов, А. М. Прохоров, Письма ЖЭТФ 13, 246 (1971); б) А. И. Демин и др., Квантовая электроника, № 3 (9), 72 (1972); в) W. H. Christiansen, G. A. Tsongas, Phys. Fluids 14, 2611 (1971).
185. D. M. Kuehn, D. T. Monson, Appl. Phys. Lett. 16, 48 (1970).
186. Aviation Week and Space Technology 12, 16 (1970) (см. перевод: Зарубеж. радио-электр., № 6, 38 (1970)).
187. T. A. Gerry, Laser Focus 6 (6), 61 (1970); SPIE J. 9, 61 (1971).
188. G. Lee, F. E. Gowen, Appl. Phys. Lett. 18, 237 (1971).
189. S. Yatsiv et al., ibid. 19, 65.
190. В. К. Конюхов и др., Письма ЖЭТФ 12, 461 (1970).
191. А. Н. Дронов и др., ibid. 11, 516.
192. A. S. Birjukov et al., IEEE J. Quantum Electron. QE-7, 388 (1971).
193. а) М. С. Джиджоев и др., Письма ЖЭТФ 13, 73 (1971); б) L. Goodzeenko, B. Gordietz, Phys. Lett. A41, 59 (1972).
194. А. С. Бирюков, Л. А. Шелепин, ЖЭТФ 60, 2575 (1970).
195. а) J. C. Polanyi, J. Chem. Phys. 34, 347 (1961); б) A. Ben-Shaul et al., Chem. Phys. Lett. 15, 160 (1972).
196. В. И. Игошин, А. Н. Ораевский, Препринт ФИАН СССР № 162, Москва, 1969.
197. N. Cohen et al., Intern. J. Chem. Kinetics 1, 551 (1969).
198. D. J. Spencer, et al., ibid., p. 493.
199. T. A. Cool et al., ibid., p. 495.
200. D. J. Spencer et al., Appl. Phys. Lett. 16, 235 (1970).
201. D. N. Kage, Electron. Design 9, 281 (1970).
202. T. A. Cool et al., Appl. Phys. Lett. 17, 278 (1970).
203. T. A. Cool et al., J. Appl. Phys. 41, 4038 (1970).
204. T. V. Jacobson, G. H. Kimbell, ibid. 42, 3402 (1971); Н. Г. Басов и др., Письма ЖЭТФ 15, 135 (1972).
205. R. M. Osgood, Jr., W. C. Eppers, Jr., Appl. Phys. Lett. 13, 409 (1968).
206. R. M. Osgood, Jr., et al., IEEE J. Quantum Electron. QE-6, 145 (1970).
207. F. Legay et al., Canad. J. Phys. 48, 1943 (1970).
208. А. А. Микаберидзе и др., Препринт ФИАН СССР № 54, Москва, 1972.
209. а) J. T. Yardley, J. Mol. Spectr. 35, 314 (1970); б) W. Q. Jeffers, J. D. Kelley, J. Chem. Phys. 55, 4433 (1971); в) G. Hancock, I. W. M. Smith, Chem. Phys. Lett. 8, 41 (1971); Appl. Optics 10, 1827 (1971).
210. D. W. Gregg, S. J. Thomas, J. Appl. Phys. 33, 4399 (1968).
211. S. J. Arnold, G. H. Kimbell, Appl. Phys. Lett. 15, 351 (1969).
212. C. Witting et al., Nature 226, 845 (1970).
213. G. Hancock et al., Chem. Phys. Lett. 12, 193 (1971).
214. R. L. McKenzie, Appl. Phys. Lett. 17, 462 (1970).