

## ЛИТЕРАТУРА

1. Басов Н. Г., Беленов Э. М., Данцлычев В. А., Сучков А. Ф. Электроионизационные лазеры на сжатом углекислом газе.— УФН, 1974, т. 114, с. 213.
2. Крашенинников С. И., Старых В. В. Особенности пучковой неустойчивости в слабоионизированной плазме большой плотности.— Физика плазмы, 1977, № 3.
3. Tsintsadze N. L., Wilhelmsson H. Instabilities in active molecular plasma.— Physica Scripta II, 1975, vol. 11, N 3.
4. Rydbeck O. E. H., Hjalmarsson A. Wave propagation properties of the molecular electronic plasma.— The Pennsylvania State University. Scient. Rept, 1970, N 359.
5. Ковтун В. П., Цинцадзе Н. Л. К вопросу о неустойчивости электромагнитных волн в активной молекулярной среде.— Сообщения АН ГССР, 1977, т. 86, № 2.
6. Силин В. И. Параметрическое воздействие излучения большой мощности на плазму. М., Наука, 1973.

УДК 539.196 : 541.182.2/3

О РЕЛАКСАЦИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛ  
В ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЯХ

В. И. Файзулаев

(Москва)

В связи с проблемой создания низкотемпературных газодинамических лазеров (ГДЛ) и предложениями по использованию частиц аэрозоля в активных средах ГДЛ [1—3] большой интерес представляют исследования релаксационных процессов в колебательно-неравновесных дисперсных системах. В [3] были выяснены основные закономерности колебательной релаксации молекул в таких системах. Однако при этом не рассматривались особенности протекания  $V-T$ - и  $V-V'$ -процессов с участием адсорбированных молекул. Цель данной работы — более полное описание кинетики этих процессов и гетерогенной колебательной релаксации молекул в целом [4].

Пусть дисперсная система представляет собой смесь мономеров двух сортов  $A_1$ ,  $A_2$  и одинаковых по величине комплексов ( $A_L$ ), состоящих из  $m_L$  молекул того же сорта, что и  $A_2$ . Состав и другие определяющие параметры гетерогенной смеси будем считать постоянными. Взаимодействием комплексов между собой будем пренебрегать. Это допустимо, если частота столкновений комплексов между собой  $Z_{LL}$  в двухфазной системе много меньше частот столкновений их с мономерами  $Z_{Ln}$  ( $n = 1, 2$ ), т. е.

$$(1) \quad \frac{Z_{LL}}{Z_{Ln}} \sim 4\sqrt{2} m_L^{-3,2} \frac{\kappa_L}{\kappa_n} \ll 1,$$

где  $\kappa_m$  — относительная концентрация молекул  $m$ -компонента в смеси. Взаимодействие мономеров с комплексами будем рассматривать в предположении, что размер частиц и среднее расстояние между ними малы по сравнению с длиной свободного пробега мономеров в газе.

В этих приближениях описание колебательной релаксации молекул в дисперсной системе во многом оказывается сходным с тем, которое обычно используется в случае гомогенных смесей. Основное отличие состоит лишь в том, что в гетерогенных смесях обмен колебательной энергией между различными компонентами может быть обусловлен не только передачей квантов ( $V-V'$ -процесс), но и молекул ( $M-M'$ -процесс). Возможность молекулярного обмена связана с динамическим характером фазового равновесия, устанавливающегося между компонентами, которые различаются агрегатным состоянием, но одинаковы по сорту молекул.

Будем называть такие компоненты спаренными. В рассматриваемой гетерогенной смеси спаренными являются газовый ( $m = 2$ ) и конденсированный ( $m = L$ ) компоненты, состоящие из молекул сорта  $A_2$ , а также газовый ( $m = 1$ ) и адсорбированный ( $m = 0$ ) компоненты, состоящие из молекул сорта  $A_1$ .

При описании колебательной релаксации будем исходить из предположения о бoльцмановском распределении (двухатомных) молекул по колебательным уровням. Тогда исходное уравнение баланса квантов для молекул каждого из компонентов при  $V - T$ -,  $V - V'$ - и  $M - M'$ -процессах можно записать следующим образом:

$$(2) \quad \frac{de_m}{dt} = -R_m(e_m - \bar{e}_m) - \sum_{n \neq m} R_{mn}[e_m(e_n + 1) - \varphi_{mn}e_n(e_m + 1)] - r_{mn}(e_m - e_n),$$

где  $e_m = (\exp(\omega_m/T_m) - 1)^{-1}$ ;  $\varphi_{mn} = \exp((\omega_n - \omega_m)/T)$ ;  $\omega_m$ ,  $T_m$  — частота (собственных) колебаний и колебательная температура молекул  $m$ -компонента;  $\bar{e}_m$  — значение  $e_m$  при  $T_m = T$ ;  $R_m$ ,  $R_{mn}$ ,  $r_{mn}$  — скорости элементарных  $V - T$ -,  $V - V'$ -,  $M - M'$ -процессов.

Выражения для  $R_m$ ,  $R_{mn}$  удобно представить в форме, соответствующей газокинетической трактовке взаимодействия молекул в гетерогенной смеси:

$$(3) \quad R_m = Q_m + \sum_{n \neq m} v_{mn}P_m^{(n)}, \quad R_{mn} = v_{mn}P_{mn}^{(n)},$$

где  $Q_m$  — скорость колебательно-поступательной релаксации молекул  $m$ -компонента при их взаимодействии между собой;  $P_m^{(n)}$  и  $P_{mn}^{(n)}$  или сокращенно  $P_{m,n}^{(r)}$  — средняя вероятность  $V - T$ - или  $V - V'$ -деактивации молекул  $m$ -компонента при столкновении с молекулами  $n$ -компонента;  $v_{mn}$  — частота столкновений молекул  $m$ -компонента с молекулами  $n$ -компонента. При этом, согласно принципу детального равновесия,

$$(4) \quad P_{mn}^{(n)} = \varphi_{nm}P_{nm}^{(m)}, \quad \frac{v_{mn}}{v_{nm}} = \frac{\chi_n}{\chi_m}.$$

Необходимо, однако, иметь в виду, что в гетерогенной смеси взаимодействие между молекулами компонентов, находящихся в различных агрегатных состояниях, происходит не в объеме, а на поверхностях и, следовательно, для части молекул может быть недоступно. Поэтому величины  $P_{m,n}^{(r)}$  и  $v_{mn}$  в общем случае могут лишь эффективно характеризовать элементарный процесс, определяя его скорость в среднем для молекул данного компонента.

В качестве примера приведем определение этих величин для взаимодействия молекул конденсированного и адсорбированного компонентов с молекулами газа. Пусть степень покрытия поверхности комплексов адсорбированными молекулами мала, т. е.

$$\theta \simeq \frac{\chi_v m_L}{\chi_L m_L^{(S)}} \ll 1,$$

где  $m_L^{(S)}$  — число молекул, составляющих поверхность комплекса. Тогда за  $P_{m,n}^{(r)}$  можно принять вероятность  $P_{m,n}^{SC}$ , рассчитываемую в соответствии с ударным механизмом поверхностной деактивации молекул [5, 6]. При этом, поскольку

$$v_{1L} = Z_{1L}, \quad v_{10} = \theta Z_{1L},$$

согласно (4),

$$v_{L1} = \frac{Z_{L1}}{m_L}, \quad v_{01} = \frac{Z_{L1}}{m_L^{(S)}}.$$

Здесь фактически учтено, что, хотя при столкновении мономера с комплексом непосредственно ударной дезактивации подвергается лишь одна из молекул комплекса, косвенно в этом процессе они могут участвовать все. Это связано с наличием резонансного колебательного обмена, устанавливающего равномерное распределение квантов внутри комплексов.

Что касается скоростей молекулярного обмена  $r_{mn}$ , то в случае спаренных газового и адсорбированного компонентов они определяются следующим образом:

$$(5) \quad r_{10} = \xi_1 Z_{1L}, \quad r_{01} = (\tau_a)^{-1},$$

где  $\xi_1$ ,  $\tau_a$  — коэффициент прилипания и время адсорбции молекул газа на поверхности. Так же задаются и скорости молекулярного обмена для спаренных газового и конденсированного компонентов. При этом под  $\xi$  и  $\tau_a$  следует понимать величины, характеризующие соответственно процессы конденсации и испарения молекул. Очевидно, что для неспаренных компонентов  $r_{mn} = 0$ .

В зависимости от соотношения между скоростями  $V - T$ -,  $V - V'$ - и  $M - M'$ -процессов для газового, адсорбированного и конденсированного компонентов в дисперсной системе возможны различные режимы гетерогенной релаксации колебательной энергии молекул. Рассмотрим наиболее типичный случай, когда для адсорбированных молекул скорости указанных процессов оказываются значительно выше, чем для других. Причиной тому является относительно малая концентрация их в смеси  $\kappa_0 \ll \kappa_n$  ( $n = 1, 2, L$ ), а также высокая эффективность механизмов поверхностной дезактивации [5—7]. При таких условиях гетерогенная релаксация молекул газовой и конденсированной фаз должна протекать при квазистационарном балансе квантов для адсорбированного компонента. При этом в линейном приближении

$$(6) \quad e_0 \simeq \tilde{e}_0 = \frac{1}{\tilde{R}_0} \left[ R_0 \bar{e}_0 + \sum_{n \neq 0} (R_{0n} \Phi_{0n} + r_{0n}) e_n \right],$$

$$\text{где} \quad \tilde{R}_0 = R_0 + \sum_{n \neq 0} R'_{0n}, \quad R'_{0n} = R_{0n} + r_{0n}.$$

Учет (6) существенно упрощает анализ кинетики  $V - T$ - и  $V - V'$ -процессов, протекающих с участием адсорбированных молекул. Формально это достигается исключением из (2) уравнения для  $m = 0$  и заменой в правых частях оставшихся линейризованных уравнений величины  $e_0$  на  $\tilde{e}_0$ . Проводя такую процедуру и пренебрегая различием частот собственных колебаний молекул спаренных компонентов, имеем

$$(7) \quad \frac{de_m}{dt} = -\tilde{K}_m (e_m - \bar{e}_m) - \sum_{n \neq m} K_{mn} (e_m - \Phi_{mn} e_n),$$

где

$$(8) \quad K_m = R_m + R'_{m0} \frac{R_0}{\tilde{R}_0}, \quad K_{mn} = R'_{mn} + R'_{m0} \frac{R'_{0n}}{\tilde{R}_0} \quad (m, n = 1, 2, L).$$

В выражениях для скоростей гетерогенной  $V - T$ - и  $V - V'$ -релаксации молекул газовой и конденсированной фаз первые слагаемые соответствуют  $V - T$ - и  $V - V'$ -процессам, обусловленным непосредственным взаимодействием молекул данных компонентов между собой, вторые — релакса-

ционным процессам, протекающим при участии адсорбированных молекул.

Обсудим наиболее интересные в качественном отношении следствия из полученных результатов, касающиеся адсорбционного механизма дезактивации молекул газа. Под этим механизмом обычно имеется в виду [5, 7] двухступенчатый процесс, при котором колебательная дезактивация молекул газа наступает в результате их прилипания к поверхности и колебательной релаксации в адсорбированном состоянии. В соответствии с этим адсорбционная составляющая вероятности поверхностной  $V - T$ - или  $V - V'$ -дезактивации молекул газа определяется в виде

$$(9) \quad P_{1,L}^{\xi_a} = \xi_1^* (1 - \exp(-\tau_a^* R_{0,L})),$$

где  $\xi_1^*$  и  $\tau_a^*$  характеризуют процесс адсорбции колебательно-возбужденных молекул. При таком определении предполагается, что за время адсорбции дезактивируемая молекула не успевает передавать свое возбуждение молекулам газовой фазы, т. е.  $\tau_a R_{01} \ll 1$ . На практике это возможно при низких давлениях или относительно высоких температурах, поскольку  $\tau_a = \nu^{-1} \exp(U_s/T)$ , где  $\nu$  — характерная частота межмолекулярных колебаний;  $U_s$  — энергия адсорбции.

Выделение адсорбированных молекул в самостоятельный компонент гетерогенной смеси с соответствующим включением в рассмотрение молекулярного и колебательного обмена позволяет снять это ограничение при описании адсорбционного механизма дезактивации молекул газа. В этом можно убедиться на примере кинетического соотношения для  $P_{1,L}^{Sa}$ , непосредственно вытекающего из (8):

$$(10) \quad P_{1,L}^{Sa} = \frac{R'_{10} R_{0,L}}{Z_{1L} \tilde{R}_0}.$$

Раскроем это выражение в случае однокомпонентного газа, когда процесс адсорбционной дезактивации молекул  $A_1$  может протекать либо по  $V - T$ -каналу, либо за счет колебательного обмена между адсорбированными молекулами и молекулами конденсата. Тогда, пренебрегая соответствующими членами в  $\tilde{R}_0$  (при  $V - T$ -процессе  $-R_{0L}$ , при  $V - V'$ -процессе  $-R_0$ ) и принимая во внимание, что в состоянии фазового равновесия между спаренными газовым и адсорбированным компонентами

$$\frac{R_{10}}{R_{01}} = \frac{\alpha_0}{\alpha_1} = \frac{r_{10}}{r_{01}},$$

имеем

$$(11) \quad P_{1,L}^{Sa} = \xi_1 \frac{\tau_a R_{0,L}}{1 + \frac{\tau_a R_{0,L}}{1 + \tau_a R_{01}}}.$$

Отсюда следует, что при  $\tau_a R_{01} \ll 1$  (низкие давления) кинетическое определение (10) адекватно (9). В противном случае оно не соответствует (9) и описывает так называемый обменный механизм адсорбционной дезактивации молекул газа [7], который реализуется при высоких давлениях или низких температурах. Однако оказывается, что если в выражении (9) под  $\xi_1^*$  понимать величину  $\theta P_{10}^{SC}$ , а под  $\tau_a^*$  соответственно  $(R_{01})^{-1}$ , то оно может правильно описывать и данный случай. Фактически это означает, что параметрам  $\xi_1^*$  и  $\tau_a^*$  в (9) придается уже смысл характеристик процесса адсорбции не молекул, а квантов. При этом адсорбционный механизм трактуется как двухступенчатый процесс, при котором колебательная дезактивация молекул газа наступает в результате прилипания и гибели

квантов за время адсорбции их на поверхности. Анализ показывает, что такая трактовка оказывается справедливой и в общем случае, когда доставка колебательного возбуждения молекул газа на поверхность может быть обусловлена как передачей квантов адсорбированным молекулам, так и прилипанием возбужденных молекул. Тогда в качестве коэффициента прилипания кванта в соотношении (9) следует принять величину

$$(12) \quad \xi_1^* = \xi_1 + \theta P_{10}^{SC},$$

а времени адсорбции

$$(13) \quad \tau_a^* = \frac{\tau_a}{1 + \tau_a R_{01}}.$$

Продолжим анализ кинетики гетерогенной релаксации молекул в дисперсной системе. При этом главное внимание уделим особенностям каталитического воздействия частиц аэрозоля на релаксационные процессы в газе [3, 6]. В качестве примера рассмотрим случай малой примеси конденсата, когда квазистационарный баланс квантов реализуется не только для адсорбированного, но и конденсированного компонента. Тогда уравнения гетерогенной релаксации молекул газа (7) можно привести к следующему виду:

$$(14) \quad \frac{de_m}{dt} = -\Gamma_m(e_m - \bar{e}_m) - \Gamma_{mn}(e_m - \Phi_{mn}e_n),$$

где

$$(15) \quad \Gamma_{m,n} = K_{m,n} + K_{mL}\beta_{L,n}, \quad \beta_{L,n} = \frac{K_{L,n}}{K_L + \sum_{n \neq L} K_{Ln}} \quad (m, n = 1, 2).$$

В полученных соотношениях для  $\Gamma_{m,n}$  первый член соответствует гетерогенной  $V - T$ - или  $V - V'$ -релаксации, протекающей по прямому каналу, второй — по обменному через молекулы конденсата.

Выясним, насколько эффективно действие обоих каналов каталитического воздействия частиц аэрозоля на колебательно-поступательную релаксацию молекул газа. Пусть частицы конденсата состоят из молекул того же сорта, что и газ, и представляют собой сферические капли одинакового объема  $m_L b$ , где  $b = (2/3)\pi d^3$  — собственный объем молекулы в жидкости;  $d$  — газокинетический диаметр молекулы. Тогда выражение для составляющей  $\Gamma_1$ , отвечающей прямому каналу гетерогенной  $V - T$ -релаксации, можно представить в виде

$$(16) \quad \Gamma_1^{VT} = \alpha_L N k_1^S,$$

где

$$(17) \quad k_1^S = \frac{Z_{1L} P_1^S}{\alpha_L N} = \pi d^2 v P_1^S \frac{(1 + \sqrt[3]{4m_L})^2}{4\sqrt{2}m_L}$$

— константа скорости;  $P_1^S$  — вероятность поверхностной  $V - T$ -дезактивации молекул газа;  $N, v$  — полная концентрация и тепловая скорость молекул смеси. Аналогично можно представить и обменную составляющую  $\Gamma_1$ :

$$(18) \quad \Gamma_1^{VV'T} = \alpha_L N k_{1L}^S \beta_L.$$

Величина  $\beta_L$  имеет смысл вероятности гибели кванта за время его однократного пребывания в частице конденсата. Как функция размера комп-

лекса при  $m_L \gg 1$ , когда  $v_{L1} \simeq v_{11} / (2\sqrt[3]{m_L})$ , она может быть определена следующим образом:

$$(19) \quad \beta_L \simeq \left(1 + \sqrt[3]{\frac{m_*}{m_L}}\right)^{-1},$$

где

$$(20) \quad m_* \simeq \left(\frac{v_{11} P_{L1}^S}{2Q_L}\right)^3.$$

Здесь учтено, что скорость колебательно-поступательной релаксации молекул в частицах жидкой фазы можно считать не зависящей от их размера  $m_L$  и равной  $Q_L$ . В этом приближении

$$(21) \quad \Gamma_1^{VV'T} \simeq \kappa_L Q_L \left(1 + \sqrt[3]{\frac{m_L}{m_*}}\right)^{-1}.$$

Вид зависимости  $\Gamma_1^{VV'T}$  от  $m_L$  обусловлен конкуренцией двух факторов. С одной стороны, с увеличением  $m_L$  убывает интенсивность колебательного обмена между газовым и конденсированным компонентами, с другой — растет вероятность гибели квантов в частицах конденсата. Пока размер частиц мал по сравнению с  $m_*$ , действие обоих факторов полностью компенсируется, и поэтому скорость гетерогенной релаксации молекул газа по обменному каналу оказывается не зависящей от дисперсности двухфазной системы. С переходом в область  $m_L > m_*$ , где обменная дезактивация молекул газа на комплексах приобретает (как и в случае макроскопических частиц) необратимый характер ( $\beta_L = 1$ ), эффективность этого канала релаксации начинает снижаться в соответствии с зависимостью  $k_{1L}^S$  от  $m_L$ .

Приведем сравнительную оценку эффективности обоих каналов гетерогенной  $V-T$ -релаксации молекул газа. Так как непосредственная  $V-T$ -дезактивация молекул газа на частицах собственного конденсата может быть обусловлена лишь ударным механизмом, то, согласно простейшей его модели [5],

$$\frac{P_1^S}{P_1^0} \simeq \exp\left(\frac{D_S - D_0}{T}\right),$$

где  $D_S, D_0$  — глубины потенциалов (ударного) взаимодействия молекул на поверхности и в газовой фазе. Полагая  $D_S = 4D_0$ , получим, что для молекул  $\text{CO}_2$ , например, при  $D_0 = 190$  К и  $T = 100$  К  $P_1^S/P_1^0 = 3 \cdot 10^2$ . При таком различии вероятностей поверхностной и объемной  $V-T$ -дезактивации молекул газа отношение соответствующих скоростей релаксации при  $\kappa_L = 0,4$ ,  $m_L = 10^2$  составит  $\Gamma_1^{V'T}/\Gamma_1(0) \simeq 5$ . Если же включить обменный канал поверхностной дезактивации, то каталитическое воздействие частиц конденсата на колебательно-поступательную релаксацию молекул газа может быть выражено намного сильнее. Так, если считать, что колебательная релаксация молекул в частицах конденсата происходит со скоростью  $Q_L$ , соответствующей механизму бинарных столкновений в жидкости [8, 9], то величина  $\Gamma_1^{VV'T}/\Gamma_1(0)$  для деформационных колебаний  $\text{CO}_2$ , например, при  $N = 10^{18}$  см $^{-3}$  ( $m_* \sim 10^3$ ) и указанных выше параметрах аэрозоля составит  $10^3$ .

Помимо  $V-T$ -процессов, частицы аэрозоля могут ускорять и колебательный обмен в газе [3]. Этот эффект достигается за счет посредничества частиц аэрозоля при колебательном обмене между молекулами газа. Рассмотрим его подробнее в условиях, когда наиболее узким местом в

колебательном обмене по каналу  $A_1 - (A_L) - A_2$  является процесс передачи квантов между молекулами  $A_1$  и  $A_L$ . Этот случай наиболее типичен при использовании частиц аэрозоля в качестве катализатора нерезонансной накачки в ГДЛ, в которых молекулы  $A_2$  являются энергоносителем, а  $A_1$  — излучающим элементом активной среды.

Пусть внешние параметры (масса, диаметр) молекул смеси одинаковы. Тогда, считая, что доля конденсата компонента  $A_2$  мала ( $q = \nu_L/\nu_2 \ll 1$ ), согласно (15), получим

$$(22) \quad \frac{\Gamma_{12}(q)}{\Gamma_{12}(0)} \simeq 1 - q + \frac{q}{2} \frac{P_{1L}^S}{P_{12}^0} (1 - \beta_L).$$

Отсюда видно, что чем меньше размер частиц конденсата, тем сильнее должен быть выражен каталитический эффект. Причем это обусловлено не только увеличением скорости колебательного обмена между молекулами газовой и конденсированной фаз, но и уменьшением вероятности гибели квантов при передаче их по гетерогенному каналу. Если  $m_L \ll m_*$ , то утечкой квантов за счет релаксационных потерь в частицах конденсата можно пренебречь. В этом случае каталитическое воздействие аэрозоля на колебательный обмен в газе оказывается примерно таким же, как и на непосредственную  $V - T$ -релаксацию молекул  $A_1$ .

Приведем количественную оценку каталитического воздействия аэрозоля на колебательный обмен в смеси  $\text{CO}_2(1) - \text{O}_2(2)$ , в которой молекулы  $\text{O}_2$  являются носителем колебательной энергии для спаренных (деформационной и симметрической) мод  $\text{CO}_2$ . Этот пример интересен в связи с возможностью создания газодинамического  $\text{CO}_2$ -лазера на переходе  $(03^10) - (10^00)$  [10, 11]. Считая ответственным за колебательный обмен между молекулами  $\text{CO}_2$  и частицами конденсата  $\text{O}_2$  ( $\omega_2 - \omega_1 \simeq 270$  К) адсорбционный механизм  $V - V'$ -деактивации и оценивая  $R_{0L}$  в (11) в приближении бинарных столкновений молекул в жидкости с  $\nu_{0L} = \nu$ , получим, что если  $\xi_1 = 1$ ,  $U_S = 6D_0$  ( $D_0 = \sqrt{D_0(1)D_0(2)} = 155$  К), то величина  $P_{1L}^S/P_{12}^0$  при  $T = 100\text{К}$  ( $P_{21}^0 = 10^{-5}$  [12]) составит  $3 \cdot 10^3$ , а  $\Gamma_{12}/\Gamma_{12}(0)$  при  $q = 0,03$ ,  $m_L = 10^2$  соответственно 10. Существенно, что такое ускорение колебательного обмена возможно на фоне низкого уровня релаксационных потерь квантов в частицах конденсата  $\beta_L \ll 1$ . Это связано с малой скоростью затухания собственных колебаний  $\text{O}_2$  в жидкой фазе ( $Q_L \sim 10^2 \text{ с}^{-1}$  [13]), а точнее, с большим критическим для них размером частиц конденсата  $m_*$ . Так, при  $N_1 = 10^{18} \text{ см}^{-3}$  он может составлять  $m_* \sim 10^{13}$ , а соответствующие релаксационные потери при указанной выше дисперсности конденсата — порядка  $10^{-4}$  от мощности накачки молекул  $\text{CO}_2$  по гетерогенному каналу  $V - V'$ -обмена с  $\text{O}_2$ . Это обстоятельство дает возможность эффективно использовать аэрозоль  $\text{O}_2$  не только как катализатор нерезонансной накачки, но и энергоноситель активной среды  $\text{CO}_2$ -ГДЛ на спаренных модах.

Автор выражает благодарность В. К. Конюхову за постоянное внимание к работе и полезные замечания.

Поступила 20 XI 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Конюхов В. К., Прохоров А. М. О возможности создания адсорбционно-газодинамического квантового генератора. — Письма в ЖЭТФ, 1971, т. 13, вып. 4.
2. Бирюков А. С., Марченко В. М., Прохоров А. М. Инверсная населенность колебательных уровней при смешении потоков неравновесного азота и аэрозоля углекислоты. — ЖЭТФ, 1976, т. 71, вып. 5(11).



3. Конохов В. К., Файзулаев В. Н. Кинетика колебательной релаксации молекул в системах газ — аэрозоль и лазеры на двухфазных средах. — Квант. электроника, 1978, т. 5, № 7.
4. Файзулаев В. П. О релаксации колебательной энергии молекул в гетерогенных смесях. Препринт ФИАН, 1979, № 128.
5. Hunter T. F. Vibrational energy transfer at gas-solid interfaces. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, N 6.
6. Конохов В. К., Файзулаев В. Н. О влиянии конденсации газа на скорости релаксационных процессов в газодинамических лазерах. — Квант. электроника, 1974, т. 1, № 12.
7. Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б., Уманский С. Я. Гетерогенная колебательная релаксация молекул  $N_2$ ,  $CO_2$  и  $N_2O$ . — Проблемы кинетики и катализа, 1978, т. 17, с. 36.
8. Madigosky W. M., Litovitz T. A. Mean free path and ultrasonic vibrational relaxation in liquid and dense gases. — J. Chem. Phys., 1961, vol. 34, N 2.
9. Гордиец Б. Ф., Мамедов Ш. С., Шеленин Л. А. Колебательная релаксация и лазеры на внутримолекулярных переходах в жидкостях и молекулярных кристаллах. — ЖЭТФ, 1975, т. 69, вып. 8.
10. Конохов В. К., Файзулаев В. Н. К возможности создания газодинамического лазера на переходах между уровнями спаренных мод  $CO_2$ . — Квант. электроника, 1978, т. 5, № 12. Препринт ФИАН, 1978, № 204.
11. Веденеев А. А., Волков А. Ю. и др. Газодинамический лазер с тепловой накачкой на переходах между деформационной и симметрической модами  $CO_2$ . — Письма в ЖТФ, 1978, т. 4, вып. 11.
12. Bass H. E. Vibrational relaxation in  $CO_2/O_2$  mixtures. — J. Chem. Phys., 1973, vol. 58, N 11.
13. Calaway W. F., Ewing G. E. Vibrational relaxation of small molecules in the liquid phase: liquid nitrogen doped  $O_2$ ,  $CO_2$  and  $CH_4$ . — J. Chem. Phys., 1975, vol. 63, p. 2842.

УДК 533.72; 533.6.01.8

## КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ДИМЕРОВ В ПОТОКАХ РАЗРЕЖЕННОГО ВОДЯНОГО ПАРА

*А. А. Вигасин**(Москва)*

Процессы образования малых ассоциатов и, в частности, димеризации молекул воды продолжают привлекать внимание специалистов в различных областях науки и ее приложений. Такие процессы рассматриваются, например, при построении кинетических моделей конденсации паров [1]; представление о димеризации молекул воды помогает интерпретировать пропускание ИК-излучения в окнах прозрачности атмосферы [2]. В [3] сделаны предварительные оценки возможности создания газодинамического конденс-лазера, использующего энергию колебательного возбуждения димеров, образующихся при истечении из сопла паров воды низкой плотности. Изучение различных аспектов спектральных и физико-химических проявлений ассоциации молекул в равновесных и неравновесных условиях требует дальнейшего уточнения молекулярных параметров ассоциатов, совершенствования методик определения этих параметров, построения кинетических моделей ассоциатообразования.

В последние годы был выполнен ряд работ по изучению ассоциатов в молекулярных и газодинамических пучках различных газов [4—6], в том числе и в водяном паре [4, 6]. В работе [6] приведены результаты масс-спектральных измерений неравновесных концентраций димеров воды при истечении разреженного пара в вакуум. Предложенная в [6] модель образования димеров позволила автору описать с достаточно высокой точностью полученные им экспериментальные данные о концентрациях димеров в потоке. Принципиальным моментом построения кинетической модели [6] явилось использование температурной зависимости равновесной концентрации димеров  $\xi_{2p}(T)$ , полученной ранее [7] путем расчета части второго вириального коэффициента (ВВК) пара, отвечающей связанным и метастабильным состояниям молекул. В данной работе предпринята попытка связать неравновесные концентрации димеров непосредственно с молекулярными параметрами, благодаря чему область применимости кинетической модели может быть значительно расширена.