

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Hancock, I. W. M. Smith. Chem. Phys. Lett., 1969, 3, 573.
2. K. D. Foster, G. H. Kimbell. J. Chem. Phys., 1970, 53, 2539.
3. G. Hancock, I. W. M. Smith. Appl. Opt., 1971, 10, 1827.
4. G. Hancock, R. A. Ridley, I. W. M. Smith. Trans. Far. Soc. II, 1972, 68, 2417.
5. J. W. Hudgens, J. T. Gleaves, J. D. McDonald. J. Chem. Phys., 1976, 64, 2528.
6. K. P. Horn, P. E. Oettinger. J. Chem. Phys., 1971, 54, 3040.
7. Г. Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул. М., ИЛ, 1949.
8. В. А. Дудкин, В. Б. Рухин. ПТЭ, 1974, 3, 200.
9. Справочник по лазерам. Под ред. А. М. Прохорова. Т. 2. М., Сов. радио, 1978.

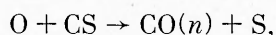
## КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СИСТЕМЕ СВЕРХВОЗБУЖДЕННЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

*Т. В. Быстрова*

(Москва)

Изучение релаксационных процессов, протекающих в молекулярных лазерах с химической накачкой, представляет интерес в связи с принципиальной возможностью использования таких систем в качестве мощных источников когерентного излучения. Особое место среди химических лазеров занимает лазер на горении смеси  $\text{CS}_2 + \text{O}_2$ , в котором в качестве активной среды используются колебательно-возбужденные молекулы CO, образующиеся непосредственно в результате элементарного химического акта цепного механизма окисления сероуглерода.

Экспериментальные данные по образованию колебательно-возбужденных молекул  $\text{CO}(n)$  в химической реакции [3]



$$k_n = 3,82 \cdot 10^{-10} \exp(-965/TK) \text{ см}^3/\text{с}, \quad Q_n = 84,7 \text{ ккал/моль} \quad (1)$$

показывают наличие высокой степени инверсной заселенности. В большинстве случаев распределение молекул по колебательным уровням имеет максимум при  $n = 13$  и становится исчезающе малым при  $n < 5$  и  $n > 20$ . Такое распределение соответствует тому, что 70% и более выделившегося в реакции тепла переходит в колебательные степени свободы (около тринадцати квантов на молекулу).

Константы скоростей образования молекул  $\text{CO}(n)$  в колебательных состояниях

$$k_n(n) = f^0(n)k_n,$$

где  $f^0(n)$  — найденное из эксперимента распределение возбужденных молекул, нормированное к единице.

На вид функции распределения принципиальное влияние оказывают релаксационные процессы. С точки зрения получения когерентного излучения оптимальной является ситуация, когда скорость образования возбужденных молекул превышает скорости релаксационных процессов. Высокая скорость химической накачки может быть обеспечена подачей необходимого числа активных центров в реагирующую смесь. Подобные условия реализуются, например, при импульсном фотолизе смеси  $\text{CS}_2 + \text{O}_2$  [4], импульсном электрическом разряде [5] и в лазерах с предварительной диссоциацией [6]. Константа скорости химического образования колебательно-возбужденных молекул CO по каналу (1) очень велика (при поступательной температуре смеси  $T_0 = 300 \text{ К}$  и концент-

рации молекул  $[CO] = 2,5 \cdot 10^{16} \text{ 1/см}^3$ , характерное время  $\tau_h \approx 10^{-6} \text{ с}$ ). Это дает основание рассматривать релаксацию колебательной энергии и заселенностей колебательных уровней при мгновенном источнике, т. е. чисто колебательную кинетику.

Далее на основе численного расчета уравнений баланса для заселенностей колебательных уровней исследована колебательная релаксация в системе молекул CO с начальным распределением в виде  $\delta$ -функции на 13 уровне. Уравнения включают в себя колебательно-поступательный ( $V-T$ ), колебательно-колебательный ( $V-V$ ) обмены и спонтанное излучение. Основное внимание уделяется анализу кинетики в моменты времени, соизмеримые с  $V-V$ -обменом. Для вычисления вероятностей переходов используются стандартные расчетные формулы [7]. Константы  $V-T$ -обмена  $K_{10}$  и  $V-V$ -обмена  $K_{10}^{01}$  получены из полуэмпирических соотношений, приведенных в работах [8–10].

Проведенный анализ решения нестационарной задачи показывает, что в процессе релаксации можно выделить четыре характерных временных интервала:

$$1) t < \tau_1; \quad 2) \tau_1 < t < \tau_2; \quad 3) \tau_2 < t < \tau_3; \quad 4) t > \tau_3,$$

где  $\tau_1$  — время, за которое образуется экспериментально получаемое инверсное распределение  $f^0(n)$ . Распределения, показывающие значительные заселенности колебательных состояний при  $n < 5$ , здесь исключены из рассмотрения, так как они являются продуктом побочных химических реакций, протекающих параллельно с (1) [11];  $\tau_2$  — время существования полной инверсии на колебательных уровнях (фактически время расплывания распределения по всем уровням);  $\tau_3$  — время установления квазиравновесного распределения с плато на верхних колебательных уровнях. Расчеты показывают, что существует широкий диапазон условий, реализуемых в химических лазерах на горении смеси  $CS_2 + O_2$ , когда  $\tau_1 \ll \tau_2 \ll \tau_3$ .

На рис. 1 показана картина изменения распределения заселенностей в расчете на одну молекулу CO  $x_n = [CO(n)]/[CO]$  в моменты времени до исчезновения инверсии, а на рис. 2 — эволюция распределения для  $t > \tau_2$  ( $T_0 = 300 \text{ К}$ ,  $[CO] = 2,5 \cdot 10^{16} \text{ 1/см}^3$ ). Релаксация происходит следующим образом. В ранние моменты времени  $t < \tau_1 \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$  ( $\tau_1 \sim 1/(13)^2 K_{10}^{01} [CO]$ ) за счет быстрого резонансного  $V-V$ -обмена между высоковозбужденными молекулами происходит размывание начального распределения к функции  $f^0(n)$ , полученной графическим усреднением экспериментальных точек (на рис. 1 она отмечена точками). Из сравнения этих распределений можно сделать вывод, что для  $t > \tau_1$  отсутствует принципиальное отличие между  $\delta$ -образным и наблюдаемым

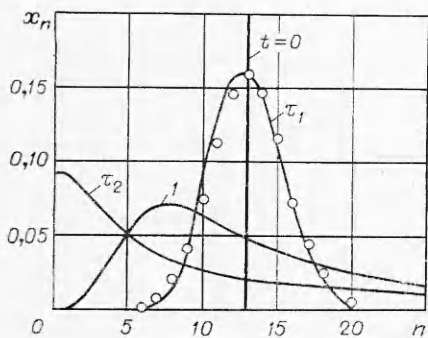


Рис. 1.

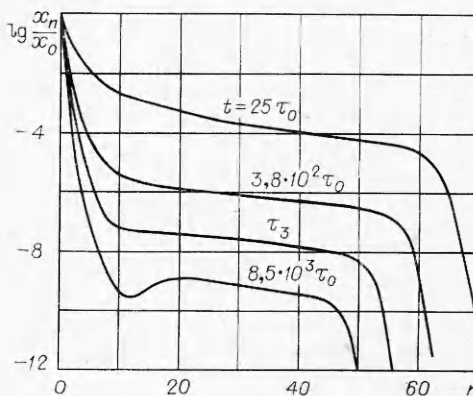


Рис. 2.

в эксперименте начальным распределением. При глубоком охлаждении газа ( $T_0 \leq 200$  К) вследствие роста  $K_{10}^{01}$  за счет дальнедействующей части потенциала межмолекулярного взаимодействия скорость процесса релаксации высоковозбужденных молекул начинает значительно превышать скорость их возникновения, и постановка задачи с мгновенным источником оказывается несправедливой.

В последующие моменты времени происходит дальнейшее размывание распределения заселенностей и уменьшение максимума инверсности за счет возбуждения все более высоких колебательных уровней. На этом этапе из-за существенных заселенностей высоких уровней доминирующая роль опять принадлежит резонансному  $V-V$ -обмену. Распределение на этом временном интервале имеет все более несимметричную форму, обусловленную уменьшением скорости процесса обмена с уменьшением  $n$  (см. рис. 1, *I*). Крутой участок в функции распределения — благоприятный фактор для получения вынужденного излучения вплоть до  $n - 1$ . Наблюдение лазерных переходов на нижних колебательных уровнях в спектрах импульсных лазеров на смеси  $CS_2 + O_2$  и в лазере с предварительной диссоциацией говорит о том, что в этих случаях условия экспериментов соответствуют постановке задачи с мгновенным источником.

К моменту  $t = \tau_2 \approx 5 \cdot 10^{-4}$  с происходит исчезновение полной инверсности в системе ( $x_1 = x_0$ ); время продвижения максимума в сторону нижних уровней и в конечном счете значение  $\tau_2$  должно определяться характерным временем  $V-V$ -процесса между нижними уровнями  $\tau_0 \sim 1/K_{10}^{01} [CO]$ . Вычисления показывают, что  $\tau_2$  совпадает с  $\tau_0$  только при очень высоких температурах и существенно превышает его при  $T_0 < 1000$  К. Этот эффект — следствие различия между скоростями прямого и обратного  $V-V$ -процессов: при столкновении молекул на уровне  $n$  с молекулами на низких уровнях преобладает переход в сторону заселения более высоких уровней тем больше, чем ниже температура. (Например, для  $n = 13$  и  $m = 1$  дефект резонанса  $2\Delta E(n - m)/T_0$ , где  $\Delta E = 19,25$  К — константа ангармоничности молекулы CO, равен 1,54 и 0,31 соответственно при  $T_0 = 300$  К и 1500 К.) Это явление приводит к существенному увеличению времени существования инверсии в системе при уменьшении температуры, что иллюстрирует зависимость  $\tau_2/\tau_0$  от  $T_0$ , приведенная на рис. 3.

Для выяснения роли  $V-T$ -процесса на релаксацию функции распределения и колебательной энергии проведены дополнительные расчеты для смеси 1% CO + 99% Ar (увеличение давления в 100 раз при той же концентрации CO). Оказалось, что изменение колебательной энергии на интервале  $0 < t \leq \tau_2$  составляет 5 и 11% без учета и с учетом  $V-T$ -

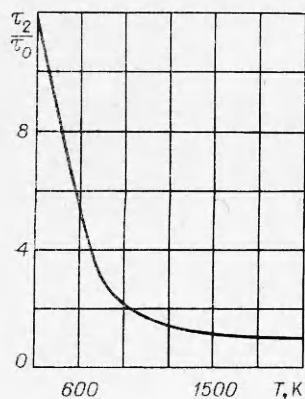


Рис. 3.

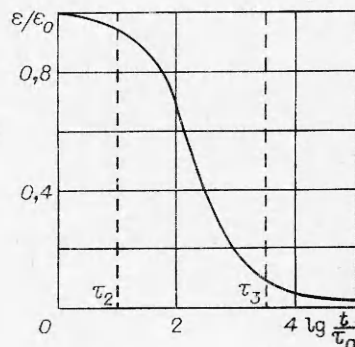


Рис. 4.

обмена, что говорит о второстепенной роли  $V-T$ -деактивации на этом временном интервале. Исключение составляет столкновительная дезактивация  $CO-O$  [12]. Увеличение общего давления смеси также не вносит заметного изменения во временной ход распределения по колебательным уровням. Следовательно, на этой стадии релаксации определяющая роль принадлежит в основном парциальному давлению  $CO$ .

Следующая стадия определяется временным интервалом  $\tau_2 < t < \tau_3$ , на котором колебательная энергия системы изменяется от первоначального значения  $\epsilon_0 = 25777 \text{ см}^{-1}$  до величины одного колебательного кванта. Как видно из рис. 2, на этой стадии в распределении по уровням формируется область широкого плато, на верхних уровнях она переходит в область резкого спада заселенностей, связанную с  $V-T$ -обменом, вероятность которого при больших  $n$  становится сравнимой с вероятностью резонансного  $V-V$ -обмена. Включение  $V-T$ -процесса начинается тогда, когда происходит заселение самых высоких уровней и обе вероятности близки к единице. Поэтому для расчета скорости релаксации существен правильный выбор верхней границы колебательных чисел. Средний запас колебательной энергии на этой стадии определяется запасом квантов на верхних колебательных уровнях, т. е. уровнем плато. На рис. 4 показано относительное изменение колебательной энергии  $\epsilon/\epsilon_0$  в зависимости от  $\lg(t/\tau_0)$ , откуда видно, что этот интервал ( $\tau_3 \approx 2 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ ) оказывается достаточно большим:  $\tau_3 \gg \tau_0$ . Это обстоятельство может представлять большой практический интерес для реализации частичной инверсии на колебательно-вращательных переходах в химических  $CO$ -лазерах с газодинамическим охлаждением смеси.

Сравнение с известными аналитическими и численными исследованиями [13—15] показывает, что для моментов  $t > \tau_3$  релаксация распределения соответствует хорошо изученному случаю релаксации квазиравновесного распределения с плато, типичному для системы двухатомных молекул с высокой колебательной температурой.

Автор выражает глубокую благодарность Б. Ф. Гордиену и М. Н. Сафарян за полезное обсуждение работы.

Поступила в редакцию  
5/VII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Акулинец, А. С. Башкин и др. ФГВ, 1976, 12, 5.
2. А. С. Брюков, Ю. А. Кулагин, Л. А. Шелепин. Квантовая электроника, 1978, 5, 7.
3. В. Н. Кондратьев. Кинетика и катализ, 1972, XIII, 6.
4. Е. Б. Гордон, В. С. Павленко и др. ЖЭТФ, 1972, 63, 4 (10).
5. T. V. Jacobson, G. H. Kimbell. J. Appl. Phys., 1970, 41, 13.
6. W. Q. Jeffers, C. E. Wiswall. IEEE J. Quant. Electron., 1974, QE-10, 12.
7. Б. Ф. Гордиенц, А. И. Осипов и др. УФН, 108, 4.
8. R. C. Millikan, D. B. White. J. Chem. Phys., 1963, 39, 12.
9. H. T. Powell. J. Chem. Phys., 1975, 63, 6.
10. D. Papp. J. Chem. Phys., 1965, 43, 1.
11. J. W. Hudgens, J. T. Gleaves, J. D. McDonald. J. Chem. Phys., 1976, 64, 6.
12. Т. В. Быстрова, М. Н. Сафарян. Письма в ЖТФ, 1978, 4, 16.
13. Б. Ф. Гордиенц, Ш. С. Мамедов. ПМТФ, 1974, 3.
14. М. Б. Железняк, А. А. Ликальтер, Г. В. Найдис. ПМТФ, 1976, 6.
15. R. E. Center, G. E. Caledonia. Appl. Opt., 1971, 10, 8.