

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ТРОИЦКИЙ ИНСТИТУТ ИННОВАЦИОННЫХ И ТЕРМОЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

На правах рукописи

Курносков Александр Константинович

**ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО СО ЛАЗЕРА НА ОСНОВНЫХ И
ОБЕРТОННЫХ ПЕРЕХОДАХ, УЧИТЫВАЮЩАЯ СОВОКУПНОСТЬ
ПРОЦЕССОВ ОДНО- И МНОГОКВАНТОВОГО VV ОБМЕНА**

Специальность 1.3.19 – лазерная физика

Диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва, Троицк –2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

стр.

Введение.....	5
Глава 1. Полуклассические вычисления констант скорости колебательного энергообмена между молекулами CO и N ₂ и между молекулами N ₂	15
1.1.1. Введение.....	15
1.1.2. Методика вычислений.....	17
1.2. Расчет констант скорости процессов VV' обмена между молекулами N ₂ и CO.....	23
1.2.1. Выбор потенциала межмолекулярного взаимодействия.....	23
1.2.2. Результаты вычислений констант скорости VV' обмена.....	29
1.3. Расчет констант скорости колебательного энергообмена между молекулами N ₂	38
1.3.1. Введение.....	38
1.3.2. Расчет констант скорости процессов VT релаксации.....	39
1.3.3. Расчет констант скорости процессов VV обмена между молекулами N ₂	45
1.3.4. Сопоставление теории с экспериментом по динамике КФР молекул N ₂ при использовании в расчетах констант скорости VV обмена, полученных в полуклассических вычислениях.....	53
1.4. Аналитические аппроксимации констант скорости VV обмена между молекулами азота и между молекулами CO и N ₂ в широких диапазонах температуры газа и колебательных квантовых чисел молекул.....	58
1.4.1. Введение.....	58
1.4.2 Аналитические аппроксимации для констант скорости VV обмена в азоте.....	60
1.4.3 Аналитические аппроксимации для констант скорости VV' обмена между молекулами N ₂ и CO.....	68
Выводы по Главе 1.....	73

Глава 2. Теоретическая модель активной среды СО лазера.....	74
2.1. Проблема корректного описания процессов колебательного энергообмена молекул СО в области высоких колебательных уровней.....	74
2.2. Разработка теоретической модели активной среды СО лазера на основе полуклассического описания процессов колебательного энергообмена.....	78
2.3. Сопоставление теории и эксперимента по динамике восстановления инверсии населенностей на лазерном переходе после ее возмущения при генерации короткого импульса частотно-селективного излучения.....	79
2.4. Кинетические уравнения активной среды СО лазера.....	98
2.4.1 Анализ ряда приближений, использованных в расчетах.....	113
Выводы по Главе 2.....	118
Глава 3. Теоретический анализ динамики КУСС в активной среде СО ЭИЛ.....	119
3.1. Введение.....	119
3.2. Сопоставление теории с экспериментом по динамике КУСС на переходах фундаментальной полосы в смесях СО:Не и СО:N ₂	122
3.3. Исследование роли молекулярного кислорода в колебательном энергообмене в активной среде электроразрядного СО лазера.....	133
3.3.1. Введение.....	133
3.3.2. Теоретическая модель.....	136
3.3.3. Определение констант скорости квазирезонансного VV' обмена между молекулами СО и О ₂	142
3.3.4.Верификация найденных значений констант скорости VV' обмена..	149
3.4. Обмен энергией между электронами в разряде и молекулами СО на высоких колебательных уровнях и возможность его экспериментального выявления по динамике КУСС.....	155
3.4.1. Введение.....	155
3.4.2. Результаты численных экспериментов.....	159

Выводы по Главе 3.....	170
Глава 4. Исследование характеристик импульсных СО ЭИЛ на переходах фундаментальной полосы и первого колебательного обертона	171
4.1. Импульсные ЭИ СО лазеры на обертоном.....	171
4.1.1. Современное состояние исследований СО лазера на обертоном и их практическая значимость.....	171
4.1.2. Результаты расчетов характеристик импульсных СО ЭИЛ на обертоном и их сопоставление с экспериментом.....	176
4.2. Исследование характеристик СО ЭИЛ с селективным резонатором.....	184
4.2.1. Введение.....	184
4.2.2. Энергетические характеристики.....	186
4.2.3. Динамика частотно-селективной генерации.....	198
Выводы по Главе 4.....	206
6. Заключение.....	207
7. Список сокращений и обозначений, используемых в диссертации.....	209
8. Благодарности.....	210
9. Публикации автора по теме диссертации в рецензируемых журналах.....	211
10. Публикации автора по теме диссертации в материалах международных конференций.....	216
11. Список цитируемой литературы.....	220
12. Приложение I.....	247
13. Приложение II.....	258

Введение

Актуальность темы

Процессы энергообмена с участием колебательно-возбужденных молекул атмосферных газов N_2 , CO, а также O_2 , играют важную роль в природных явлениях и в технологических процессах. Они важны и для описания баланса энергии в земной атмосфере, протекания в ней химических реакций и для задач гиперзвуковой аэродинамики. Среди технологических применений плазмы на первом месте по важности колебательного энергообмена стоят газовые CO и CO_2 лазеры и плазмохимические реакторы. Колебательно-возбужденные молекулы приводят к открытию ряда новых каналов во многих столкновительных процессах с участием нейтральных и заряженных частиц. Например, энергия, запасенная на «средних» и «высоких» колебательных уровнях, может сильно повышать реакционную способность молекул по сравнению с невозбужденными молекулами.

Современное развитие компьютерной техники позволяет моделировать кинетику большого числа $\sim 10^3 \div 10^4$ физико-химических процессов в указанных системах, в том числе с участием колебательно-возбужденных молекул. Однако достоверность результатов кинетических вычислений часто оказывается низкой из-за отсутствия надежных данных о механизме отдельных процессов и низкого класса точности используемых констант скорости и сечений. Например, разброс данных о константах скорости колебательно-колебательного (VV) обмена между молекулами N_2 достигает одного порядка величины. Для констант скорости VV' обмена между CO и O_2 этот разброс еще больше. Наличие надежных данных о константах скорости и сечениях элементарных процессов колебательного энергообмена является в настоящее время ключевым условием решения многих актуальных задач физики лазеров и плазмохимии. В свою очередь, для вычислений сечений процессов требуется решение фундаментальной проблемы определения поверхностей потенциальной энергии взаимодействующих систем и совершенствование методов расчетов молекулярной динамики.

В настоящее время в расчетах молекулярной динамики широко используется полуклассическое приближение, позволяющее рассчитывать сечения процессов колебательного энергообмена в широком диапазоне энергий, начиная с энергий ≈ 100 К. Одним из объектов, в которых велика роль процессов с участием колебательно-возбужденных молекул CO и N₂, является активная среда электроразрядных CO лазеров, в которой VV обмен является важнейшим механизмом возникновения инверсии. В классе газовых лазеров такие лазеры остаются перспективными для различных технологических применений.

Сложность и дороговизна экспериментальных исследований электроразрядных CO лазеров повышают востребованность теоретического моделирования, позволяющего выявить закономерности изменения лазерных характеристик при варьировании параметров активной среды и резонатора в значительно более широких пределах, чем это возможно на экспериментальной установке. Одна из проблем, возникающих при этом, заключается в том, что, несмотря на длительную историю экспериментальных и теоретических исследований активной среды данного лазера, колебательная кинетика процессов с участием молекул CO на высоких уровнях оставалась слабо изученной. Разработанные ранее теоретические модели CO лазера учитывали лишь процессы одноквантового VV обмена между молекулами CO. Вероятности этих процессов рассчитывались в простейших приближениях теории рассеяния, что было оправдано лишь для процессов между молекулами на нижних колебательных уровнях v . Однако эти модели удовлетворительно описывали характеристики лазера. Дело в том, что электроразрядный CO лазер обычно работает на переходах между сравнительно низко расположенными уровнями, и в его спектре доминируют переходы с верхними лазерными уровнями $v < 12$. К началу работы над диссертацией отсутствовала надежная информация о механизмах и константах скорости процессов VV и VV' обмена молекул CO на более высоких уровнях. В то же время процессы колебательного энергообмена молекул CO на высоких уровнях играют в ряде случаев важную роль в активной среде CO лазера.

Их корректное описание важно, в частности, для расчетов характеристик СО лазера на оберitone, работающего на переходах между высокими колебательными уровнями $v \rightarrow v-2$ ($v=10 \div 38$). В этом лазере, активно исследуемом в последние 25 лет, удачно сочетаются высокий КПД и попадание значительной части его спектра в окно «прозрачности» атмосферы. Богатый спектр колебательно-вращательных переходов СО лазера на оберitone в диапазоне длин волн ($2.5 \div 4.2$) мкм интересен для задач спектроскопии, т.к. в нем лежит множество полос молекулярного поглощения различных веществ. По этим же причинам представляют интерес характеристики СО лазера на основных переходах между высокими колебательными уровнями, работающего в спектральном диапазоне ($5.4 \div 8.7$) мкм. Также надо иметь в виду, что нагрев активной среды за счет тепловыделения в процессах VV обмена и колебательно-поступательной (VT) релаксации распределён по широкому интервалу номеров колебательных уровней v . Проблема надежного определения мощности такого нагрева актуальна, т.к. характеристики СО лазера весьма чувствительны к температуре активной среды.

При описании кинетики молекул СО на высоких колебательных уровнях может потребоваться учет процессов энергообмена электронов с колебательно-возбужденными молекулами. В активной среде СО лазера колебательная температура молекул СО на высоких уровнях может превышать эффективную температуру электронов в разряде, из-за чего возможна передача колебательной энергии молекул электронам. Современные теоретические модели активной среды обеспечивают учет взаимодействия двух сильно неравновесных систем: колебательной функции распределения (КФР) молекул и функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ). Для описания процессов энергообмена молекул СО на высоких колебательных уровнях с электронами в разряде необходимо определение сечений и констант скорости указанных процессов и корректное описание колебательной кинетики.

При использовании СО лазеров для разнообразных технологических применений часто требуется высокая энергия и мощность излучения в различных

спектральных диапазонах или на отдельных переходах. В связи с этим представляет интерес изучение характеристик частотно-селективного СО лазера в зависимости от ширины и расположения «спектрального окна» резонатора – спектрального диапазона, в котором возможна генерация излучения.

Необходимым этапом создания теоретической модели СО лазера является ее верификация. Сравнение теории и эксперимента по динамике коэффициента усиления слабого сигнала (КУСС) на отдельных колебательно-вращательных переходах, является одним из методов такой верификации. В отличие от энергетических и спектральных характеристик СО лазера, являющихся интегральными, динамика КУСС, измеренная, например, методом лазерного зондирования АС, отслеживает основные этапы возникновения частичной инверсии на выбранном лазерном переходе. Благодаря высокой чувствительности динамики КУСС на переходах между высокими колебательными уровнями к добавкам O_2 в активную среду оказывается возможным и определение констант скорости VV' обмена между колебательно-возбужденными молекулами СО и молекулами O_2 .

Цели диссертационной работы

При выполнении работы были поставлены две основные взаимосвязанные цели.

1) Разработка теоретической модели СО лазера для корректного описания его характеристик в спектральных диапазонах (2.7÷4.2) и (5.4÷8.7) мкм, соответствующих переходам обертона и фундаментальной полосы между высокими колебательными уровнями с $v > 12$.

Для достижения этой цели планировалось:

- а) В дополнение к рассчитанным ранее константам скорости процессов VV' обмена между молекулами СО выполнить систематические полуклассические вычисления констант скорости VV' обмена между молекулами СО и N_2 , а также между молекулами N_2 .
- б) Сформировать полные матрицы рассчитанных в полуклассическом приближении констант скорости процессов одноквантового, многоквантового и

асимметричного VV и VV' обмена в смеси $CO:N_2$ и использовать их в кинетических уравнениях для колебательных населенностей молекул в активной среде CO лазера.

в) Верифицировать теоретическую модель CO лазера путем сравнения теории с экспериментальными данными по константам скорости процессов VV и VV' обмена в смеси газов $CO:N_2$ и по характеристикам CO ЭИЛ в широком диапазоне колебательных переходов, параметров активной среды и в различных режимах работы.

2) Использование разработанной модели для решения следующих задач:

а) Исследование характеристик CO лазера на обертоном и основной частоте на переходах между высокими колебательными уровнями, в том числе в частотно-селективном режиме генерации в зависимости от ширины и расположения «спектрального окна» резонатора.

б) Выявление роли молекул O_2 в колебательной кинетике молекул CO на высоких колебательных уровнях и обобщение теоретической модели для учета процессов VV' обмена между молекулами CO на высоких колебательных уровнях и молекулами O_2 на нижних уровнях.

Научная новизна работы

- В работе предложена и реализована концепция построения теоретической модели CO лазера, согласно которой для описания процессов колебательного энергообмена в активной среде, обеспечивающих возникновение и поддержание лазерной инверсии, используются результаты полуклассических вычислений констант скорости элементарных процессов одноквантового, многоквантового и асимметричного VV и VV' обмена в смеси газов $CO:N_2$.
- Построенная таким образом теоретическая модель хорошо описывает характеристики CO лазера на основной частоте и на обертоном в диапазоне верхних лазерных уровней $v=5\div 38$.

- Выявлена существенно лучшая применимость новой теоретической модели по сравнению с разработанными ранее моделями для описания характеристик частотно-селективных СО лазеров на переходах между высокими колебательными уровнями с $v > 14$.
- Выполнено исследование процессов VV' обмена между молекулами СО и O_2 непосредственно в активной среде СО ЭИЛ, в результате которого найдены константы скорости близких к резонансу процессов VV' обмена между молекулами СО на высоких колебательных уровнях $v = (18 \div 24)$ и молекулами O_2 на нижних уровнях. Наблюдаемое в экспериментах сильное влияние добавок O_2 с относительной концентрацией $0.05 < \frac{[O_2]}{[CO]} < 0.2$ на динамику КУСС в активной среде СО ЭИЛ на переходах с верхним уровнем $v > 17$ и на КФР молекул СО в разряде постоянного тока на уровнях $v > 20$ объясняется процессами квазирезонансного VV' обмена.
- Процессы асимметричного VV и VV' обмена двух квантов молекулы СО на высоких колебательных уровнях на один квант молекул СО или N_2 на нижних уровнях ограничивают ИК границу спектра излучения СО лазера на основной частоте или на обертоном переходами с верхним лазерным уровнем $v < 41$.
- Теоретически показана возможность экспериментального исследования процессов энергообмена электронов в разряде и молекул СО на высоких колебательных уровнях методом лазерного зондирования активной среды СО ЭИЛ при использовании двух последовательных импульсов накачки.
- С использованием современного полуклассического приближения рассчитаны константы скорости большого числа процессов VV' и VV обмена с различным числом обмениваемых квантов между молекулами СО и N_2 , а также между молекулами N_2 .
- Найдены аналитические аппроксимации результатов полуклассических вычислений констант скорости одноквантовых процессов VV' обмена между молекулами СО и N_2 , а также VV обмена между молекулами N_2 , хорошо

применимые в широком диапазоне температуры газа и колебательных уровней молекул.

- Установлено, что вопреки распространенному мнению о доминировании близкодействия при VV обмене между молекулами N₂ нельзя пренебрегать дальнодействием в потенциале взаимодействия этих молекул в расчетах констант скорости VV обмена при T < 2000 К.

Практическая значимость исследования

- Выполненная в работе верификация новой теоретической модели на основе сопоставления теории и эксперимента по характеристикам СО лазера в основной полосе и на обертоне в диапазоне верхних лазерных уровней $v=5\div 38$ подтверждает практическую значимость этой модели и обоснованность ее использования при разработках СО лазеров, работающих в диапазонах длин волн (2.5÷4.2) и (5.÷8.7) мкм, для различных технологических применений.
- С использованием этой модели определены характеристики СО лазеров, важные для их практического использования. Верхний предел КПД СО лазера на обертоне составляет 20%. При узкополосной генерации на переходах в пяти соседних колебательных полосах с колебательным числом самого верхнего лазерного уровня от $v=17$ до $v=36$ КПД лазера на обертоне или на основной частоте может достигать 50% от значений КПД в неселективном режиме.
- Увеличение плотности активной среды СО ЭИЛ с 0.2 Амага до 0.8 Амага при неизменном удельном энергокладе может приводить к большему, чем на порядок величины росту максимальной мощности лазерного излучения в селективном режиме на переходах основной полосы или обертона с верхним лазерным уровнем $v > 22$.
- Выполненное в работе обобщение теоретической модели СО лазера для учета влияния добавок молекул кислорода в активной среде с относительной концентрацией $0.05 < \frac{[O_2]}{[CO]} < 0.2$ позволяет учитывать сильное влияние

квазирезонансных процессов VV' обмена между молекулами CO и O₂ на характеристики CO ЭИЛ на переходах с верхним лазерным уровнем $v > 17$.

- Приведенные в диссертации подробные данные о константах скорости процессов колебательного энергообмена в смесях CO:N₂ для широких диапазонов колебательных квантовых чисел молекул представляют практический интерес для исследований в таких областях, как газовые лазеры, низкотемпературная плазма, физика атмосферы. Это касается и найденных в работе констант скорости VV' обмена между молекулами CO и O₂.
- Компьютерные коды и методики исследований, разработанные при выполнении диссертационной работы, могут быть использованы при исследованиях кинетики различных физико-химических процессов в низкотемпературной плазме с участием колебательно-возбужденных двухатомных молекул и при решении задач молекулярной динамики.

Положения, выносимые на защиту

1. Матрицы констант скорости процессов колебательного энергообмена с различным числом обмениваемых квантов, сформированные на основе результатов полуклассических вычислений, позволяют наиболее корректно на сегодняшний день описывать процессы VV и VV' обмена в смеси газов CO:N₂ с участием молекул CO на высоких колебательных уровнях с $v > 14$.
2. Теоретическая модель CO лазера, основанная на результатах полуклассических вычислений констант скорости одноквантовых, многоквантовых и асимметричных процессов колебательного энергообмена в смеси газов CO:N₂, хорошо описывает характеристики CO лазера в основной полосе и на обертоном в спектральных диапазонах (5.0÷8.7) и (2.5÷4.2) мкм.
3. Процессы асимметричного VV и VV' обмена двух квантов молекулы CO на высоких колебательных уровнях на один квант молекул N₂ или CO на нижних уровнях ограничивают ИК границы спектров излучения CO лазера на основных и

обертонных переходах на уровне 8.9 мкм и 4.3 мкм, что соответствует переходам с верхним лазерным уровнем $v < 41$.

4. Сильное влияние добавок молекул O_2 с относительной концентрацией $0.05 < \frac{[O_2]}{[CO]} < 0.2$ на динамику КУСС на переходах с верхним уровнем $v > 17$ в активной среде СО ЭИЛ и на КФР молекул СО в разряде постоянного тока на уровнях $v > 20$ объясняется квазирезонансным VV' обменом между молекулами СО на высоких колебательных уровнях и молекулами O_2 на нижних уровнях.

Личный вклад автора

В диссертации систематизированы результаты работ автора, выполненных за период с 1988 г. по 2019 г. и относящихся к физике процессов энергообмена в активной среде электроразрядного СО лазера, к теоретическому моделированию лазерных характеристик в различных приближениях. Материалы диссертации основаны на идеях автора и получены им лично или при его определяющем участии. Экспериментальные исследования, результаты которых опубликованы в работах (Ionin et al., 1998), (Ionin et al., 1999), (Basov et al., 1999), (Ионин и др., 1999), (Basov et al., 2000), (Basov et al., 2000a), (Ionin et al., 2000), (Ионин и др., 2000), (Басов и др., 2000), (Басов и др., 2000a), (Ionin et al., 2001), (Басов и др., 2002), (Ветошкин и др., 2005), (Ионин и др., 2006), (Ионин и др., 2008), (Ionin et al., 2010), (Ионин и др., 2018), вошедших в список публикаций автора по теме диссертации в рецензируемых журналах, проводили научные сотрудники лаборатории Газовых лазеров ФИАН: А.А. Ионин, Ю.М. Климачев, А.Ю. Козлов, А.А. Котков, О.А. Рулев, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын, Ю.В. Терехов, С.В. Ветошкин. Автор проанализировал данные экспериментов путём сопоставления их с результатами расчётов, полученных автором при численном моделировании проведённых экспериментов с использованием теоретической модели СО лазера. Это же касается и результатов экспериментальных исследований, опубликованных в работах (Белых и др., 1995), (Grigoryan et al., 2010), которые выполняли научные сотрудники ГНЦ РФ ТРИНИТИ А.Д. Белых, В.А. Гурашвили,

Е.А. Киселев, В.Н. Кузьмин, В.М. Путилин, Н.Г. Туркин и научный сотрудник СПбГУ Г.М. Григорян.

Апробация работы

Материалы диссертации неоднократно докладывались и обсуждались на семинарах в ТРИНИТИ и ФИАН, на конференциях в нашей стране и за рубежом. Основные результаты диссертации опубликованы в 34 журнальных статьях в научных изданиях, включенных в перечень ВАК и индексируемых в базе данных Web of Science, а также в 22 материалах международных конференций. Списки этих публикаций приведены в конце диссертации.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и обозначений, используемых в диссертации, списка журнальных статей и докладов на конференциях, выполненных с участием автора по теме диссертации, списка цитируемой литературы и приложений. Она содержит 93 рисунка и 29 таблиц. Объем диссертации 265 страниц. Список журнальных статей и докладов на конференциях по теме диссертации занимает 9 страниц, список цитируемой литературы 27 страниц, приложения I и II 19 страниц.

Глава 1. Полуклассические вычисления констант скорости колебательного энергообмена между молекулами CO и N₂ и между молекулами N₂

1.1.1. Введение

Необходимость проведения новых вычислений констант скорости процессов VV обмена и VT релаксации была обусловлена потребностями численного моделирования колебательной кинетики молекул CO и N₂. Для проведения расчетов был выбран полуклассический метод, в котором колебательное движение двух сталкивающихся молекул рассматривается квантово-механически, а поступательное и вращательное движение – классически. Данный метод, позволяющий получить надежную информацию о константах скорости при разумных затратах машинного времени, обеспечил значительный прогресс в теоретическом исследовании процессов колебательного энергообмена между двухатомными молекулами.

Ранее, в работах Г. Биллинга, М. Качиаторе и др. этот метод был использован для вычислений констант скорости указанных процессов при столкновениях различных двухатомных молекул, в том числе при столкновениях CO-CO (Cacciatore et al., 1981), (Billing et al., 1983), N₂-CO (Billing, 1980), (Cacciatore et al., 1984), N₂-N₂ (Billing et al., 1979). Указанные работы длительное время оставались для многих исследователей источником информации о константах скорости. В данных работах использовалось существенное упрощение задачи: описание молекулярных колебаний опиралось на использование волновых функций гармонического осциллятора. При этом собственные значения энергии соответствовали осциллятору Морзе, хорошо моделирующему двухатомные молекулы. Использование функций гармонического осциллятора в рамках этого метода позволяет многократно уменьшить объем необходимых вычислений при решении системы связанных уравнений (см. Раздел 1.1.2) для амплитуд переходов в системе двух сталкивающихся молекул (Капителли, 1989). Указанное приближение известно в литературе как “Energy Corrected Harmonic Oscillator”. Далее для его обозначения используется аббревиатура ЕСНО. Ввиду сравнительно низкой трудоемкости такого подхода он используется и в настоящее

время (см., например, (Ahn et al., 2004)). Однако применимость ЕСНО приближения для вычисления констант скорости процессов одноквантового колебательного энергообмена при высоких значениях колебательных квантовых чисел, а также для многоквантовых процессов не была обоснована. Дальнейшее усовершенствование метода было сделано Г. Биллингом (Billing, 1983), (Billing, 1984) за счет отказа от этого приближения и более детального, чем в предыдущих работах, учета взаимосвязи квантовой и классической подсистем. Так при интегрировании уравнений для классической подсистемы использовался динамический эффективный потенциал (описанный далее в разделе 1.1.2), учитывающий колебательное движение молекул, а не статический потенциал, в котором межатомные расстояния в сталкивающихся молекулах зафиксированы на уровне равновесных.

По данным работы (Billing, 1983), в которой сравнивались результаты использования ЕСНО приближения и усовершенствованного полуклассического метода при расчете констант скорости VV обмена между молекулами CO при неизменном потенциале взаимодействия молекул CO, это «уточнение» составило до 1.5 раз для одноквантовых процессов и до 4÷5 раз и более для многоквантовых процессов VV обмена. При этом ЕСНО приближение приводило к завышенным значениям констант скорости. Указанное усовершенствование полуклассического метода и появление новых более надежных данных о потенциалах межмолекулярного взаимодействия сделали актуальным проведение новых вычислений констант скорости колебательно-колебательного обмена между молекулами CO (Coletti et al., 1999), (Coletti et al., 2000), (Billing et al., 2003); между CO и N₂ (Kurnosov et al., 2003), (Cacciatore et al., 2004); между молекулами N₂ (Cacciatore et al., 2005), (Kurnosov et al., 2007); между молекулами N₂ и O₂ (Billing, 1994); между молекулами O₂ (Coletti et al., 2002).

Для корректного моделирования колебательной кинетики таких двухатомных молекул как CO и N₂ необходима кинетическая информация о большом числе процессов VV обмена (не менее чем для 10² процессов для каждой пары молекул, включая процессы с участием молекул на высоких колебательных

уровнях). Выбранный полуклассический метод позволяет выполнять необходимый объём вычислений констант скорости даже на современных ПК и обеспечивает реальный компромисс между физической строгостью постановки задачи (по сравнению с чисто квантовым подходом) и необходимыми затратами машинного времени. Корректность полуклассического метода подтверждает и хорошее согласие результатов полуклассических вычислений с результатами квантово-механических вычислений вероятностей колебательных переходов для коллинеарных столкновений N_2 и CO , N_2 и O_2 , H_2 и H_2 (Billing et al., 1982). Также отмечалось хорошее согласие результатов полуклассических и квантово-механических вычислений сечений VT релаксации двухатомных молекул CO и N_2 при столкновениях с атомами He (Billing, 1986).

1.1.2 Методика вычислений

Вычисления констант скорости процессов VV обмена и VT релаксации при столкновениях двухатомных молекул выполнялись с использованием усовершенствованного полуклассического метода связанных состояний (Billing, 1983), (Billing, 1984), который кратко описан в данном разделе.

Потенциал взаимодействия молекул зависит от координат всех атомов молекул и может быть выражен в виде: $V_{int} = V_{int}(R, r_i, \phi_i, \gamma_i)$, $i=1, 2$; R – расстояние между центрами масс молекул, r_i – расстояния между атомами в каждой молекуле, γ_i – полярный угол между вектором, соединяющим центры масс молекул, и векторам, задающим взаимное расположение атомов в молекуле i ; ϕ_i – азимутальный угол молекулы i , так что разность $(\phi_1 - \phi_2)$ определяет угол между плоскостями вращения сталкивающихся молекул. Для наглядности, на Рис.1.1 схематически показано взаимное положение сталкивающихся молекул. Здесь атомы первой молекулы обозначены как A_1 и A_2 , а второй A_3 , A_4 . Система декартовых координат на данной схеме расположена так, что плоскость XY перпендикулярна вектору, соединяющему центры масс молекул, угол ϕ_1 – это угол между проекцией первой молекулы на плоскость XY и осью X.

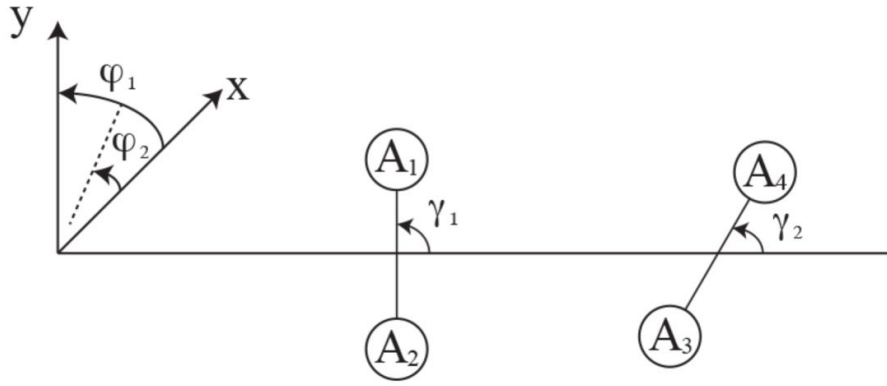


Рис.1.1. Конфигурация столкновения двухатомных молекул.

В приближении эффективного потенциала, рассчитываемого в каждой точке классической траектории с $R=R(t)$, Гамильтониан классической подсистемы:

$$H_{CL} = \frac{1}{2\mu} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \sum_i \frac{1}{2\mu_i r_{i,eq}} (j_{x_i}^2 + j_{y_i}^2 + j_{z_i}^2) + \sum_i \lambda_i (\bar{r}_i^2 - r_{i,eq}^2) + V_{eff}(R(t)) \quad (1.1)$$

Здесь μ - приведенная масса системы сталкивающихся молекул, $P_{x(y,z)}$ и $j_{x_i(y_i,z_i)}$ - проекции на оси координат импульса относительного движения \vec{P} и момента импульса отдельной молекулы \vec{j}_i , μ_i и $r_{i,eq}$ - приведенная масса и равновесное межатомное расстояние невозбужденной молекулы i . Слагаемые с множителями Лагранжа λ_i - поправки к Гамильтониану для жестких ротаторов (Billing, 1983), (Billing et al., 2003), позволяющие учесть отличия средних межатомных расстояний \bar{r}_i от $r_{i,eq}$. Эффективный потенциал $V_{eff}(R(t))$ в (1.1) представляет собой ожидаемое значение потенциала взаимодействия:

$$V_{eff}(R(t)) = \langle \Psi(r_1, r_2, t) | \hat{V}_{int} | \Psi(r_1, r_2, t) \rangle.$$

Перед усреднением по переменным r_1, r_2 межмолекулярный потенциал V_{int} разлагается в ряд Тейлора до членов $\sim \Delta r_i^2$ включительно, где $\Delta r_i = (r_i - r_{i,eq})$:

$$V_{int} = V_{int}^0 + \sum_{i=1,2} \left\{ \frac{dV_{int}}{dr_i} \Big|_{eq} (r_i - r_{i,eq}) + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2V_{int}}{dr_i^2} \Big|_{eq} (r_i - r_{i,eq})^2 \right\} + \frac{d^2V_{int}}{dr_1 dr_2} \Big|_{eq} (r_1 - r_{1,eq})(r_2 - r_{2,eq}) \quad (1.2),$$

где V_{int}^0 и производные от V_{int} вычисляются при $r_1 = r_{1,eq}$ и $r_2 = r_{2,eq}$. Это позволяет учесть влияние колебаний молекул на классически рассматриваемое движение.

Волновая функция системы двух сталкивающихся молекул представляется в виде разложения по произведениям волновых функций двух осцилляторов Морзе:

$$\Psi(r_1, r_2, t) = \sum_{v_1, v_2} \Phi_{v_1}(r_1) \Phi_{v_2}(r_2) \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_{v_1} + E_{v_2}) \cdot t\right] a_{v_1 v_2}(t) \quad (1.3),$$

где $a_{v_1 v_2}(t)$ – квантовые амплитуды и E_{v_i} – собственные значения осцилляторов Морзе. После подстановки разложения (1.3) в нестационарное уравнение Шредингера с зависящим от времени гамильтонианом $\hat{H}(t, r_1, r_2)$, аддитивно включающим в себя потенциал межмолекулярного взаимодействия и член, учитывающий возмущающее воздействие вращательного движения осцилляторов, квантовая часть задачи может быть сведена к решению системы связанных уравнений для амплитуд $a_{v_1' v_2'}(t)$ (Poulsen et al., 1978):

$$i\hbar \frac{da_{v_1' v_2'}(t)}{dt} = \sum_{v_1 v_2} \langle \Phi_{v_1'} \Phi_{v_2'} | \hat{H}(t, r_1, r_2) | \Phi_{v_1} \Phi_{v_2} \rangle \exp\left[i\hbar^{-1}(E_{v_1'} + E_{v_2'} - E_{v_1} - E_{v_2})t\right] \cdot a_{v_1 v_2}(t)$$

В более подробном виде система связанных уравнений для квантовых амплитуд $a_{v_1' v_2'}(t)$ приведена в работах (Billing, 1983), (Billing et al., 2003). Классическая часть задачи при бинарном столкновении молекул сводится к решению 18 уравнений Гамильтона с $H = H_{CL}$. После столкновения квантовая амплитуда перехода в состояние с колебательными квантовыми числами v_1', v_2' для данной классической траектории равна $a_{v_1' v_2'} = \lim_{t \rightarrow \infty} a_{v_1' v_2'}(t)$ и вероятность перехода

$$P(v_1, v_2 \rightarrow v_1', v_2') = \left| a_{v_1' v_2'} \right|^2. \text{ Начальные условия при расчете каждой траектории с}$$

фиксированной классической энергией U (U – сумма энергий поступательного и вращательного движения) выбирались по методу Монте-Карло. Сечения колебательных переходов $\sigma_{(v_1, v_2 \rightarrow v_1', v_2')}(U)$ вычислялись путём усреднения найденных вероятностей переходов. Таким образом, если исходные состояния молекул до столкновения характеризовались колебательными квантовыми числами v_1, v_2 , то полные сечения переходов $\sigma_{(v_1, v_2 \rightarrow v_1', v_2')}$ из этих состояний в

состояния v_1', v_2' для каждого значения классической энергии U вычислялись путем усреднения вероятностей переходов по всем рассчитанным траекториям:

$$\sigma_{(v_1, v_2 \rightarrow v_1', v_2')} (U) = \frac{\pi \hbar^6}{8\mu I_1 I_2 (kT_0)^3} \int_0^{l_{\max}} dl \int_0^{j_{1\max}} dj_1 \int_0^{j_{2\max}} dj_2 (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)(2l + 1) \frac{1}{N_t} \sum \left| a_{v_1' v_2'} \right|^2 \quad (1.4),$$

где N_t – число траекторий, l – орбитальный угловой момент, j_i и I_i – вращательный угловой момент и момент инерции молекулы i . В вычислениях с фиксированной энергией U максимальное значение орбитального момента l_{\max} выбиралось в зависимости от величины U и специфики потенциала взаимодействия. Каждому l_{\max} соответствует b_{\max} – максимальное значение прицельного параметра, как правило, лежащее в интервале (2.4÷6) Å. Начальное расстояние между молекулами обычно составляло 30 Å. Рассчитывались $\sim 10^3$ траекторий для каждой энергии U при точности вычислений $\varepsilon \approx 10\%$.

Нужно отметить, что в полуклассическом приближении имеется проблема, связанная с отсутствием связи между изменением энергии осцилляторов, рассматриваемых квантово, и классической энергией. Для решения этой проблемы в полуклассическом подходе при описании процессов с энергетическим эффектом $\Delta E = E_{v_1'} + E_{v_2'} - E_{v_1} - E_{v_2}$ была введена так называемая «симметризованная эффективная энергия» \bar{U} (см., например, в (Poulsen et al., 1978), (Billing, 1983)), связанная с фактической классической энергией сталкивающихся молекул следующим образом:

$$\bar{U} = \frac{1}{2} \left\{ (U - \Delta E / 2) + \sqrt{U \cdot (U - \Delta E)} \right\} \text{ и } U = \bar{U} + 0.5 \cdot \Delta E + \frac{\Delta E^2}{16 \cdot \bar{U}} \quad (1.5)$$

Как легко видеть из (1.5), «симметризованная эффективная энергия» \bar{U} есть среднее арифметическое между средним арифметическим и средним геометрическим начального и конечного значений классической энергии U . При расчете сечений процесса с энергетическим эффектом ΔE используется следующее приближение: в расчетах сумма поступательной и вращательной энергии системы двух молекул полагается равной \bar{U} . В этом приближении $\sigma_{(v_1, v_2 \rightarrow v_1', v_2')} (\bar{U})$ есть сечение процессов как в прямом, так и в обратном

направлениях, для которых, как легко видеть из (1.5), классическая энергия отличается на величину энергетического эффекта. Как правило, сечения переходов рассчитывались для 15÷20 значений энергии сталкивающихся молекул \bar{U} в диапазоне от 75 до 50000 см⁻¹, но в зависимости от специфики задачи диапазон и количество выбранных значений классической энергии может варьироваться.

Константы скорости элементарных процессов рассчитывались путем усреднения сечений процессов по классической энергии U , вычисляемой в соответствии с (1.5), с использованием распределения Больцмана:

$$K_{(v_1, v_2 \rightarrow v'_1, v'_2)}(T) = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \left(\frac{T_0}{T}\right)^3 \int_{E_{\min}}^{\infty} \sigma_{(v_1, v_2 \rightarrow v'_1, v'_2)}(\bar{U}) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) d\left(\frac{U}{kT}\right) \quad (1.6)$$

Применимость указанного приближения при расчете сечений и констант скорости ограничивается критерием $U > \Delta E$ для эндотермических процессов и $U > 0$ для экзотермических.

Выбор необходимого для проведения полуклассических расчетов межмолекулярного потенциала для каждой пары взаимодействующих молекул CO и N₂ или для пары молекул N₂ осуществлялся на основе имеющихся в литературе данных. Для каждой из этих пар молекул предполагалось, что потенциал межмолекулярного взаимодействия можно представить в виде суммы ближкодействующего отталкивания и дальнодействующего взаимодействия:

$$V_{\text{int}}(R, r_i, \phi_i, \gamma_i) = V_{S-R} + V_{L-R}$$

Для обозначения слагаемых в этом выражении далее будут также использоваться такие термины, как ближкодействие и дальнодействие.

Как известно, выбор поверхности потенциальной энергии остается одной из основных проблем молекулярной динамики. Несмотря на продолжительную историю квантовохимических вычислений полной ясности в определении поверхности потенциальной энергии в широком диапазоне R нет даже для таких сравнительно-простых пар взаимодействующих молекул как CO-CO, CO-N₂ и N₂-N₂. К тому же при проведении траекторных расчетов желательно иметь

аналитические выражения для энергии взаимодействия, корректно учитывающие взаимную ориентацию молекул в каждом столкновении. Аналитические представления для анизотропного потенциала взаимодействия между двухатомными молекулами могут быть сформулированы различными способами. Приведу, в качестве примера, два способа задания анизотропного потенциала между двумя двухатомными молекулами, описанные в работах (Ling et al., 1984) и (Van der Avoird et al., 1986), соответственно.

В первом из них потенциал взаимодействия приближенно представляется в виде суммы потенциалов между отдельными атомами (атом-атом), либо в виде суммы потенциалов атом-атом и атом-центр масс молекул (атом-цм). При этом конкретный вид потенциалов атом-атом, атом-цм подбирается из соображений наилучшей аппроксимации результатов *ab initio* вычислений. Такой способ позволяет учесть анизотропию межмолекулярного взаимодействия и приводит к сравнительно простым аналитическим выражениям для близкодействующего обменного взаимодействия V_{S-R} , а также для дисперсионного взаимодействия. Для иллюстрации второго способа задания анизотропного потенциала далее приводится взятый из работы (Van der Avoird et al., 1986) общий вид аппроксимации потенциала взаимодействия, являющегося результатом *ab initio* вычислений при фиксированном расстоянии между центрами масс молекул. Эта аппроксимация потенциала представляет собой разложение по базису ортогональных угловых функций $A_{L_A, L_B, L}(\gamma_1, \gamma_2, \varphi_1, \varphi_2)$, выражающихся в свою очередь через 3-j символы Вигнера и сферические функции:

$$V_{\text{int}}(R, r_i, \phi_i, \gamma_i) = (4\pi)^{3/2} \cdot \sum_{L_A, L_B, L} v^{L_A, L_B, L}(R) \cdot A_{L_A, L_B, L}(\gamma_A, \gamma_B, \Delta\varphi), \quad \text{где}$$

$$A_{L_A, L_B, L}(\gamma_1, \gamma_2, \varphi_1, \varphi_2) = \sum_{M_A, M_B, M} \begin{pmatrix} L_A & L_B & L \\ M_A & M_B & M \end{pmatrix} Y_{L_A, M_A}(\gamma_1, 0) \cdot Y_{L_B, M_B}(\gamma_2, \Delta\varphi) \cdot Y_{L, M}(0, 0),$$

$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$; $v^{L_A, L_B, L}(R)$ - множитель, зависящий от расстояния между центрами масс молекул. При этом достаточно аккуратная аппроксимация потенциала достигается лишь при сравнительно большом числе членов в разложении по

угловым функциям (более 20), что делает аналитическое представление чересчур громоздким. К тому же в этом случае не учитывается зависимость потенциала взаимодействия от межатомных расстояний в каждой молекуле, которые заметно отличаются для возбужденных и невозбужденных молекул. Рекомендуемые в литературе потенциалы верифицируются, как правило, путем сопоставления с доступными экспериментальными данными по второму вириальному коэффициенту и другим измеряемым физическим характеристикам (см., например, (Ling et al., 1984), (Cappelletti et al., 2008)), в том числе с экспериментальными данными о константах скорости VT релаксации при высоких температурах (Елецкий и др., 1975), (Гордиец и др., 1980). Для проведения расчетов в ходе выполнения диссертационной работы потенциал выбирался по первому способу. Близкодействующее отталкивание, а в ряде случаев и дисперсионное взаимодействие, выражались в виде суммы взаимодействий атом-атом. Мультипольное взаимодействие (диполь-квадрупольное, квадруполь-квадрупольное) выражалось с помощью стандартных аналитических выражений (Billing, 1980), (Billing et al., 1979), позволяющих учесть анизотропию взаимодействия и отличия межатомных расстояний в каждой молекуле от равновесных значений.

1.2. Расчет констант скорости процессов VV' обмена между N₂ и CO

1.2.1. Выбор потенциала взаимодействия

Выражение, описывающее потенциал взаимодействия между молекулами N₂ и CO включало два аддитивных члена, соответствующих близкодействующему и дальнедействующему взаимодействиям. Близкодействующее отталкивание для этой пары молекул задавалось так же, как и в работе (Ling et al., 1984) для системы N₂-N₂, изоэлектронной с системой N₂-CO. В соответствии с этой работой использовалось приближение, согласно которому близкодействующий потенциал представлялся в виде суммы потенциалов атом-атом:

$$V_{S-R} = \sum_{i=1}^4 A \exp[-R_i(\alpha_0 + \alpha_1 R_i)] \quad (1.7)$$

Параметры этого потенциала A , α_0 и α_1 были определены в (Ling et al., 1984) в результате анализа результатов *ab initio* вычислений, выполненных в ряде работ. В уравнении (1.7) члены R_i – расстояния между атомами молекулы N_2 и молекулы CO . Дальнодействующая часть межмолекулярного взаимодействия представлялась в виде суммы диполь-квадрупольного, квадруполь-квадрупольного и дисперсионного Ван-дер-Ваальсовского взаимодействий:

$$V_{L-R} = V_{D-Q} + V_{Q-Q} + V_{disp} \quad (1.8),$$

$$\text{где } V_{D-Q} = \frac{3}{2} \mu \cdot \Theta_{N_2} \frac{1}{R^4} [c_1(3c_2^2 - 1) - 2c_2(ss_1ss_2 + sc_1sc_2)] \quad (1.9)$$

$$V_{Q-Q} = \frac{3}{4} \Theta_{CO} \cdot \Theta_{N_2} \frac{1}{R^5} [1 - 5c_1^2 - 5c_2^2 - 15c_1^2c_2^2 + 2(ss_1ss_2 + sc_1sc_2 - 4c_1c_2)^2] \quad (1.10)$$

Здесь использованы сокращения: $c_i = \cos \gamma_i$, $ss_i = \sin \gamma_i \sin \varphi_i$, $sc_i = \sin \gamma_i \cos \varphi_i$, $i=1, 2$ для молекул CO и N_2 , квадрупольные моменты Θ_{CO} и Θ_{N_2} , представляются в

виде разложения по параметру $(r_i - r_{i,eq})$, где r_i – мгновенные межатомные расстояния в молекулах CO и N_2 : $\Theta = \Theta_0 + \Theta_1(r_i - r_{i,eq}) + \Theta_2(r_i - r_{i,eq})^2$.

Коэффициенты в этом разложении квадрупольного момента для молекулы CO были заимствованы из работы (Billingsley et al., 1974). Для молекулы N_2 Θ_0 и Θ_1 были выбраны на основании данных работ (Buckingham et al., 1983), (Reuter et al., 1986); коэффициент Θ_2 не был определен и полагался равным нулю. Дипольный

момент молекулы CO (μ) выражался в виде разложения: $\mu = \sum_{k=0,4} \mu_k (r_1 - r_{1,eq})^k$.

Коэффициенты μ_k в этом разложении были найдены при аппроксимации результатов *ab initio* вычислений функции дипольного момента молекулы CO (Langhoff et al., 1995), которая хорошо согласуется с функциями дипольного момента, найденными в работах (Chackerian et al., 1983, 1984). Результаты трёх упомянутых работ позволили существенно уточнить функцию дипольного момента $\mu(r)$ в области больших межъядерных расстояний по сравнению с функцией, полученной ранее в работе (Young et al., 1966), использованной в полуклассических вычислениях работы (Billing, 1980). Это иллюстрирует Рис. 1.2.

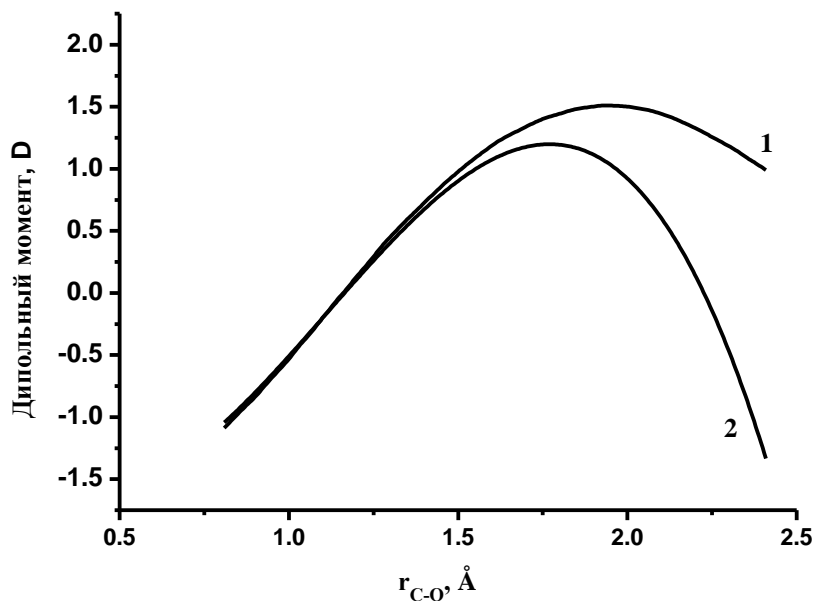


Рис. 1.2. Зависимости дипольного момента μ молекулы CO от межядерного расстояния r :
1 – зависимость, использованная в расчетах констант скорости; 2 – данные (Young et al., 1966).

Что касается дисперсионного взаимодействия, то при проведении большей части расчетов оно учитывалось в простейшем виде, не учитывающем анизотропию взаимодействия, как и в предыдущих полуклассических вычислениях констант скоростей VV' обмена между молекулами CO и N_2 , выполненных в работах (Casciatiore et al., 1984; Billing, 1980):

$$V_{disp} = -\frac{C_6}{R^6} \quad (1.11)$$

Здесь R – расстояние между центрами масс сталкивающихся молекул, C_6 – постоянная взаимодействия, заимствованная из работы (Billing, 1980).

Для контроля чувствительности результатов расчетов к выбору потенциала взаимодействия константы скорости VV' обмена между молекулами CO и N_2 рассчитывались для трёх различных потенциалов межмолекулярного взаимодействия, параметры которых приведены в Таблице 1.1. Потенциал I в этой Таблице описан выше и является базовым, для которого был выполнен основной объём вычислений. Потенциал II – полуэмпирический потенциал, предложенный Г. Биллингом (Billing, 1980). Потенциал III, предложенный в работе (Kurnosov et al., 2003), представлял собой сумму V_{S-R} из потенциала II и V_{L-R} из потенциала I.

Таблица 1.1. Параметры потенциалов взаимодействия между молекулами CO и N₂, использованные в расчетах

Параметры	Потенциал I	Потенциал II	Потенциал III
A, eV	614.11	517.12	517.12
α , Å ⁻¹	2.2412	3.60	3.60
α_2 , Å ⁻²	0.321	0.	0.
C ⁶ , eV·Å ⁶	48.205	48.205	48.205
μ_0 (CO), D	-0.1222	-0.112	-0.1222
μ_1 (CO), D·Å ⁻¹	3.305	3.118	3.305
μ_2 (CO), D·Å ⁻²	0.050	-0.150	0.050
μ_3 (CO), D·Å ⁻³	-2.715	-2.360	-2.715
μ_4 (CO), D·Å ⁻⁴	0.9915	0.	0.9915
Θ_0 (CO), E	-2.241	-2.241	-2.241
Θ_1 (CO), E·Å ⁻¹	0.935	0.935	0.935
Θ_2 (CO), E·Å ⁻²	1.814	1.814	1.814
Θ_0 (N ₂), E	-1.526	-1.635	-1.526
Θ_1 (N ₂), E·Å ⁻¹	2.371	1.720	2.371
Единицы измерения: D – Дебай; E – Букингем= D·Å			

С использованием этих потенциалов взаимодействия в работе (Kurnosov et al., 2003) были рассчитаны константы скорости процесса:



для которого имеются подробные экспериментальные данные работы (Allen D.S. et al., 1980). Значения констант скорости этого процесса (K(1,0|0,1)), рассчитанные с потенциалами взаимодействия I, II и III, сравниваются в Таблице 1.2 с указанными экспериментальными данными и друг с другом в широком диапазоне газовой температуры T=(100÷3000) K. В частности, данное сравнение позволило выявить, какой из описанных выше потенциалов взаимодействия приводит к лучшему согласию теории с экспериментом по константам скорости процесса (1.12).

Таблица 1.2. Константы скорости процесса $\text{CO}(v=1)+\text{N}_2(u=0)\rightarrow\text{CO}(v=0)+\text{N}_2(u=1)$

Т, К	K(1,0 0,1), см ³ /с				
	Эксперимент	Расчет Потенциал I	Расчет Потенциал II	Расчет Потенциал III	Расчет (Billing, 1980) Потенциал II
100.	2.95(-16)	2.53(-16)	1.10(-15)	1.60(-15)	3.58(-16)
200.	2.22(-15)	2.33(-15)	4.60(-15)	7.10(-15)	2.03(-15)
300.	5.52(-15)	6.35(-15)	9.13(-15)	1.45(-14)	8.30(-15)
500.	–	1.59(-14)	1.84(-14)	2.89(-14)	1.44(-14)
1000.	–	3.81(-14)	4.08(-14)	5.89(-14)	3.32(-14)
2000.	–	8.55(-14)	8.64(-14)	1.11(-13)	8.70(-14)
3000.	–	1.36(-13)	1.33(-13)	1.59(-13)	1.83(-13)

Из Таблицы 1.2 можно, в частности, видеть, что константы скорости, рассчитанные с потенциалом II при сравнительно низких температурах (при $T \leq 500$ К), значительно больше, чем константы, рассчитанные с потенциалом I. При более высоких газовых температурах отличия констант скорости процесса (1.12), рассчитанных с потенциалами I и II, незначительны и продолжают уменьшаться по мере роста температуры. В этой же Таблице в колонке 6 приведены константы скорости процесса (1.12), рассчитанные ранее в работе (Billing, 1980) с использованием ЕСНО приближения. Сопоставление результатов, приведенных в четвертой и в шестой колонках Таблицы 1.2, позволяет выявить отличия, связанные с используемым методом вычислений. Для $T \leq 1000$ К вновь рассчитанные с использованием потенциала II константы скорости больше приведенных в работе (Billing, 1980). При более высоких газовых температурах отличия сравнительно невелики. Сопоставление констант скорости, рассчитанных для процессов (1.12) с потенциалами взаимодействия I, II и III, показывает, что для рассматриваемого квазирезонансного процесса с дефектом энергии $\Delta E = -187.33 \text{ см}^{-1}$ существенный вклад в величину константы скорости могут вносить и близкодествующая и дальнедействующая составляющие потенциала взаимодействия. Сопоставление результатов этих расчетов с экспериментом

показало, что наилучшее согласие с имеющимися экспериментальными данными достигается при использовании в расчетах потенциала I. Для $T < 300$ К это иллюстрирует Рис. 1.3, на котором сравнивается температурная зависимость константы скорости процесса $N_2(u=1)+CO(v=0) \rightarrow N_2(u=0)+CO(v=1)$, обратного процессу (1.12), рассчитанная с использованием потенциала I, и результаты измерений этих констант в температурном диапазоне $T=(79 \div 294.5)$ К в работе (Allen D.S. et al., 1980). Легко видеть, что согласие теории с экспериментом хорошее, и отличия не превышают 10% в рассмотренном температурном диапазоне. Результаты предыдущих полуклассических вычислений констант скорости этого процесса, выполненных в работе (Billing, 1980), также приводятся на Рис. 1.3, однако их согласие с экспериментом заметно хуже.

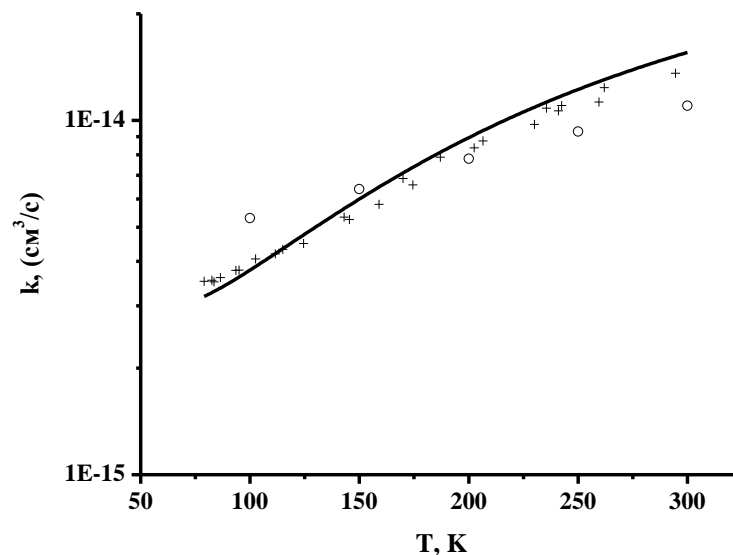


Рис. 1.3. Зависимость константы скорости процесса $N_2(u=1)+CO(v=0) \rightarrow N_2(u=0)+CO(v=1)$ от температуры газа. Сплошная линия – результаты расчетов с потенциалом I; маркеры (+) – данные эксперимента (Allen et al., 1980); маркеры (o) – результаты полуклассических вычислений (Billing, 1980).

Сопоставление теории с экспериментом по константам скорости этого же процесса в более широком температурном диапазоне представлено на Рис. 1.4, где в координатах Ландау-Теллера (ЛТ) сравниваются результаты расчетов, выполненных с потенциалом I, и экспериментальные данные работ (Allen et al., 1980), (Mastrocinque et al., 1976), (Star et al., 1974), (McLaren et al., 1971), (Sato et

al., 1969), (Rosenberg et al., 1972). Из Рис.1.4 можно видеть, что имеется хорошее согласие теории с экспериментом вплоть до значений газовой температуры $T=2000$ К. Расчетная температурная зависимость констант скорости этих же процессов из работы (Billing, 1980), также приведенная на Рис. 1.4, заметно отличается от экспериментально измеренной зависимости при $T=(250\div 750)$ К. В высокотемпературном диапазоне при $2000\leq T\leq 4000$ К, расчетные значения констант скорости процесса (1.12) из работ (Billing, 1980), (Kurnosov et al., 2003) примерно в четыре раза меньше значений, полученных в экспериментах (Sato et al., 1969), (Rosenberg et al., 1972), (McLaren et al., 1971).

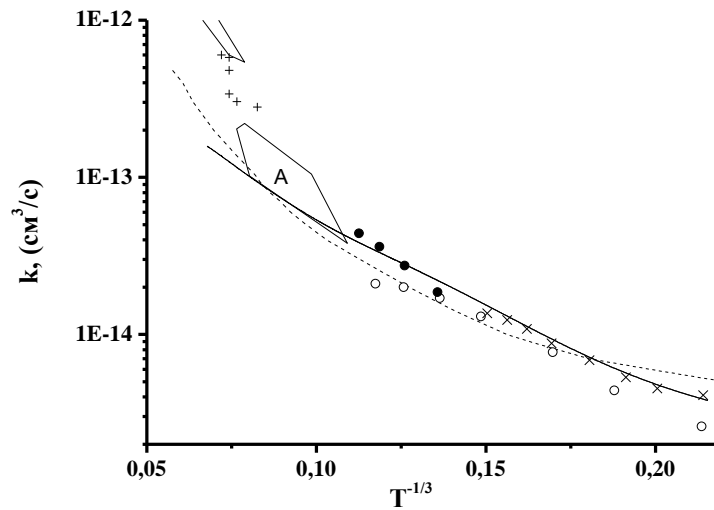
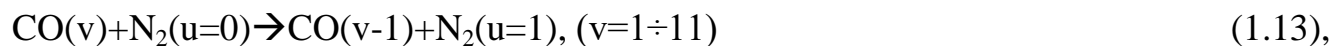


Рис. 1.4. Константы скорости процесса $N_2(u=1)+CO(v=0)\rightarrow N_2(u=0)+CO(v=1)$ при $T=(100\div 4000)$ К. Сплошная линия – расчет с потенциалом I; пунктир – расчет (Billing, 1980); данные экспериментов: \times – результаты (Allen et al., 1980), \circ – (Star et al., 1974), \bullet – (Mastrocinque et al., 1976), $+$ – (Sato et al., 1969), незамкнутая область в верхней левой части рисунка соответствует данным (Rosenberg et al., 1972), замкнутая область A – (McLaren et al., 1971).

1.2.2. Результаты вычислений констант скорости процессов VV' обмена

Далее представлены результаты расчетов констант скорости процессов VV' обмена между молекулами CO и N_2 , выполненных с использованием потенциала I. Эти результаты иллюстрируют, как зависят от величины отстройки от резонанса константы скорости процессов, в которых одна, либо обе сталкивающиеся молекулы колебательно возбуждены. В частности, на Рис. 1.5 представлены

результаты расчетов работы (Kurnosov et al., 2003), выполненных при температуре газа $T=300$ К для констант скорости процессов:



Эти результаты сопоставляются на Рис. 1.5 с данными экспериментальной работы (Hancock et al., 1971).

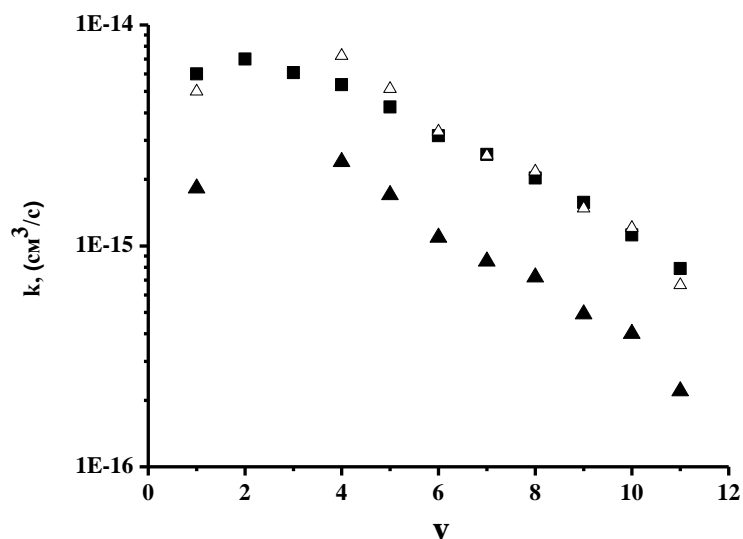


Рис. 1.5. Константы скорости процессов $\text{CO}(v)+\text{N}_2(u=0)\rightarrow\text{CO}(v-1)+\text{N}_2(u=1)$ при $T=300$ К. Маркеры (■) – результаты вычислений. Данные (Hancock et al., 1971) обозначены маркерами (▲). Результаты (Hancock et al., 1971) с уточненной нормировкой обозначены маркерами (△).

Легко видеть, что для процессов (1.13) расчетные значения констант скорости оказались заметно выше экспериментально измеренных. Аналогичный результат был получен ранее в работе (Casciatore et al., 1984) при сопоставлении теории и эксперимента по константам скорости этих процессов. Причина наблюдаемого на Рис. 1.5 несоответствия между теорией и экспериментом не известна. Возможное объяснение этого несоответствия связано с нормировкой экспериментальных результатов в работе (Hancock et al., 1971). Дело в том, что на момент времени когда выполнялась эта работа, существовал значительный разброс данных о константе скорости процесса (1.13) для $v=1$ ($K(1,0|0,1)$) при $T=300$ К. Согласно результатам работ (Donovan et al., 1967), (Legay-Sommaire et al., 1970) значения этой константы составляли $6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ и $6.6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$,

соответственно. В работе (Hancock et al., 1971) приведено экстраполированное значение $K(1,0|0,1)$ при $T=300$ К, равное $1.82 \cdot 10^{-15}$ $\text{см}^3\text{с}^{-1}$, что соответствует интервалу, заданному работами (Donovan et al., 1967) и (Legay-Sommaire et al., 1970), но примерно в три раза меньше значения $5.5 \cdot 10^{-15}$ $\text{см}^3\text{с}^{-1}$, найденного в более поздней экспериментальной работе (Allen et al., 1980). При изменении нормировки данных (Hancock et al., 1971), в соответствии с уточненной в (Allen et al., 1980) величиной $K(1,0|0,1)$, достигается согласие теории и эксперимента по константам скорости процессов (1.13). Константы скорости $K(v,0|v-1,1)$ из работы (Hancock et al., 1971), умноженные на нормировочный множитель, равный отношению величин $K(1,0|0,1)$ из двух указанных экспериментальных работ ($5.5 \cdot 10^{-15}/1.82 \cdot 10^{-15}$), также приведены на Рис. 1.5, и, как легко видеть, хорошо согласуются с результатами полуклассических вычислений.

Зависимость констант скорости процессов VV' обмена между колебательно-возбужденными молекулами N_2 и невозбужденными молекулами CO от колебательного квантового числа молекул N_2 , рассчитанная при $T=300$ К, приведена на Рис.1.6.

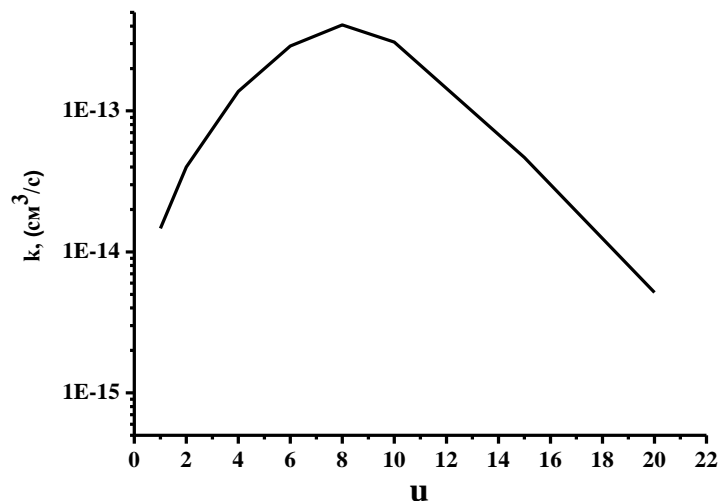


Рис. 1.6 Расчетная зависимость констант скорости процессов $\text{N}_2(u) + \text{CO}(v=0) \rightarrow \text{N}_2(u-1) + \text{CO}(v=1)$ от колебательного квантового числа u при температуре газа $T=300$ К (Kurnosov et al., 2003).

Результаты расчетов констант скорости процессов VV' обмена в случае, когда обе сталкивающиеся молекулы находятся в колебательно-

возбужденных состояниях: $\text{CO}(v=10)+\text{N}_2(u)\rightarrow\text{CO}(v=9)+\text{N}_2(u+1)$ и $\text{CO}(v=20)+\text{N}_2(u)\rightarrow\text{CO}(v=19)+\text{N}_2(u+1)$ иллюстрирует Рис. 1.7. По мере отстройки от резонанса при уменьшении колебательного квантового числа молекулы N_2 константы скорости этих процессов уменьшаются примерно на четыре порядка величины.

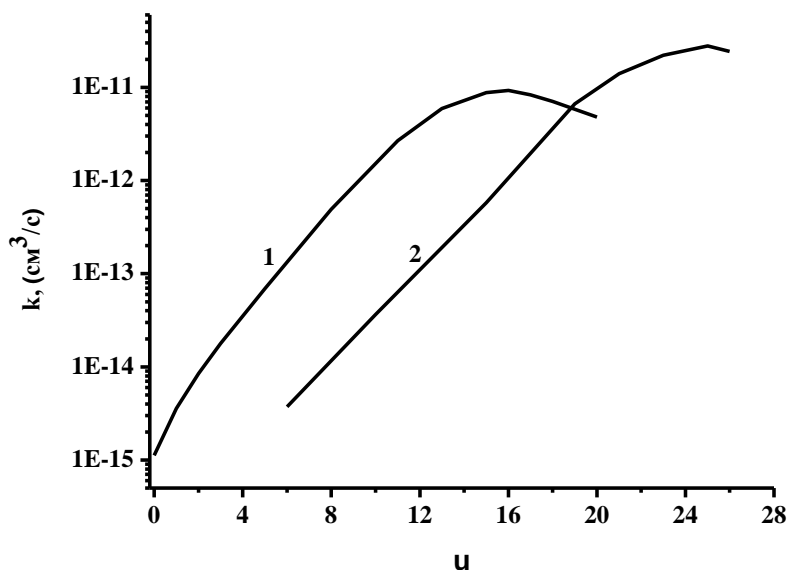
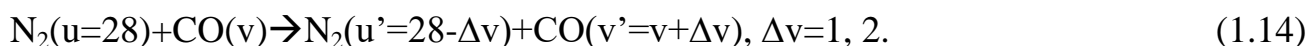


Рис. 1.7. Результаты расчетов констант скорости процессов $\text{CO}(v=10)+\text{N}_2(u)\rightarrow\text{CO}(v=9)+\text{N}_2(u+1)$ (1) и процессов $\text{CO}(v=20)+\text{N}_2(u)\rightarrow\text{CO}(v=19)+\text{N}_2(u+1)$ (2) при температуре газа $T=300$ К (Kurnosov et al., 2010).

При столкновениях молекул CO и N_2 наряду с процессами одноквантового VV' обмена могут происходить и процессы многоквантового VV' обмена. В качестве примера в Таблице 1.3 приведены рассчитанные при температуре газа $T=(200\div 1000)$ К константы скорости одноквантовых и двухквантовых процессов VV' обмена при фиксированном колебательном состоянии молекул N_2 :



В этой же Таблице приведены константы скорости одноквантовых и двухквантовых процессов, рассчитанные ранее с использованием ЕСНО приближения в работе (Cacciatore et al., 1984) для $T=200$ К. Константы скорости процессов VV' обмена, рассчитанные при этой же температуре в работе (Kurnosov

et al., 2003), заметно меньше рассчитанных в (Cacciatore et al., 1984), причем наибольшие отличия, вплоть до двух порядков величины, характерны для констант скорости двухквантовых процессов.

Таблица 1.3. Константы скорости процессов одноквантового и двухквантового VV' обмена между молекулами N_2 и CO на высоких колебательных уровнях

u, v	→	u', v'	$\Delta E, \text{cm}^{-1}$	$K(u,v u',v'), \text{cm}^3/\text{c}$				
				T=200 K	T=300 K	T=500 K	T=700 K	T=1000 K
28, 18		27, 19	126.44	4.46(-12)	7.49(-12)	1.11(-11)	1.44(-11)	1.79(-11)
28, 18		26, 20	198.63	7.72(-14)	1.36(-13)	2.20(-13)	3.24(-13)	4.62(-13)
28, 20		27, 21	77.86	1.52(-11)	1.86(-11)	2.23(-11)	3.33(-11)	2.53(-11)
28, 20		27, 21	77.86	2.58(-11) ^(a)	–	–	–	–
28, 20		26, 22	105.11	6.30(-13)	5.99(-13)	6.19(-13)	6.57(-13)	8.54(-13)
28, 20		26, 22	105.11	8.00(-13) ^(a)	–	–	–	–
28, 22		27, 23	25.42	3.15(-11)	3.04(-11)	2.87(-11)	2.90(-11)	3.13(-11)
28, 22		26, 24	3.16	2.76(-12)	2.00(-12)	1.41(-12)	1.25(-12)	1.39(-12)
28, 24		27, 25	12.82	3.10(-11)	3.06(-11)	3.11(-11)	3.22(-11)	3.46(-11)
28, 24		27, 25	12.82	4.65(-11) ^(a)	–	–	–	–
28, 24		26, 26	75.53	6.88(-13)	6.96(-13)	8.57(-13)	1.10(-12)	1.51(-12)
28, 24		26, 26	75.53	4.32(-12) ^(a)	–	–	–	–
28, 28		27, 29	100.55	9.33(-12)	1.56(-11)	2.44(-11)	3.02(-11)	3.77(-11)
28, 28		27, 29	100.55	3.30(-11) ^(a)	–	–	–	–
28, 28		26, 30	250.24	1.00(-13)	2.61(-13)	6.50(-13)	1.03(-12)	1.62(-12)
28, 28		26, 30	250.24	7.30(-12) ^(a)	–	–	–	–
28, 30		27, 31	143.31	3.07(-12)	6.12(-12)	1.27(-11)	1.85(-11)	2.60(-11)
28, 30		27, 31	143.31	2.30(-11) ^(a)	–	–	–	–
28, 30		26, 32	335.39	1.80(-14)	5.80(-14)	2.15(-13)	4.58(-13)	9.11(-13)
28, 30		26, 32	335.39	2.15(-12) ^(a)	–	–	–	–

Примечание: (a) из рисунка 12 работы (Cacciatore et al., 1984)

Наглядное представление о величине констант скорости одноквантовых и двухквантовых процессов, перечисленных в Таблице 1.3, дает Рис. 1.8, на котором приводятся зависимости констант скорости процессов (1.14) от колебательного квантового числа v молекул CO при $T=200$ К (Kurnosov et al., 2003). Эти зависимости имеют максимум при $v=22$, соответствующий близким к резонансу процессам VV' обмена. По мере удаления от резонанса превышение констант скорости одноквантовых процессов над константами скорости двухквантовых процессов возрастает примерно от 10 до 100 раз

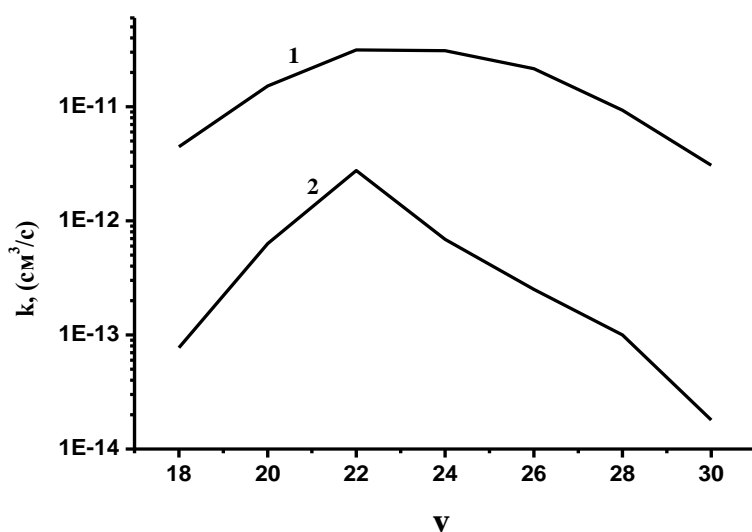


Рис. 1.8. Расчетные константы скорости процессов одноквантового и двухквантового VV' обмена: $N_2(u=28)+CO(v)\rightarrow N_2(u=27)+CO(v+1)$ (1) и $N_2(u=28)+CO(v)\rightarrow N_2(u=26)+CO(v+2)$ (2) при $T=200$ К (Kurnosov et al., 2003).

Вследствие ангармонизма молекулярных колебаний колебательный квант молекулы CO на колебательном уровне $v=40$ примерно в два раза меньше колебательного кванта молекулы N_2 на первом колебательном уровне. Вследствие этого возможны сравнительно быстрые квазирезонансные процессы асимметричного VV' обмена двух квантов молекулы CO на высоких колебательных уровнях на один квант молекулы N_2 на нижних уровнях:



О важности таких процессов для корректного описания колебательных населенностей молекул CO на высоких колебательных уровнях свидетельствуют,

в частности, результаты экспериментов, выполненных в работе (Basov et al., 2000). В упомянутой работе было установлено, что спектр излучения частотно-селективного СО ЭИЛ на первом колебательном обертоне, работающего на смеси газов СО:Не=1:4, существенно трансформируется при добавлении в активную среду небольших добавок N₂: а именно, происходит ослабление и исчезновение генерации излучения на переходе в полосе $\nu=38 \rightarrow 36$ и рост энергии излучения в полосе $\nu=36 \rightarrow 34$. В работе (Kurnosov et al., 2003) были выполнены полуклассические вычисления констант скорости для близких к резонансу VV' процессов (1.15) с невозбужденными молекулами N₂. На Рис. 1.9 приводятся результаты этих вычислений при температурах 100 К и 500 К. Легко видеть, что вблизи резонанса значения этих констант скорости достигают довольно высоких значений вплоть до $4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ при T=100 К.

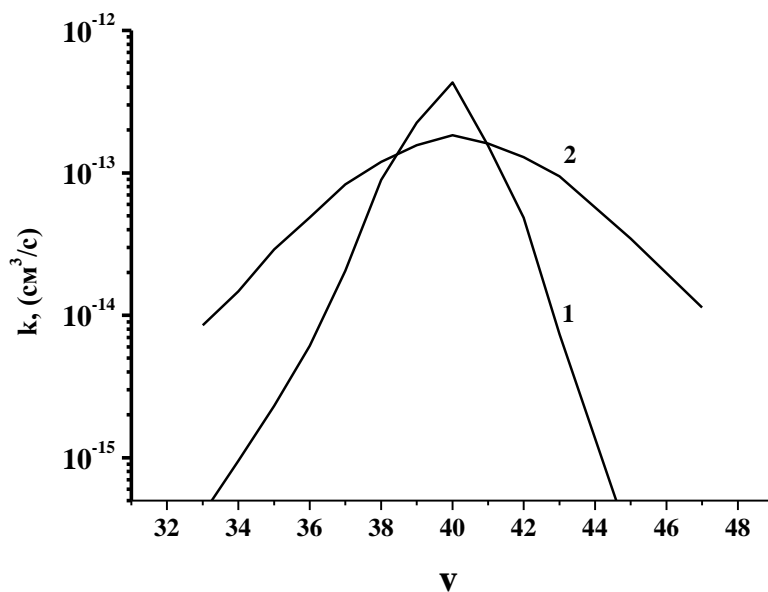


Рис. 1.9. Расчетные константы скорости процессов $\text{N}_2(u=0)+\text{CO}(\nu) \rightarrow \text{N}_2(u=1)+\text{CO}(\nu-2)$ при T=100 К (1) и при T=500 К (2) (Kurnosov et al., 2003).

В работе (Casciatiore et al., 2004) также были рассчитаны константы скорости квазирезонансных процессов (1.15) при $u=1$ и $u=2$. Результаты вычислений констант скорости процессов асимметричного VV' обмена при столкновениях колебательно-возбужденных молекул СО с молекулами N₂(u) ($u=0, 1, 2$) при T=300 К представлены на Рис.1.10.

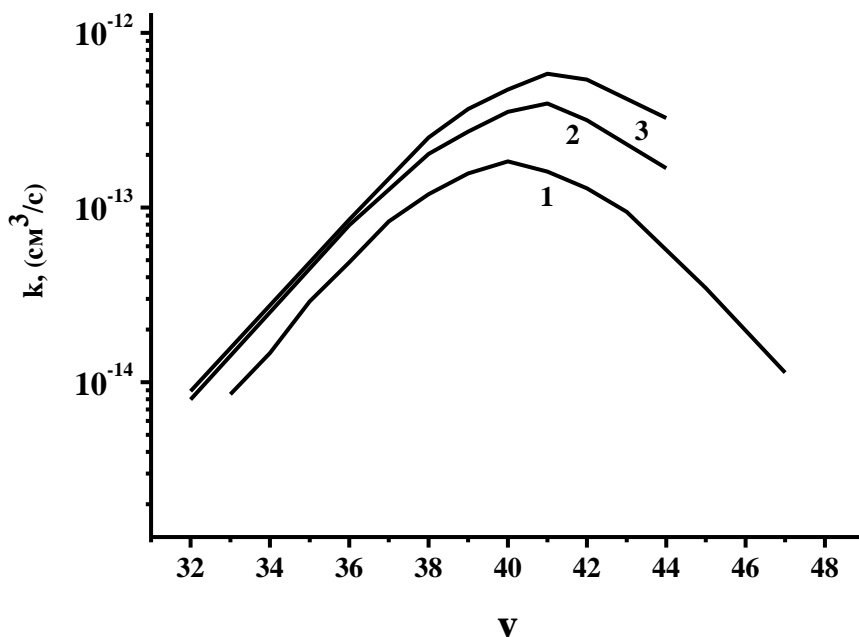


Рис 1.10. Константы скорости процессов асимметричного VV' обмена, рассчитанные при $T=300$ К: $\text{CO}(v)+\text{N}_2(u=0)\rightarrow\text{CO}(v-2)+\text{N}_2(u=1)$ (1), $\text{CO}(v)+\text{N}_2(u=1)\rightarrow\text{CO}(v-2)+\text{N}_2(u=2)$ (2), $\text{CO}(v)+\text{N}_2(u=2)\rightarrow\text{CO}(v-2)+\text{N}_2(u=3)$ (3).

Несмотря на то, что для близких к резонансу процессов (1.15) с колебательно-возбужденными молекулами $\text{N}_2(u=1)$ и $\text{N}_2(u=2)$ константы скорости заметно выше, чем для процессов $\text{CO}(v)+\text{N}_2(u=0)\rightarrow\text{CO}(v-2)+\text{N}_2(u=1)$, их роль в кинетике колебательных населенностей молекул CO и N_2 будет заметна лишь при достаточно высокой колебательной температуре молекул N_2 на нижних колебательных уровнях. Также рассчитывались константы скорости для процессов асимметричного VV' обмена трех квантов молекулы CO на два кванта молекулы N_2 (Kurnosov et al., 2003): $\text{CO}(v)+\text{N}_2(u=0)\rightarrow\text{CO}(v-3)+\text{N}_2(u=2)$, $v=22\div 28$. В этом случае даже для ближайших к резонансу процессов константы скорости оказались на 3÷4 порядка меньше, чем для близких к резонансу процессов (1.15).

Потенциал взаимодействия, использованный в расчетах, результаты которых приведены выше, может быть усовершенствован. Более последовательным представляется подход (см. (Berns et al., 1980)), при котором дисперсионное взаимодействие представляется в виде суммы взаимодействий атом-атом, что позволяет учесть анизотропию межмолекулярного

взаимодействия. Такой подход использовался в работе (Cacciatore et al., 2004), в которой дисперсионное взаимодействие задавалось в следующем виде:

$$V_{disp} = -DF \cdot \sum_{i=1}^4 \frac{C}{R_i^6} \quad (1.16)$$

Здесь $C=1.511 \cdot 10^{-3} \text{кДж} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{нм}^6$ (Berns et al., 1980), R_i - расстояния между атомами сталкивающихся молекул, DF - функция ослабления, определенная так, что по мере увеличения межатомного расстояния ее значение плавно возрастает до 1. Потенциал (1.16) зависит от выбора функции ослабления DF в области межмолекулярных расстояний вблизи минимума энергии Ван-дер-Ваальса и при меньших расстояниях. Учитывая близость параметров дисперсионного взаимодействия для пар изоэлектронных молекул $\text{N}_2\text{-N}_2$ и CO-N_2 , при проведении расчетов функция DF использовалась в виде, рекомендованном в работе (Ling et al., 1984) для описания дисперсионного взаимодействия между молекулами N_2 :

$$DF = \prod_{i=1}^2 \prod_{j=1}^2 \exp \left\{ -0.25 \left[\left(\frac{7.8395}{R_{ij}} \right)^2 - 1 \right] \right\} \quad (1.17),$$

где R_{ij} - расстояния между атомами сталкивающихся молекул в атомных единицах. Как указано в работе (Ling et al., 1984), при задании «ближкодействующего» потенциала (1.7) и при использовании множителя DF в расчетах дисперсионного взаимодействия достигается хорошее согласие с экспериментом по величине второго вириального коэффициента для молекул N_2 и свойствам кристаллической решетки $\alpha\text{-N}_2$ при $T=0$ К. Для контроля чувствительности результатов вычислений к выбору зависимости, описывающей дисперсионное взаимодействие, в работе (Cacciatore et al., 2004) были выполнены вычисления константы скорости процесса VV' обмена (1.12) с использованием выражений (1.16) и (1.17). Результаты этих расчетов приведены на Рисунках 1.11(а, б). На Рис.1.11(а) также представлены результаты измерений константы скорости процесса (1.12) при температуре $T < 350$ К (Allen et al., 1980) и результаты расчетов этих же констант скорости с потенциалом I , в котором дисперсионное взаимодействие задается выражением (1.11). Представленные на

этом Рисунке результаты вычислений близки и хорошо согласуются с экспериментом. Аналогичное сопоставление результатов вычислений этих констант скорости в диапазоне температуры (350÷2000) К представлено на Рис. 1.11(б). Максимальные отличия результатов не превышают при этом 10%.

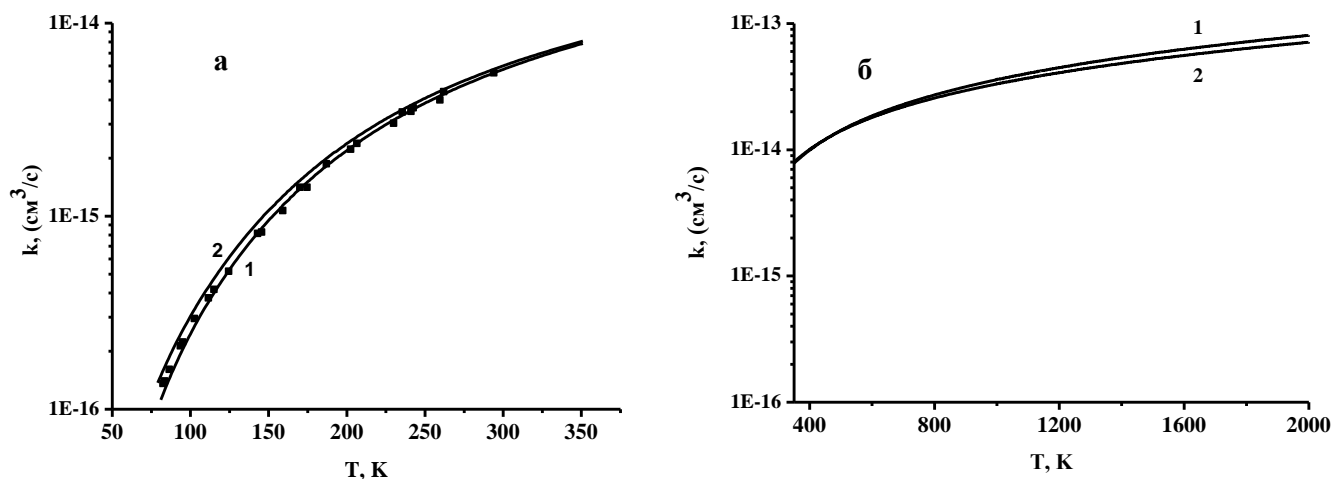


Рис. 1.11. Зависимости констант скорости процесса $\text{CO}(v=1)+\text{N}_2(u=0)\rightarrow\text{CO}(v=0)+\text{N}_2(u=1)$ от температуры при различном задании дисперсионного взаимодействия между молекулами CO и N_2 : 1 – расчет с использованием выражения (1.11); 2 – с использованием выражения (1.16). Маркеры – данные экспериментов. а) – результаты для $T\leq 350$ К; б) – результаты для $T>350$ К.

Результаты расчетов констант скорости для большого числа процессов VV' обмена между молекулами CO и N_2 в широком температурном диапазоне приведены в Приложении I к диссертации.

1.3. Расчет констант скорости колебательного энергообмена между молекулами N_2

1.3.1. Введение

Так же, как и для пары взаимодействующих молекул N_2 -CO, межмолекулярный потенциал между молекулами азота задавался в виде суммы двух членов, описывающих ближкодействующее и дальнодействующее взаимодействия, причем для ближкодействующей составляющей использовалось выражение (1.7), представляющее собой сумму потенциалов взаимодействия

атом-атом (Ling et al., 1984). В дальнедействующей части потенциала взаимодействия были учтены в виде двух слагаемых члены, ответственные за квадруполь-квадрупольное и дисперсионное взаимодействия: $V_{L-R} = V_{Q-Q} + V_{disp}$. Квадруполь-квадрупольное взаимодействие рассчитывалось с использованием выражения (1.10), а квадрупольный момент молекулы N_2 задавался в виде разложения по параметру (см. раздел 1.2.1). Дисперсионное взаимодействие задавалось в виде суммы взаимодействий атом-атом (1.16) с функцией ослабления (1.17). Параметры потенциала, использованного в расчетах констант скорости колебательного энергообмена между молекулами N_2 , результаты которых представлены далее, идентичны параметрам потенциала I работы (Cacciatore et al., 2005) и приведены в Таблице 1.4.

Таблица 1.4. Параметры потенциала взаимодействия между молекулами N_2

A, eV	$\alpha_0, \text{\AA}^{-1}$	$\alpha_1, \text{\AA}^{-2}$	C, eV· \AA^6	Θ_0, E	$\Theta_1, E \cdot \text{\AA}^{-1}$
614.11 ^{a)}	2.2412 ^{a)}	0.321 ^{a)}	14.563 ^{b)}	-1.526 ^{b)}	2.371 ^{г)}
Примечание: а) (Ling et al., 1984); б) (Berns et al., 1980); в) (Buckingham et al., 1983), г) (Reuter, 1986).					

Приведенные далее результаты расчетов сравниваются с результатами расчетов, выполненных ранее в приближение ЕСНО в работе (Billing et al., 1979). Дело в том, что в течение длительного времени эта работа являлась для многих исследователей (см., например, (Dmitrieva et al., 1990), (Guerra et al., 1995), (Ionin et al., 1998)) основным источником данных о константах скорости процессов колебательного энергообмена между молекулами N_2 .

1.3.2. Расчет констант скорости VT релаксации

Т.к. при различной энергии столкновений роль близкодействующих и дальнедействующих сил межмолекулярного взаимодействия в процессах передачи энергии может заметно отличаться, далее отдельно рассматриваются результаты расчетов, выполненных для высоких и низких значений газовой

температуры. На Рис. 1.12 в ЛТ-координатах представлена температурная зависимость константы скорости VT релаксации $N_2(v=1)+N_2 \rightarrow N_2(v=0)+N_2$, обозначенной далее как $K(1,0|0,0)$, рассчитанная для сравнительно высоких значений газовой температуры $T=(1300 \div 6000)$ К (Cacciatore et al., 2005). На рисунке приводятся и данные работы (Millikan et al., 1963), полученные в экспериментах на ударных трубах. Большая часть экспериментальных данных по $K(1,0|0,0)$ хорошо согласуется с результатами вычислений. Температурная зависимость $K(1,0|0,0)$ из работы (Billing et al., 1979) также представлена на Рис. 1.12 и характеризуется существенно более высокими значениями констант скорости в рассмотренном температурном диапазоне.

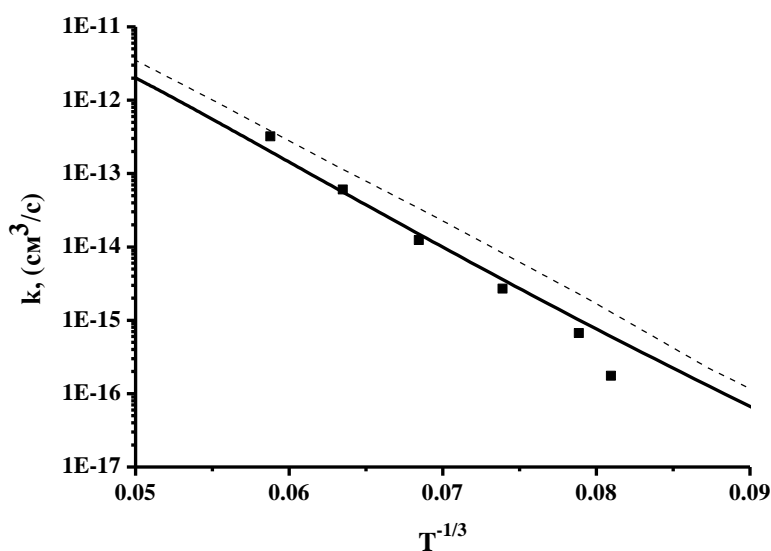


Рис. 1.12. Зависимости константы скорости процесса VT релаксации $K(1,0|0,0)$ от температуры. Сплошная кривая – результаты расчетов (Cacciatore et al., 2005); пунктир – результаты работы (Billing et al., 1979). Маркеры (■) – данные экспериментов (Millikan et al., 1963).

Аналогичное сопоставление результатов расчетов константы скорости $K(1,0|0,0)$ с экспериментом в более широком, чем на Рис. 1.12 температурном диапазоне ($100 \div 6000$) К выполнено на Рис.1.13. Как видно из данных, представленных на Рис. 1.13, расчетная зависимость $K(1,0|0,0)$ в ЛТ координатах заметно отличается от линейной зависимости в области низких температур. Это справедливо и для зависимости $K(1,0|0,0)$ из работы (Billing et al., 1979).

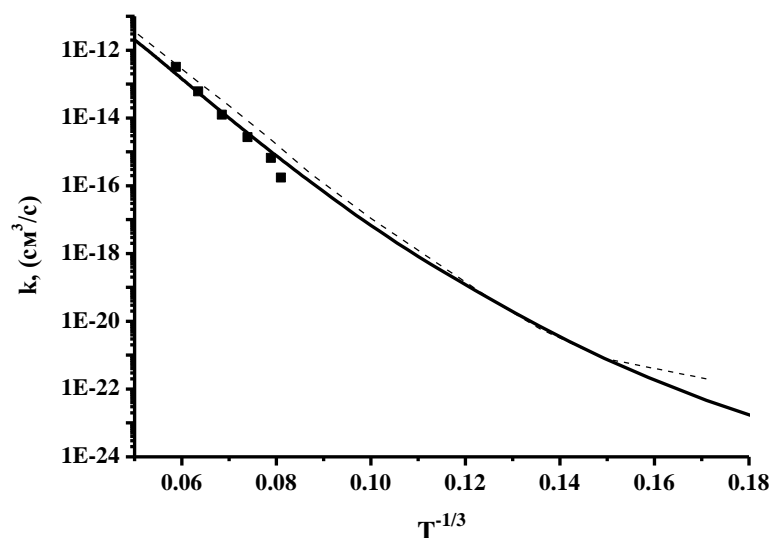


Рис. 1.13. Зависимости константы скорости процесса VT релаксации $K(1,0|0,0)$ от температуры. Сплошная кривая – результаты расчетов (Cacciatore et al., 2005); пунктир – результаты работы (Billing et al., 1979). Маркеры (■) – данные экспериментов (Millikan et al., 1963).

В диапазоне низких и средних температур имеются данные экспериментов о $K(1,0|0,0)$, полученные при $T=476$ К (Henderson, 1962), при $T=295$ К (Chatelet et al., 1985) и $T=300$ К (Kovacs et al., 1972), (Frey et al., 1972). Расчетные значения $K(1,0|0,0)$ при низких и средних температурах хорошо согласуются с данными (Billing et al., 1979), но в 10÷50 раз меньше констант, измеренных в указанных экспериментальных работах. Это иллюстрирует Таблица 1.5.

Таблица 1.5. Результаты вычислений констант скорости процесса VT релаксации $K(1,0|0,0)$ и данные экспериментов при $T=293$ К, 300 К и 476 К

$K(1,0 0,0)$, cm^3/c			
T, К	Эксперимент	Расчет, потенциал I	Расчет, (Billing et al., 1979)
300	$\leq 3.7(-20)$ ^{a)}	0.72(-21)	0.8(-21)
300	$(6.2(-21) \div 1.85(-20))$ ^{б)}		
293	$\leq 6.0(-21)$ ^{в)}	–	–
476	$4.8(-19)$ ^{г)}	3.7(-20)	4.0(-20)

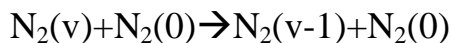
a) (Frey et al., 1972); б) (Kovacs et al., 1972); в) (Chatelet et al., 1985); г) (Henderson., 1962)

Необходимо отметить, что измерения констант скорости чрезвычайно медленных процессов VT релаксации представляют серьезную проблему, различные аспекты которой обсуждаются, в частности, в (Chatelet et al., 1985). По мере совершенствования экспериментальных методик происходит значительное уточнение искомым констант скорости. Если сравнить результаты экспериментальных работ (Frey et al., 1972), (Kovacs et al., 1972), (Chatelet et al., 1985), то можно увидеть тенденцию: каждое последующее исследование приводит к заметно меньшим значениям константы скорости $K(1,0|0,0)$. Низкий класс точности данных об этой константе скорости при $T < 500$ К не позволяет верифицировать используемый в расчетах потенциал взаимодействия между молекулами N_2 путем сравнения теории и эксперимента по величине $K(1,0|0,0)$ при низких температурах газа. В то же время, в области высоких температур имеется хорошее согласие теории с экспериментом по величине $K(1,0|0,0)$ (см. Рис. 1.12), что можно рассматривать как верификацию «близкодействующей» составляющей потенциала взаимодействия (см. Гордиец и др., 1980).

Расчеты констант скорости VT релаксации проводились и для колебательно-возбужденных молекул. Константы скорости процессов VT релаксации $N_2(v) + N_2 \rightarrow N_2(v-1) + N_2$, ($K(v,0|v-1,0)$), для $v=1 \div 8$ и $v=20$, рассчитанные при температуре газа 300, 400, 500 и 700 К, приведены в Таблице 1.6. Если при $v \leq 8$ можно констатировать удовлетворительное согласие результатов расчетов с результатами работы (Billing et al., 1979), то при $v=20$ различия этих результатов существенно больше, что, по-видимому, является следствием использования приближения ЕСНО в упомянутой работе. В Таблице 1.6 также приведены расчетные константы скорости процесса двухквантовой VT релаксации: $N_2(20) + N_2 \rightarrow N_2(18) + N_2$, которые на 3-4 порядка величины меньше констант скоростей одноквантовой VT релаксации. С увеличением номера колебательного уровня и при повышении газовой температуры отличия констант скорости процессов двухквантовой и одноквантовой VT релаксации уменьшаются. Так, например, расчетная константа скорости процесса $N_2(v=40) + N_2 \rightarrow N_2(v=39) + N_2$ при $T=500$ К примерно в 50 раз больше константы скорости процесса

$N_2(v=40)+N_2 \rightarrow N_2(v=38)+N_2$; при $T=1000$ К указанное различие составляет 10 раз, а при $T=2000$ К всего 4 раза.

Таблица 1.6. Константы скорости процессов VT релаксации



		$K(v,0 v-1,0)$, cm^3/c				
T, К		V=1	V=2	V=3	V=4	
300		0.722(-21)	0.153(-20)	0.319(-20)	0.591(-20)	а)
		0.80(-21)	0.18(-20)	0.31(-20)	0.50(-20)	б)
400		0.659(-20)	0.121(-19)	0.248(-19)	0.451(-19)	а)
		0.60(-20)	0.15(-19)	0.26(-19)	0.47(-19)	б)
500		0.371(-19)	0.659(-19)	0.132(-18)	0.236(-18)	а)
		0.40(-19)	0.90(-19)	0.17(-18)	0.30(-18)	б)
700		0.503(-18)	0.942(-18)	0.184(-17)	0.319(-17)	а)
		0.70(-18)	0.16(-17)	0.30(-17)	0.49(-17)	б)
		$K(v,0 v-1,0)$, cm^3/c			$K(v,0 v-2,0)$, cm^3/c	
T, К		V=6	V=8	V=20	V=20*	
300		0.172(-19)	0.446(-19)	0.613(-17)	0.767(-21)	а)
		0.11(-19)	0.26(-19)	0.16(-17)	–	б)
400		0.126(-18)	0.313(-18)	0.338(-16)	0.102(-19)	а)
		0.11(-18)	0.25(-18)	0.14(-16)	–	б)
500		0.635(-18)	0.152(-17)	0.133(-15)	0.886(-19)	а)
		0.71(-18)	0.15(-17)	0.78(-16)	–	б)
700		0.809(-17)	0.183(-16)	0.114(-14)	0.240(-17)	а)
		0.11(-16)	0.24(-16)	0.13(-14)	–	б)
а) – результаты (Casciatiore et al., 2005); б) – результаты (Billing et al., 1979); v=20* соответствует процессу: $N_2(v=20)+N_2(0) \rightarrow N_2(v=18)+N_2(0)$.						

Расчетные зависимости констант скорости процессов VT релаксации $K(v,0|v-1,0)$ от v в более широком диапазоне изменения колебательных квантовых чисел $v=(1 \div 40)$ приводятся на Рис. 1.14 для температуры газа $T=500$ К и 1000 К.

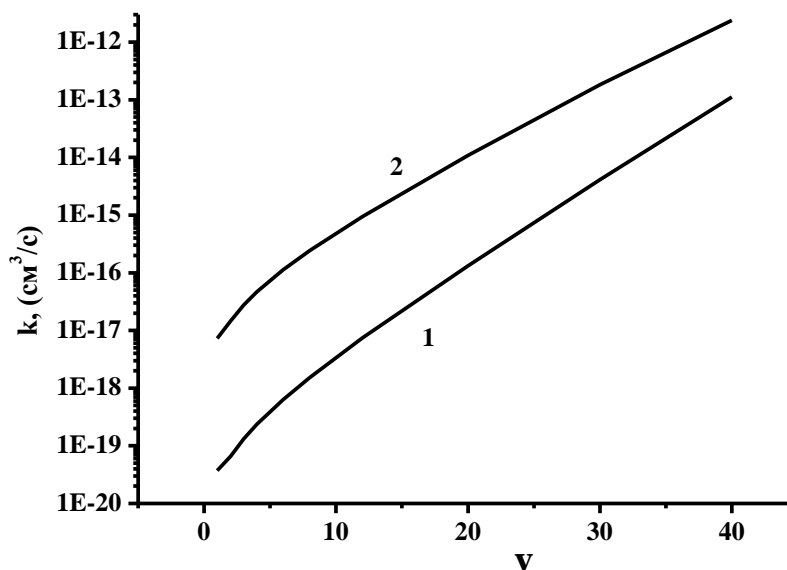


Рис. 1.14. Расчетные зависимости констант скорости процессов VT релаксации $K(v,0|v-1,0)$ от колебательного квантового числа v при температуре газа 500 К и 1000 К (Kurnosov et al., 2007). 1 – $T=500$ К; 2 – $T=1000$ К.

Как отмечалось выше, расчетная зависимость $K(1,0|0,0)$ в ЛТ координатах в области низких температур заметно отличается от линейной зависимости (см. Рис.1.13), что указывает на существенную роль дальнего действия в процессе VT релаксации. Для изучения возможной роли дальнедействующего дисперсионного взаимодействия в процессах VT релаксации в молекулярном азоте были выполнены вычисления констант $K(1,0|0,0)$ с упрощенным потенциалом взаимодействия, в котором близкоедействующее отталкивание и квадруполь-квадрупольное взаимодействие были те же, что и в описанном выше потенциале, а член V_{disp} - отсутствовал. Результаты этих вычислений сопоставляются с результатами расчетов с исходным потенциалом на Рис.1.15. Данное сопоставление позволяет заключить, что роль дисперсионного взаимодействия является существенной во всем рассмотренном температурном диапазоне $T=(300\div 1000)$ К и надежное определение параметров дисперсионного взаимодействия между молекулами N_2 является критически важным для корректного расчета констант скоростей VT релаксации при температуре газа $T < 1000$ К. При $T < 350$ К исключение члена V_{disp} из потенциала взаимодействия

приводит в расчетах к занижению константы скорости в 4 раза и более, что указывает на доминирующую роль дисперсионного взаимодействия в процессах VT релаксации молекул N_2 при низких температурах.

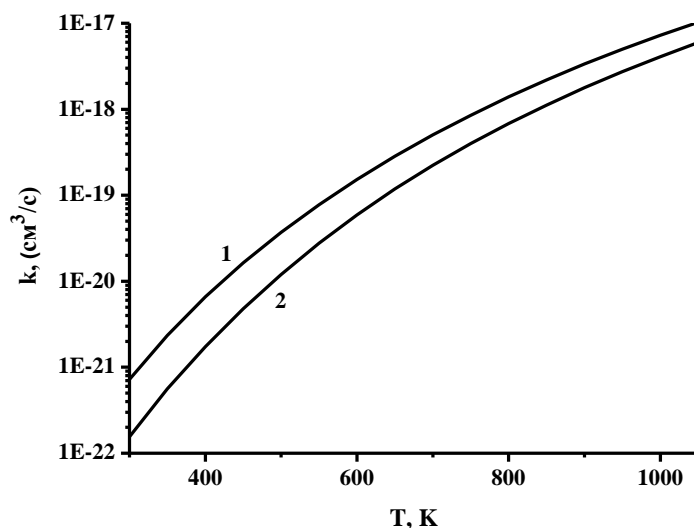


Рис. 1.15. Зависимости константы скорости процесса VT релаксации $K(1,0|0,0)$ от температуры газа. 1 – расчет с исходным потенциалом; 2 – расчет при исключении из потенциала члена V_{disp} .

Необходимо подчеркнуть, что на качественном уровне тезис об ускорении процессов VT релаксации под влиянием дисперсионного взаимодействия не является новым. Еще в работе (Herzfeld et al., 1959) для модельного потенциала Леннарда-Джонса было учтено увеличение скорости сталкивающихся частиц за счет данного взаимодействия и выполнена оценка поправочного множителя к константе скорости VT релаксации, которая впоследствии была существенно уточнена в работах Е.Е. Никитина (см., например, (Никитин и др., 1977)).

1.3.3. Расчет констант скорости процессов VV обмена между молекулами N_2

На Рисунках 1.16 и 1.17 представлены полученные в расчетах температурные зависимости констант скорости VV обмена двух экзотермических процессов с различной величиной дефекта энергии ΔE (202.3 см^{-1} и 549.1 см^{-1}): $N_2(v=7)+N_2(v=1) \rightarrow N_2(v=8)+N_2(v=0)$ и $N_2(v=19)+N_2(v=1) \rightarrow N_2(v=20)+N_2(v=0)$. На этих же Рисунках приведены аналогичные зависимости из работы (Billing et al.,

1979). Можно видеть, что при низких температурах расчетные константы скорости этих процессов заметно выше, чем данные указанной работы, а при $T > 1000$ К наблюдается противоположная тенденция.

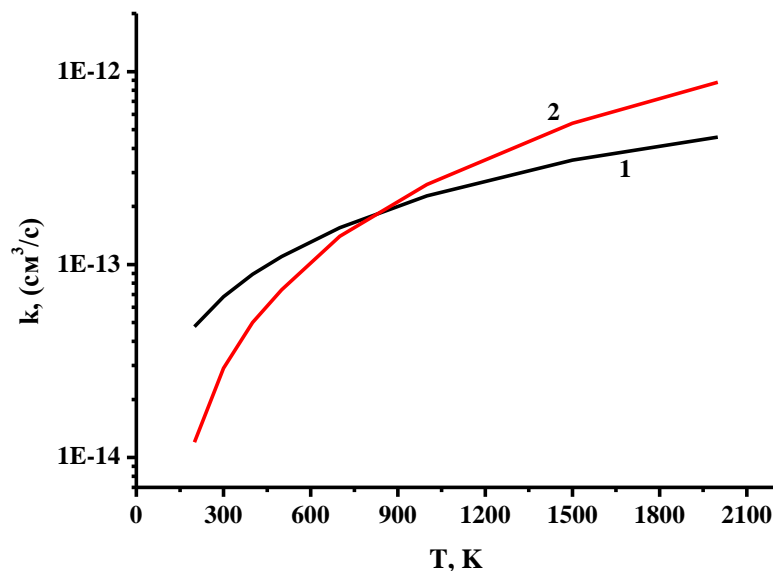


Рис. 1.16. Зависимости константы скорости процесса $N_2(v=7)+N_2(v=1)\rightarrow N_2(v=8)+N_2(v=0)$ от температуры. 1 – результаты расчетов (Cacciatore et al., 2005); 2 – результаты работы (Billing et al., 1979).

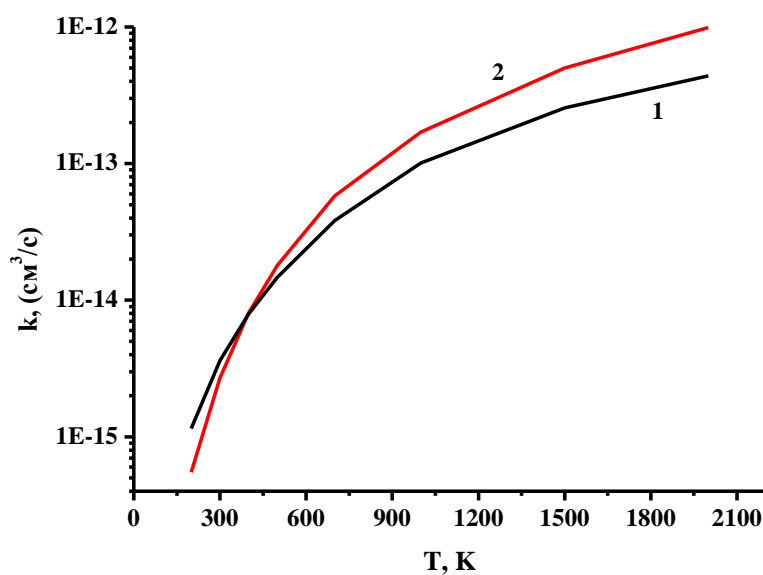


Рис. 1.17. Расчетные зависимости константы скорости процесса $N_2(v=19)+N_2(v=1)\rightarrow N_2(v=20)+N_2(v=0)$ от температуры. 1 – результаты работы (Cacciatore et al., 2005); 2 – результаты работы (Billing et al., 1979).

Константы скорости процессов VV обмена $N_2(v)+N_2(v=1)\rightarrow N_2(v+1)+N_2(v=0)$ для девяти значений v в диапазоне (0÷19), рассчитанные при $T=200$ и 2000 К, представлены на Рис. 1.18. Результаты расчетов работы (Billing et al., 1979) для этих же процессов также приведены на этом Рисунке. И при $T=200$ К, и при $T=2000$ К имеют место те же качественные отличия результатов расчетов от результатов упомянутой работы, что и на предыдущих Рис. 1.16 и Рис. 1.17.

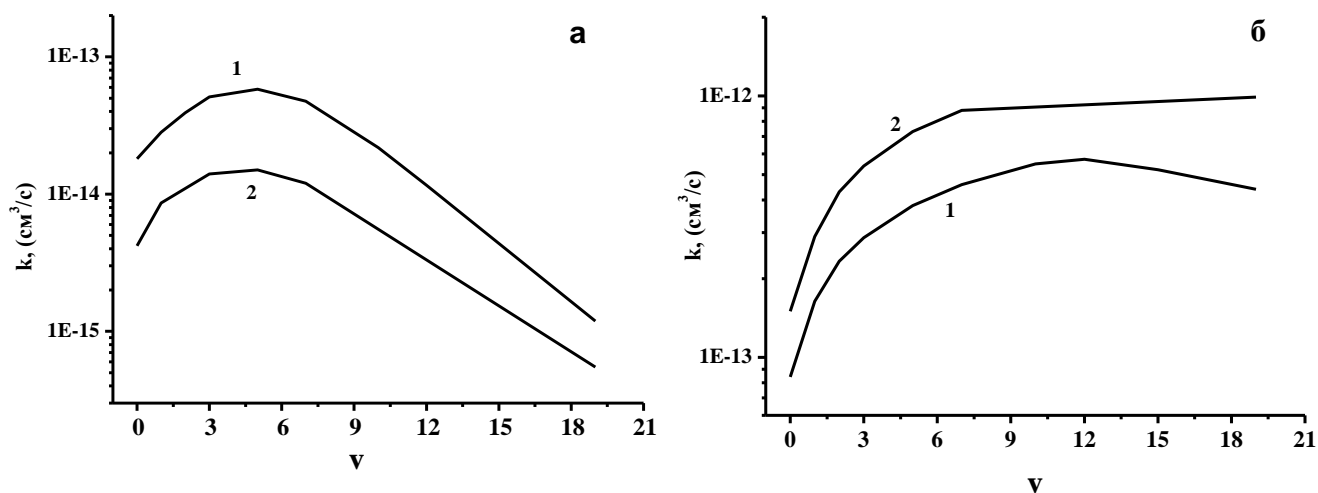


Рис. 1.18. Зависимости констант скорости процессов $N_2(v)+N_2(u=1)\rightarrow N_2(v+1)+N_2(u=0)$ от колебательного квантового числа v . 1 – результаты расчетов (Cacciatore et al., 2005); 2 – результаты работы (Billing et al., 1979). а – $T=200$ К; б – $T=2000$ К.

Колебательно-колебательный обмен между молекулами N_2 может происходить не только в одноквантовых, но и в многоквантовых процессах, роль которых наиболее существенна при столкновениях молекул на высоких колебательных уровнях. В Таблице 1.7 приводятся рассчитанные при различной температуре газа константы скорости нескольких процессов двухквантового VV обмена: $N_2(v)+N_2(u)\rightarrow N_2(v')+N_2(u')$, обозначенные как $K(v,u|v',u')$. Результаты расчетов констант скорости $K(8,7|10,5)$ и $K(18,12|20,10)$ сопоставляются в этой Таблице с расчетными данными об этих же двух константах скорости из работы (Billing et al., 1979). Как легко видеть, отличия результатов расчетов этих констант скорости существенно увеличиваются с ростом температуры.

Таблица 1.7.Константы скорости двухквантового VV обмена между молекулами N₂

				K(v,u v',u'), см ³ /с					
v, u	→	v', u'	ΔE, см ⁻¹	100 K	200 K	300 K	400 K	500 K	
21, 20		19, 22	57.805	–	8.88E-14	7.56E-14	8.34E-14	1.01E-13	
20, 20		18, 22	115.61	9.49E-14	6.18E-14	6.28E-14	7.23E-14	8.69E-14	
18, 20		16, 22	231.22	2.52E-14	2.71E-14	3.93E-14	5.63E-14	7.69E-14	
16, 20		14, 22	346.83	6.55E-15	1.03E-14	1.60E-14	2.36E-14	3.30E-14	
18, 12		20, 10	462.43	8.79E-16	2.57E-15	5.42E-15	9.45E-15	1.47E-14	
18, 12		20, 10	462.43	–	3.5E-15	1.2E-14	2.8E-14	5.4E-14	**
8, 7		10, 5	173.41	1.61E-15	1.34E-15	1.82E-15	2.64E-15	3.68E-15	
8, 7		10, 5	173.41	–	7.4E-16	2.4E-15	4.4E-15	7.E-15	**
				K(v,u v',u'), см ³ /с					
v, u		v', u'	ΔE, см ⁻¹	700 K	1000 K	1500 K	2000 K	–	
21, 20		19, 22	57.805	1.54E-13	2.76E-13	5.59E-13	9.02E-13	–	
20, 20		18, 22	115.61	1.31E-13	2.33E-13	4.80E-13	7.90E-13	–	
18, 20		16, 22	231.22	1.30E-13	2.41E-13	4.68E-13	7.05E-13	–	
16, 20		14, 22	346.83	5.85E-14	1.15E-13	2.51E-13	4.28E-13	–	
18, 12		20, 10	462.43	2.97E-14	6.41E-14	1.40E-13	2.27E-13	–	
18, 12		20, 10	462.43	1.5E-13	3.9E-13	1.1E-12	2.1E-12	–	**
8, 7		10, 5	173.41	6.46E-15	1.24E-14	2.52E-14	4.0E-14	–	
8, 7		10, 5	173.41	1.6E-14	4.E-14	1.3E-13	3.0E-13	–	**
** – данные работы (Billing et al., 1979)									

Для сопоставления констант скорости процессов одноквантового и двухквантового VV обмена между молекулами N₂ на высоких колебательных уровнях на Рис. 1.19 представлены рассчитанные при температуре газа T=500 K зависимости констант скорости от номера уровня v для следующих процессов VV обмена: N₂(v)+N₂(35)→N₂(v-1)+N₂(36) и N₂(v)+N₂(u=34)→N₂(v-2)+N₂(u=36). Приведенные на этом Рисунке константы скорости одноквантовых процессов больше констант скорости двухквантовых процессов более чем в 30 раз. При повышении температуры газа до 2000 K указанное различие уменьшается до

15÷20 раз, но и при этой температуре роль процессов двухквантового VV обмена в колебательной кинетике молекул N_2 можно рассматривать как незначительную.

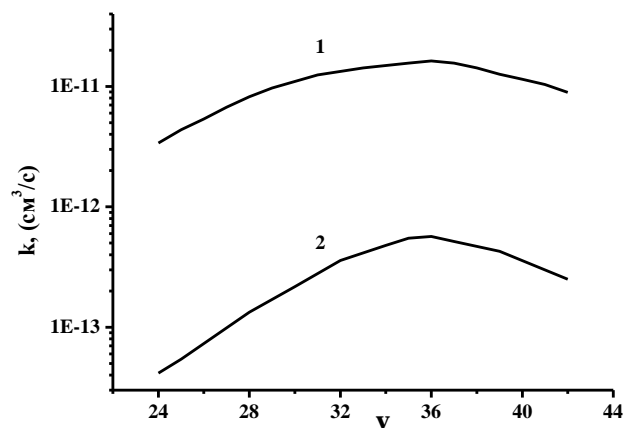


Рис. 1.19. Зависимости констант скорости процессов $N_2(v)+N_2(u=35)\rightarrow N_2(v-1)+N_2(u=36)$ (1) и $N_2(v)+N_2(u=34)\rightarrow N_2(v-2)+N_2(u=36)$ (2) от v при температуре газа $T=500$ К (Kurnosov et al., 2007).

Как уже отмечалось выше, существенную роль в колебательно-колебательном обмене молекул CO на высоких колебательных уровнях при столкновениях с молекулами N_2 могут играть процессы асимметричного VV' обмена. В работе (Kurnosov et al., 2007) были рассчитаны константы скорости процессов асимметричного VV обмена между молекулами азота: $N_2(v)+N_2(0)\rightarrow N_2(v-2)+N_2(1)$. Результаты этих расчетов иллюстрирует Рис. 1.20.

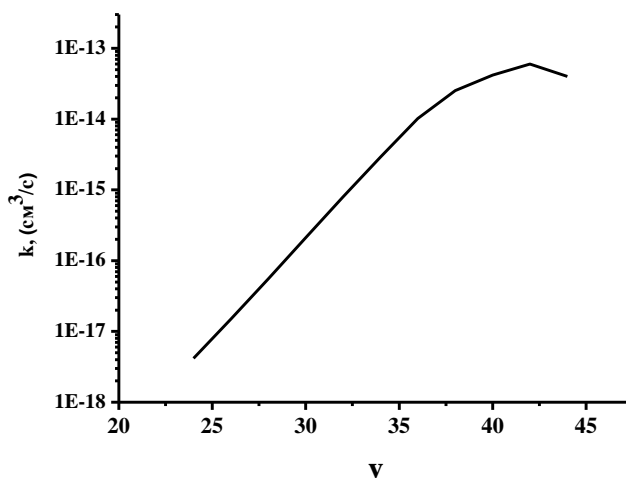


Рис. 1.20. Зависимость констант скорости процессов асимметричного VV обмена $N_2(v)+N_2(u=0)\rightarrow N_2(v-2)+N_2(u=1)$ от v при $T=500$ К (Kurnosov et al., 2007).

На этом Рисунке приведена зависимость констант скорости рассматриваемых процессов от v при $T=500$ К. Максимальные значения констант скорости близких к резонансу (при $v \approx 42$) процессов асимметричного VV обмена между молекулами N_2 сравнительно велики. При наличии выраженного плато КФР молекул N_2 вплоть до высоких значений v роль данного асимметричного процесса может быть существенной в кинетике молекул N_2 на высоких колебательных уровнях.

Вычисления константы скорости процесса резонансного VV обмена $N_2(v=0)+N_2(v=1) \rightarrow N_2(v=1)+N_2(v=0)$, обозначенной далее как $K(1,0|0,1)$, выполнялись для диапазона температуры $T=(150 \div 3000)$ К. Для $T=200$ К и $T=2000$ К расчетные значения $K(1,0|0,1)$ приведены выше на Рис. 1.18. При $T=300$ К расчетное значение константы скорости $K(1,0|0,1)$ составило $1.94 \cdot 10^{-14}$ $\text{см}^3 \text{с}^{-1}$. Это близко к нижней границе определенного из экспериментов диапазона, который является довольно широким: от $0.9 \cdot 10^{-14}$ $\text{см}^3 \text{с}^{-1}$ (Верещагин и др., 1997), (Ahn et al., 2004) и $2.5 \cdot 10^{-14}$ $\text{см}^3 \text{с}^{-1}$ (Акишев и др., 1982), до $15 \cdot 10^{-14}$ $\text{см}^3 \text{с}^{-1}$ (Валянский и др., 1984). Полученная в расчетах зависимость константы скорости $K(1,0|0,1)$ от температуры газа представлена на Рис. 1.21. При $T \leq 200$ К можно видеть отрицательную температурную зависимость этой константы скорости. Расчетная температурная зависимость $K(1,0|0,1)$ в диапазоне газовой температуры (150 ÷ 200) К существенно отличается от аналогичной зависимости, рассчитанной ранее в (Billing et al., 1979) и также представленной на этом Рисунке. При анализе причин возникновения отрицательной температурной зависимости $K(1,0|0,1)$ были выполнены расчеты этой константы скорости с таким же упрощенным потенциалом взаимодействия, как и в описанных выше расчетах константы скорости VT релаксации $K(1,0|0,0)$, отличающимся от исходного потенциала отсутствием члена V_{disp} . Как и ожидалось, исключение члена V_{disp} из потенциала взаимодействия при расчете $K(1,0|0,1)$ приводит к значительно меньшим значениям этой константы скорости, чем в расчетах с исходным потенциалом взаимодействия. Результаты этих расчетов, также представленные на Рис. 1.21,

иллюстрируют заметную роль дисперсионного взаимодействия в процессах резонансного VV обмена $N_2(v=0)+N_2(v=1)\rightarrow N_2(v=1)+N_2(v=0)$, которая наиболее сильно проявляется при <500 К.

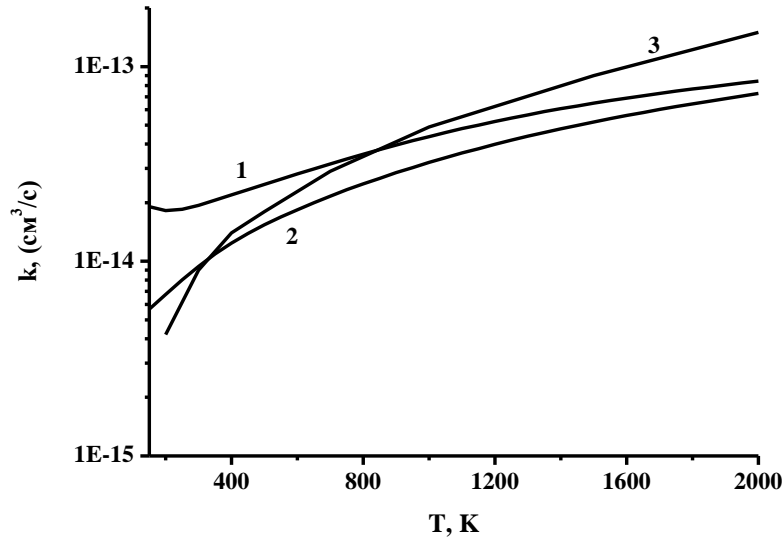


Рис. 1.21. Зависимости константы скорости $K(1,0|0,1)$ от температуры газа; 1 – расчет с исходным потенциалом; 2 – расчет при исключении из потенциала члена V_{disp} ; 3 – данные (Billing et al., 1979).

Этот результат указывает на возможность качественного изучения роли различных компонентов потенциала взаимодействия, аддитивно входящих в него (см. выражение (1.7)), как в резонансных, так и в нерезонансных процессах VV обмена между молекулами N_2 . В связи с этим были проведены расчеты констант скорости VV обмена с использованием двух потенциалов взаимодействия, упрощенных по сравнению с исходным потенциалом $V = V_{SR} + V_{disp} + V_{Q-Q}$ путем исключения из него отдельных компонентов (Kurnosov et al., 2010). В первом потенциале, описываемым выражением (1.7) для V_{SR} , учитывалось лишь ближкодействующее отталкивание между молекулами. Во втором потенциале кроме ближкодействия учитывалось и дисперсионное взаимодействие, описываемое выражениями (1.16), (1.17). На Рис. 1.22 приведены результаты расчетов констант скорости процессов $N_2(v)+N_2(1)\rightarrow N_2(v+1)+N_2(0)$, в которых отстройка от резонанса возрастает от нуля до ≈ 549 cm^{-1} по мере увеличения

квантового числа v от 0 до 19, выполненных с двумя описанными выше упрощенными потенциалами взаимодействия и с исходным потенциалом.

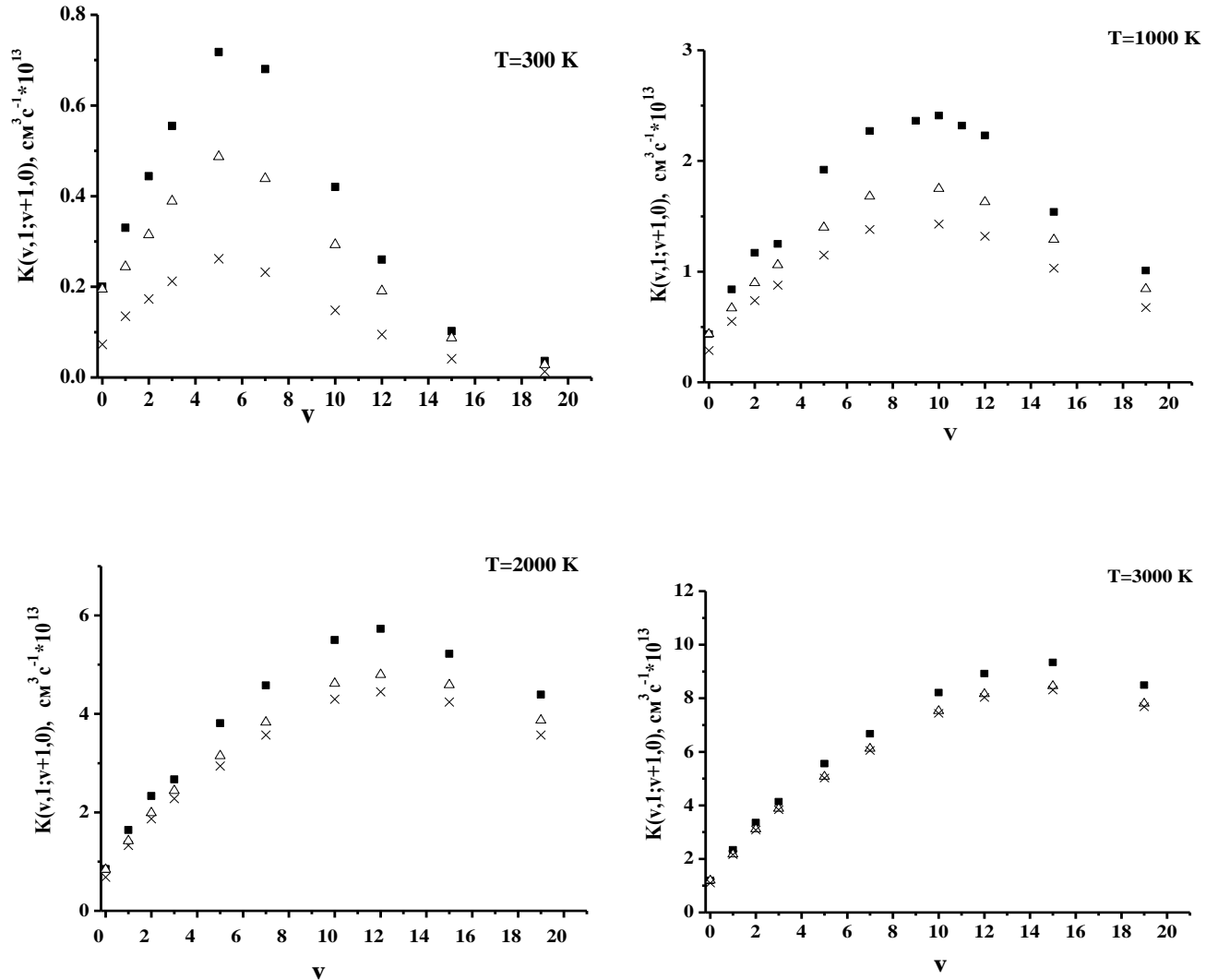


Рис. 1.22. Константы скорости процессов $\text{N}_2(v) + \text{N}_2(1) \rightarrow \text{N}_2(v+1) + \text{N}_2(0)$, рассчитанные при различных предположениях о потенциале взаимодействия: (■) – использовался исходный потенциал; (×) – в потенциале учитывалась лишь ближкодействующая компонента; (Δ) – учитывались лишь ближкодействующая и дисперсионная компоненты потенциала.

Сопоставление зависимостей констант скорости $K(v, 1; v+1, 0)$ от v для значений газовой температуры 300, 1000, 2000 и 3000 К позволило выявить, как с температурой газа изменяется роль различных составляющих потенциала взаимодействия в процессах VV обмена. Как видно из результатов,

представленных на Рис. 1.22, исключение квадруполь-квадрупольного взаимодействия практически не влияет на величину константы скорости резонансного процесса $K(0,1|1,0)$, но является существенной для процессов $N_2(v)+N_2(1) \rightarrow N_2(v+1)+N_2(0)$ при $v \geq 5$ для значений газовой температуры $T < 2000$ К. Вклад дисперсионного взаимодействия наиболее важен лишь при $T < 1000$ К. При $T \leq 300$ К игнорирование дальнедействующих составляющих потенциала взаимодействия $V_{LR} = V_{disp} + V_{Q-Q}$ при задании потенциала взаимодействия приводит к занижению расчетных констант скорости в несколько раз. Ограничиться учетом близкодействующих сил между молекулами азота можно лишь при расчетах констант скорости при температуре газа $T \geq 3000$ К.

Расчеты констант скорости VV обмена между молекулами N_2 были выполнены для большого числа процессов в широком температурном диапазоне. Результаты этих вычислений, выполненных для 137 экзотермических процессов одноквантового обмена и для 11 процессов асимметричного обмена, приведены в Таблицах в Приложении I.

1.3.4. Сопоставление теории с экспериментом по динамике КФР молекул N_2 при использовании в расчетах констант скорости VV обмена, полученных в полуклассических вычислениях

Верификация рассчитанных теоретически констант скорости VV обмена между молекулами N_2 представляет серьезную проблему. У этой проблемы имеются два основных аспекта. Во-первых, для сопоставления теории с экспериментом обычно используется экспериментально измеренная КФР, динамика которой после завершения процессов накачки определяется процессами VV обмена. Измерения КФР молекул азота осложнены тем обстоятельством, что у молекулы N_2 отсутствует постоянный дипольный момент. Поэтому экспериментальные измерения колебательных населенностей возможны лишь при использовании достаточно сложных экспериментальных методик, в частности, с использованием комбинационного рассеяния (Акишев и др., 1982) или методики КАРС: (Валянский и др., 1984), (Девятов и др., 1986), (Верещагин и др., 1997),

(Ahn et al., 2004).

Во-вторых, сопоставить с экспериментом какую-либо отдельную константу скорости, вообще говоря, невозможно, т.к. колебательно-колебательный обмен происходит, как правило, при одновременном протекании большого числа элементарных процессов VV обмена. Соответственно, для теоретического моделирования КФР необходимо иметь данные о константах скорости VV обмена для достаточно большого числа процессов. Ранее набор необходимых констант скорости обычно формировался исследователями с использованием приближенных аналитических выражений (см., например, (Акишев и др., 1982), (Валянский и др., 1984), (Девятков и др., 1986)). При сопоставлении расчетных и экспериментально-измеренных КФР удовлетворительное согласие теории с экспериментом обычно достигалось в результате подбора полуэмпирических коэффициентов в аналитических выражениях для констант скорости.

В результате полуклассических вычислений констант скорости для большого числа процессов VV обмена между молекулами N_2 появилась возможность выполнять с использованием этих констант расчеты колебательной кинетики молекул N_2 в широких диапазонах колебательных уровней сталкивающихся молекул и температуры газа. Для проведения таких расчетов была сформирована матрица $k(v, u)$ - зависящих от колебательных квантовых чисел сталкивающихся молекул (и от температуры газа) констант скорости процессов VV обмена размером (40×40) (Kurnosov et al., 2007). Для сопоставления теории с экспериментом были выбраны экспериментальные данные работы (Акишев и др., 1982), в которой в послесвечении мощного импульсного разряда в азоте длительностью 100 нс была измерена динамика колебательных населенностей молекул N_2 на уровнях $v=(1 \div 16)$. В экспериментах регистрировались спектры комбинационного рассеяния, возбуждаемого короткими (10 нс) импульсами излучения второй гармоники YAG-Nd³⁺ лазера. В результате анализа этих спектров удалось измерить динамику КФР молекул N_2 . Детали методики измерений описаны в работе (Акишев и др., 1982). При численном моделировании динамики колебательных населенностей молекул N_2 в

работе (Kurnosov et al., 2007) в качестве начальной КФР использовалась функция распределения, измеренная в экспериментах в послесвечении разряда с временной задержкой 0.5 мкс относительно разрядного импульса в азоте с начальной температурой 300 К при давлении 150 Торр. Колебательный энерговклад, определенный из результатов этих измерений КФР, составлял примерно 0.180 Дж/см^3 . Однако температура газа на момент окончания разрядного импульса не была надежно определена. Поэтому вычисления динамики КФР молекул N_2 в послесвечении разрядного импульса выполнялись для несколько значений температуры газа T_0 , соответствующих моменту окончания разрядного импульса. Это позволило выявить, как нагрев газа в разряде сказывается на динамике колебательных населенностей. Решение уравнений колебательной кинетики молекул N_2 для условий, реализованных в экспериментах, выполнялось для чистого азота с учетом процессов одноквантового VV обмена, асимметричного обмена двух квантов на один и VT релаксации (Kurnosov et al., 2007). В расчетах колебательной кинетики в послесвечении разряда учитывались: нагрев газа в процессах VV обмена и VT релаксации, динамика плотности газа. При выполнении этих расчетов решались уравнения аналогичные используемым в теоретической модели СО лазера, подробно описанным далее в разделе 2.4 Главы 2. Результаты моделирования колебательной кинетики молекул азота, выполненного для указанных условий при двух значениях T_0 (400 К и 500 К), представлены на Рис. 1.24. Эти два значения T_0 соответствуют нагреву газа в импульсном разряде на 100 К и 200 К, соответственно. Затраты энергии на нагрев газа составляют в этих двух случаях примерно 10% и 20% от энерговклада. При сравнительно высоких значениях приведенной напряженности электрического поля в эксперименте ($E/N \approx 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$) такой нагрев газа может объясняться быстрой релаксацией электронно-возбужденных состояний молекул N_2 (см. (Попов., 2001)). На Рис. 1.23 представлено сравнение расчетных и экспериментально-измеренных КФР на моменты времени 15, 30, 50 и 100 мкс относительно разрядного импульса для двух указанных значений T_0 . Все КФР на этом Рисунке нормированы так, что населенность первого уровня равна 100.

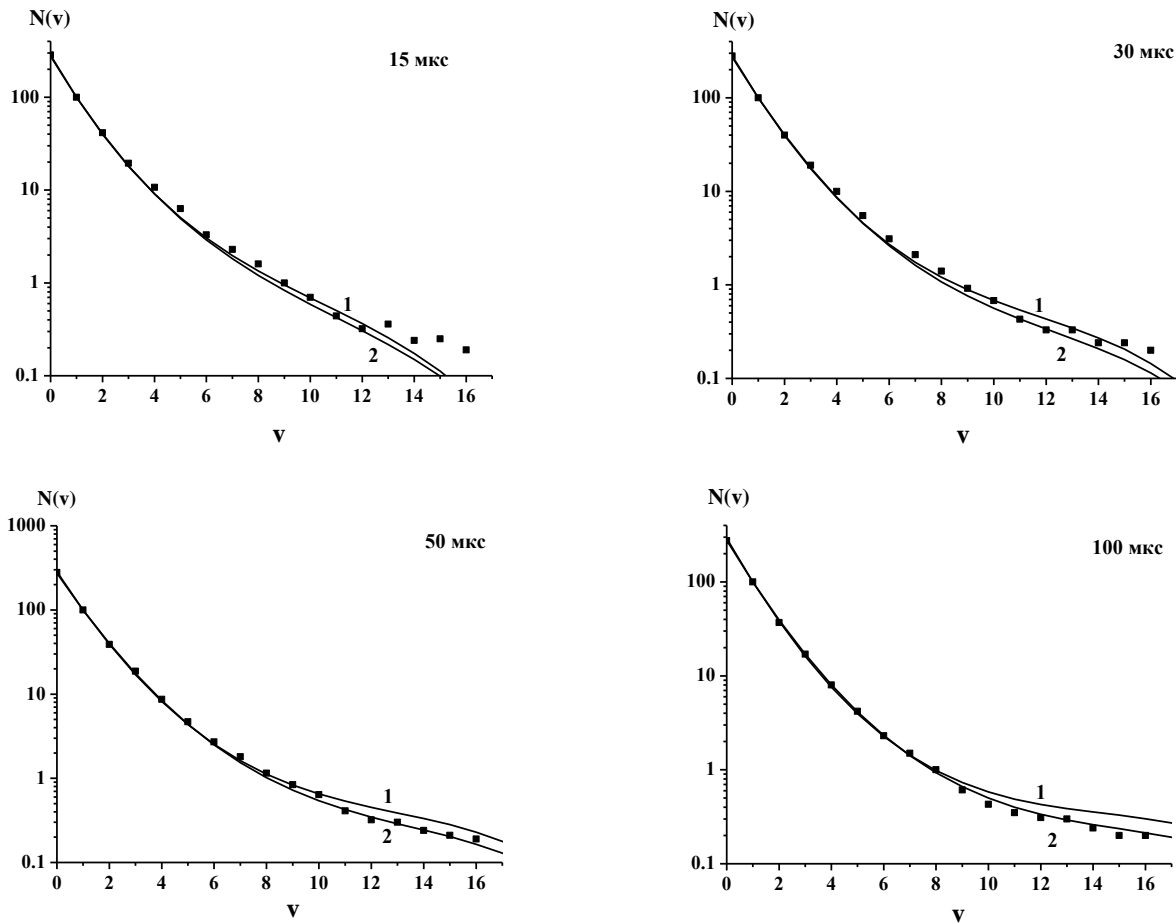


Рис. 1.23. Колебательные функции распределения молекул N_2 , измеренные в послесвечении на моменты времени 15, 30, 50 и 100 мкс (Акишев и др., 1982), и рассчитанные в (Kurposov et al., 2007) с использованием констант скорости VV обмена, полученных в полуклассических вычислениях. 1 и 2 – расчет для $T_0=400$ К и 500 К; маркеры (■) – результаты экспериментов.

Эволюция КФР на временном интервале 15÷100 мкс определяется скоростью процессов VV обмена. Как видно на Рис. 1.23, использование в расчетах колебательной кинетики азота констант скорости VV обмена, полученных в полуклассических вычислениях, обеспечило достаточно хорошее согласие теории с экспериментом по КФР на разных стадиях VV обмена. Легко видеть, что на момент времени 15 мкс колебательные населенности на уровнях $v > 12$ аномально велики, что может быть следствием быстрой релаксации электронно-возбужденных молекул N_2 . Информация о константах скорости VV обмена может извлекаться и из результатов измерений динамики температуры газа, если нагрев газа происходит главным образом в процессах VV обмена, а дополнительные каналы нагрева известны. Сравнение температуры газа,

полученной в расчетах (Kurnosov et al., 2007) и измеренной в однородном тлеющем разряде в азоте в работе (Акишев и др., 1985), выявило их хорошее согласие. В условиях данных экспериментов колебательное возбуждение молекул N_2 в разряде весьма эффективно и на нагрев газа расходуется лишь малая доля мощности разряда. При этом газ будет греться и за счет процессов VV обмена. Нагрев в процессах VT релаксации начинает сказываться лишь на поздних стадиях формирования квазистационарной КФР. Данные обстоятельства были использованы для верификации констант скорости VV обмена между молекулами N_2 . При самосогласованном решении уравнений колебательной кинетики молекул N_2 и уравнения Больцмана для ФРЭЭ задавались параметры разряда и газа, определенные в эксперименте: $T_0=290$ К, $P=50$ Торр, напряженность поля $E_0=972$ В/см, ток разряда 0.24 А, площадь сечения разряда $S=8$ см², время устойчивого горения разряда не более 9мс. Как показал анализ результатов этих расчетов в работе (Kurnosov et al., 2007), уже через 2 мс после включения разряда мощность нагрева газа в процессах VV обмена в несколько раз превышает мощность прямого нагрева газа в разряде. Поэтому темп нагрева газа в данных условиях, по крайней мере, в течение первых 6 мс, определяется главным образом протеканием всей совокупности процессов VV обмена. На более поздних стадиях основной вклад в нагрев обеспечивают процессы VT релаксации. На Рис. 1.28 сопоставляется динамика температуры газа, полученная в экспериментах и в расчетах. Достигнутое согласие теории и эксперимента представляется хорошим на временах $t < 8$ мс. Анализ экспериментальных данных на временах превышающих 6 мс усложняется из-за необходимости учета образующихся в разряде атомов азота. Нарботка атомов учитывалась в расчетах с использованием сечений диссоциации из работы (Словецкий, 1974). Колебательная релаксация молекул N_2 на атомах учитывалась в соответствии с расчетными данными (Lagana et al., 1987), (Armenise et al., 1992) о константах скорости одноквантовой и многоквантовой VT релаксации с использованием их аналитической аппроксимации, предложенной в (Capitelli et al., 2000). Однако учет влияния атомов N на динамику температуры на Рис. 1.24 носит качественный характер,

т.к. наработка атомов в тлеющем разряде в азоте может быть заметно выше, чем при учете лишь процессов диссоциации электронным ударом (Словецкий, 1980), что может объясняться столкновительными процессами с участием колебательно- и электронно-возбужденных молекул. Что касается констант скорости процессов VT релаксации, рассчитанных в (Lagana et al., 1987), (Armenise et al., 1992) в квазиклассическом приближении, то применимость результатов таких расчетов при температуре газа $T < 1000$ не является строго обоснованной.

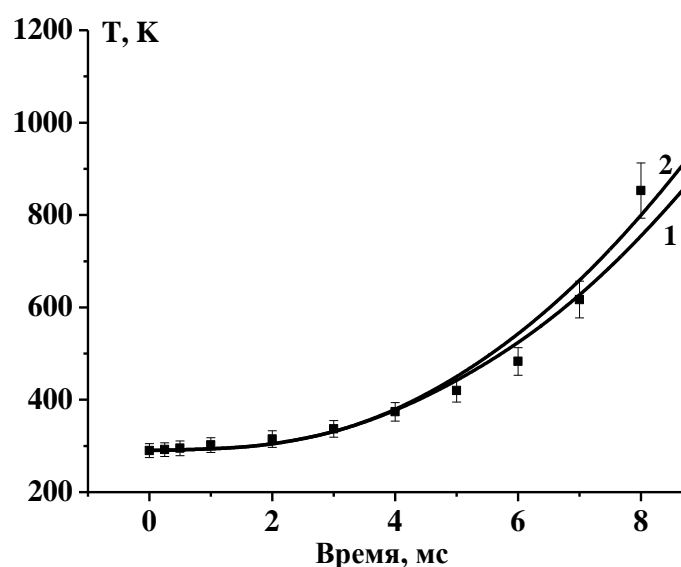


Рис. 1.24. Динамика температуры газа: маркеры (■) – эксперимент (Акишев и др., 1985); 1 и 2 – расчет; 1 – без учета VT релаксации на атомах N; 2 – с учетом этих процессов.

1.4 Аналитические аппроксимации констант скорости VV обмена между молекулами азота и между молекулами CO и N₂ в широких диапазонах температуры газа и колебательных квантовых чисел молекул

1.4.1. Введение

Из-за отсутствия или крайне ограниченного количества экспериментальных и теоретических данных по константам скорости колебательного энергообмена многие исследования по колебательной кинетике двухатомных молекул (см., например, в (Гордиец и др., 1980), (Cacciatore, 1996), (Capitelli et al., 2000)) основывались и до сих пор основываются на использовании аналитических формул для констант скорости, полученных при существенно упрощенных

представлениях о столкновениях молекул. В частности, использовались такие упрощающие предположения как: а) моделирование молекулярных колебаний в приближении гармонического осциллятора, б) использование упрощенных представлений о потенциале межмолекулярного взаимодействия, в) рассмотрение начального и конечного состояний системы в приближении изолированных состояний, г) рассмотрение коллинеарных столкновений молекул. В первую очередь речь идет об аналитических выражениях для констант скорости, сформулированных в рамках теории ШСГ (Шварц-Славский-Герцфельд) для случая доминирования близкодействующих сил, обусловленных обменным взаимодействием (Herzfeld et al., 1959), (Rapp et al., 1964). Учет дальнедействующего мультипольного взаимодействия (Sharma et al., 1969) оказался важным для расчета констант скорости резонансных и близких к резонансу процессов. Важным шагом явился и предложенный в (Jeffers et al., 1971) совместный учет вкладов близкодействующей и дальнедействующей составляющих потенциала взаимодействия в константы скорости VV обмена в виде двух аддитивных членов. Также были сформулированы поправки к константам скорости колебательного энергообмена для учета дисперсионного взаимодействия между сталкивающимися молекулами (Shin, 1965). Так появилась модифицированная ШСГ теория (см., например, (Smith et al., 1976)), в рамках которой учитываются все перечисленные взаимодействия. Аналитические выражения этой теории для констант скорости процессов VT релаксации и VV обмена содержат полуэмпирические коэффициенты. Эти коэффициенты фактически являются подгоночными параметрами, обеспечивающими удовлетворительное согласие с экспериментальными или теоретическими данными о константах скорости, известными, как правило, лишь для низких колебательных уровней (v , u) сталкивающихся молекул и узких температурных диапазонов. Использование этих аналитических выражений с найденными таким образом фиксированными коэффициентами для расчета констант скорости в более широких диапазонах изменения колебательных уровней молекул и температуры T является необоснованным и может приводить к значительным

отличиям от результатов экспериментальных измерений или теоретических вычислений констант скорости.

Представленные в Приложении I данные о константах скорости процессов VV и VV' обмена для пар молекул N₂-N₂ и N₂-CO, рассчитанные более чем для 300 элементарных процессов, можно напрямую использовать для решения задач колебательной кинетики, заполняя матрицы констант скорости с использованием интерполяции результатов полуклассических вычислений. Однако исследователям часто удобнее работать не с громоздкими таблицами констант скорости, а с компактными аналитическими выражениями для этих констант. Это позволяет более просто делать необходимые физические оценки и получать полные матрицы констант скорости такого размера, который требуется для решения конкретных задач. В данном разделе приведены аналитические выражения, хорошо аппроксимирующие результаты полуклассических вычислений констант скорости процессов VV' обмена между молекулами CO и N₂ и VV обмена между молекулами азота в широком диапазоне температуры газа и колебательных чисел сталкивающихся молекул (Kurnosov et al., 2010). При выборе этих аналитических выражений были рассмотрены различные варианты формул ШСГ теории (Bray, 1968), (Rockwood et al., 1973), (Smith et al., 1976), сформулированные как для случая доминирования ближкодействия, так и для совместного учета ближкодействия и дальнодействия.

1.4.2. Аналитические аппроксимации для констант скорости VV обмена в азоте

Выражение для аппроксимации результатов полуклассических вычислений констант скорости процессов N₂(v)+N₂(u)→N₂(v-1)+N₂(u+1), сформулированное на основе формул модифицированной ШСГ теории, включало два слагаемых, соответствующих ближкодействующей части потенциала (Bray, 1968) и дальнодействующему взаимодействию (см. в (Smith et al., 1976)):

$$K(v, u | v-1, u+1) = Z \cdot z(v) \cdot z(u+1) \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right) \cdot \left[a(T) \cdot T \cdot f(y) + \frac{b(T)}{T} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E^2}{CkT}\right) \right] \quad (1.18)$$

В этой формуле $Z=(\pi\sigma^2)V_M$ – константа скорости газокинетических столкновений (см., например, в (Lambert, 1977)), V_M – средняя скорость относительного движения молекул; $(\pi\sigma^2)$ – газокинетическое сечение столкновений; $z(v)=\frac{v}{(1-v\cdot\delta)}$, где v – колебательное квантовое число,

$\delta = x_e\omega_e/\omega_e$ – постоянная ангармонизма; $f(y)$ – функция адиабатичности:

$$f(y) = \begin{cases} 0.5 \cdot \exp(-2y/3) \cdot (3 - \exp(-2y/3)), & \text{при } y < 21.622 \\ 8 \cdot (\pi/3)^{1/2} y^{7/3} \exp(-3y^{2/3}), & \text{при } y \geq 21.622 \end{cases}$$

предложенная в работах (Keck et al., 1965), (Herzfeld., et al 1959). Аргумент

функции адиабатичности $y = l_{ST} \cdot |\Delta E| \cdot \pi^2 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \mu \cdot k}{h^2 \cdot T}}$, где l_{ST} – полуэмпирический

коэффициент, определяющий характерный размер близкодействующего

экспоненциального отталкивания $\sim \exp(-x/l_{ST})$, введенный в ШСГ теории в

одномерной модели столкновений, ΔE – энергетический эффект процесса,

положительный для экзотермических процессов и отрицательный для

эндотермических, T – поступательная температура газа, μ – приведенная масса

сталкивающихся молекул, h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана.

Благодаря наличию множителя $\exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right)$ выражение (1.18) применимо как для

экзотермических, так и эндотермических процессов. Коэффициенты $a(T)$ и $b(T)$

характеризуют вклады близкодействия и квадруполь-квадрупольного

взаимодействия, описываемые различными температурными зависимостями, в

величину констант скорости. Использование функции Гаусса от ΔE в качестве

множителя во втором слагаемом в (1.18) было предложено для описания вклада

мультипольного взаимодействия в работе (Rockwood et al., 1973). Коэффициент C

определяет эффективную ширину зависимости $\exp\left(-\frac{\Delta E^2}{CkT}\right)$ от ΔE при каждом T .

Для аппроксимации с помощью выражения (1.18) результатов полуклассических

вычислений, выполненных для широкого диапазона температуры (200÷3000) К и

колебательных квантовых чисел (0÷40) сталкивающихся молекул, все

коэффициенты, входящие в это выражение: $a(T)$, $b(T)$, C и l_{ST} , использовались как подгоночные параметры. Как уже отмечалось выше, формулы ШСГ теории с фиксированными коэффициентами обычно удовлетворительно аппроксимируют результаты измерений или расчетов констант скорости лишь в узком интервале температуры, для которого эти коэффициентов были определены. Поэтому коэффициенты $a(T)$ и $b(T)$ находились для нескольких значений газовой температуры: 200, 300, 500, 1000, 2000 и 3000 К. Предполагалось, что коэффициенты C и l_{ST} , характеризующие потенциал межмолекулярного взаимодействия, не зависят от температуры. Все перечисленные коэффициенты выражения (1.18) были определены в результате минимизации, следующей функции ошибок:

$$S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{k_i^{an} - k_i^{SC}}{k_i^{SC}} \right| \quad (1.19)$$

Здесь N – число процессов VV обмена, для которого вычислялась S , i – порядковый номер каждого отдельного процесса, k_i^{SC} – константа скорости этого процесса, полученная в результате полуклассических вычислений, k_i^{an} – константа скорости, рассчитанная аналитически с использованием (1.18), Δ_i – относительная погрешность аналитической аппроксимации константы скорости k_i^{SC} каждого процесса. Итерационная процедура минимизации функции ошибок продолжалась до достижения приемлемо малых относительных погрешностей аппроксимации, соответствующих значениям $S \leq (0.15 \div 0.2)$. В данную функцию ошибок все константы скорости k_i^{SC} входят с одинаковым весом, хотя их величина может отличаться на несколько порядков величины в зависимости от энергетического эффекта ΔE процесса и значений T . При этом величина ΔE , диапазон изменения которой определяется максимальными и минимальными значениями колебательных чисел (ν , u) молекул, участвующих в энергообмене, определяет и величину констант скорости и их температурную зависимость. При уменьшении рассматриваемых диапазонов изменения колебательных квантовых чисел возможно увеличение точности аппроксимации (1.18), что и было реализовано

для констант скорости процессов $N_2(v)+N_2(u=1)\rightarrow N_2(v+1)+N_2(u=0)$, которые особенно важны для систем с малой степенью колебательного возбуждения. В процессе итерационной процедуры минимизации функции ошибок для констант скорости этих процессов были определены следующие значения коэффициентов l_{ST} и C : 0.185 \AA и 270 K . Размерность коэффициента C здесь соответствует случаю, когда ΔE задано в К. Коэффициенты $a(T)$ и $b(T)$, найденные для шести значений газовой температуры в диапазоне $(200\div 3000) \text{ K}$, приведены далее в Таблице 1.8. Рис. 1.25 иллюстрирует хорошую применимость найденной аппроксимации при двух значениях температуры: 200 K и 1000 K .

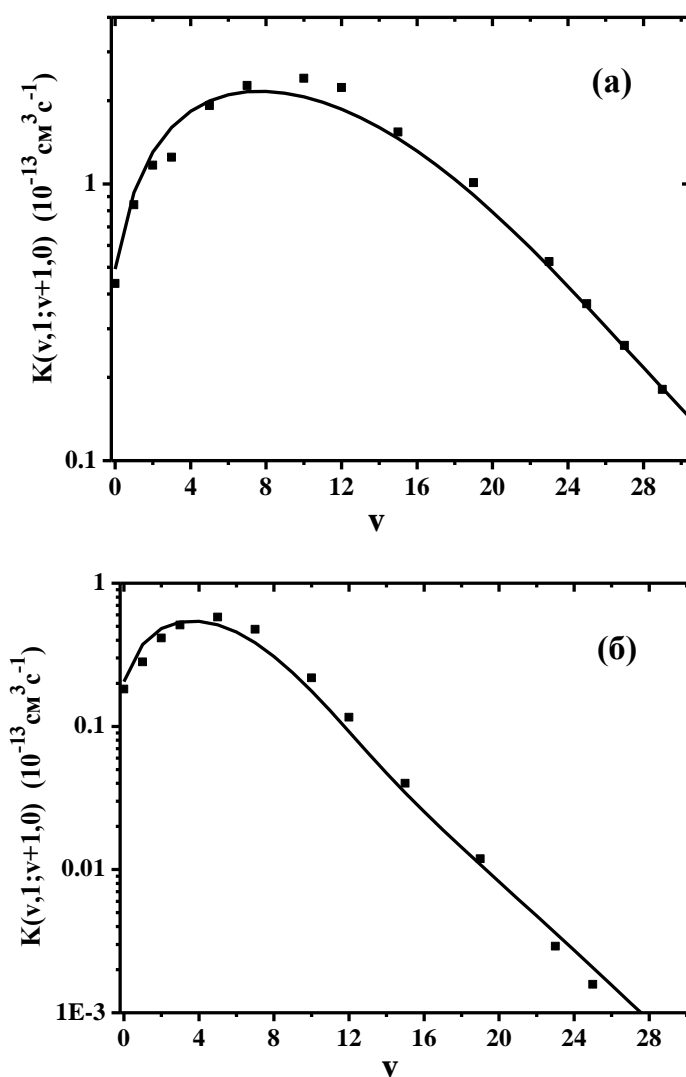


Рис. 1.25. Константы скорости процессов $N_2(v)+N_2(u=1)\rightarrow N_2(v+1)+N_2(u=0)$. (а) $T=1000 \text{ K}$; (б) $T=200 \text{ K}$. Сплошная линия получена с аппроксимацией (1.18); (■) – результаты полуклассических вычислений (Casciatiore et al., 2005).

Таблица 1.8.

Коэффициенты формулы (1.18) для процессов $N_2(v)+N_2(u=1)\rightarrow N_2(v+1)+N_2(u=0)$

	T=200 K	T=300 K	T=500 K	T=1000 K	T=2000 K	T=3000K
$a, 10^{-8} \text{ K}^{-1}$	33.6	20.4	12.2	7.2	5.1	4.1
$b, 10^{-3} \text{ K}$	4.3	5.7	9.1	23.2	49.8	68.3
Примечание: при всех указанных значениях температуры $l_{ST} = 0.185 \text{ \AA}$, $C=270 \text{ K}$.						

Для всех указанных в этой Таблице значений температуры формула (1.18) хорошо аппроксимирует результаты полуклассических вычислений. Для промежуточных значений температуры параметры $a(T)$ и $b(T)$ можно интерполировать.

Интересно сопоставить найденную аппроксимацию констант скорости процессов $N_2(v)+N_2(u=1)\rightarrow N_2(v+1)+N_2(u=0)$ с другими аналитическими аппроксимациями с фиксированными коэффициентами, предложенными в работах (Capitelli et al., 2000), (Smith et al., 1976) и данными работы (Ahn et al., 2004). Аппроксимация, предложенная в (Capitelli et al., 2000), имеет вид:

$$K(v, u | v-1, u+1) = K(1, 0 | 0, 1) \cdot z(v) \cdot z(u+1) \cdot f(y) \cdot g(v, u+1) \quad (1.20),$$

где $K(1, 0 | 0, 1) = 0.9 \cdot 10^{-14} \cdot (T/T_0)^{1.5} \cdot \text{cm}^3 \text{c}^{-1}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, параметр $l_{ST} = 0.2 \cdot \text{\AA}$, $z(u)$ и $f(y)$ были введены ранее, множитель $g(v, u)$ также приведен в (Capitelli et al., 2000):

$$g(v, u) = \begin{cases} 1 - 0.04 \cdot \text{Max}(v, u), & \text{при } \text{Max}(v, u) < 10 \\ 0.645 + 0.617 \cdot \left(\frac{\text{Max}(v, u) - 10}{30} \right)^3, & \text{при } \text{Max}(v, u) \geq 10 \end{cases}$$

Аппроксимация, предложенная для этих же процессов в (Smith et al., 1976), имеет

$$\text{вид: } K(v, u | v-1, u+1) = a \cdot Z \cdot T \cdot z(v) \cdot z(u+1) \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right) \cdot f(y) \cdot F\left(y, \frac{T}{\varepsilon_{ST}}\right) \quad (1.21)$$

Здесь $F = \exp\left[\frac{4}{\pi \cdot \sqrt{T^*}} \cdot (y)^{1/3} + \frac{16}{3 \cdot \pi^2 \cdot T^*}\right]$ – множитель, предложенный в (Shin, 1965),

ε_{ST} – глубина потенциальной ямы, обусловленной совместным действием близкодействия и дисперсионного взаимодействия в потенциале Леннарда-

Джонса (Гиршфельдер и др., 1961), $T^* = \frac{T}{\varepsilon_{ST}}$, $a = 3.06 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, остальные

обозначения введены ранее. На Рис.1.26 приведено сравнение констант скорости процессов $N_2(v)+N_2(u=1) \rightarrow N_2(v+1)+N_2(u=0)$ при $T=300 \text{ K}$, рассчитанных с использованием (1.18) с коэффициентами из Таблицы 1.8, выражений (1.20), (1.21), и данных работы (Ahn et al., 2004) в интервале квантовых чисел $1 \leq v \leq 8$.

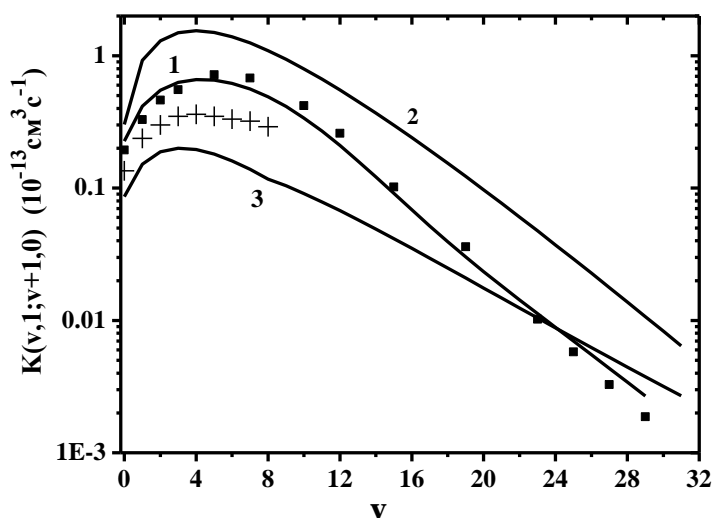


Рис. 1.26. Зависимости констант скорости процессов $N_2(v)+N_2(u=1) \rightarrow N_2(v+1)+N_2(u=0)$ от v , рассчитанные при $T=300 \text{ K}$ с использованием различных аналитических аппроксимаций. 1 – расчет с (1.18), 2 – расчет с (1.20), 3 – расчет с (1.21). Маркеры (■) – результаты полуклассических вычислений (Casciatiore et al., 2005), (+) – данные работы (Ahn et al., 2004).

Легко видеть, что разброс значений констант скорости, рассчитанных при комнатной температуре газа с различными аналитическими аппроксимациями, весьма велик. Поиск аппроксимации результатов полуклассических вычислений для процессов VV обмена: $N_2(v)+N_2(u) \rightarrow N_2(v+1)+N_2(u-1)$, в случае когда колебательные квантовые числа (v , u) лежат в широких диапазонах, также выполнялся путем минимизации функции ошибок с использованием выражения (1.18). Удовлетворительная точность аппроксимации достигалась при следующих значениях коэффициентов, характеризующих межмолекулярное взаимодействие: $l_{ST} = 0.1764 \text{ \AA}$, $C = 294.8 \text{ K}$. Значения коэффициентов $a(T)$ и $b(T)$, найденные для этих процессов при шести значениях температуры газа, даны в Таблице 1.9.

Таблица 1.9. Значения коэффициентов в выражении (1.18) для процессов $N_2(v)+N_2(u)\rightarrow N_2(v+1)+N_2(u-1)$

	T=200 K	T=300 K	T=500 K	T=1000 K	T=2000 K	T=3000K
$a, 10^{-8} \text{ K}^{-1}$	17.6	10.4	6.3	3.9	2.9	2.5
$b, 10^{-3} \text{ K}$	5.6	7.4	11.5	27	64	95
Примечание: $l_{ST} = 0.1764 \text{ \AA}$, $C=294.8 \text{ K}$ при всех указанных значениях температуры.						

Применимость формулы (1.18) с этими коэффициентами для расчета констант скорости процессов $N_2(v)+N_2(u)\rightarrow N_2(v-1)+N_2(u+1)$ при $T=2000 \text{ K}$ и 200 K иллюстрирует Рис.1.27.

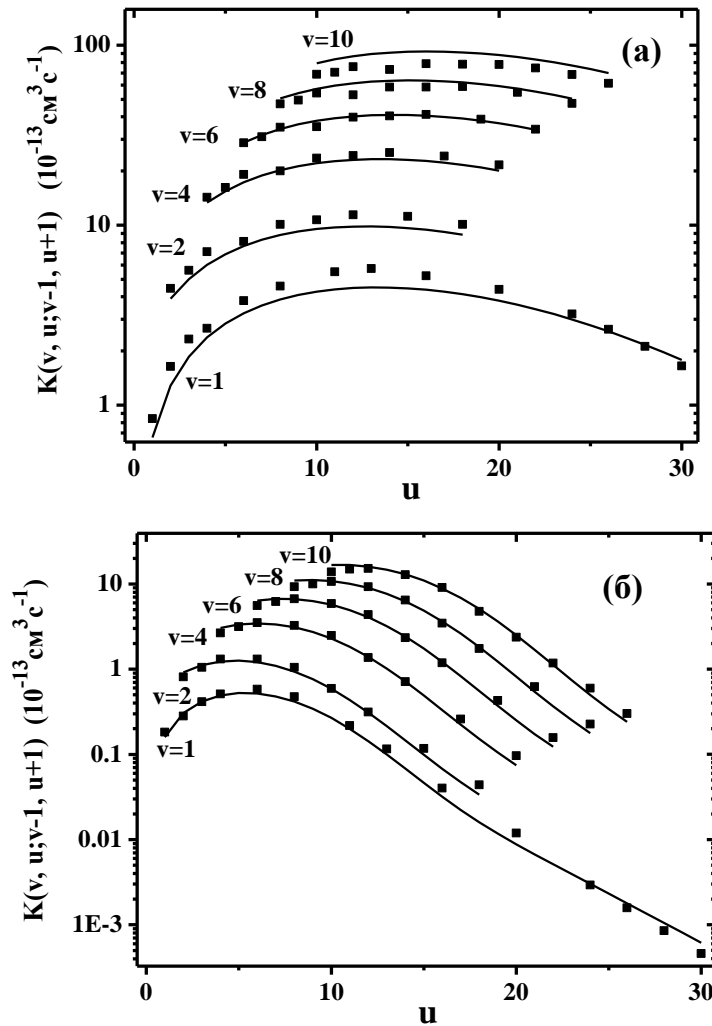


Рис 1.27. Константы скорости процессов $N_2(v)+N_2(u)\rightarrow N_2(v-1)+N_2(u+1)$. (а) $T=2000 \text{ K}$; (б) $T=200 \text{ K}$. Сплошные линии – результаты расчета с использованием (1.18); маркеры (■) – результаты полуклассических вычислений (Kurnosov et al., 2010).

Также известна довольно простая формула для констант скорости процессов VV обмена $N_2(v+1)+N_2(u)\rightarrow N_2(v)+N_2(u+1)$, представляющая собой упрощенный вариант формулы ШСГ теории для констант скорости квазирезонансных процессов при доминировании близкодействия (см., например, в (Bray, 1968)):

$$K(v+1, u | v, u+1) = K(1, 0 | 0, 1) \cdot z(v+1) \cdot z(u+1) \cdot \exp(-\delta_{VV} \cdot |v-u|) \quad (1.22),$$

где $z(v)$ - введена ранее. $K(0, 1 | 1, 0)$ – константа скорости резонансного процесса и параметр δ_{VV} (так называемый радиус VV обмена) заимствованы из работы (Акишев и др., 1982), в которой наилучшее согласие расчетной динамики КФР с экспериментом было получено с $\delta_{VV} = 6.8/\sqrt{T}$ и $K(0, 1 | 1, 0) = 2.5 \cdot 10^{-14} \left(\frac{T}{300}\right)^{1.5} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$.

На Рис. 1.28 сравниваются зависимости констант скорости процессов $N_2(v)+N_2(u)\rightarrow N_2(v-1)+N_2(u+1)$ от v , рассчитанные при $u=v$ и $u=v+4$ по формулам (1.22) и (1.18) (с параметрами из Таблицы 1.9). Легко видеть, что зависимости, рассчитанные с использованием этих выражений, довольно близки.

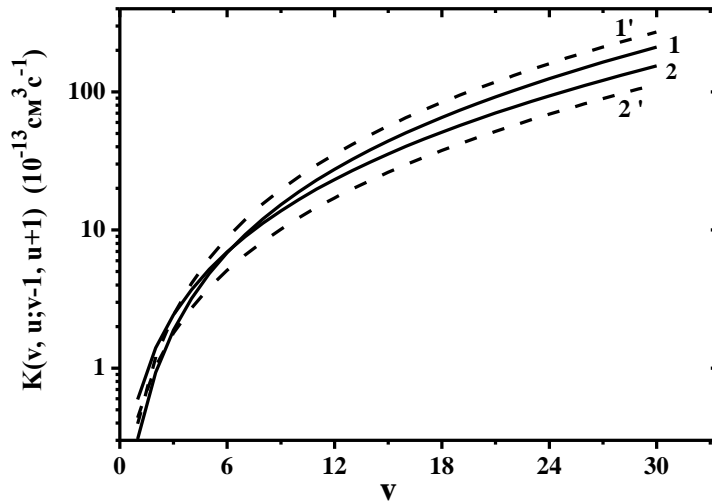


Рис. 1.28. Зависимости констант скорости процессов квазирезонансного VV обмена $N_2(v)+N_2(u)\rightarrow N_2(v-1)+N_2(u+1)$ при $T=300$ К от колебательного квантового числа v . Зависимости 1, 1' соответствуют значениям $u=v$; зависимости 2, 2' соответствуют $u=v+4$. Зависимости 1, 2 рассчитаны по формуле (1.18), а 1', 2' по формуле (1.22).

При практическом использовании выражения (1.18) желательно знать, как зависит погрешность аппроксимации (ϵ) от колебательных квантовых чисел (v, u)

молекул, участвующих в VV обмене и от T. В связи с этим были выполнены вычисления погрешности аппроксимации (1.18) с коэффициентами из Таблицы 1.9 для констант скорости процессов $N_2(v)+N_2(u)\rightarrow N_2(v+1)+N_2(u-1)$, в которых колебательные квантовые числа обеих сталкивающихся молекул лежат в широких диапазонах: $v=(0\div 35)$ и $u=(0\div 35)$. Ошибка аппроксимации ε в (%) вычислялась следующим образом: $\varepsilon = 100 \cdot \Delta_i = 100 \cdot \left| \frac{k_i^{an} - k_i^{sc}}{k_i^{sc}} \right|$, где k_i^{an} и k_i^{sc} введены в (1.19).

Результаты этих вычислений при T=1000 и 200 К приведены на Рис.1.29 в виде линий уровня, удобных для оценки ошибки ε . Как можно видеть, при более высокой температуре (T=1000 К), величина ε является приемлемо малой ($\leq 25\%$) в более узких диапазонах изменения квантовых чисел, чем при T=200 К.

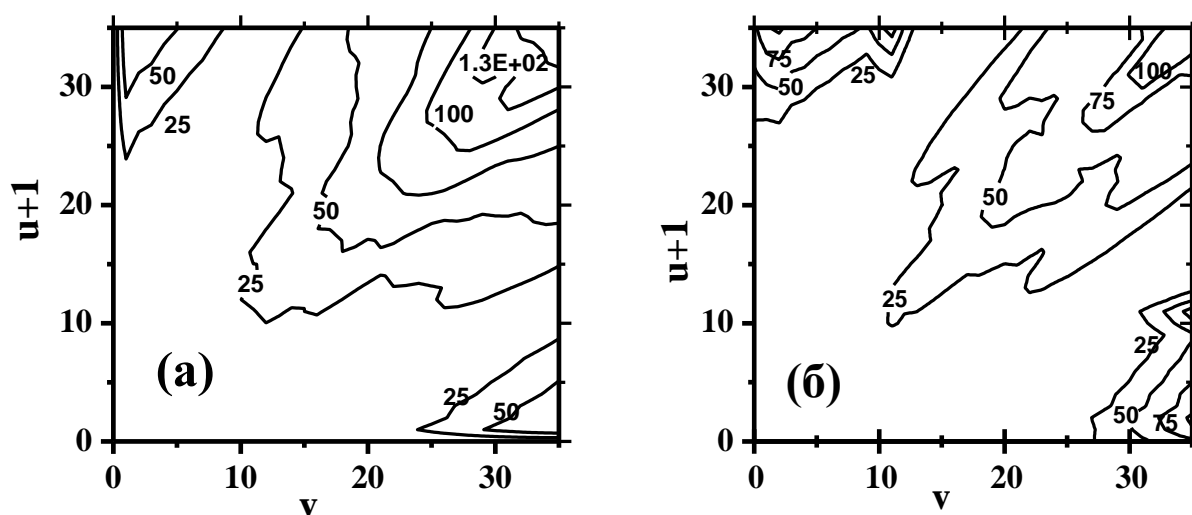


Рис 1.29. Линии уровня, характеризующие величину ошибки аппроксимации ε в зависимости от колебательных квантовых чисел (v,u) при вычислениях констант скорости процессов $N_2(u)+N_2(v)\rightarrow N_2(u-1)+N_2(v+1)$ с помощью формулы (1.18). (а) T=1000 К; (б) T=200 К; (Kurnosov et al., 2010).

1.4.3. Аналитические аппроксимации для констант скорости VV' обмена между молекулами N_2 и CO

Для аналитической аппроксимации констант скорости процессов VV' обмена между молекулами N_2 и CO использовалось выражение, близкое к приведённому в работе (Smith et al., 1976):

$$K(v, u | v-1, u+1) = a \cdot Z \cdot T \cdot \frac{v}{(1-v \cdot \delta_{CO})} \cdot \frac{(u+1)}{(1-(u+1) \cdot \delta_{N_2})} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right) \cdot f(y) \cdot F +$$

$$+ b \cdot \frac{Z}{T} \cdot \frac{v}{(1-v \cdot \delta_{CO})} \cdot \frac{(u+1)}{(1-(u+1) \cdot \delta_{N_2})} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E^2}{CkT}\right) \quad (1.23)$$

Множитель F имеет тот же вид, что и в (1.21), остальные обозначения введены ранее. Второе слагаемое в (1.23) соответствует вкладу диполь-квадрупольного взаимодействия между CO и N₂. Значения коэффициентов в (1.23): $a=6.6 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$, $b=0.04 \text{ K}$, $C=145 \text{ K}$ и $l_{ST}=0.203 \text{ \AA}$, были уточнены в работе (Ионин и др., 1982) в результате анализа экспериментальных данных о константах скорости процессов $N_2(u=0)+CO(v=1) \rightarrow N_2(u=1)+CO(v=0)$ при $T=(80 \div 700) \text{ K}$ из работ (Allen et al., 1980), (Mastrocinque et al., 1976). Выражение (1.23) с этими коэффициентами хорошо аппроксимирует результаты полуклассических расчетов при $T=(200 \div 2000) \text{ K}$ для близких к резонансу процессов VV' обмена между молекулами N₂ и CO. Это иллюстрируют Рис.1.30 и Рис.1.31, на которых сопоставляются результаты полуклассических вычислений констант скорости квазирезонансных процессов $N_2(v)+CO(u=1) \rightarrow N_2(v+1)+CO(u'=0)$ и $N_2(v)+CO(u=10) \rightarrow N_2(v+1)+CO(u'=9)$ при $T=200 \text{ K}$ и 2000 K в широком диапазоне колебательных квантовых чисел v и результаты расчетов с использованием (1.23).

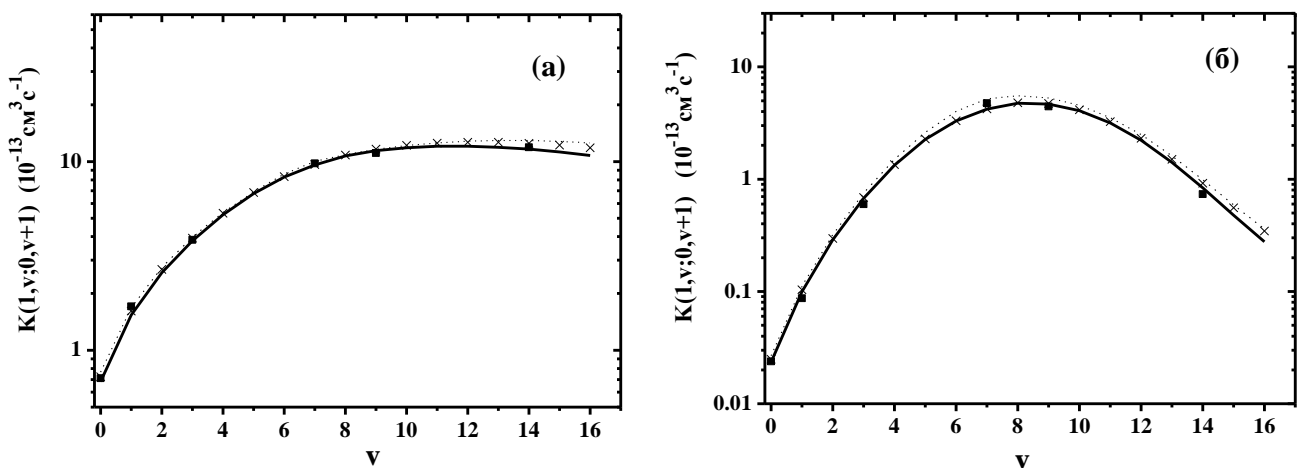


Рис. 1.30. Константы скорости процессов $N_2(v)+CO(u=1) \rightarrow N_2(v+1)+CO(u=0)$. (а) – $T=2000 \text{ K}$, (б)– $T=200 \text{ K}$. (■) - результаты полуклассических вычислений; сплошная кривая – расчет с (1.23); (×) – расчет с (1.23) при $l_{ST}=0.185 \text{ \AA}$; пунктир – расчет с (1.24) с параметрами из приведенной далее Таблицы 1.10; (Kurnosov et al., 2010).

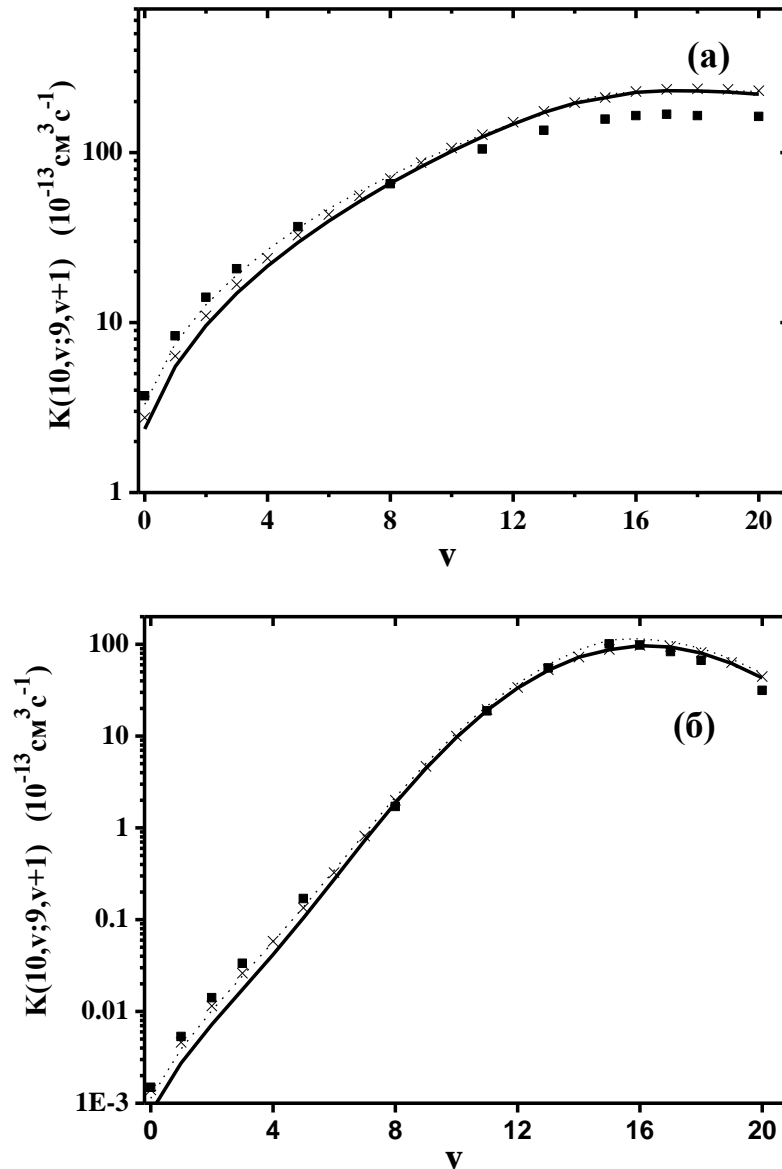


Рис. 1.31. Константы скорости процессов $\text{N}_2(v)+\text{CO}(u=10)\rightarrow\text{N}_2(v+1)+\text{CO}(u=9)$ при $T=2000 \text{ K}$ (а) и $T=200 \text{ K}$ (б). Маркеры (■) – результаты полуклассических вычислений; сплошная кривая – расчет с (1.23); маркеры (\times) – расчет с (1.23), но с использованием $l_{ST}=0.185 \text{ \AA}$; пунктир – расчет с (1.24) с параметрами из приведенной далее Таблицы 1.10; (Kurnosov et al., 2010).

Аналогичное сопоставление с результатами полуклассических вычислений констант скорости для сравнительно далеких от резонанса процессов VV' обмена $\text{N}_2(u=1)+\text{CO}(v)\rightarrow\text{N}_2(u=0)+\text{CO}(v+1)$ с $v=(0\div 20)$, представлено на Рис.1.32. Погрешность аппроксимации (1.23) констант скорости этих процессов заметно выше, чем для близких к резонансу процессов VV' обмена, но не превышает 40÷50%. Как показано в работе (Kurnosov et al., 2010), существенно лучшая

точность аппроксимации результатов полуклассических вычислений констант скорости этих процессов достигается при использовании в выражении (1.23) коэффициента l_{ST} , уменьшенного с 0.203 \AA до 0.185 \AA , что иллюстрируют зависимости, приведенные на Рис. 1.32.

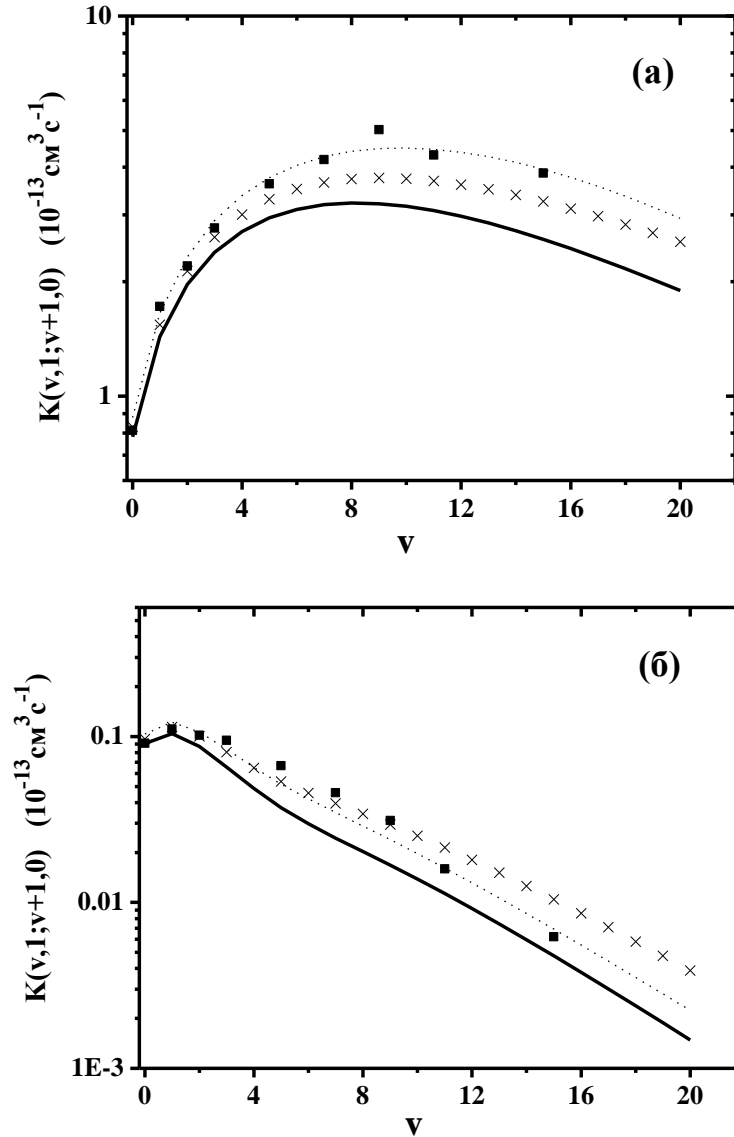


Рис. 1.32. Константы скорости процессов: $\text{N}_2(u=1)+\text{CO}(v)\rightarrow\text{N}_2(u=0)+\text{CO}(v+1)$ при $T=2000 \text{ K}$ (а) и $T=200 \text{ K}$ (б). Маркеры (■) - результаты полуклассических вычислений; сплошная кривая – расчет с (1.23); маркеры (×) – расчет с (1.23), но с использованием $l_{ST}=0.185 \text{ \AA}$; пунктир – расчет с (1.24) с параметрами из приведенной далее Таблицы 1.10; (Kurnosov et al., 2010).

Увеличение точности аппроксимации результатов расчетов констант скорости процессов $\text{N}_2(u=1)+\text{CO}(v)\rightarrow\text{N}_2(u=0)+\text{CO}(v+1)$ было достигнуто и при

использовании выражения, содержащего дополнительный член для учета вклада квадруполь-квадрупольного взаимодействия молекул CO и N₂, аналогичный используемому в (1.18) для пары молекул N₂-N₂:

$$\begin{aligned}
 K(v, u | v-1, u+1) = & a \cdot Z \cdot T \cdot \frac{v}{(1-v \cdot \delta)} \cdot \frac{(u+1)}{(1-(u+1) \cdot \delta)} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right) \cdot f(y) + \\
 & + b \cdot \frac{Z}{T} \cdot \frac{v}{(1-v \cdot \delta)} \cdot (u+1) \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E^2}{CkT}\right) + \\
 & + b_2 \cdot \frac{Z}{T} \cdot \frac{v}{(1-v \cdot \delta)} \cdot (u+1) \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E^2}{C_2kT}\right)
 \end{aligned} \quad (1.24)$$

Коэффициенты $a(T)$ и l_{ST} в (1.24), характеризующие вклад близкого действия, здесь те же, что и в Таблице 1.9 для процессов N₂(v)+N₂(u=1)→N₂(v+1)+N₂(u=0). Коэффициенты b и C имеют те же значения, что и в формуле (1.23). Параметры b_2 и C_2 были определены при минимизации функции ошибок (1.19) для процессов N₂(u=1)+CO(v)→N₂(u=0)+CO(v+1). Значения коэффициентов в (1.24) при пяти значениях температуры приведены в Таблице 1.10.

Таблица 1.10. Коэффициенты формулы (1.24) для аппроксимации констант скорости процессов VV' обмена между молекулами N₂ и CO

T, K	$a, 10^{-8} \text{ K}^{-1}$	$l_{ST}, \text{ \AA}$	$C, \text{ K}$	$b, \text{ K}$	$C_2, \text{ K}$	$b_2, \text{ K}$
2000	5.1	0.185	145	0,04	300	0.095
1000	7.2	0.185	145	0,04	300	0.028
500	12.2	0.185	145	0,04	300	0.007
300	20.4	0.185	145	0,04	300	0.002
200	33.6	0.185	145	0,04	300	0.00081

Приведенные выше на Рисунках 1.30, 1.31, 1.32 зависимости, рассчитанные с использованием (1.24), хорошо аппроксимируют результаты полуклассических вычислений констант скорости процессов VV' между молекулами CO и N₂ в

широком диапазоне температуры, колебательных квантовых чисел молекул и при различных отстройках от резонанса.

Выводы по Главе 1

В результате полуклассических вычислений получены новые данные о константах скорости для большого числа процессов VV' и VV обмена между молекулами CO и N_2 и между молекулами N_2 . Полученные данные хорошо согласуются с экспериментом.

Найдены аналитические аппроксимации этих констант скорости в широких диапазонах температуры газа и колебательных квантовых чисел молекул.

В расчетах констант скорости процессов VV обмена между молекулами N_2 при температуре газа меньше 2000 К нельзя пренебрегать вкладом дальнедействующей части потенциала взаимодействия.

Глава 2. Теоретическая модель активной среды CO лазера

2.1. Проблема корректного описания процессов колебательного энергообмена молекул CO в области высоких колебательных уровней

Разработка теоретических моделей активной среды CO лазера, как аналитических так и численных, была в основном произведена еще в 70е-80е годы прошлого века: (Гордиец и др., 1980), (Жданок и др., 1979, 1979а), (Демьянов и др., 1981), (Ликальтер и др., 1981), (Rich, 1971), (Соболев и др., 1973), (Rockwood et al., 1973), (Lacina et al., 1973), (Smith et al., 1976), (Конев и др., 1977, 1977а). Эти модели позволяли качественно, а в ряде случаев и количественно верно, описывать характеристики CO лазера, работающего на переходах фундаментальной полосы $v \rightarrow v-1$ между уровнями, расположенными, как правило, не выше уровня $v=12$. При этом основная доля энергии излучения лазера приходится на переходы между более низкими уровнями. Например, более 90% энергии излучения электроионизационного CO лазера с криогенным охлаждением активной среды (см. (Басов и др., 1980), (Center, 1979)), излучается на переходах с колебательным квантовым числом верхнего уровня <10 .

В разработанных ранее теоретических моделях при расчетах колебательной кинетики в активной среде CO лазера в большинстве случаев учитывались лишь процессы, в которых передается не более одного колебательного кванта, т.е. процессы *одноквантового колебательного обмена* (ОКО). Это сокращение используется далее и для обозначения теоретических моделей активной среды CO лазера, учитывающих лишь процессы ОКО. Значения констант скорости процессов VV обмена $CO(v)+CO(u) \rightarrow CO(v-1)+CO(u+1)$, используемых в этих моделях, были проверены экспериментально лишь для нижних колебательных уровней v и u , когда одна из молекул находится на уровне $v < 15$, а вторая, как правило, находится в основном состоянии. Константы скорости процессов VV обмена между молекулами CO в широком диапазоне уровней рассчитывались в моделях ОКО путем экстраполяции констант скорости, измеренных для нижних уровней (см., например, в (Конев и др., 1977а)). Для экстраполяции

использовались выражения, основанные на использовании теории возмущений в первом порядке для расчета вероятностей процессов VV обмена в расчете на одно столкновение (Jeffers et al., 1971), (Rockwood et al., 1973). При этом и вероятности VV обмена и соответствующие константы скорости пропорциональны произведению квадратов относительных матричных элементов переходов первой и второй молекул. Применительно к процессам VV обмена между высоковозбужденными молекулами CO такая процедура расчетов не имеет физического обоснования, т.к. вычисленные таким образом вероятности квазирезонансных процессов VV обмена $CO(v)+CO(u) \rightarrow CO(v-1)+CO(u+1)$ растут примерно пропорционально произведению колебательных квантовых чисел v и u и при температуре газа $T \approx 100$ К близки к единице уже для достаточно низких (≈ 7) колебательных уровней сталкивающихся молекул и продолжают расти далее с v и u , достигая значений, значительно превосходящих 1. Столь высокие расчетные вероятности указывают на непригодность указанного приближения для расчета констант скорости VV обмена между молекулами CO даже на сравнительно низких уровнях и ставят под вопрос адекватность моделирования колебательной кинетики подобным образом, что обсуждалось в ряде работ: (Lacina et al., 1973), (Конев и др., 1977а), (Brechignac, 1978), (Konev et al., 1992). Однако данная модель обеспечивала удовлетворительное согласие с экспериментально-измеренной стационарной КФР молекул CO в широком диапазоне колебательных уровней (Farrenq et al., 1985), (Конев и др., 1994), что и объясняет ее широкое использование. В качестве возможного решения этой проблемы в работе (Lacina et al., 1973) предлагалось ограничить величину рассчитанных таким образом вероятностей процессов VV обмена единицей. Использование такого предложения в расчетах стационарной КФР в работе (Konev et al., 1994) лишь ухудшало согласие теории с результатами измерений стационарной КФР.

Отсутствие экспериментальных и обоснованных теоретических данных о константах скорости процессов VV обмена с участием молекул CO на высоких колебательных уровнях затрудняло описание колебательной кинетики молекул

СО и теоретическое исследование характеристик СО лазера, генерирующего излучение на переходах между уровнями $v > 12$ в спектральных диапазонах: $(2.7 \div 4.2)$ мкм и $(5.4 \div 8.7)$ мкм, соответствующих переходам первого колебательного обертона и фундаментальной полосы. Корректное описание колебательного энергообмена с участием молекул СО на высоких уровнях необходимо также при рассмотрении динамики установления КФР во всей области «плато», при анализе механизмов диссипации энергии, запасенной в колебательно-возбужденном газе, в задачах плазмохимии.

Важную роль в исследовании процессов VV обмена с участием молекул СО на высоких колебательных уровнях сыграли работы (Brechignac et al., 1975, 1978). В этих работах с использованием метода двойного резонанса измерялись возмущения коэффициента усиления слабого сигнала (КУСС) на отдельных колебательно-вращательных переходах, возникающие после подачи короткого и сравнительно мощного импульса излучения на этих же переходах или на переходах в соседних колебательных полосах. Анализ динамики этих возмущений позволил автору (Brechignac, 1978) сделать вывод, что для сравнительно высоких колебательных уровней ($v > 14$) константы скорости одноквантовых процессов квазирезонансного VV обмена растут с увеличением v медленнее, чем в моделях ОКО, и при этом становится заметным вклад процессов квазирезонансного двухквантового VV обмена (см. также (Brechignac, 1981)). Позже в теоретических работах (Cacciatore et al., 1981), (Billing et al., 1983) было показано, что начиная со значений v и u (≈ 7) рост констант скорости квазирезонансного одноквантового VV обмена между молекулами СО заметно замедляется и необходимо учитывать двухквантовые процессы, причем расчетные значения констант скорости 2-х квантовых процессов хорошо согласуются с оценками, выполненными в работе (Brechignac, 1978). Из результатов работ (Cacciatore et al., 1981), (Billing et al., 1983) также следует, что при дальнейшем росте колебательных квантовых чисел сталкивающихся молекул, начиная со значений v и u близких к 20, необходимо учитывать и 3-х квантовые и 4-х квантовые процессы VV обмена.

Важным экспериментальным фактом, отмеченным в ряде работ, является существенное отличие экспериментально-измеренных КФР молекул СО на высоких колебательных уровнях, начиная примерно с $v \geq 36$ (Farrenq et al., 1985), и результатов расчетов колебательной кинетики с использованием моделей ОКО, которые характеризуются более высокими колебательными населенностями в указанной области уровней. При этом наиболее сильное отличие теории и эксперимента имеет место при $v > 40$, причем колебательные уровни с $v > 40$ в экспериментах, как правило, не заселяются (Farrenq et al., 1985a). В работе (Flament et al., 1992) указывается, что резкий спад колебательных населенностей в этой области уровней характерен не только для экспериментов с возбуждением молекул СО в разряде, но и для экспериментов с оптической накачкой резонансным излучением СО лазера. Возможное объяснение этой особенности КФР молекул СО, предложенное в указанных работах, связано с процессами передачи колебательной энергии молекул в квазирезонансных V-E (колебательно-электронных) процессах, приводящих к заселению электронно-возбужденных состояний СО($A^1\Pi$), причем резонанс достигается примерно при $v \approx 41$. Роль таких процессов в образовании молекул СО($A^1\Pi$) была экспериментально выявлена в работе (Urban et al., 1989), но их количественный учет в расчетах затруднен из-за отсутствия данных о константах скорости указанных V-E процессов. При этом в работах (Farrenq et al., 1985a), (Flament et al., 1992) не обсуждалась роль процессов асимметричного VV обмена, способных приводить к обеднению населенностей молекул СО на высоких колебательных уровнях. Вследствие ангармонизма колебаний колебательный квант молекулы СО на уровне $v=43$ примерно в два раза меньше, чем на уровне $v=1$, что указывает на возможность быстрых квазирезонансных процессов обмена двух квантов молекул СО на уровнях $v > 40$ на один квант молекул, находящихся на самых нижних уровнях $u=0, 1, 2$:



Ещё в работе (Гордиец и др., 1972) отмечалось, что вблизи резонанса константы скорости процессов (2.1) могут резко возрастать и их, вообще говоря,

необходимо принимать во внимание в расчетах колебательной кинетики. Приближенный учет процессов (2.1) в расчетах колебательной кинетики молекул СО, выполненный в работе (Демьянов и др., 1980), показал, что указанные процессы могут приводить к существенному уменьшению колебательных населенностей на уровнях $v > 35$. При наличии в активной среде СО лазера молекул азота необходимо учитывать и процессы асимметричного VV' обмена между молекулами СО на уровнях $v > 35$ и молекулами N₂ на уровнях $u = 0, 1, 2$:



на важную роль которых указывают, в частности, результаты измерений спектров излучения частотно-селективного СО ЭИЛ на переходах первого колебательного обертона между высокими колебательными уровнями, полученные при малых ($\leq 10\%$) добавках N₂ к смеси СО:Не в работе (Басов и др., 2000).

Перечисленные экспериментальные и теоретические данные о процессах колебательного энергообмена с участием молекул СО на высоких колебательных уровнях указывали на то, что для корректного моделирования колебательной кинетики молекул СО в широком диапазоне колебательных уровней необходим учет совокупности процессов VV обмена с различным числом обмениваемых квантов. Для решения этой задачи требовались достоверные данные о константах скорости для большого числа процессов колебательного энергообмена.

2.2. Разработка теоретической модели активной среды СО лазера на основе полуклассического описания процессов колебательного энергообмена

Первая теоретическая модель активной среды СО лазера, учитывающая совокупность процессов VV обмена с числом обмениваемых квантов $\Delta v = 1 \div 4$: $\text{CO}(v) + \text{CO}(u) \rightarrow \text{CO}(v-\Delta v) + \text{CO}(u+\Delta v)$, была разработана в работах (Конев и др., 1994), (Konev et al., 1994). В дальнейшем, по мере появления новых расчетных данных о константах скорости эта модель обновлялась. Далее для обозначения моделей активной среды, учитывающих процессы *многоквантового колебательного обмена*, используется аббревиатура МКО. Разработка модели

МКО стала возможной благодаря появлению работ (Cacciatore et al., 1981), (Billing et al., 1983), содержащих результаты полуклассических вычислений констант скорости процессов VV обмена между молекулами CO с разным числом обмениваемых квантов. Ввиду малого числа процессов, для которых в указанных работах были рассчитаны константы скорости, заполнение полной матрицы констант скорости, необходимой для проведения кинетических расчетов, представляло серьезную проблему. В наибольшей степени это касается констант скорости для 3^x -квантовых и 4^x -квантовых процессов, которые были рассчитаны, соответственно, для трех и одного процесса VV обмена. В связи с этим для восполнения недостающей информации пришлось использовать не только интерполяцию, но и экстраполяцию значений констант скорости, не всегда имеющую строгое физическое обоснование. Используемые при этом аналитические выражения приведены в работе (Konev et al., 1994). Несмотря на приближенный характер процедуры заполнения матрицы констант и предположение о неизменной температуре газа ($T=100$ К), а также на то, что при расчетах констант скорости в работах (Cacciatore et al., 1981), (Billing et al., 1983) использовалось приближение ЕСНО, использование модели МКО в расчетах колебательной кинетики обеспечило удовлетворительное согласие теории и эксперимента по стационарной КФР молекул CO, найденной в работе (Farrenq et al., 1985). Было установлено, что результаты расчетов в модели МКО близки к результатам, полученным в модели ОКО. Аналогичный вывод был сделан и при расчетах динамики КФР при импульсном возбуждении в разряде, типичном для CO ЭИЛ (см. в (Конев и др., 1994)). Здесь надо иметь в виду, что только модель МКО достаточно обоснована с физической точки зрения. В связи с этим большой интерес представляют эксперименты, в которых можно было бы обнаружить отличия между двумя моделями. Одним из таких экспериментов является измерение динамики усиления методом двойного резонанса, в котором впервые были получены данные о константах скорости квазирезонансных двухквантовых процессов VV обмена (Brechignac et al., 1975, 1978). В соответствии с данной

экспериментальной методикой в работе (Конев и др., 1994) было выполнено численное моделирование динамики КУСС на отдельных переходах. Вычисления проводились для следующих условий: $\text{CO:N}_2\text{:He}=7:43:50$, $P=4.3$ Торр, $T=100$ К, плотность мощности накачки 0.1 Вт/см³, приведенная напряженность электрического поля $E/N=0.8 \cdot 10^{-16}$ В см². Сначала рассчитывалась стационарная КФР, после чего в расчетах задавалось возмущение населенностей соседних колебательных уровней v и $v-1$ на величину $-\Delta n$ и Δn , где $\Delta n \ll n_v$ и рассчитывалась динамика восстановления коэффициентов усиления на отдельных колебательно-вращательных переходах в полосе $v \rightarrow v-1$ и в соседних колебательных полосах. Было установлено, что динамика восстановления КУСС на переходах между сравнительно-высокими колебательными уровнями ($v \approx 20$) сильно различается при использовании в расчетах моделей ОКО и МКО. Характерное время восстановления КУСС на рассматриваемых колебательно-вращательных переходах, рассчитанное с использованием модели ОКО, оказалось заметно меньше, чем в модели МКО. Это иллюстрирует расчетная динамика восстановления КУСС на переходах $v=24 \rightarrow 23$ P(10) и $v=25 \rightarrow 24$ P(10) к исходным значениям, приведенная на Рис. 2.1(а). Отклонения коэффициентов усиления от их стационарных значений (S), приведенные на Рис. 2.1, были определены следующим образом: $S=(G^*-G_0)/G_0$, где G_0 и G^* – стационарное и текущее значения КУСС. Результаты расчетов также оказались довольно чувствительными к соотношению между константами скорости одноквантовых и 2^x -квантовых процессов VV обмена. Это иллюстрируют приведенные на Рис.2.1(б) зависимости динамики КУСС на переходах $v=23 \rightarrow 22$ P(10) и $v=22 \rightarrow 21$ P(10), рассчитанные в модели МКО (сплошные линии), и при уменьшении вдвое констант скоростей 2^x -квантового обмена (пунктирные линии). Для наглядности значения S на Рис.2.1(б) увеличены в 10 раз (зависимости 1) и в 50 раз (зависимости 2). Здесь необходимо отметить, что в работах (Brechignac et al., 1975, 1978) нет полных данных о составе и давлении газовой смеси, о параметрах накачки в электрическом разряде, что не позволяет корректно сопоставлять результаты расчетов с экспериментом.

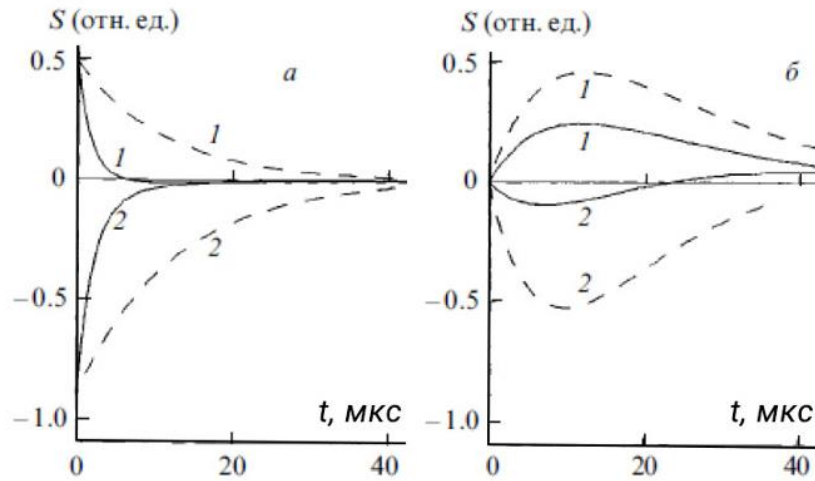


Рис. 2.1. Динамика КУСС после быстрого возмущения населенностей уровней $v=24$ и $v=25$.

а) переходы $v=24 \rightarrow 23$ P(10) (1) и $v=25 \rightarrow 24$ P(10) (2); сплошные линии – расчет в модели ОКО; пунктир – в модели МКО; б) переходы $v=23 \rightarrow 22$ P(10) (1) и $v=22 \rightarrow 21$ P(10) (2); сплошные линии – расчет в модели МКО; пунктир – то же, но константы 2^x квантового обмена уменьшены вдвое.

Модель МКО обновлялась при появлении новых результатов полуклассических вычислений констант скорости VV обмена. С развитием ЭВМ стало возможным отказаться от приближения ЕСНО в расчетах констант скорости VV обмена и рассчитывать эти константы скорости полуклассическим методом, изложенным в работах (Billing, 1983, 1984) (см. Гл. 1). Данным методом в работах (Coletti et al., 2000), (Billing et al., 2003) были рассчитаны константы скорости большого числа процессов VV обмена между молекулами CO в широком диапазоне уровней $v=(0 \div 40)$ с различным числом обмениваемых квантов. В работе (Coletti et al., 2000) были рассчитаны и константы скорости процессов (2.1): асимметричного VV обмена двух квантов на один. Благодаря большому объему кинетической информации, полученной в этих работах, стало возможным заполнять матрицы констант скорости VV обмена между молекулами CO без использования недостаточно обоснованной экстраполяции, ликвидировать значительные пробелы в данных о константах скорости VV обмена в области высоких уровней и реализовать наиболее полную модель МКО (Billing et al, 2003). Константы скорости процессов VV обмена между молекулами CO, рассчитанные в работах (Coletti et al., 2000), (Billing et al., 2003), приведены в Приложении II.

Важным результатом работы (Billing et al., 2003) является и удовлетворительное согласие расчетных констант скорости одноквантового VV обмена между молекулами CO на уровнях $v < 11$ с экспериментальными данными. Соответствующее сопоставление теории и эксперимента при температуре газа $T=100, 300$ и 500 К представлено на Рисунках 2.2, 2.3, 2.4.

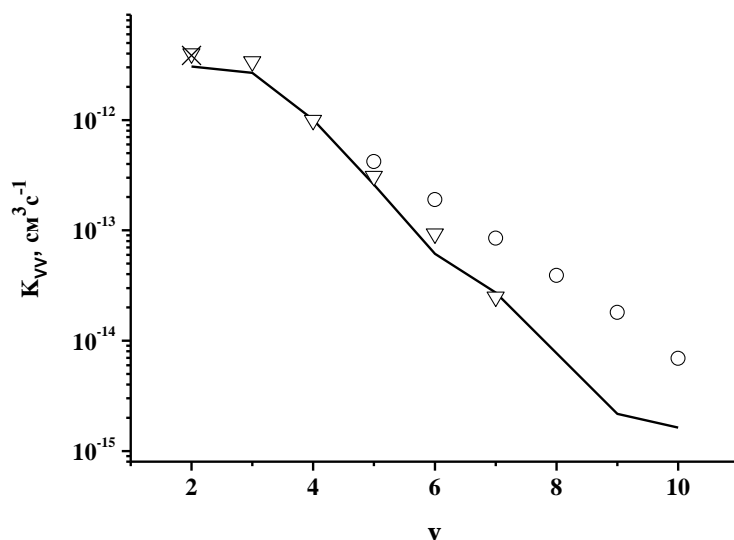


Рис. 2.2. Константы скорости процессов $\text{CO}(v)+\text{CO}(0)\rightarrow\text{CO}(v-1)+\text{CO}(1)$ при $T=100$ К. Сплошная линия – расчет (Billing et al., 2003). Маркеры – результаты экспериментов: (∇) – результаты (Powell, 1975); (\circ) – (Smith et al., 1973); (\times) – (Stephenson et al., 1974).

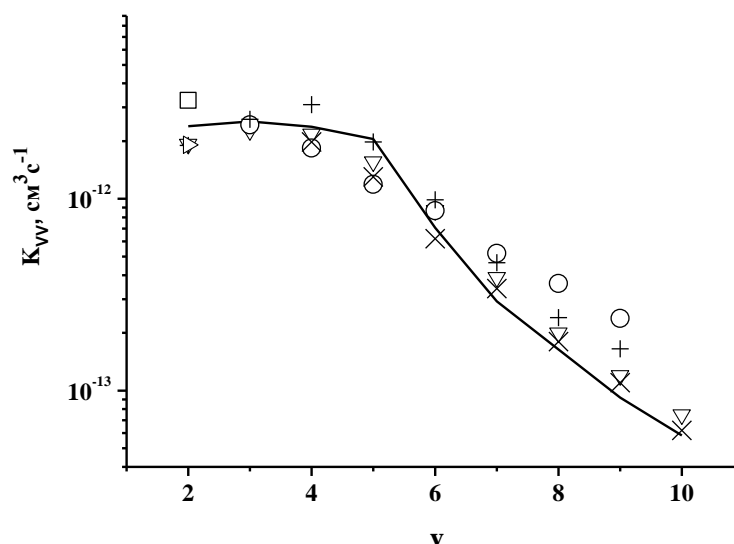


Рис. 2.3. Константы скорости процессов $\text{CO}(v)+\text{CO}(0)\rightarrow\text{CO}(v-1)+\text{CO}(1)$ при $T=300$ К. Сплошная линия – результаты полуклассических вычислений (Billing et al., 2003). Маркеры – данные экспериментов: (∇) – результаты (Powell, 1975); (\circ) – (Liu et al., 1975); (\times) – (Hancock et al., 1971); (\square) – (Stephenson, 1973); (+) – (Fushiki et al., 1974) ($T=292$ К); (\triangleright) – (Sacket et al., 1973).

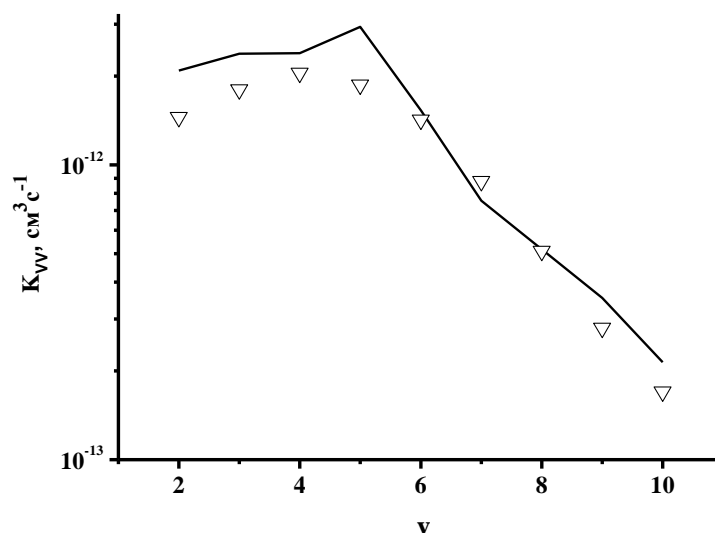


Рис. 2.4. Константы скорости процессов $\text{CO}(v)+\text{CO}(0)\rightarrow\text{CO}(v-1)+\text{CO}(1)$ при $T=500$ К. Сплошная линия – результаты полуклассических вычислений (Billing et al., 2003). (∇) – результаты (Powell, 1975).

Результаты работ (Coletti et al., 2000), (Billing et al., 2003) выявили, когда становятся существенными процессы 2^x -, 3^x - и 4^x - квантового обмена и как замедляется рост констант скорости близких к резонансу процессов одноквантового VV обмена по мере увеличения колебательных квантовых чисел молекул, участвующих в колебательном обмене. Это иллюстрирует Рис. 2.5.

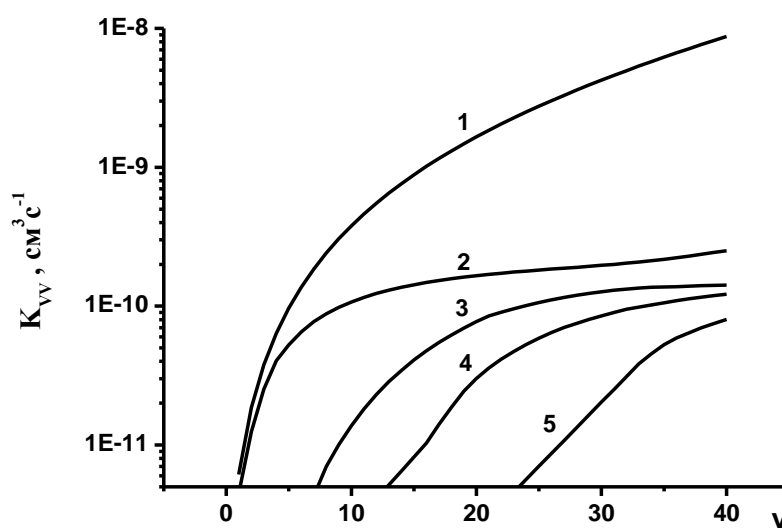


Рис. 2.5. Константы скорости процессов $\text{CO}(v)+\text{CO}(v+1-\Delta v)\rightarrow\text{CO}(v-\Delta v)+\text{CO}(v+1)$ при $T=100$ К. Зависимости 2, 3, 4, 5 от v – для процессов с $\Delta v=1, 2, 3, 4$. Константы скорости процессов $\text{CO}(v)+\text{CO}(v)\rightarrow\text{CO}(v-1)+\text{CO}(v+1)$, используемые в модели ОКО, представлены зависимостью 1.

На этом рисунке сравниваются константы скорости ближайших к резонансу экзотермических процессов $\text{CO}(v)+\text{CO}(v+1-\Delta v)\rightarrow\text{CO}(v-\Delta v)+\text{CO}(v+1)$ с разным числом обмениваемых квантов (Δv), рассчитанные в работах (Coletti et al., 2000), (Billing et al., 2003), и используемые в модели ОКО константы скорости одноквантовых процессов, рассчитанные в соответствии с рекомендациями работы (Конев и др., 1977а). Легко видеть, что по мере увеличения v уменьшаются отличия между константами скорости квазирезонансных одноквантовых и многоквантовых процессов. При $v>20$ константы скорости одноквантовых и 2^x -квантовых процессов сравниваются по порядку величины, а при $v>30$ они близки к константам скорости 3^x -квантовых процессов. Для иллюстрации роли таких параметров, как число обмениваемых квантов и дефект энергии в процессах VV обмена между молекулами CO на высоких колебательных уровнях, на Рис. 2.6 приведены рассчитанные в работе (Billing et al., 2003) при $T=100$ К зависимости констант скорости процессов VV обмена $\text{CO}(36-\Delta v)+\text{CO}(v)\rightarrow\text{CO}(36)+\text{CO}(v-\Delta v)$ с числом обмениваемых квантов $\Delta v=(1\div 4)$ от номера уровня v .

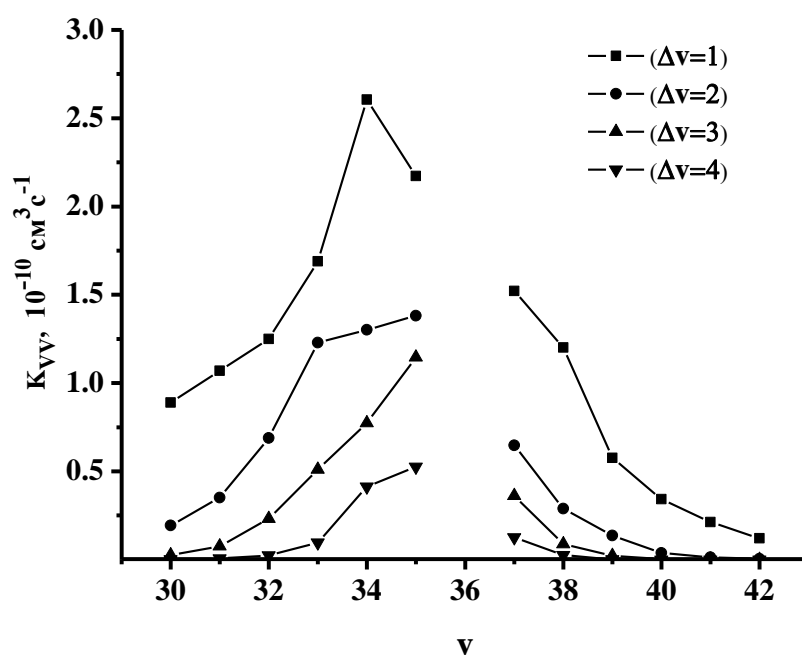


Рис. 2.6. Зависимости констант скорости процессов $\text{CO}(36-\Delta v)+\text{CO}(v)\rightarrow\text{CO}(36)+\text{CO}(v-\Delta v)$ от v для различного числа обмениваемых квантов Δv (Billing et al., 2003).

Результаты полуклассических вычислений констант скорости процессов асимметричного VV' обмена (2.2) между молекулами CO и N_2 , полученные в работах (Kurnosov et al., 2003), (Cacciatore et al., 2004) (см. Гл.1, раздел 1.2), позволили обобщить модель МКО применительно к активной среде CO лазера, содержащей молекулы N_2 . Для иллюстрации возможной конкуренции процессов асимметричного энергообмена (2.1) и (2.2) на Рис.2.7. приведены зависимости констант скорости указанных процессов от колебательного квантового числа v молекулы CO в случае, когда вторая молекула, участвующая в энергообмене находится в основном состоянии.

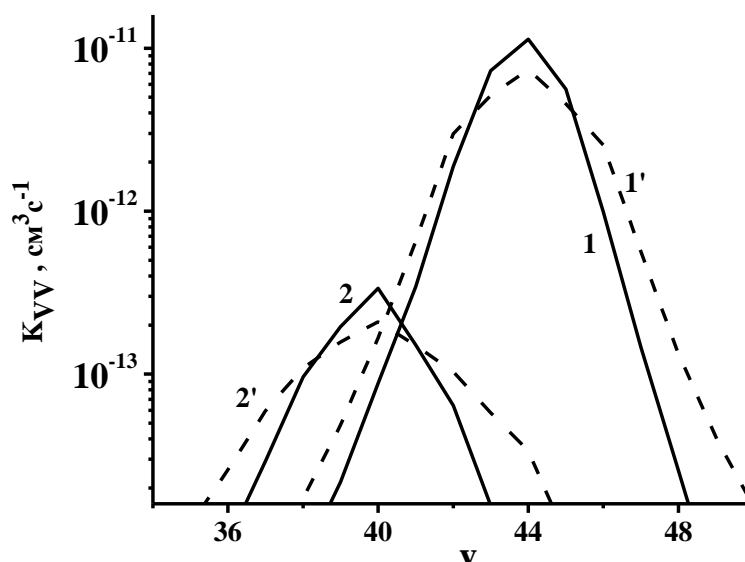


Рис. 2.7. Зависимости констант скорости процессов $CO(v)+CO(0)\rightarrow CO(v-2)+CO(1)$ (1,1') и $CO(v)+N_2(0)\rightarrow CO(v-2)+N_2(1)$ (2, 2') от v . $T=100$ К (1, 2) и $T=300$ К (1', 2'), (Cacciatore et al., 2004).

Константы скорости процессов асимметричного VV обмена между молекулами CO вблизи резонанса достигают существенно более высоких значений, чем константы скорости асимметричного перекрестного VV' обмена между молекулами окиси углерода и азота. Однако резонансный пик значений констант скорости процессов перекрестного VV' обмена между CO и N_2 приходится на более низкие колебательные уровни v . Следовательно, в газовых смесях с $[N_2]\gg[CO]$ значительная часть потока колебательных квантов на

верхние уровни молекул СО может перехватываться в процессах асимметричного обмена на возбуждение молекул N_2 на нижних колебательных уровнях, которые в свою очередь передают колебательное возбуждение молекулам СО.

При переходе от модели ОКО к модели МКО возникают отличия в результатах расчетов КФР молекул СО и лазерных характеристик. Наиболее существенные отличия лазерных характеристик характерны для частотно-селективной генерации на переходах между сравнительно высокими уровнями (Курносков и др., 2004) (см. Гл.4, раздел 4.2). На Рис. 2.8 сравнивается динамика установления квазистационарной КФР молекул СО после импульсной накачки в разряде, рассчитанная с этими моделями в работе (Billing et al., 2003).

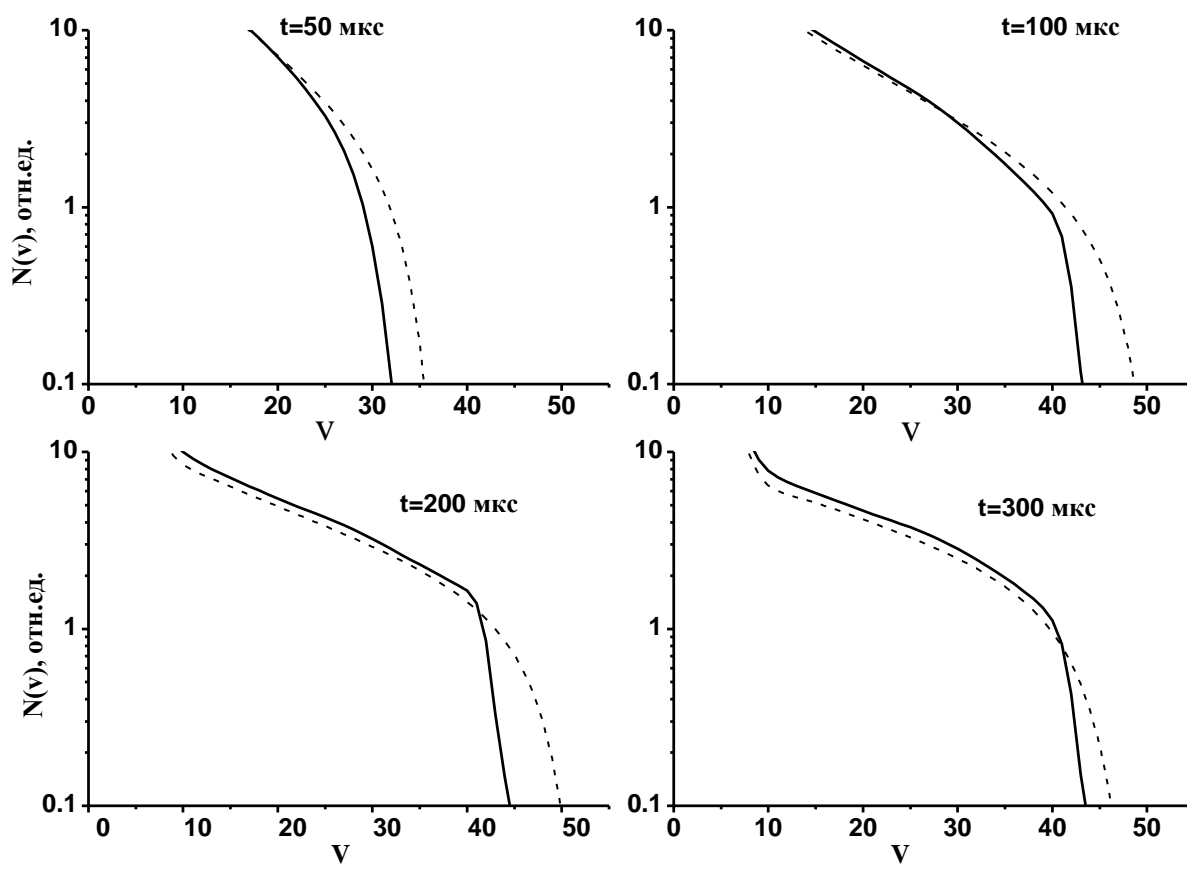


Рис. 2.8. Временная эволюция КФР молекул СО, рассчитанная в моделях ОКО и МКО на моменты времени 50, 100, 200 и 300 мкс после включения разряда. Пунктирные линии соответствуют модели ОКО, сплошные линии соответствуют модели МКО. Смесь СО:Не=1:4, $T=100$ К, плотность 0.2 Амага, удельный энерговклад 200 Дж/(л·Амага), длительность импульса накачки 30 мкс.

При использовании в расчетах модели МКО (Billing et al., 2003) установление квазистационарной КФР происходит медленнее, чем предсказывает модель ОКО. При этом квазистационарные функции распределения в области «плато» отличаются сравнительно слабо, что объясняется примерным равенством скорости одноквантового обмена в модели ОКО и суммарной скорости процессов с разным числом обмениваемых квантов, взятых с соответствующими весами, в модели МКО. Результаты расчетов КФР в модели МКО характеризуются меньшими населенностями для $v \geq 40$, что является следствием учета процессов асимметричного VV обмена между молекулами CO.

Более существенные отличия результатов расчетов при использовании указанных моделей проявляются при описании динамики восстановления населенности уровня v после быстрого возмущения квазистационарной КФР молекул CO на этом уровне. Допустим, что в результате локального возмущения населенность уровня v возросла на величину Δn_v . Динамику восстановления населенности этого уровня в процессах VV обмена при отсутствии накачки в разряде и генерации излучения можно приближенно описать простейшим уравнением $dn_v/dt = -\Delta n_v / \tau_{VV}^v$, где τ_{VV}^v – характерное время релаксации данного возмущения (Ионин и др., 2000). При условии квазистационарности КФР указанное время релаксации не зависит от знака возмущения Δn_v . В модели МКО характерное время τ_{VV}^v удовлетворяет следующему соотношению:

$$\frac{1}{\tau_{VV}^v} = \sum_{m \geq 1} \left(\sum_{i \geq 0} n_i \cdot Q_{i,i+m}^{v,v-m} + \sum_{i \geq m} n_i \cdot Q_{i,i-m}^{v,v+m} \right),$$

где n_i – колебательные населенности на уровнях i , а $Q_{i,i-m}^{v,v+m}$, $Q_{i,i+m}^{v,v-m}$ – константы скорости процессов VV обмена с различным числом обмениваемых квантов m , опустошающих уровень v . В правой части этого выражения вычисляется суммарная частота процессов VV обмена, уменьшающих населенность уровня v . В модели ОКО характерное время релаксации данного возмущения вычисляется аналогично, но с $m=1$. Как видно из приведенного выражения, величина $(\tau_{VV}^v)^{-1}$ зависит не только от величин констант скорости процессов при разных отстройках от резонанса, но и от формы КФР. Зависимости

величины $(\tau_{VV}^v)^{-1}$ от номера уровня v , рассчитанные в моделях ОКО и МКО при условии квазистационарности исходной КФР, существенно отличаются. Это иллюстрирует Рис. 2.9, на котором приведены расчетные зависимости $(\tau_{VV}^v)^{-1}$ от номера уровня v (Billing et al., 2003) в диапазоне уровней $v=5\div 40$.

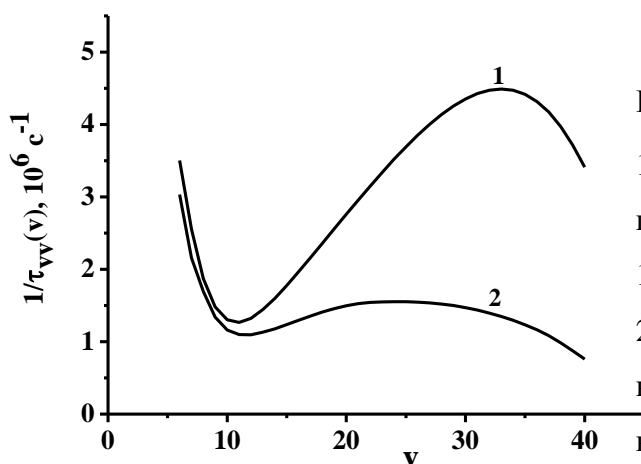


Рис. 2.9. Зависимости величины $(\tau_{VV}^v)^{-1}$ от v . 1 – модель ОКО, 2 – МКО. $\text{CO}:\text{He}=1:4$, плотность 0.2 Амага, начальная температура 100 К, $E/N=10^{-16}$ В·см², энерговклад 200 Дж/(л·Амага), длительность импульса накачки 30 мкс. Расчеты сделаны на момент времени 300 мкс после включения накачки.

В модели ОКО величина $(\tau_{VV}^v)^{-1}$ для $v>10$ заметно выше, чем в модели МКО, а для $v>20$ указанное отличие становится 2^x -кратным и 3^x -кратным. Определенная таким образом величина τ_{VV}^v позволяет оценить и характерное время восстановления населенностей соседних колебательных уровней v и $v-1$ после возмущения их населенностей на $(-\Delta n)$ и Δn коротким импульсом частотно-селективного излучения в полосе $v \rightarrow v-1$ и характерное время восстановления КУСС на отдельном колебательно-вращательном переходе в данной полосе. Из результатов расчетов величины $(\tau_{VV}^v)^{-1}$ в модели МКО (см. Рис. 2.9) следует, что при $v>10$ справедливо: $(\tau_{VV}^{v-1})^{-1} \approx (\tau_{VV}^v)^{-1}$. В этом случае скорости восстановления населенностей уровней v и $v-1$ связаны соотношением:

$$-\frac{dn_{v-1}}{dt} \approx \frac{dn_v}{dt} \approx \frac{\Delta n_v}{\tau_{VV}^v}$$

следует из выражения для коэффициента усиления на колебательно-вращательном переходе молекулы CO (2.7) (см. раздел 2.4), скорость восстановления инверсии и КУСС на рассматриваемом переходе $(v, j-1) \rightarrow (v-1, j)$ в процессах VV обмена $\sim \Delta n / \tau_{VV}^v$.

2.3 Сопоставление теории и эксперимента по динамике восстановления инверсии населенностей на лазерном переходе после ее возмущения при генерации короткого импульса частотно-селективного излучения

Значительные отличия результатов расчетов динамики восстановления КУСС после быстрого возмущения населенностей соседних колебательных уровней (см. Рис. 2.1а), полученных с использованием моделей ОКО и МКО, указывали на необходимость их экспериментальной верификации. Большими возможностями для подобной верификации обладает методика двойного резонанса, использовавшаяся в работах (Brechignac et al., 1975), (Brechignac, 1978) в широком диапазоне колебательных уровней. Однако, как отмечалось выше, указанные работы не содержат подробного описания условий проведения экспериментов и их результатов.

Для верификации теоретических моделей ОКО и МКО в ФИАН были выполнены экспериментально-теоретические исследования динамики частотно-селективной генерации на различных колебательно-вращательных переходах молекулы СО в режиме модуляции добротности резонатора (МДР) СО ЭИЛ (Ионин и др., 1999), (Ионин и др., 2000). В экспериментах использовался криогенный импульсный ЭИ СО лазер. Описание экспериментальной установки и методики измерений приводится в указанных работах. Оптическая схема экспериментальной установки позволяла независимо регулировать как спектральный состав лазерного излучения, так и его временные характеристики. Имелась возможность выбора колебательно-вращательного перехода в диапазоне колебательных полос от $v=5 \rightarrow 4$ до $v=23 \rightarrow 22$ для генерации в послесвечении ЭИ разряда одного импульса излучения или нескольких последовательных импульсов. Для упрощения процедуры обработки результатов измерений производился предварительный отбор колебательно-вращательных переходов для частотно-селективной генерации в соответствии с двумя критериями. Во-первых, для обеспечения генерации на одном колебательно-вращательном переходе разница между частотой этого перехода и частотами ближайших линий Р- и R-

ветвей из соседних колебательных полос должна быть больше, чем разрешение спектрального селектора в резонаторе ($\approx 0.35\text{см}^{-1}$). Во-вторых, выделенная лазерная линия должна была характеризоваться относительно слабым поглощением в атмосфере, т.к. в экспериментах использовался оптический резонатор с отражателями, расположенными вне активной среды.

В экспериментах выполнялись измерения динамики генерации двух последовательных импульсов частотно-селективной генерации. Основная идея экспериментов заключалась в следующем: в послесвечении импульса ЭИ разряда реализовать с использованием двойной МДР генерацию двух коротких последовательных импульсов излучения на выделенном колебательно-вращательном переходе с регулируемой временной задержкой между импульсами. Включение добротности резонатора производить лишь при достаточно больших задержках после окончания импульса накачки, что необходимо для формирования квазистационарной КФР молекул СО к моменту развития лазерного импульса и для затухания волн сжатия и разряжения, возникающих при мощной импульсной накачке. После первого импульса генерации восстановление колебательных населенностей нижнего и верхнего лазерных уровней происходит в процессах VV обмена. Сопоставление энергий излучения двух последовательных импульсов позволяет судить о степени восстановления инверсии на рассматриваемом переходе к моменту включения повторного импульса.

Первое включение добротности резонатора происходило с задержкой τ_d относительно момента включения импульса накачки, длительность которого составляла $\tau_{разр} \approx 50$ мкс. Повторное включение добротности происходило с задержкой τ_{1-2} после первого включения (см. Рис.2.10). При проведении экспериментов величина времени задержки τ_d варьировалась в интервале 200÷600 мкс. Указанный интервал значений τ_d соответствовал квазистационарной стадии эволюции КФР. Временная задержка τ_{1-2} между импульсами излучения варьировалась в интервале 1.5÷10 мкс.

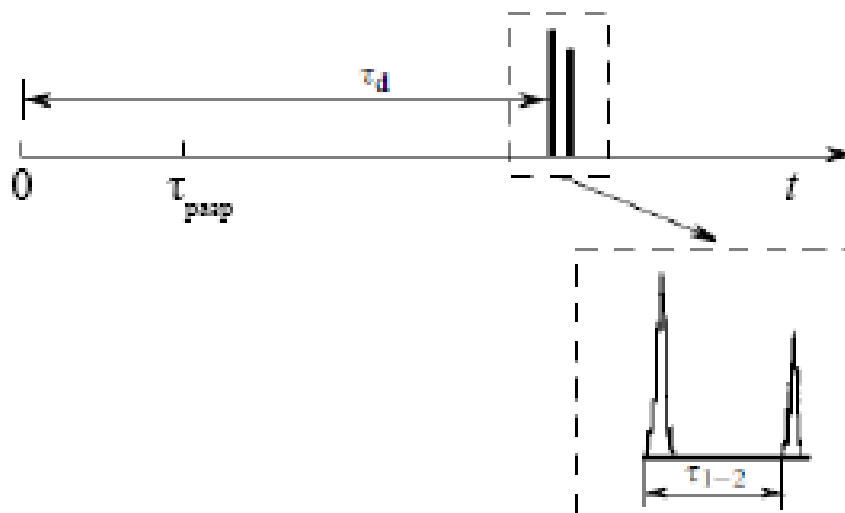


Рис. 2.10. Временные задержки, характеризующие последовательные импульсы генерации частотно-селективного СО ЭИЛ при двойной МДР.

На Рис. 2.11 представлены характерные импульсы генерации частотно-селективного СО ЭИЛ с двойной МДР, полученные в серии экспериментов при различной величине задержки τ_{1-2} (Ionin et al., 1999a). Длительность первого импульса составляла примерно 0.5 мкс по уровню 0.1 максимальной мощности. При временах задержки $\tau_{1-2} < 1.5$ мкс генерация повторного импульса не наблюдалась. По мере увеличения задержки τ_{1-2} наблюдалась тенденция восстановления формы и амплитуды повторного импульса по отношению к первому импульсу. При $\tau_{1-2} > 5$ мкс амплитуда и форма повторных импульсов и первого импульса очень близки. В экспериментах определялось отношение $R = Q_2/Q_1$ – энергий второго (Q_2) и первого (Q_1) лазерных импульсов при различной задержке τ_{1-2} между импульсами. Значения Q_2 и Q_1 для каждой пары импульсов находились путем численного интегрирования соответствующих временных профилей мощности каждого импульса с последующей нормировкой на полную энергию излучения импульса. В качестве количественного критерия, характеризующего скорость восстановления инверсии населенностей на выбранном колебательно-вращательном переходе, использовалось время восстановления величины R до уровня 0.8, которое обозначается далее как $\tau_{0.8}$.

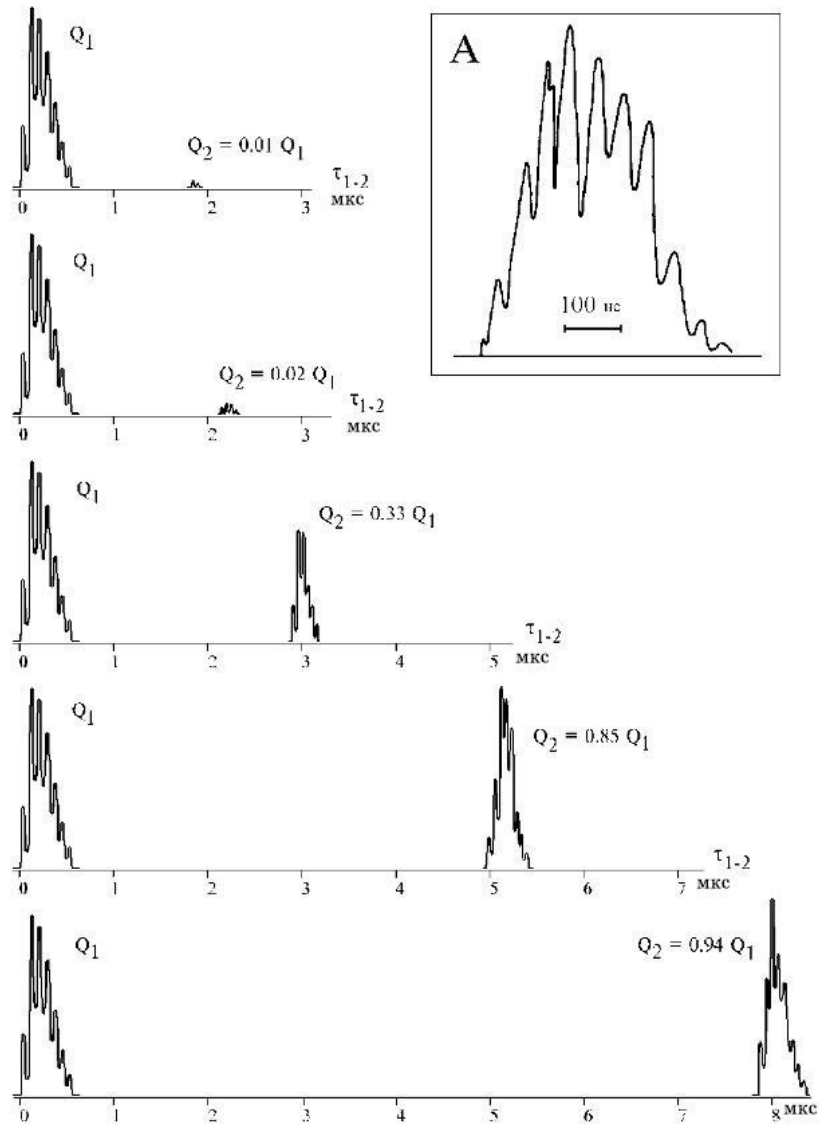


Рис. 2.11. Типичные формы импульсов генерации селективного ЭИ СО лазера с двойной МДР в зависимости от τ_{1-2} , (Ionin et al., 1999a). Переход $v=16 \rightarrow 15 P(16)$, удельный энерговклад 285 Дж/(л·Амага). Врезка А иллюстрирует временную форму первого импульса с разрешением по времени ~ 10 нс.

Об использовании двойной МДР в неселективном по частоте СО лазере для измерения времени восстановления инверсной населенности на лазерных переходах сообщалось еще в работах (Osgood et al., 1969), (Анохин и др., 1972), (Ананьев и др., 1985). В (Osgood et al., 1969) эксперименты проводились в условиях непрерывной накачки, так что восстановление КФР определялось не только процессами VV обмена, но и процессами возбуждения молекул в разряде. В работах (Анохин и др., 1972), (Ананьев и др., 1985) измерения выполнялись в

послесвечении импульсного ЭИ разряда и скорость восстановления КФР контролировалась процессами VV обмена.

Новизна методики проведения экспериментов в (Ionin et al., 1999a), (Ионин и др., 1999), (Ионин и др., 2000), (Ionin et al., 2001) заключается в использовании двойной МДР при частотно-селективной генерации на отдельных колебательно-вращательных переходах в широком диапазоне колебательных уровней. Необходимо подчеркнуть, что время восстановления КФР в достаточно широком диапазоне колебательных уровней после генерации импульса излучения с использованием неселективного резонатора с МДР должно быть существенно больше, чем время восстановления населенностей двух соседних уровней после их возмущения импульсом частотно-селективного излучения. Это, в частности, подтверждают выполненные в работе (Бердышев и др., 1994) оценки частоты релаксации возмущения КФР молекул СО в процессах VV обмена в зависимости от ширины диапазона колебательных уровней $\Delta\nu$, в котором осуществлялось возмущение КФР. Дело в том, что восстановление КФР в широком диапазоне колебательных уровней происходит в результате последовательного протекания достаточно большого числа процессов. При локальном возмущении КФР частотно-селективным излучением на одном колебательно-вращательном переходе инверсия на этом переходе восстанавливается в процессах быстрого квазирезонансного VV обмена молекул СО(v) с молекулами на ближайших колебательных уровнях, что происходит существенно быстрее. Сопоставление результатов экспериментов с двойной МДР в работе (Ананьев и др., 1985) и в работе (Ионин и др., 2000) подтверждает это: время восстановления величины $R=Q_2/Q_1$ до уровня 0.8 в активной среде СО:N₂=1:9 с плотностью 0.5 Амага составило в работе (Ананьев и др., 1985) примерно 50 мкс, а в работе (Ionin et al., 2001) это время в смесях СО:N₂=1:1 и СО:N₂=1:6 не превышало 6 мкс при существенно меньшей плотности газа.

В теоретической части работы выполнялись расчеты динамики генерации последовательных импульсов. Для более корректного расчета величины $R=Q_2/Q_1$

в рамках модели МКО, развитой в работе (Конев и др., 1994), было выполнено ее обобщение на случай изменяющейся во времени температуры газа (Ionin et al., 1999), (Ионин и др., 2000). В расчетах использовались те же параметры активной среды и резонатора, что и в эксперименте: смеси $\text{CO:N}_2=1:1$ и $\text{CO:N}_2=1:6$ с плотностью $\rho_0=0,047$ Амага и начальной температурой $T=110$ К; удельный энергозатрат $Q=270\div 560$ Дж/(л·Амага). Зависимость порогового значения коэффициента усиления от длины волны излучения $G_{th}^{\text{exp}}(\lambda)$ в селективном перестраиваемом резонаторе соответствовала результатам измерений оптических потерь резонатора, согласно которым с увеличением длины волны в диапазоне $\lambda=(5\div 6)$ мкм потери излучения на полный обход резонатора монотонно возрастают с 41% до 47% (Ионин и др., 1999). Динамика излучения в последовательных импульсах рассчитывалась с использованием уравнений активной среды, описанных далее в разделе 2.4. При моделировании процесса МДР величина порогового усиления G_{th} в резонаторе задавалась как зависящий от времени параметр (Ionin et al., 1999a). Начальное значение G_{th} превышало максимальное значения КУСС на рассматриваемом переходе. При расчете импульса генерации величина G_{th} сначала уменьшалась по линейному закону в течение 0.25 мкс до минимального значения равного $G_{th}^{\text{exp}}(\lambda)$, остающегося неизменным в течение 0.5 мкс, а затем возрастала до исходного значения в течение 0.25 мкс. Таким образом, полная длительность процесса модуляции добротности составляла в расчетах 1 мкс. Результаты вычислений зависимостей величины $R=Q_2/Q_1$ от времени задержки τ_{1-2} на разных переходах, выполненных с использованием моделей ОКО и МКО, сравнивались с результатами экспериментов. Сопоставление результатов расчетов, выполненных в модели ОКО, с экспериментом (см. (Ионин и др., 1999)) позволило сделать вывод, что эта модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные, полученные лишь для переходов между сравнительно низкими колебательными уровнями ($v < 10$). Для примера на Рис.2.12 представлено сравнение теории и эксперимента по динамике восстановления энергии второго импульса на переходе $v=7 \rightarrow 6$ P(16).

Расчеты, выполненные в модели ОКО для переходов между более высокими уровнями с $v > 13$, приводили к значительно более быстрому восстановлению энергии второго импульса с ростом τ_{1-2} , чем в экспериментах (Ионин и др., 1999).

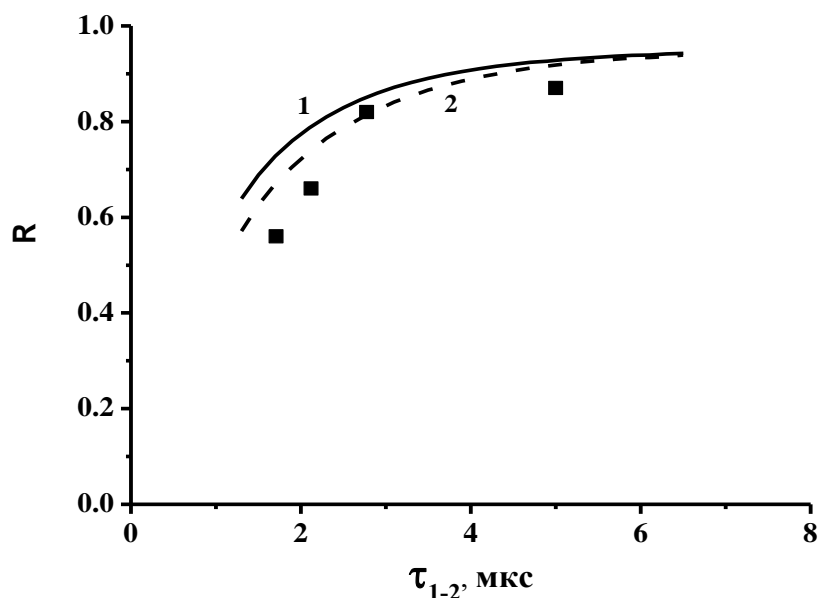


Рис. 2.12. Зависимости степени восстановления энергии второго импульса R от времени задержки τ_{1-2} для перехода $v=7 \rightarrow 6$ P(16). 1 – расчет в модели ОКО; 2 – расчет в модели МКО (Billing et al., 2003), (Cacciatore et al., 2004); (■) – результаты измерений. Удельный энерговклад 285 Дж/(л·Амага), $\text{CO:N}_2=1:6$, $\tau_d=330$ мкс.

Сравнение результатов экспериментов по динамике восстановления энергии 2-го импульса на переходах $v=13 \rightarrow 12$ P(11), $v=15 \rightarrow 14$ P(13), $v=19 \rightarrow 18$ P(15) и результатов расчетов, выполненных в (Ионин и др., 2000) с использованием моделей МКО и МКО, представлено на Рис. 2.13. Как легко видеть, с ростом v увеличивается различие между зависимостями $R(\tau_{1-2})$, измеренными в экспериментах и рассчитанными с использованием модели ОКО. Это качественно согласуется и с выводом работы (Brechignas, 1978) о том, что учет в теоретической модели лишь одноквантовых процессов VV обмена не позволяет корректно описать динамику колебательных населенностей после их кратковременного возмущения частотно-селективным излучением на отдельных переходах колебательных полос $v \rightarrow v-1$ при $v > 14$.

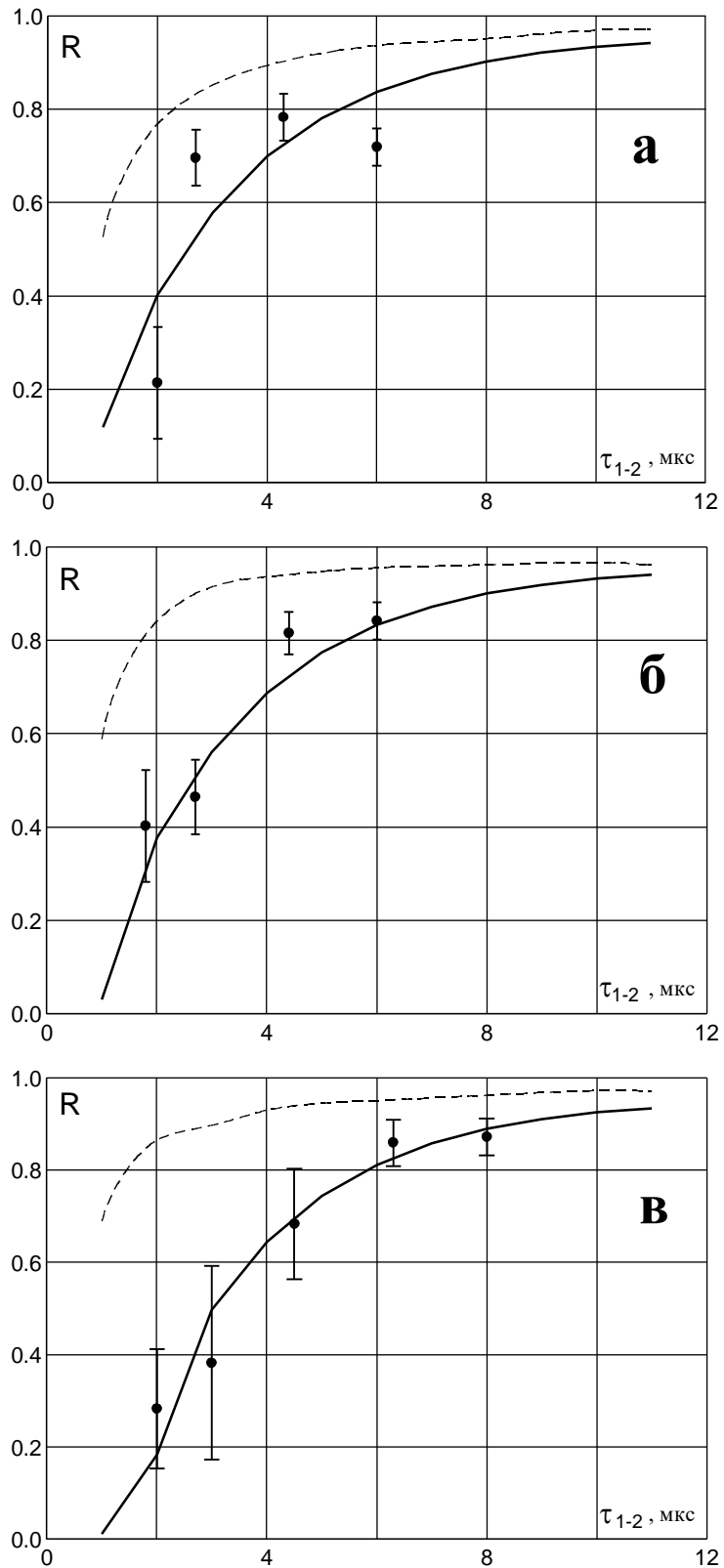


Рис. 2.13. Зависимости степени восстановления энергии второго импульса R от τ_{1-2} . Сплошная линия – расчет в модели МКО; пунктир – расчет в модели ОКО; маркеры – эксперимент; $\tau_d=590$ мкс, $\text{CO:N}_2=1:1$; **а** – переход $\nu=13 \rightarrow 12$ P(11), $Q=290$ Дж/(л·Амага); **б** – переход $\nu=15 \rightarrow 14$ P(13), $Q=335$ Дж/(л·Амага); **в** – переход $\nu=19 \rightarrow 18$ P(15), $Q=330$ Дж/(л·Амага).

Удовлетворительное согласие теории с результатами измерений $R(\tau_{1-2})$, представленными на Рис. 2.13, имеет место лишь при использовании в расчетах модели МКО. Такой же вывод можно сделать и при сопоставлении теории с экспериментом по времени восстановления энергии повторного импульса по уровню 0.8 ($\tau_{0.8}$) (Ионин и др., 2000).

В Таблице 2.1 приведены значения $\tau_{0.8}$, полученные в расчетах и в экспериментах при различном соотношении концентраций молекул СО и N_2 в активной среде и при различном удельном энергокладе с использованием моделей МКО и ОКО.

Таблица 2.1.

Время восстановления энергии повторного импульса по уровню 0.8 ($\tau_{0.8}$)

Переход, $v \rightarrow v-1$ P(J)	Состав смеси	Q, Дж/(л·Амага)	τ_d , мкс	$\tau_{0.8}$, мкс ОКО	$\tau_{0.8}$, мкс эксперимент	$\tau_{0.8}$, мкс МКО	$\tau_{0.8}$, мкс МКО*
7→6 P(16)	СО:N ₂ =1:6	285	330	2.25	2.7	2.65	3.1
13→12P(11)	СО:N ₂ =1:1	290	590	2.30	4.2	5.30	4.08
15→14 P(13)	СО:N ₂ =1:1	330	590	1.70	4.0	5.45	4.5
19→18 P(15)	СО:N ₂ =1:1	330	590	1.45	5.5	5.8	6.1

Примечание: МКО* - расчет с использованием финальной версии модели МКО, развитой в работах (Billing et al., 2003), (Cacciatore et al., 2004).

В области сравнительно высоких колебательных уровней использование модели ОКО приводит к значениям $\tau_{0.8}$ в 2÷3 раза меньшим, чем в экспериментах. Согласие теории с экспериментом в этой области уровней достигается при использовании в расчетах модели МКО, в том числе при использовании наиболее полной модели (Billing et al., 2003), (Cacciatore et al., 2004). Но здесь надо иметь в

виду, что рассмотренные экспериментальные данные были получены лишь для переходов между сравнительно низкими колебательными уровнями с $v \leq 23$, т.е. при доминировании одноквантовых и 2-х квантовых процессов VV обмена в процессах восстановления инверсии на рассматриваемых переходах. Модель МКО применима и в области более высоких колебательных уровней, в которой становится существенной роль 3-х квантовых, 4-х квантовых и асимметричных процессов VV обмена в колебательной кинетике молекул CO (см. Рис.2.5).

2.4. Кинетические уравнения активной среды CO лазера

При расчетах характеристик активной среды CO лазера использовались два больших и взаимосвязанных блока кинетических уравнений. Один из них описывает колебательную кинетику, а второй – электронную кинетику. Так как в электрическом разряде ток и поле взаимосвязаны, то по мере развития разряда происходят изменения как величины приведенного электрического поля E/N , так и плотности газа и степени его возбуждения. Все эти факторы существенно влияют на функцию распределения электронов по энергии (ФРЭЭ), приводя к изменению во времени кинетических коэффициентов. Поэтому уравнения колебательной кинетики необходимо решать совместно с уравнением Больцмана для ФРЭЭ. Самосогласованное решение этих двух блоков уравнений позволяет описывать динамику энергообмена между электронами и молекулярными колебаниями. Модель активной среды также включает уравнения, описывающие изменения интенсивности лазерного излучения, плотности и температуры активной среды в различных приближениях. При анализе характеристик быстропроточных CO лазеров и усилителей также решаются стационарные уравнения газовой динамики.

Решалось стационарное уравнение Больцмана для сферически симметричной составляющей функции распределения электронов по энергии в двухчленном приближении (Дятко и др. 1983; 1992). Указанное приближение применимо при условии слабой анизотропии функции распределения, что можно

считать выполненным, если частота упругих соударений электронов с молекулами значительно выше частоты неупругих соударений. В области значений E/N , обычно используемых при моделировании характеристик СО лазера, это условие можно считать выполненным. Данное уравнение может быть схематично записано в следующем виде (Конев и др., 1994):

$$\frac{dJ_F(u)}{du} + \frac{dJ_{el}}{du} = St(f_0), \quad (2.3),$$

где u – энергия электронов; J_F и J_{el} – потоки электронов в энергетическом пространстве, обусловленные, соответственно, наличием электрического поля и потерями энергии при упругих электронно-молекулярных столкновениях и при возбуждении молекулярных вращений. $St(f_0)$ – интеграл столкновений, учитывающий заселение колебательно- и электронно-возбужденных состояний молекул, диссоциацию и ионизацию молекул при столкновениях с электронами:

$$St(f_0) = \sum_{ik} \left\{ \left[(u + u_{ik}) f_0(u + u_{ik}) Q_{ik}(u + u_{ik}) - u f_0(u) Q_{ik}(u) \right] c_i + \left[(u - u_{ik}) f_0(u - u_{ik}) Q_{ki}(u - u_{ik}) - u f_0(u) Q_{ki}(u) \right] c_k \right\}$$

Здесь $Q_{ik}(u)$ и $Q_{ki}(u)$ – сечения процессов возбуждения и девозбуждения состояний; u_{ik} – энергия перехода; c_i и c_k – относительные концентрации молекул в нижнем и верхнем состояниях. Члены, учитывающие потери энергии электронов при упругом рассеянии и при возбуждении молекулярных вращений в левой части уравнения (2.3), вычислялись в диффузионном приближении в соответствии с указаниями работы (Дятко и др., 1992). Для $f_0(u)$ – функции распределения электронов по энергии использовалась нормировка:

$\int_0^\infty du \cdot u^{1/2} \cdot f_0(u) = 1$. Константы скорости возбуждения/девозбуждения молекул электронным ударом вычислялись следующим образом:

$$k_{i,j} = \left(\frac{2e}{m} \right)^{1/2} \int_0^\infty Q_{i,j}(u) f_0(u) u du.$$

Сечения возбуждения молекулярных вращений молекул N_2 и СО задавались так же, как и в работах (Дятко и др., 1992, 1995). Сечения рассеяния электронов на

невозбужденных молекулах CO взяты из (Land, 1978), (Haddad et al., 1983), (Ehrhardt et al., 1968), а на молекулах N₂ – из (Phelps et al., 1985). Набор сечений для He (Дятко, 1984) состоит из транспортного сечения, двух сечений возбуждения эффективных электронных уровней и сечения ионизации. Для Ar набор сечений выбирался так же, как и в (Dyatko et al., 2008). Величины сечений резонансной части колебательного возбуждения молекулы CO из основного состояния, взятые из (Ehrhardt et al., 1968), были увеличены в 1,3 раза в соответствии с рекомендациями работ (Haddad et al., 1983) и (Александров и др., 1986). Были учтены и процессы при столкновениях электронов с колебательно-возбужденными молекулами CO. Сечения резонансного возбуждения молекул на уровне $v \neq 0$ и упругого рассеяния электронов на них рассчитывались, следуя работе (Александров др., 1979). Для молекул CO на уровнях с $v \geq 9$ учитывался их энергообмен с электронами вследствие потенциального взаимодействия. При этом учитывались одноквантовые и двухквантовые процессы, а их сечения рассчитывались по формулам, полученным в первом Борновском приближении (Takajanagi, 1966), (Hake et al., 1967):

$$Q_{v,v'}(\varepsilon) = \sigma_v \cdot \frac{R_y}{\varepsilon} \ln \left(\frac{\varepsilon^{1/2} + (\varepsilon - \varepsilon_v)^{1/2}}{\varepsilon^{1/2} - (\varepsilon - \varepsilon_v)^{1/2}} \right), \text{ где } R_y - \text{ постоянная Ридберга, } \varepsilon - \text{ энергия}$$

электронов, ε_v - энергия перехода $v' \rightarrow v$; $v' = v + m$, $m = 1, 2$; $\sigma_v = (8\pi/3) \langle v' | \mu | v \rangle^2 \cdot a_0^2$,

a_0 - радиус Бора. При расчете квадратов матричных элементов дипольного

момента $\langle v+1 | \mu | v \rangle^2$ использовались коэффициенты Эйнштейна для переходов

$v' \rightarrow v$ и $1 \rightarrow 0$ с той же нормировкой величины $\langle 1 | \mu | 0 \rangle^2$, что и в (Hake et al., 1967).

Таким образом, искомые сечения колебательного возбуждения для одноквантовых процессов ($m=1$):

$$Q_{v,v'}(\varepsilon) = Q_v^m \cdot f(x), \tag{2.4},$$

$$Q_v^m = Q \cdot \left(\frac{E_{0,1}}{E_{v,v+1}} \right)^4 \frac{A_{v+1,v}}{A_{1,0}}; \quad Q = 0.2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-1}; \quad x = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_v} \right); \quad f(x) = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{\sqrt{x} + \sqrt{x-1}}{\sqrt{x} - \sqrt{x-1}} \right)$$

Аналогичным образом рассчитывались и сечения двухквантовых процессов. Трех- и четырех-квантовые процессы не учитывались из-за малости сечений.

При решении уравнения Больцмана для ФРЭЭ использовался численный алгоритм, описанный в работах (Lacina, 1979), (Кочетов и др., 2002). Дифференциальное уравнение заменялось конечной разностной схемой, определенной на равномерной сетке по оси энергии. Полученная система уравнений решалась методом прогонки с последующими итерациями по нелинейности до выполнения условия сходимости по вычисляемой ФРЭЭ до заданного значения относительной точности ξ . Число ячеек в разбиении интервала интегрирования по энергии составляло 2000, а $\xi=10^{-5}$. При численном решении уравнения Больцмана для ФРЭЭ контролировался полный баланс энергии электронов. В расчетах характеристик активной среды импульсных и быстропотоčných СО лазеров баланс энергии электронов выполнялся с точностью не хуже 1%. Уравнение Больцмана пересчитывалось с шагом по времени, определяемым по скорости изменения контролируемых параметров (E/N и относительная населенность первого колебательного уровня).

Система уравнений, описывающая эволюцию населённости колебательных уровней молекул СО вплоть до уровня $v=50$ и молекул N_2 до уровня $v=40$ в предположении неизменной плотности газа при использовании пространственно-однородной (0 – мерной) модели схематично может быть представлена в виде:

$$\frac{dn_v}{dt} = R_{e-v}^v + R_{V-v}^v + R_{V-T}^v + R_{SP}^v + R_{IND}^v \quad (2.5),$$

где R_{e-v}^v , R_{V-v}^v , R_{V-T}^v , R_{SP}^v , R_{IND}^v - скорости изменения населенности уровня v электронным ударом, в процессах VV-обмена, VT-релаксации, при спонтанном и индуцированном излучении, соответственно. Отдельные члены кинетических уравнений имеют вид: $R_{e-v}^v = \sum_i n_e \cdot n_i \cdot k_{i,v} - \sum_i n_e \cdot n_v \cdot k_{v,i}$, где n_e – концентрация электронов, $k_{i,v}$ – константа скорости процесса $AB(i)+e \rightarrow AB(v)+e$, AB – рассматриваемая двухатомная молекула. Концентрация электронов в выражении

для R_{e-v}^v может задаваться различными способами. В случае если удельная мощность накачки в разряде $W(t)$ и доля этой мощности η_{VIB} , вкладываемая в колебания молекул, хорошо известны, то $n_e = \frac{W(t) \cdot \eta_{VIB}}{\sum_v \sum_i (k_{i,v} \cdot n_i - k_{v,i} \cdot n_v) \cdot E_v}$, где E_v – колебательная энергия молекулы на уровне v . Концентрация электронов в ЭИ разряде может находиться и из условия равенства величины $q(t)$ – скорости рождения электрон-ионных пар в разряде под действием внешнего источника и скорости электрон-ионной рекомбинации равной $\beta_e \cdot n_e^2$, где β_e – коэффициент рекомбинации. Величина $q(t)$ может быть рассчитана, например, по формулам работы (Cason et al., 1977).

Член R_{VV}^v в уравнениях (2.5) вычислялся в модели МКО с учетом процессов одноквантового, многоквантового и асимметричного VV обмена:

$$R_{VV}^v = \sum_{m \geq 1} [W_{v+m,v} n_{v+m} + W_{v-m,v} n_{v-m} - n_v (W_{v,v+m} + W_{v,v-m})] + \\ + \sum_{v \geq 30} \{Q_{v-2,v}^{1,0} n_{v-2,v} n_1 + Q_{0,1}^{v+2,v} n_{v+2} n_0 - n_v (Q_{v,v+2}^{1,0} n_1 + Q_{0,1}^{v,v-2} n_0)\},$$

где $W_{v+m,v} = \sum_{i \geq m} Q_{i-m,i}^{v+m,v} \cdot n_{i-m}$ – частота переходов с уровня $v+m$ на уровень v в процессах VV обмена m колебательных квантов. Частоты переходов $W_{v-m,v}$, $W_{v,v+m}$ и $W_{v,v-m}$ вычисляются аналогично. Здесь $Q_{i-m,i}^{v+m,v}$ – константы скорости m -квантового обмена. Учет асимметричного VV обмена между молекулами СО осуществляется в этом выражении за счет слагаемых в фигурных скобках, где $Q_{0,1}^{v,v-2}$ и $Q_{v-2,v}^{1,0}$ константы скорости прямых и обратных процессов.

При наличии в активной среде молекул азота кинетические уравнения содержат дополнительные члены той же структуры, что и в выражении (2.5), учитывающие процессы одноквантового VV обмен между молекулами азота, VV' обмен между молекулами СО и N₂, а также асимметричный обмен между этими молекулами. Как уже отмечалось в Гл. 1, при VV' обмене между молекулами СО и N₂ и между молекулами N₂, ролью процессов многоквантового обмена (кроме

процессов асимметричного обмена двух квантов на один) можно пренебречь. Используемый набор констант скорости процессов одноквантового обмена между молекулами CO и N₂ основан на результатах полуклассических расчетов, которые согласуются с экспериментом в широком температурном диапазоне и аппроксимируются аналитически (см. раздел 1.4).

Вклад процессов VT релаксации в (2.5) рассчитывался следующим образом:

$R_{VT} = \sum_i (Q_{v,v-1}^i n_v - Q_{v,v-1}^i n_{v-1} \exp(-\frac{E_v - E_{v-1}}{kT})). N_i$, где $Q_{v,v-1}^i$ – константа скорости VT релаксации при столкновении с $i^{\text{ой}}$ компонентой смеси, E_v – колебательная энергия рассматриваемой молекулы на уровне v . Константы скорости процессов VT релаксации CO(v)+M→CO(v-1)+M и N₂(v)+M→N₂(v-1)+M (M=CO, N₂, He) вычислялись по формуле модифицированной ШСГ теории (Smith et al., 1976):

$$K_{v,v-1}^M = a \cdot Z \cdot T \cdot \frac{v}{1 - \delta \cdot v} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{2T}\right) \cdot f(y(\Delta E, T)) \cdot F \quad (2.6)$$

Здесь использованы те же обозначения, что и в разделе (1.18); $\Delta E = (E_v - E_{v-1})$, а коэффициенты a и l_{ST} при столкновениях молекул CO(v)+CO, CO(v)+N₂ и N₂(v)+N₂ заимствовались из работы (Smith et al., 1976). При вычислениях констант скорости VT релаксации колебательно-возбужденных молекул CO на атомах He в формуле (2.6) использовалось значение коэффициента $a=1.13 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$, определенное в соответствии с данными экспериментальной работы (Reid et al., 1997). В области высоких колебательных уровней константы скорости VT релаксации молекул CO на атомах He уточнялись с учетом результатов полуклассических вычислений (Cacciatore et al., 1983). При сравнении зависимостей констант скорости $K_{v,v-1}^M$ (M=He) от колебательного квантового числа v , рассчитанных с использованием формулы (2.6) и полученных в полуклассических вычислениях в работе (Cacciatore et al., 1983), было установлено, что для $v \leq 25$ эти зависимости, нормированные на величину константы VT релаксации молекулы CO(v=1), очень близки (см. в (Cacciatore et

al., 2004)). Для более высоких уровней v при расчете констант скорости этих процессов в выражение (2.6) был добавлен множитель, представляющий собой полином шестого порядка по v с коэффициентами: $c_0=1.28$, $c_1=-0.19$, $c_2=0.03$, $c_3=-1.3 \cdot 10^{-3}$, $c_4=2.1 \cdot 10^{-5}$, $c_5=-8 \cdot 10^{-8}$, $c_6=-5 \cdot 10^{-10}$, найденными из условия наилучшей аппроксимации зависимости констант скорости, рассчитанной в работе (Casciatiore et al., 1983) для молекул на уровнях $v > 25$.

Константы скорости процессов VT релаксации при столкновениях колебательно возбужденных молекул CO(v) с атомами Ar вычислялись по формуле ШСГ теории, приведенной в работе (Plonjes et al., 2000):

$$K_{v,v-1} = \frac{10^{-7} \cdot kT}{\exp(10.38) \cdot f(\lambda_{1,0}) \cdot [1 - \exp(-\omega_e/T)]} \cdot \frac{v}{1 - \delta \cdot v} \cdot f(\lambda_{v,v-1}); \text{ где } f(\lambda_{v,v-1}) \text{ вычислялась}$$

так же, как и в формуле (1.18) Гл. 1, а $\lambda_{v,v-1} = 2^{-1.5} \sqrt{\frac{1.335 \cdot 10^{-3}}{T}} \cdot \omega_e \cdot (1 - 2\delta \cdot v)$.

Данные о константах скорости VT релаксации при столкновениях N₂(v)-Ar в литературе отсутствуют. Можно ожидать, что эти процессы протекают медленнее, чем процессы VT релаксации при столкновениях CO(v)-Ar, что связано с отличиями в потенциалах атомно-молекулярного взаимодействия для этих пар частиц, главным образом, из-за отсутствия у молекул N₂ постоянного дипольного момента. Это обстоятельство было приближенно учтено: константы VT релаксации при столкновениях N₂(v)-Ar вычислялись так же как при столкновениях CO(v)-Ar, но с ослабляющим множителем 0.25. Примерно такое же соотношение между константами скорости VT релаксации при столкновениях N₂(v)-He и CO(v)-He использовалось в работе (Smith et al., 1976).

Удельная мощность нагрева среды (W^*) в разряде и в послесвечении складывается из нескольких слагаемых: $W^* = W_{разр} + W_{VV} + W_{VV}^{ac} + W_{VT}$, где $W_{разр}$ – мощность «прямого» нагрева в разряде за счет возбуждения молекулярных вращений электронным ударом и упругого рассеяния электронов; W_{VV} – мощность тепловыделения в процессах VV обмена; W_{VV}^{ac} и W_{VT} – мощности тепловыделения в процессах асимметричного VV обмена и VT релаксации.

Мощности тепловыделения в указанных процессах можно выразить как сумму слагаемых, соответствующих этим процессам с участием различных компонент смеси. Так для каждого сорта j двухатомных молекул, участвующих в процессах одноквантового VV обмена, справедливо:

$$W_{VV}^j = \sum_{v \geq 0} \sum_{i \geq 1} Q_{i-1,i}^{v+1,v} n_{i-1} n_{v+1} \Delta_{v+1,i} + \sum_{v \geq 1} \sum_{i \geq 1} Q_{v-1,v}^{i,i-1} n_i n_{v-1} \Delta_{i,v} - \sum_{v \geq 0} \sum_{i \geq 1} Q_{v,v+1}^{i,i-1} n_i n_v \Delta_{i,v+1} - \sum_{v \geq 1} \sum_{i \geq 1} Q_{i-1,i}^{v,v-1} n_{i-1} n_v \Delta_{v,i}$$

где $Q_{i-1,i}^{v+1,v}$ – константы скорости одноквантовых процессов колебательно-колебательного обмена в процессах: $AB(v+1)+AB(i-1) \rightarrow AB(v)+AB(i)$, $\Delta_{v+1,i} = (E_{v+1} - E_v - E_i + E_{i-1})$ – дефект энергии в этих процессах. Под АВ здесь подразумеваются молекулы CO, N₂, O₂. Аналогичным образом вычисляются мощности нагрева в одноквантовых процессах перекрестного VV' обмена между различными молекулами, в процессах многоквантового VV обмена, протекающих без изменения числа колебательных квантов и в процессах асимметричного обмена двух квантов на один.

Мощность нагрева в процессах VT релаксации $AB(v)+M \rightarrow AB(v-1)+M$ при столкновениях с каждой компонентой активной среды M вычислялась так:

$$W_{VT}^{AB} = \sum_{v \geq 1} (Q_{v,v-1}^M n_v - Q_{v,v-1}^M \exp(-\frac{\Delta_{v,v-1}}{kT}) n_{v-1}) N_{mol}^M \Delta_{v,v-1}$$

Здесь M – конкретная молекулярная или атомная компонента активной среды, N_{mol}^M – число этих частиц в единице объема, $Q_{v,v-1}^M$ – константы скорости VT релаксации молекулы АВ, $\Delta_{v,v-1} = (E_v - E_{v-1})$.

Важной особенностью активной среды CO лазера является уменьшение тепловыделения в процессах колебательного энергообмена с ростом интенсивности резонансного излучения (см., например, в (Дерюгин и др., 1985)). Дело в том, что рост интенсивности излучения приводит к уменьшению потока колебательных квантов на верхние уровни молекул CO и, таким образом, к уменьшению потерь энергии в процессах VV обмена и VT релаксации. Этот эффект самовоздействия может приводить к уменьшению оптических неоднородностей в активной среде и угловой расходимости излучения с ростом

его мощности, что важно для создания СО лазеров и усилителей с малой угловой расходимостью излучения.

При вычислении R_{SP}^v в уравнении (2.5) учитывался вклад спонтанного излучения на переходах фундаментальной полосы и двух первых обертонов:

$$R_{SP}^v = n_{v+1}A_1^{v+1} + n_{v+2}A_2^{v+2} + n_{v+3}A_3^{v+3} - n_v(A_1^v + A_2^v + A_3^v),$$

где A_1^v, A_2^v, A_3^v - коэффициенты Эйнштейна для переходов $v \rightarrow v-1$, $v \rightarrow v-2$, $v \rightarrow v-3$. Значения указанных коэффициентов брались в соответствии с рекомендациями работы (Langhoff et al., 1995).

Скорость радиационного заселения/опустошения колебательного уровня v в (2.5) в процессах индуцированного излучения на переходах фундаментальной полосы: $R_{IND_1}^v = g_{v+1,j} \Pi_{v+1,j} - g_{v,j} \Pi_{v,j}$, где $g_{v,j}$ - коэффициент усиления/поглощения на переходе $(v; j'-1) \rightarrow (v-1; j')$, $\Pi_{v,j}$ - соответствующая плотность потока фотонов. При наличии генерации на первом колебательном обертоне последний член в (2.5) имеет вид: $R_{IND_2}^v = g_{v+2,j} \Pi_{v+2,j} - g_{v,j} \Pi_{v,j}$, где $g_{v,j}$ и $\Pi_{v,j}$ коэффициент усиления на переходе $(v;j-1) \rightarrow (v-2;j)$ и плотность потока фотонов в активной среде. При одновременной генерации на переходах фундаментальной полосы и обертона в уравнении (2.5) учитывается сумма членов $R_{IND_1}^v$ и $R_{IND_2}^v$. Коэффициенты усиления/поглощения в активной среде на переходах P- и R-ветвей рассчитывались в соответствии с формулой Патела (Patel, 1964) в том же виде, как и в работе (Конев и др., 1977а):

$$g_{v,j} = \frac{\lambda^2}{8\pi kT} A_{v,v'} S_j \left[N_v B_v \exp\left(-\frac{B_v F(j \pm 1)}{kT}\right) - N_{v'} B_{v'} \exp\left(-\frac{B_{v'} F(j)}{kT}\right) \right] G(\lambda) \quad (2.7)$$

Из этой формулы следует, что коэффициент усиления может быть положительным только для P-ветви. В (2.7) $F(j) = j(j+1)$, "+" соответствует P-ветви, "-" - R-ветви; $S_j = j+1$ для P-ветви, $S_j = j$ для R-ветви; $A_{v,v'}$ - коэффициент Эйнштейна, λ - длина волны, $G(\lambda)$ - нормированный профиль линии, N_v -

населенность уровня v , B_v - вращательная постоянная, $v'=v-1$ для переходов основной полосы, $v'=v-2$ для обертона. При вычислениях $G(\lambda)$ использовались формулы из книги (Penner, 1959), позволяющие учесть совместное воздействие столкновительного и доплеровского уширения линии:

$$G(\lambda) = \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \frac{H(b)}{\Delta \omega_D}; \quad b = \frac{\Delta \omega_L}{\Delta \omega_D} \sqrt{\ln 2}; \quad \Phi(b) = \frac{2}{\pi} \int_0^b \frac{dx}{\exp(x^2)}; \quad H(b) = [1 - \Phi(b)] \exp(b^2);$$

где $\Delta \omega_D = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{M}}$ - доплеровская ширина линии по уровню 0.5, ω -

частота, M - молекулярная масса CO. Столкновительная ширина линии по уровню 0.5 вычислялась по формуле $\Delta \omega_L = 2 \sum_i \gamma_i p_i$, где p_i - парциальное

давление i -ой компоненты смеси, γ_i - полуширина линии, обусловленная столкновением молекул CO с i -ой компонентой. Зависимости γ_i от номера

вращательной компоненты Р-ветви и от температуры газа были заимствованы из работы (Конев и др., 1977а). При вычислениях функции Фойгта $H(b)$

использовались асимптотические выражения, справедливые при различных значениях b (Лосев, 1977), (Р. Гросс, Дж. Ботт, 1980). Длины волн излучения на

рассматриваемых переходах рассчитывались с использованием формулы Данхема для энергии колебательно-вращательных состояний молекулы CO в основном

электронном состоянии $E(v, j) = \sum_{k,l} Y_{k,l} \cdot [v + 1/2]^k \cdot [j \cdot (j + 1)]^l$. Коэффициенты

$Y_{k,l}$ для $k=(1 \div 10)$ и $l=(1 \div 4)$ были взяты из работы (Guelashvili et al., 1983).

Для расчёта интенсивностей лазерного излучения в активной среде $I_{v,j}$ на переходах фундаментальной полосы в рамках пространственно-однородных моделей использовались простейшие уравнения баланса фотонов в резонаторе:

$$\frac{d\Pi_{v,j}}{dt} = c \cdot (g_{v,j} - G_{th}) \cdot \Pi_{v,j} + c \cdot \frac{\Omega}{4\pi} n_v A_1^v, \quad (2.8),$$

где $\Pi_{v,j}$ - плотность потока фотонов, c - скорость света, Ω - угловая апертура выходного зеркала, G_{th} - пороговое значение коэффициента усиления в

резонаторе. Интенсивность излучения $I_{v,j} = \Pi_{v,j} \cdot \hbar\omega$, где $\hbar\omega$ – энергия кванта на рассматриваемом переходе. Уравнения баланса фотонов при генерации на обертоне имеют аналогичную структуру. Интегрирование уравнений (2.8) осуществлялось с использованием явно-неявной схемы (Кочетов и др., 1984). В квазистационарном режиме генерации для расчета интенсивностей хорошо применим метод постоянного усиления, подробно описанный в работах (Конев и др., 1977, 1979, 1981a), основанный на использовании соотношения $g_{v,j}(t) = G_{th}$. Это подтверждает выполненное в работе (Кочетов и др., 1984) сопоставление результатов расчетов интенсивности излучения импульсного СО лазера с использованием уравнений (2.8) и метода постоянного усиления.

Изменение плотности активной среды импульсного СО лазера также влияет на динамику КФР молекул, КУСС и энергетические характеристики лазера. В условиях экспериментов по исследованию импульсных СО ЭИЛ, выполненных в ФИАН (см., например, в (Ветошкин и др., 2005)), возбужденный газ расширялся в буферный объём, во много раз превосходящий объём активной среды. В расчетах такое расширение приближенно учитывалось с помощью выражения для временной зависимости плотности активной среды, которое описывает переход от изохорического режима расширения к изобарическому режиму:

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + N_0 \frac{T_0}{T} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \quad (2.9)$$

Здесь N_0 и T_0 начальная плотность и температура газа; $\tau = \Delta r / v_s$; Δr – характерный поперечный размер активной среды; v_s – скорость звука. В уравнениях (2.5) при этом появляется дополнительный член, соответствующий закону изменения плотности газа (2.9). Изменение температуры газа при этом описывалось приближенным выражением, предложенным в работе (Акишев, 1982):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{W^*}{(C_v \exp(-t/\tau) + C_p (1 - \exp(-t/\tau)))}, \text{ где } C_v - \text{удельная теплоемкость при}$$

постоянном объеме, C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении.

Представленные выше уравнения соответствуют 0-мерной модели. При исследовании характеристик быстропротекающих СО лазеров использовалась одномерная модель активной среды (Гурашвили и др., 1988), (Головин и др., 1996), (Бородин и др., 1996). При этом рассматривалось стационарное одномерное течение газа в разрядной камере, сечение которой может изменяться вдоль потока. В этом случае уравнения для колебательных населённостей рассматриваемых двухатомных молекул имеют вид:

$$\frac{dn_v}{dx} \cdot v(x) = R_{e-v}^v + R_{VV}^v + R_{VT}^v + R_{SP}^v + R_{IND}^v + v(x) \cdot n_v \cdot \left(\frac{1}{P} \frac{dP}{dx} - \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \right),$$

где используются те же обозначения, что и в (2.5), x – координата вдоль потока, $v(x)$ – скорость потока, P – статическое давление, T – газовая температура. Уравнения для плотности потока фотонов $\Pi_{v,j}$ в одномерной модели с использованием тех же обозначений, что и в (2.8) имеют вид:

$$v(x) \frac{d\Pi_{v,j}}{dx} = c \cdot (g_{v,j}(x) - G_{th}(x)) \cdot \Pi_{v,j}(x) + \frac{c \cdot \Omega}{4\pi} n_v(x) A_1^v, \quad (2.10)$$

Для переменных P и T решались следующие уравнения, вытекающие из стационарных уравнений газовой динамики и уравнения Клайперона:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dP(x)}{dx} = \frac{1}{v(x)} \cdot \frac{(\gamma-1) \cdot M^2}{M^2-1} \cdot W^* - \gamma P(x) \frac{M^2}{M^2-1} \cdot \frac{1}{S(x)} \cdot \frac{dS(x)}{dx} \\ \frac{dT(x)}{dx} = \frac{T}{P(x)v(x)} \cdot \frac{(\gamma-1) \cdot (\gamma M^2 - 1)}{(M^2-1)\gamma} \cdot W^* - \frac{(\gamma-1) M^2}{M^2-1} \cdot \frac{T(x)}{S(x)} \cdot \frac{dS(x)}{dx} \end{array} \right.$$

где M – число Маха, $S(x)$ – площадь поперечного сечения канала, $\gamma = C_P/C_V$, (см. в (Занозина и др., 2011)).

Описанная здесь одномерная модель была обобщена в работе (Гурашвили и др., 2012) до двумерной. Это позволяет учитывать неоднородность параметров разряда и активной среды по высоте межэлектродного зазора, возникающую вследствие пространственно-неоднородной ионизации газовой смеси высокоэнергетическими электронами и краевых эффектов. При этом

распределение скорости ионизации по высоте межэлектродного зазора рассчитывается следующим образом. Прохождение быстрых электронов через среду (через фольгу и газ) моделируется методом Монте-Карло в приближении «укрупненных соударений». При этом изменения направления движения и потери энергии электрона разыгрываются после прохождения им тонкого слоя вещества по формулам, полученным в рамках теории многократного рассеяния (см. в (Гурашвили и др., 2012а)).

Для описания стационарного течения газа в данной модели используется многоструйное приближение. При этом весь поток разбивается по высоте на одномерные струи, такие, что в поперечном сечении отдельной струи параметры потока не меняются. Расчеты параметров разряда и активной среды вдоль каждой струи выполняются самосогласованно в рамках итерационной процедуры. При заданном распределении параметров активной среды и скорости ионизации в объеме ГРК рассчитывается концентрация электронов, потенциал и напряженность поля, плотность тока разряда. Распределения напряженности электрического поля и плотности тока разряда вычисляются в приближении квазинейтральной плазмы из уравнения $div \vec{j} = 0$, где $\vec{j} = |e| \mu_e n_e \vec{E}$, e – заряд электрона, μ_e – подвижность электронов, n_e – концентрация электронов, $\vec{E} = -grad \varphi$, φ – потенциал поля. Подвижности μ_e находятся по ФРЭЭ, значения n_e – из уравнения баланса для концентрации электронов в несамостоятельном разряде: $\rho v \frac{d}{dx} \left(\frac{n_e}{\rho} \right) = q(x, y) - \beta_e \cdot n_e^2$. Здесь $q(x, y)$ – распределение скорости рождения электрон-ионных пар в разрядном промежутке под действием внешнего источника, β_e – коэффициент электрон-ионной рекомбинации, ρ – плотность газа.

Далее последовательно рассчитываются все отдельные струи и при этом самосогласованно решаются те же системы уравнений, что и в одномерной модели: уравнения колебательной кинетики, уравнение Больцмана для ФРЭЭ, уравнения газовой динамики, уравнения для плотности потока фотонов. Найденные при этом распределения плотности газа, мощности нагрева, КФР

молекул СО по колебательным уровням и других параметров активной среды используются для следующей итерации. Выход из итерационного цикла осуществляется по мере сходимости значений температуры газа во всех узлах сетки с постоянным шагом.

Хотя СО лазеры являются наиболее энергетически эффективными в классе газовых электроразрядных лазеров (см., например, (Басов и др., 1980), (Mann, 1976), (Klosterman et al., 1979), (Dymshits et al., 1994)), угловая расходимость их излучения может на порядок и более превышать дифракционную (Басов и др., 1980), (Лиуконен и др., 1992), (Elkin et al., 1992). Для теоретического исследования пространственно-яркостных характеристик излучения СО лазера потребовалась разработка дифракционных моделей, которая была начата в работах (Бененсон и др., 1987), (Елкин и др., 1990), ((Елкин и др., 1990а). В этих работах расчеты характеристик быстропротекающих СО лазеров или СО лазерных усилителей выполнялись в дифракционном приближении параболического уравнения в двумерной постановке. Параболические уравнения для комплексных амплитуд полей (см. в (Леонтович, 1944)), на колебательно-вращательном переходах ($v \rightarrow v-1, j-1 \rightarrow j$), распространяющихся вдоль оси Z (E_v^+) и в обратном направлении (E_v^-) имеют вид:

$$\pm 2ik_v \cdot \frac{\partial E_v^\pm}{\partial z} + \frac{\partial^2 E_v^\pm}{\partial x^2} = ik_v (g_v + ik_v (n^2 - 1)) E_v^\pm \quad (2.11),$$

где k_v , g_v - волновой вектор излучения и коэффициент усиления интенсивности поля на этих же переходах, соответственно; n - показатель преломления, z - продольная координата (по лучу), x - поперечная координата. Система уравнений (2.11) решалась совместно с уравнениями колебательной кинетики и газовой динамики в одномерной постановке, описанными в данном разделе, и уравнением Больцмана для ФРЭЭ, что позволяло наиболее полно учитывать процессы энергообмена в активной среде.

Решение системы параболических уравнений в активной среде СО лазера выполнялось как с использованием двухслойной разностной схемы Кранка-

Никольсона, так и с предложенным в работах (Sigman et al., 1974), (Sziklas et al., 1975) методом расщепления по процессам дифракции и усиления-рефракции, в близкой к работе (Lax et al., 1985) реализации. Как при использовании разностного метода, так и метода расщепления задача о нахождении поля в резонаторе с активной средой решалась методом итераций. Итерации продолжались до достижения требуемой сходимости по полю излучения для всех переходов. Колебательно-вращательные переходы, на которых происходит генерация, также уточнялись в итерационном процессе. Начальное распределение амплитуды поля на рефлекторе соответствовало распределению интенсивности в резонаторе, рассчитанному с использованием одномерной модели.

После решения системы параболических уравнений с помощью преобразования Фурье рассчитывались угловые распределения интенсивностей излучения на рассматриваемых переходах в дальней зоне:

$$J^{(v)}(\theta) = \frac{k_v}{2\pi} \cdot \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E_v^+(x) \cdot \exp(-ik_v \theta x) dx \right|^2, \text{ где } E_v^+(x) \text{ — зависимость поля на}$$

переходе в полосе $v \rightarrow v-1$ от поперечной координаты на выходе из резонатора. По угловым распределениям $J^{(v)}(\theta)$ вычислялись угловые расходимости $\theta_{0.5}^{(v)}$ и $\theta_{0.9}^{(v)}$ по уровню 0.5 и 0.9 полной мощности, определенные следующим образом:

$$\theta_{0.5}^{(v)} = \Phi_{0.75}^{(v)} - \Phi_{0.25}^{(v)} \text{ и } \theta_{0.9}^{(v)} = \Phi_{0.95}^{(v)} - \Phi_{0.05}^{(v)}$$

Здесь $\Phi_{\alpha}^{(v)}$ - угол, для которого доля мощности излучения на данном переходе равна α в интервале от $-\infty$ до Φ . Аналогично вычислялась угловая расходимость многочастотного излучения с использованием $J(\theta) = \sum_v J^{(v)}(\theta)$.

Применимость описанных выше уравнений активной среды не ограничивается расчетами характеристик электроразрядных СО лазеров в различных приближениях. Эти уравнения используются и при решении различных задач, возникающих при взаимодействии излучения с молекулами СО. В частности, в работе (Кочетов и др., 1995) в рамках одномерной модели

выполнялось численное моделирование оптической накачки СО-содержащих смесей газов резонансным излучением. В связи с обсуждавшейся в литературе (см., например, (Ковалев, 1990), (Галушкин и др., 1994)) возможностью обращения волнового фронта излучения СО лазера при четырехволновом взаимодействии с обратной связью в собственной активной среде уравнения активной среды СО лазера используются и в расчетах материальных решеток, возникающих при этом в активной среде. Так в работах (Бердышев и др., 1993, 1994, 1996), (Berdyshev et al., 1996) были рассчитаны характеристики материальных решеток, возникающих при использовании схемы вырожденного четырехволнового смешения излучения быстро-проточных СО ЭИЛ в собственных активных средах. Расчеты амплитудных и фазовых решеток, возникающих при использовании этой же схемы смешения в активной среде импульсных СО ЭИЛ выполнялись с использованием описанной выше 0-мерной модели (Ионин и др., 2000а).

2.4.1. Анализ ряда приближений, использованных в расчетах

В соответствии с (2.10) спектр генерации в рамках одномерной модели рассчитывался в каждой точке независимо, в то время как в реальном резонаторе обычно обеспечивается эффективное "перемешивание" излучения между различными областями потока газа. В рамках данного метода также не учитывается изменение интенсивности вдоль оси резонатора. Для верификации практической применимости метода в работах (Елкин и др., 1990), (Elkin et al., 1992) было проведено сопоставление результатов, полученных как с его использованием, так и с более точным методом, основанным на решении системы параболических уравнений для поля в неустойчивом резонаторе с активной средой. Спектр генерации, рассчитанный при использовании уравнений (2.10) содержит 2÷3 вращательных компоненты Р-ветви на каждом колебательном переходе, тогда как в рамках дифракционной модели каждому колебательному переходу соответствует лишь одна вращательная компонента. Как правило, эти

вращательные компоненты на каждом колебательном переходе совпадают с теми, которые находятся при решении уравнений (2.10) вблизи оси резонатора. Как следует из результатов расчетов, колебательные спектры излучения, рассчитанные с использованием обоих методов, – весьма близки. Было показано, что при использовании в расчетах одномерной модели для условий работы (Елкин и др., 1990) энергия излучения завышается примерно на 3% от величины удельного энерговклада по сравнению с результатами полученными с дифракционной моделью.

Существенное упрощение модели состоит и в том, что в расчетах учитывалась лишь наиболее распространенная изотопическая модификация молекулы CO: $C^{12}O^{16}$. Однако природная окись углерода содержит и другие изотопические модификации. В частности, содержание молекул $C^{13}O^{16}$ составляет примерно 1%, а $C^{12}O^{18}$ 0.2%. Влияние примесей этих изотопически модифицированных молекул на энергетический баланс CO лазера было изучено ранее в работах (Бункин и др., 1982), (Конев и др., 1983), в которых в частности было показано, что без учета этих примесей расчетная величина удельного энергосъема импульсного CO лазера незначительно завышается (на 2÷3% от величины удельного энерговклада). Основной эффект связан с тем, что после быстрого установления квазиравновесия в процессах VV' обмена средняя энергия запасенная в колебаниях молекул $C^{13}O^{16}$ и $C^{12}O^{18}$ с меньшим колебательным квантом в несколько раз превышает среднюю энергию, приходящуюся на молекулу $C^{12}O^{16}$. В меньшей степени сказывается и увеличение потерь энергии при колебательно-колебательном обмене между изотопологами CO. В результате, остаточная (пороговая) энергия в активной среде CO лазера возрастает, что и приводит к уменьшению энергетической эффективности лазера. Таким образом, существенное упрощение теоретической модели приводит к указанному выше незначительному завышению расчетной энергетической эффективности.

Другое важное приближение, использованное в расчетах, связано с учетом прямого нагрева газа в разряде. При сравнительно низких значениях параметра

$E/N (\approx 1 \cdot 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2)$, характерных для разрядов, используемых в импульсных СО ЭИЛ, прямой или «быстрый» нагрев газа происходит по двум каналам. Во-первых, газ греется при упругих столкновениях электронов с тяжелыми частицами, а, во-вторых, в результате возбуждения электронным ударом молекулярных вращений, характеризующихся чрезвычайно быстрой вращательно-поступательной релаксацией. Если распределение мощности накачки, затрачиваемой на возбуждение колебаний молекул, между различными компонентами газовой смеси и между различными колебательными уровнями находилось при совместном решении уравнения Больцмана для ФРЭЭ и уравнений колебательной кинетики, то доля мощности накачки η_T , теряемая на прямой нагрев, задавалась в расчетах импульсных СО ЭИЛ как параметр. Как известно, повышение температуры активной среды ведет к уменьшению КПД. По этой причине величина η_T оказывает сильное влияние на расчетные характеристики СО лазера и относительно небольшое его увеличение ведет к значительному уменьшению КПД лазера. В связи с этим вопрос о корректном задании величины η_T в расчетах СО ЭИЛ многократно обсуждался в ряде экспериментальных и теоретических работ. В большей части этих работ констатировалось существенное противоречие между теорией и экспериментом заключающееся в том, что определение величины η_T в несамостоятельном разряде путем решения уравнения Больцмана для ФРЭЭ (Конев и др., 1977б) приводит к величинам, заметно заниженным по сравнению с результатами экспериментов (Басов и др., 1983), (Басов и др., 1984). В свою очередь использование в расчетах характеристик СО лазера значений η_T , полученных при решении уравнения Больцмана, приводит к существенному завышению КПД (см. в (Булавин и др., 1981)).

Указанное расхождение теории и эксперимента возможно связано с имеющейся неопределенностью сечений взаимодействия электронов с молекулами СО и N₂. Проблема корректного задания в модели доли мощности

накачки, теряемой на прямой нагрев, усугубляется и наличием существенного разброса результатов экспериментальных измерений этой величины. Это иллюстрирует Таблица 2.2, в которой приведены результаты нескольких таких экспериментов, выполненных с использованием различных методик при значении $E/N \approx 1 \cdot 10^{-16}$ В·см². Данная Таблица содержит значения η_T , хотя во многих из работ, цитируемых в Таблице, приводится лишь доля мощности накачки, вкладываемая в колебания молекул η_{VIB} , удовлетворяющая соотношению $\eta_T + \eta_{VIB} = 1$. Замечу, что для азота экспериментально измеренная в работах (Culick et al., 1976), (Дерюгин и др., 1988) доля мощности накачки, теряемая на прямой нагрев газа ($\eta_T \approx 0.1$ при $E/N \approx 1 \cdot 10^{-16}$ В·см²), хорошо согласуется с рассчитанной в работе (Конев и др., 19776).

Таблица 2.2. Экспериментальные данные по величине η_T

η_T	Состав смеси	Публикации	Что измерялось
0.1	N ₂	(Culick, 1976)	Динамика плотности газа
0.12	CO:N ₂ :Ar:He:H ₂	(Klosterman et al., 1979)	КУСС
0.2-0.3	CO	(Басов и др., 1983)	КУСС
0.3	CO	(Басов и др., 1984)	Динамика давления газа
0.2	N ₂		
0.2	CO:N ₂		
0.2	CO:Ar		
0.1	N ₂	(Алиев и др., 1984)	Динамика плотности газа
0.1	N ₂	(Дерюгин и др., 1988)	Динамика плотности газа
0.1	CO:N ₂		

В соответствии с данными этой таблицы значения η_{VIB} для СО-содержащих смесей лежат в диапазоне (0.8÷0.9), а для чистого СО в диапазоне (0.7÷0.8).

Возможные причины такого разброса обсуждались в работе (Конев и др., 1988), в которой рассматривалось возможное влияние нежелательных технологических примесей в газовой смеси на величину η_T , главным образом из-за их влияния на баланс энергии электронов, которое может усиливаться при увеличении удельного энерговклада. На наличие примесей в экспериментах (Басов и др., 1984) указывают, в частности, приведенные в этой работе характерные времена релаксации колебательной энергии, составляющие менее 1 мс. Чтобы получить такие характерные времена в расчетах колебательной кинетики требуется увеличение частоты VT релаксации более чем на порядок величины (см. в (Конев и др., 1988)). Такой рост частоты VT релаксации может происходить из-за наличия примесей в газе.

В работе (Дерюгин и др., 1988) указывается, что учет эффектов кинетического нагрева/охлаждения газовой смеси в процессах колебательного энергообмена может оказаться необходимым при обработке экспериментальных данных о нагреве газовой смеси. Указанные эффекты наиболее заметны, если удельный энерговклад на молекулу превышает пороговое значение (пороговый запас квантов (Демьянов и др., 1981)). Для учета кинетического нагрева/охлаждения при обработке экспериментальных данных необходимо использовать теоретическую модель, детально описывающую кинетику процессов колебательного энергообмена.

В расчетах импульсных и быстропротекающих СО ЭИЛ использовалось фиксированное значение $\eta_T=0.15$, соответствующее середине интервала значений $\eta_{VIB}=0.8\div 0.9$, выявленного в экспериментах для СО-содержащих смесей. Если предположить, что наиболее достоверные результаты измерений прямого нагрева соответствуют верхней границе этого диапазона, то использованное в модели значение $\eta_T=0.15$ является завышенным. Однако принимая во внимание перечисленные выше упрощения теоретической модели, приводящие к росту энергии излучения лазера, можно полагать, что использование в расчетах завышенного значения η_T в значительной мере компенсируется перечисленными

выше упрощениями. Данное значение параметра η_T , очевидно, не является универсальным и связано со спецификой экспериментов проведенных в ФИАН: составом смеси, значениями параметра E/N , конструктивными особенностями установки. При их существенном изменении для уточнения параметра η_T необходим анализ баланса энергии электронов в разряде, основанный на совместном решении уравнения Больцмана и уравнений колебательной кинетики, и дополнительная экспериментальная диагностика активной среды.

Выводы по Главе 2

Разработана теоретическая модель СО лазера, наиболее корректно на сегодняшний день учитывающая совокупность одноквантовых и многоквантовых процессов VV обмена в смеси газов CO:N₂ в широком диапазоне колебательных уровней молекул СО. Модель основана на использовании результатов полуклассических вычислений констант скорости процессов колебательного энергообмена. Выполнена верификация рассчитанных в полуклассическом приближении констант скорости одноквантового VV обмена между молекулами СО на уровнях $v < 11$ путем их сравнения с экспериментальными данными.

Выполненное сопоставление теории с экспериментом по характерным временам процессов VV обмена после воздействия на активную среду импульса частотно-селективного излучения указывает на применимость разработанной модели МКО в широком диапазоне колебательных уровней. Подтвержден вывод работы (Brechignas, 1978) о том, что разработанные ранее теоретические модели, учитывающие лишь одноквантовые процессы VV обмена, не позволяют корректно описать динамику колебательных населенностей после их кратковременного возмущения частотно-селективным излучением на отдельных переходах колебательных полос $v \rightarrow v-1$ при $v > 14$.

Представлено подробное описание кинетических уравнений, используемых при расчетах характеристик электроразрядных СО лазеров на основных и обертоновых переходах в различных приближениях.

Глава 3. Теоретический анализ динамики КУСС в активной среде СО ЭИЛ

3.1. Введение

Одним из наиболее информативных методов диагностики активной среды СО ЭИЛ является измерение коэффициентов усиления слабого сигнала (КУСС) на отдельных колебательно-вращательных переходах (Boness et al., 1975), (Klosterman et al., 1979), (Басов и др., 1983), (Вязовецкий и др., 1988, 1990), (Ветошкин и др., 2005). Например, при выполнении таких измерений на трех колебательно-вращательных переходах одной колебательной полосы и обработке результатов с помощью формулы Патела (2.7) можно определить газовую температуру и населенности нижнего и верхнего лазерных уровней. Измерения КУСС на переходах в нескольких последовательных колебательных полосах позволяют восстановить форму КФР в исследованном диапазоне колебательных уровней (Вязовецкий и др., 1990). По динамике КУСС в широком диапазоне колебательных переходов можно судить о процессах заселения колебательных уровней молекул СО в разряде и при колебательно-колебательном обмене, о динамике распространения волны возбуждения в области «плато» колебательной функции распределения, а также о дальнейшей эволюции квазистационарной КФР. Соответственно, во временной зависимости КУСС на отдельном колебательно-вращательном переходе можно выделить несколько характерных участков: начальный участок, вплоть до достижения максимума поглощения; последующий участок роста коэффициента усиления, на котором достигается максимум усиления; участок, на котором наблюдается длительный (вплоть до нескольких миллисекунд) спад коэффициента усиления. Первые два участка определяются в основном мощностью накачки и скоростью VV обмена и указывают на время прохождения волны возбуждения через лазерные уровни; дальнейшая динамика КУСС соответствует квазистационарной стадии эволюции КФР. Подобные экспериментально-измеренные зависимости КУСС приводятся далее в разделе 3.2. Сопоставление результатов таких измерений с расчетной динамикой КУСС позволяет обеспечить верификацию теоретической модели, в том числе в малоисследованной области высоких колебательных уровней СО.

Наличие в газоразрядной камере СО ЭИЛ сравнительно большой области с достаточно однородным распределением параметров плазмы является важным фактором, существенно облегчающим интерпретацию результатов измерений динамики КУСС и повышающим их надежность. Для других способов возбуждения, характеризующихся малыми размерами однородно возбуждаемой области, распространен метод диагностики активной среды путем восстановления КФР по измерениям спонтанного излучения в полосах первого и второго колебательных обертонов молекулы СО (Lightman et al., 1978). В самостоятельном разряде постоянного тока имеется сильная радиальная неоднородность плазмы (см., например, в (Grigoryan et al., 1992)), которая вносит неопределённость в восстановленную КФР. При оптической накачке молекул окиси углерода в сфокусированном пучке излучения СО лазера (Flament et al., 1992) и длина, и радиус области, в которой возбуждается среда, малы, а градиенты температуры газа и колебательных населенностей молекул велики (Кочетов и др., 1995). Извлечение кинетической информации из результатов измерений КФР, формирующейся при оптической накачке, требует экспериментальной диагностики с хорошим пространственным разрешением и достаточно сложной математической обработки измеренных пространственных распределений (см., например, в (Adamovich et al., 1994)), что может уменьшать достоверность результатов. В несамостоятельном ЭИ разряде в камере с большим объемом разрядной области и с широкой апертурой можно выполнять измерения КУСС лазерным пучком малой апертуры вдали от краев разряда, т.е. в условиях наиболее однородной активной среды. В этом случае измерения динамики КУСС обеспечивают локальную (т.е. с пространственным разрешением) диагностику активной среды. В целом, экспериментальные данные по динамике усиления существенно более информативны, чем данные по энергетическим и спектральным характеристикам СО лазера, которые являются, как правило, интегральными и усредненными. Важной физической особенностью динамики КУСС на фиксированном колебательно-вращательном переходе в активной среде СО ЭИЛ является её относительно высокая чувствительность к наклону КФР

молекул CO. Для примера на Рис. 3.1 приведены зависимости КУСС в активной среде импульсного СО ЭИЛ в полосе $\nu=15 \rightarrow 14$ от номера j вращательной компоненты Р-ветви. Эти зависимости рассчитаны с использованием формулы Патела (2.7) при различных значениях отношения $n(14)/n(15)$, где $n(14)$ и $n(15)$ - колебательные населенности молекул CO на уровнях $\nu=14$ и $\nu=15$.

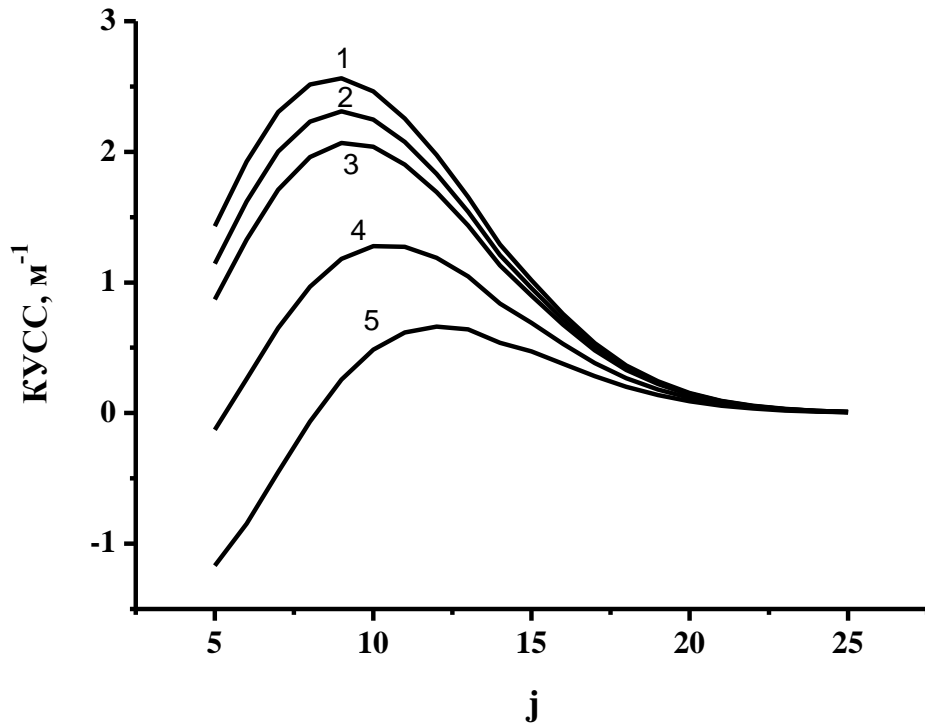


Рис.3.1. Зависимости коэффициента усиления слабого сигнала в полосе $\nu=15 \rightarrow 14$ от номера вращательной компоненты Р-ветви при различном отношении колебательных населенностей на уровнях $\nu=14$ и 15 ($n(14)/n(15)$). Зависимости (1), (2), (3), (4) и (5) рассчитаны при $n(14)/n(15)=1.07, 1.095, 1.12, 1.222, 1.35$.

Значения $n(14)$ и T , используемые при вычислениях КУСС по формуле (2.7), были получены в численном расчете на момент времени 150 мкс от включения разрядного импульса (длительностью 30 мкс) в смеси CO:He=1:4 с начальной плотностью 0.2 Амага и начальной температурой 110 К при значении удельного энерговклада 150 Дж/(л·Амага). Изменения отношения населенностей $n(14)/n(15)$ в этих вычислениях КУСС осуществлялись варьированием населенности $n(15)$. Высокая чувствительность КУСС к локальному наклону КФР также имеет место и для усиления в полосе первого колебательного обертона (Басов и др., 2000).

Вообще говоря, локальный наклон КФР определяется соотношением скоростей различных столкновительных и радиационных процессов, описанных в разделе 2.4. Высокая чувствительность КУСС на фиксированном колебательно-вращательном переходе $(v, j-1) \rightarrow (v-1, j)$ при сравнительно низких значениях j к отношению населенностей $n(v-1)/n(v)$ позволяет исследовать роль отдельных процессов, влияющих на отношение населенностей уровней $v-1$ и v , путем обработки результатов измерений КУСС с использованием теоретической модели. Такие возможности использования результатов измерений динамики КУСС на отдельных колебательно-вращательных переходах описаны далее в разделах 3.2, 3.3, 3.4.

3.2. Сопоставление теории с экспериментом по динамике КУСС на переходах фундаментальной полосы в смесях СО:Не и СО:N₂

При сопоставлении теории с экспериментом, в котором зондирование активной среды осуществляется пробным пучком излучения малой апертуры, важно использовать в расчетах при задании параметров активной среды и накачки именно те локальные значения, которые характеризуют активную среду в зондируемой области. Поэтому сравнению теории и результатов экспериментов по диагностике КУСС в активной среде с пространственным и временным разрешением, выполненному в работах (Ветошкин и др., 2004, 2005), предшествовала детальная диагностика экспериментальной установки. Были выполнены измерения распределений температуры газа и плотности тока электронной пушки по объёму газоразрядной камеры (ГРК), зависимостей тока разряда от времени при различных значениях удельного энерговклада. Было установлено, что в охлаждаемой жидким азотом ГРК имеется значительный перепад температур газовой смеси: от 77 К (на нижней стенке разрядной камеры) до ≈ 140 К (на верхнем фланце и фольге, отделяющих разрядную камеру от ускорителя электронов). Указанная неоднородность температуры вызвана тем, что охлаждение газа осуществляется через боковые стенки разрядной камеры. Для смеси СО:Не=1:4 начальная температура газа (перед включением импульса

ЭИ разряда) в центральной области ГРК, равноудаленной от анода и катода, составляла 110 К, а для смеси $\text{CO:N}_2=1:9$ она была равна 120 К. Температурный градиент по высоте разрядного промежутка был равен ≈ 4 К/см для смеси $\text{CO:He}=1:4$ и ≈ 3 К/см для смеси $\text{CO:N}_2=1:9$. Отмечу для сравнения, что в самостоятельном разряде постоянного тока перепад температуры газа может превышать 100 К/см (Grigoryan et al., 1992). Зондовые измерения плотности тока пучка высокоэнергетических электронов через горизонтальную плоскость, параллельную плоскости нижнего электрода (анода), выявили существенную неоднородность этой плотности тока по высоте разрядного промежутка и по его ширине (Ветошкин и др., 2004). Наибольшая пиковая плотность тока электронного пучка $\sim 20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ была измерена вблизи сетчатого катода; плотность тока пучка у анода была примерно в 1.8 раза меньше.

В эксперименте полная энергия, вкладываемая в ЭИ разряде, определялась путем измерения начального напряжения U_1 и конечного (после импульса накачки) напряжения U_2 на батарее конденсаторов ёмкостью $C_0 \approx 55 \text{ мкФ}$. Средний по объему разрядной области V_0 удельный энерговклад в единицах Дж/(л·Амага) оценивался следующим образом: $\bar{Q} = C_0 (U_1^2 - U_2^2) / (2 V_0 \rho_0)$, где ρ_0 - средняя плотность газа в газоразрядной камере (в Амага). Предполагалось, что объем разряда ($V_0 \approx 18 \text{ л}$) совпадает с геометрическим объёмом межэлектродной области, имеющей форму параллелепипеда, ограниченного электродами размерами $1200 \times 165 \text{ мм}$ с межэлектродным зазором 90 мм. При такой оценке заведомо завышаются значения удельного энерговклада в той части объема газоразрядной камеры, где производится измерение КУСС. Это происходит из-за игнорирования таких физических факторов как катодное и анодное падение (Райзер, 2009), приводящих к существенной неоднородности энерговклада в приэлектродных областях (см., например, в (Алиев и др., 1984)), превышение фактического объёма разряда над геометрическим объёмом разрядной камеры вследствие значительной угловой расходимости пучка высокоэнергетических электронов в данных экспериментах, и неизбежная диссипация энергии в подводящих цепях.

При проведении расчетов КУСС динамика удельной мощности накачки W рассчитывалась по формуле $W(t) = E(t) \cdot J(t)$. Здесь $E(t)$ и $J(t)$ - мгновенные значения напряженности поля и плотности тока разряда, которые вычислялись с использованием измеренной формы импульса тока ЭИ разряда (с длительностью примерно 40 мкс) и значений начального и конечного напряжений на емкостном накопителе. Передний фронт экспериментально-измеренного импульса тока разряда был зашумлен, и в расчетах использовалась его аналитическая аппроксимация. Временная динамика КУСС в активной среде импульсного СО ЭИЛ измерялась в работах (Ветошкин и др., 2004, 2005), а также в работе (Ионин и др., 2008) методом лазерного зондирования. Погрешность измерений КУСС составляла 2÷10% от его максимального значения. Такие измерения проводились на колебательно-вращательных переходах с близкими номерами вращательных компонентов Р-ветви (от 12 до 16). В качестве зондирующего лазера применялся непрерывный частотно-селективный СО лазер низкого давления с криогенным охлаждением и с диаметром выходного пучка ≈ 10 мм. С его использованием была выполнена диагностика динамики КУСС в широком диапазоне колебательно-вращательных переходов для различных значений удельного энерговклада и других параметров активной среды СО ЭИЛ.

Перед сопоставлением теории с экспериментом в работе (Ветошкин и др., 2005) были выполнены вычисления динамики КУСС при варьировании величин удельного энерговклада (Q) и начальной температуры газа T_0 . Эти вычисления проводились для выявления чувствительности результатов расчётов КУСС к значениям T_0 и Q в смеси СО:Не=1:4 при начальной плотности газа $\rho_0 \approx 0.1$ Амага и удельном энерговкладе $Q = 70 \div 200$ Дж/(л·Амага). Зависимость мощности накачки от времени бралась при этом из данных эксперимента, как описано выше. Эти вычисления выявили высокую чувствительность амплитуды КУСС к значениям Q и T_0 . Так, например, при $Q = 70$ Дж/(л·Амага) увеличение T_0 на 20 К (от 100 К до 120 К) приводило к уменьшению расчетной амплитуды КУСС приблизительно в 1.8 раз, что иллюстрируют зависимости на Рис.3.2.

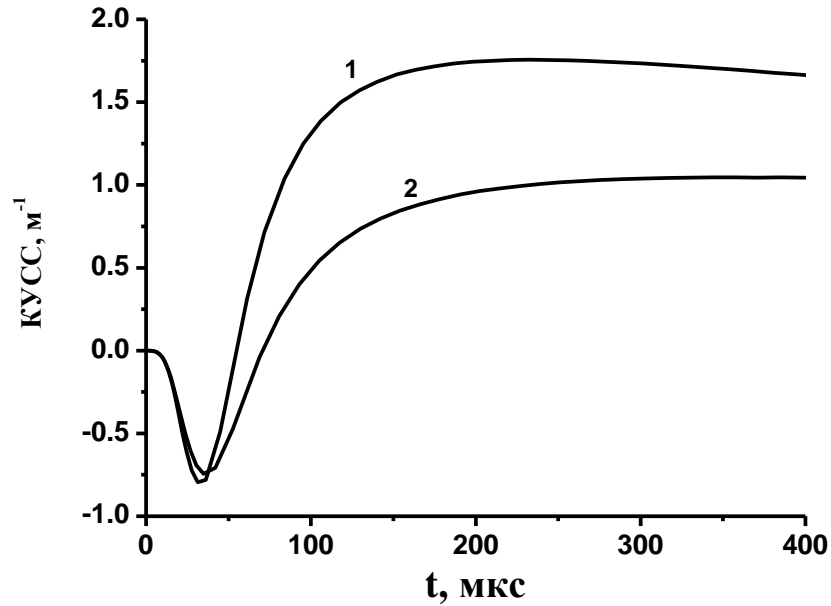


Рис. 3.2. Расчетная динамика КУСС на переходе $v=10 \rightarrow 9 P(9)$. Смесь $CO:He=1:4$, температура газа $T_0=100$ К (1) и 120 К (2); $Q=70$ Дж/(л·Амага), $\rho_0=0.12$ Амага., (Ветошкин и др., 2005).

Сравнение теории с экспериментом выполнялось при тех же значениях T_0 , которые были определены в зондируемой области ГРК, что позволило избежать существенной неопределенности в результатах расчетов. Что касается значений удельного энерговклада, то, как отмечалось выше, из эксперимента известны лишь усредненные по объему ГРК и заведомо завышенные значения \bar{Q} . Фактическое распределение удельного энерговклада по объёму разряда определяется конструкцией экспериментальной установки, и нахождение этого распределения представляет определенную проблему.

На Рис. 3.3 представлена динамика КУСС на переходе $v=10 \rightarrow 9 P(9)$, рассчитанная при трех значениях Q и неизменных значениях T_0 и ρ_0 . Легко видеть, что временная зависимость КУСС заметно изменяется при варьировании в расчетах величины удельного энерговклада. Высокая чувствительность расчетной динамики КУСС к величине удельного энерговклада при наличии подробных данных о температуре и плотности газа на оси зондирующего лазерного пучка, о динамике мощности накачки и о константах скорости VV обмена между молекулами CO позволяет оценивать величину Q в зондируемой области.

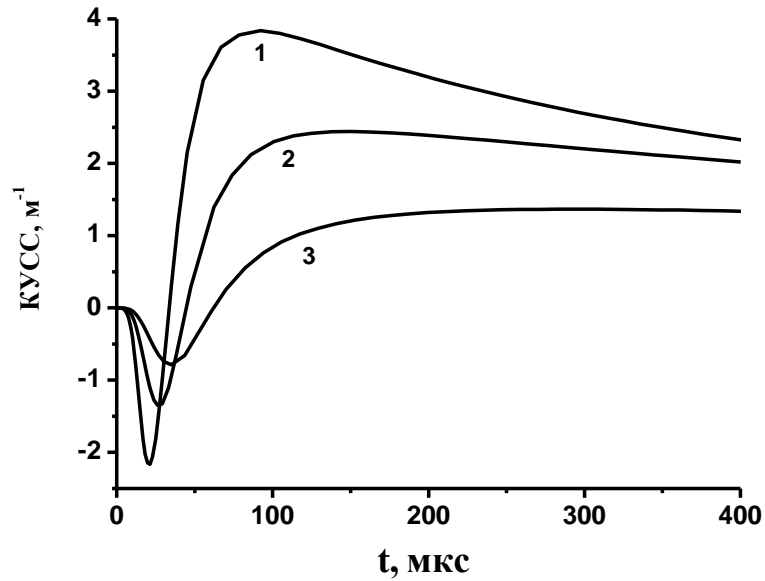


Рис.3.3. Расчетная динамика КУСС на переходе $10 \rightarrow 9$ P(9); $\text{CO}:\text{He}=1:4$, $T_0=110$ К, $\rho_0=0.12$ Амага. Зависимости 1, 2, 3 – расчеты при $Q=150, 100, 70$ Дж/(л·Амага), (Ветошкин и др., 2005).

Уточнение значений Q осуществлялось путем решения обратной задачи. При этом использовались результаты измерений динамики КУСС на нескольких переходах в полосах $v=7 \rightarrow 6$ и $v=10 \rightarrow 9$, а величина Q в зондируемой области определялась исходя из условия достижения наилучшего согласия расчетной динамики КУСС с измеренной. Было установлено, что в области зондирования значения Q заметно ниже \bar{Q} – средних по объему межэлектродной области значений удельного энерговклада. Для смеси $\text{CO}:\text{He}=1:4$ $Q=(0.63 \pm 0.03) \cdot \bar{Q}$, причем ослабляющий множитель в скобках незначительно уменьшается с увеличением \bar{Q} . Данное уточнение удельного энерговклада, используемое в расчетах, позволило с хорошей точностью описать динамику КУСС не только на переходах между сравнительно низкими колебательными уровнями, для которых решалась обратная задача, но и на переходах между высокими уровнями вплоть до полосы $v=24 \rightarrow 23$, а также динамику КУСС на переходах обертона вплоть до полосы $v=33 \rightarrow 31$ (Ionin et al., 2010), измеренную на экспериментальной установке, описанной в (Ветошкин и др., 2005). Вывод о том, что величина Q в центральной области ГРК заметно меньше чем \bar{Q} , подтверждают и результаты

численного моделирования распределения энерговклада в активной среде СО ЭИЛ, выполненного в работе (Спицын и др., 2010).

Результаты расчетов и измерений КУСС на переходе $20 \rightarrow 19P(12)$ в смеси СО:Не=1:4 при $\bar{Q}=105$ Дж/(л·Амага), при различных расстояниях (h) от оси зондирующего лазерного пучка (диаметром 10 мм) до поверхности нижнего электрода (анода), представлены на Рис. 3.4. В расчетах использовались значения $T_0=102$ К, 107 К и 116 К, измеренные при указанных h в работе (Ветошкин и др., 2005).

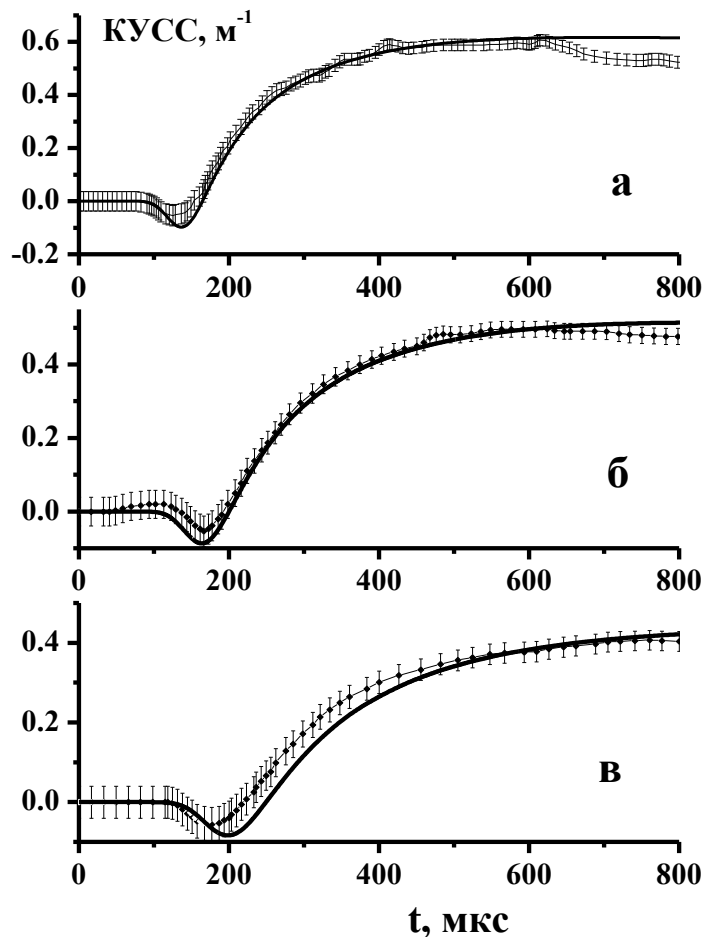
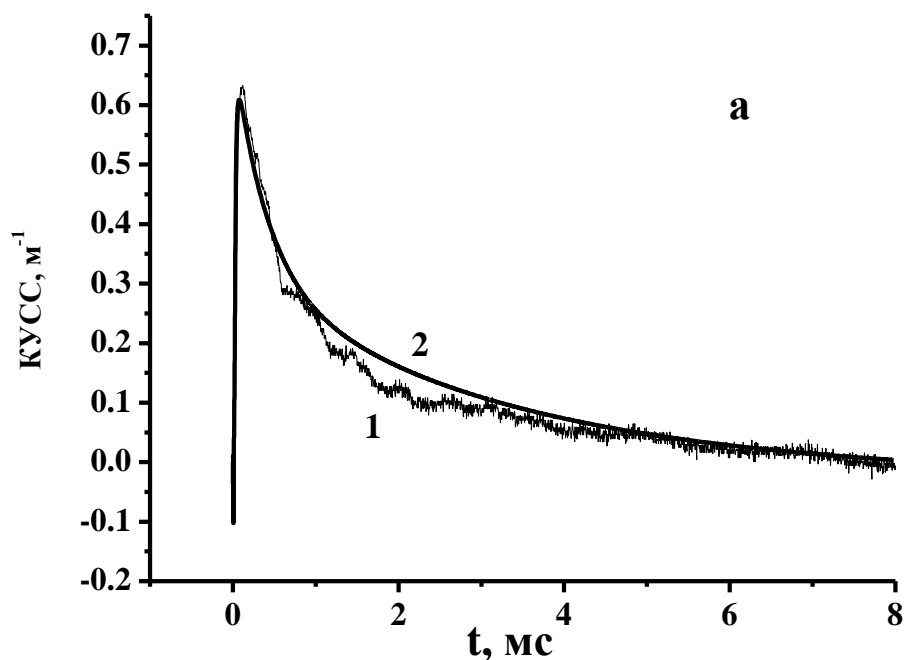


Рис. 3.4. Расчетная и измеренная динамика КУСС на переходе $20 \rightarrow 19P(12)$ для трёх расстояний от оси зондирующего лазерного пучка до анода: $h=14$ мм (а), 34 мм (б), 57 мм (в). СО:Не=1:4, $\bar{Q}=105$ Дж/(л·Амага). Экспериментальные данные представлены с погрешностью измерений; сплошные кривые – результаты расчетов; (а) $Q=75$ Дж/(л·Амага), $T_0=102$ К; (б) $Q=70$ Дж/(л·Амага), $T_0=107$ К; (в) $Q=70$ Дж/(л·Амага), $T_0=116$ К.

Удовлетворительное согласие теории с экспериментом по динамике КУСС при разных h было получено при использовании в расчетах значений удельного энерговклада, незначительно отличающихся друг от друга. Для $h=34$ и 57 мм согласие теории с экспериментом достигалось при $Q=70$ Дж/(л·Амага), т.е. при $Q=0.67\cdot\bar{Q}$. Эти результаты позволяют сделать вывод, что в центральной области активной среды пространственная неоднородность удельного энерговклада невелика, по крайней мере, при указанном значении \bar{Q} .

Далее представлены результаты сопоставления расчетной и измеренной в работах (Ветошкин и др., 2005), (Ионин и др., 2008) динамики КУСС для смеси СО:Не=1:4. При значениях энерговклада \bar{Q} , равных 130 и 150 Дж/(л·Амага), согласие с экспериментом достигалось при $Q\approx 0.63\cdot\bar{Q}$. При $\bar{Q}=240$ Дж/(л·Амага) согласие теории с экспериментом достигалось при $Q\approx 0.6\bar{Q}$. Это иллюстрируют Рисунки 3.5 и 3.6, на которых сравнивается расчетная и измеренная динамика КУСС на переходах $v=7\rightarrow 6$ P(14), $v=10\rightarrow 9$ P(15), $v=21\rightarrow 20$ P(14) при $\bar{Q}=130$ Дж/(л·Амага) и на переходах $v=7\rightarrow 6$ P(14), $v=10\rightarrow 9$ P(15), $v=19\rightarrow 18$ P(13) при $\bar{Q}=240$ Дж/(л·Амага). Согласие теории с экспериментом наблюдалось и для переходов между более высокими уровнями, что иллюстрирует Рис. 3.7.



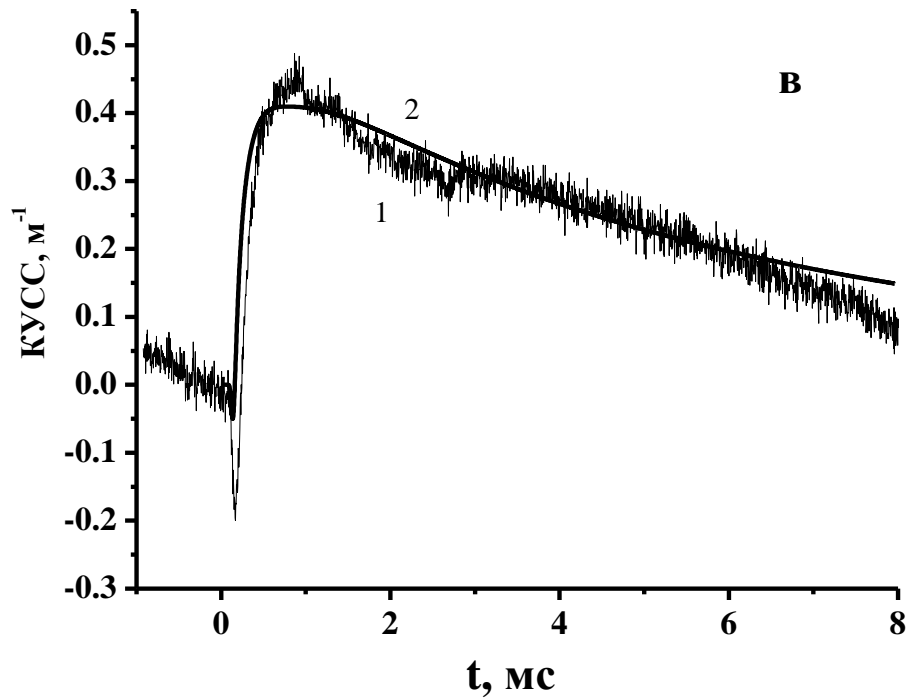
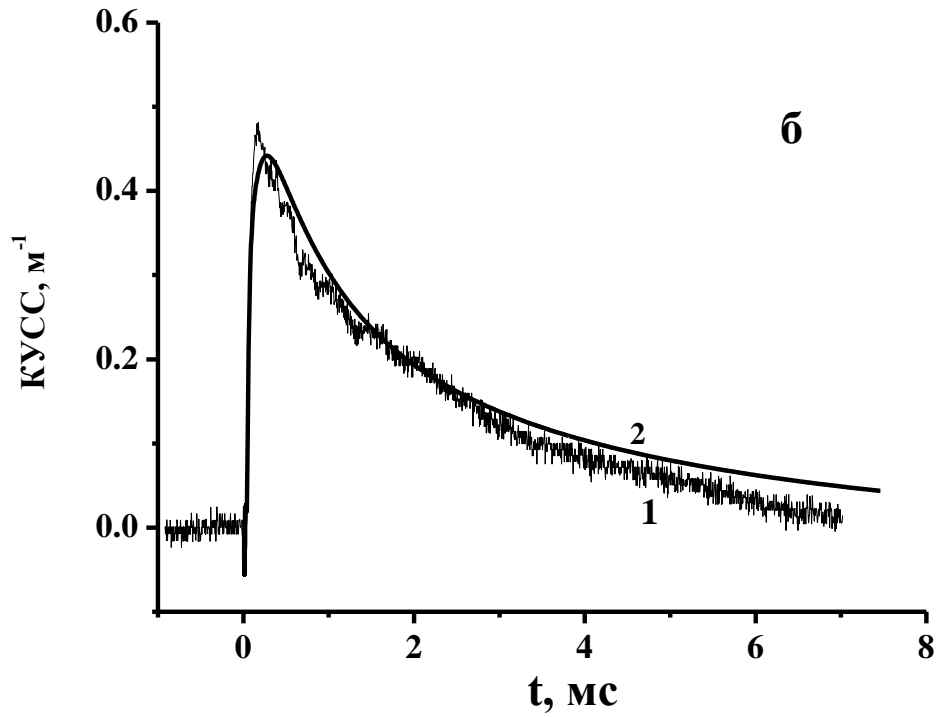


Рис. 3.5. Динамика КУСС на переходах 7→6 P(14) (а), 10→9 P(15) (б) и 21→20 P(14) (в). 1 – эксперимент, CO:He=1:4, $\bar{Q}=130$ Дж/(л·Амага); 2 – расчет при $Q=83$ Дж/(л·Амага). $T_0 = 110$ К, $\rho_0=0.1$ Амага.

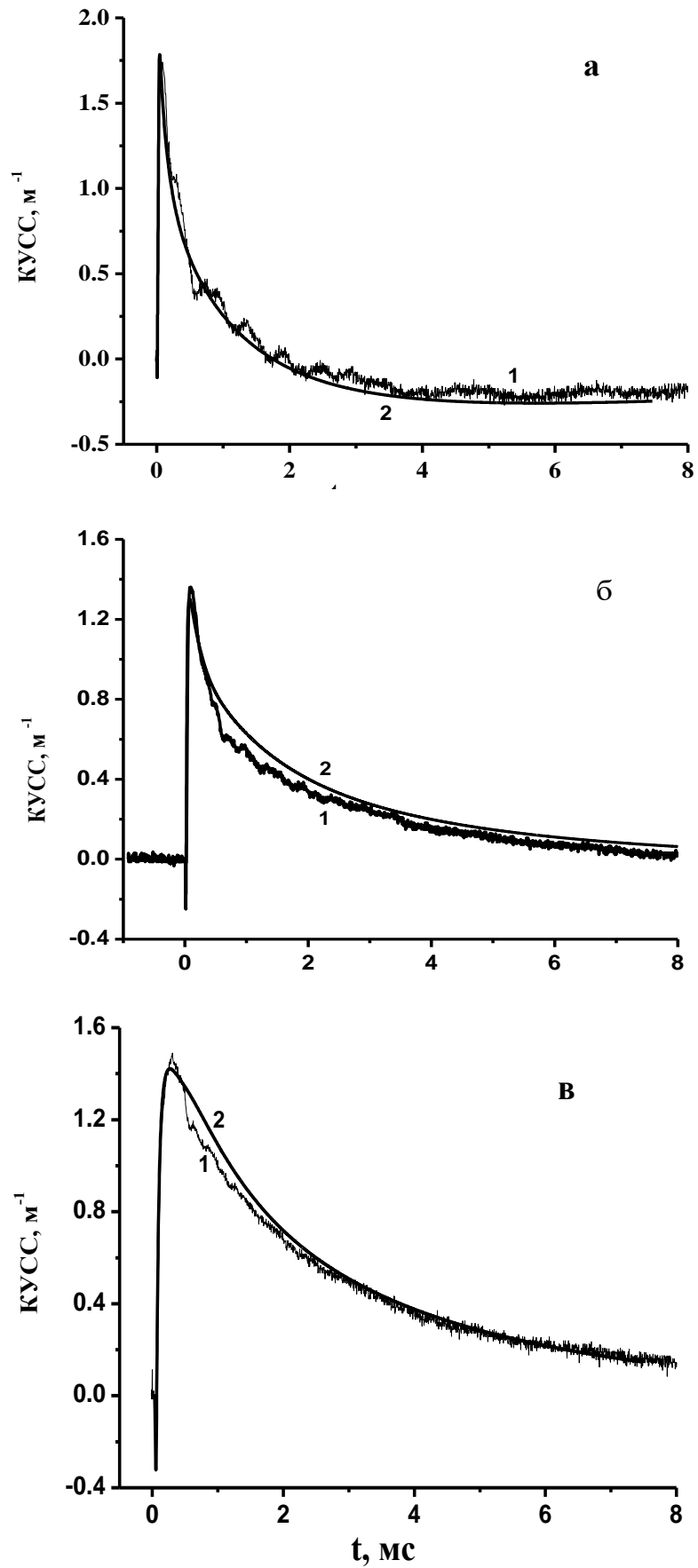


Рис. 3.6. Динамика КУСС на переходах 7→6 P(14) (а), 10→9 P(15) (б) и 19→18 P(13) (в). 1 – эксперимент, CO:He=1:4, $\bar{Q}=240$ Дж/(л·Амага). 2 – расчет при $Q=142$ Дж/(л·Амага). $T_0 = 110$ К, $\rho_0=0.1$ Амага.

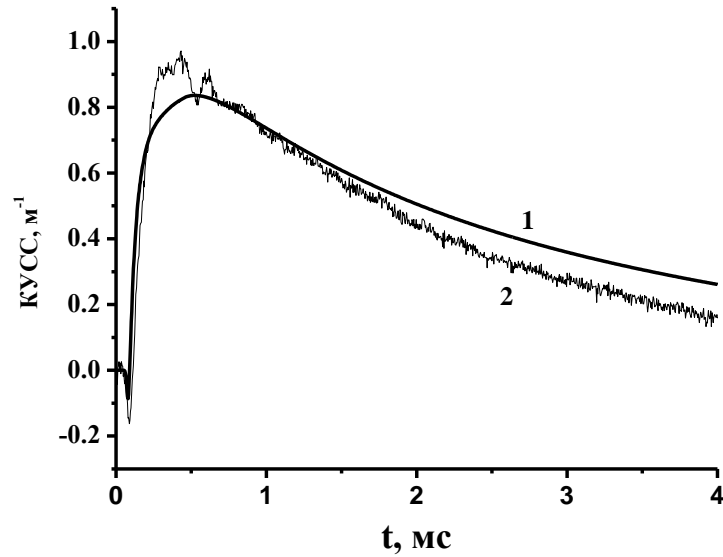


Рис. 3.7. Сопоставление теории и эксперимента по динамике КУСС на переходе $24 \rightarrow 23$ P(15). $\text{CO}:\text{He}=1:4$, $\bar{Q}=240$ Дж/(л·Амага). 1 – эксперимент; 2 – расчет при $Q=142$ Дж/(л·Амага), $T_0=110$ К, $\rho_0=0.1$ Амага.

Уточнение величины Q в расчетах позволило удовлетворительно описать динамику КУСС в смеси $\text{CO}:\text{He}=1:4$ и при различной плотности среды. Это иллюстрирует Рис. 3.8, на котором сопоставляется теория и эксперимент по динамике КУСС на переходе $19 \rightarrow 18$ P(14) при плотности среды 0.06 Амага.

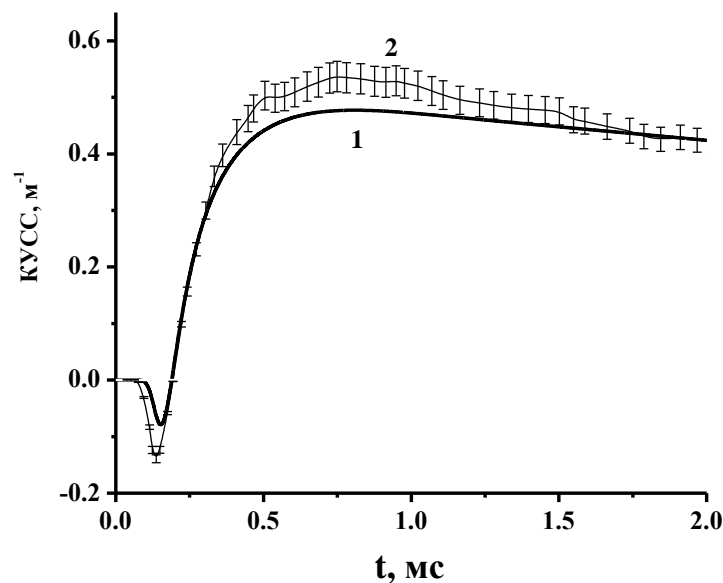


Рис. 3.8. Динамика КУСС на переходе $19 \rightarrow 18$ P(14) для смеси $\text{CO}:\text{He}=1:4$ при $T_0=100$ К, $\rho_0=0.06$ Амага, $\bar{Q}=150$ Дж/(л·Амага). 1 – расчет при $Q=94$ Дж/(л·Амага), 2 – эксперимент.

Для азотосодержащей смеси $\text{CO}:\text{N}_2=1:9$ значения удельного энерговклада в области зондирования также выбирались исходя из наилучшего соответствия результатов расчетов динамики КУСС и экспериментальных данных. Как и для смеси $\text{CO}:\text{He}=1:4$ найденные значения Q оказались заметно меньше \bar{Q} . Сравнение было выполнено для пяти колебательно-вращательных переходов: $13 \rightarrow 12$ P(9, 15), $16 \rightarrow 15$ P(10, 14, 16). При этом разумное согласие теории с экспериментом, хотя и несколько худшее, чем в смеси $\text{CO}:\text{He}$, было достигнуто при меньшей коррекции удельного энерговклада в области зондирования (Ветошкин и др., 2005). В качестве примера на Рис. 3.9 представлено сравнение результатов измерений динамики КУСС в смеси $\text{CO}:\text{N}_2=1:9$ при $\bar{Q}=250$ Дж/(л·Амага) на переходах $13 \rightarrow 12$ P(9) и $13 \rightarrow 12$ P(15), с результатами расчетов, выполненных при $Q=180$ Дж/(л·Амага) $=0.72\bar{Q}$.

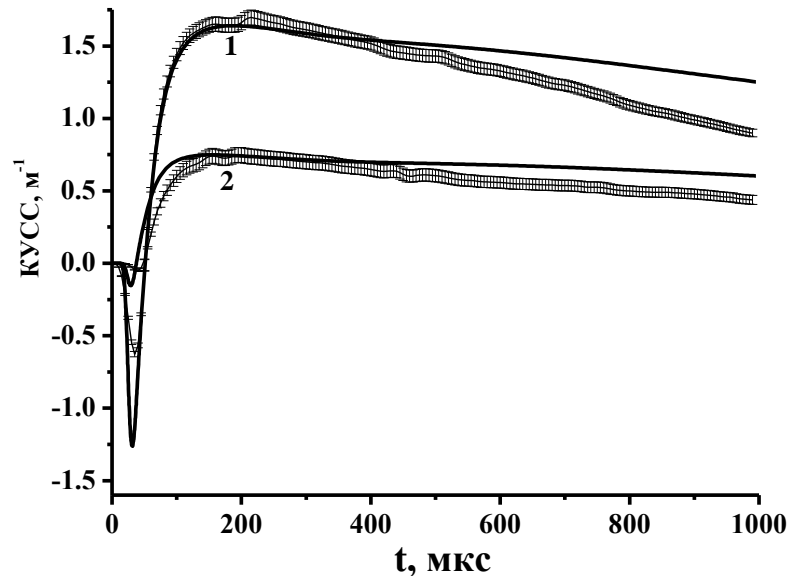


Рис. 3.9. Динамика КУСС на переходах $v=13 \rightarrow 12$ P(9) (1), $v=13 \rightarrow 12$ P(15) (2). $\text{CO}:\text{N}_2=1:9$, $\bar{Q}=250$ Дж/(л·Амага). Экспериментальные данные указаны с погрешностью измерений. Сплошные линии – расчет при $Q=180$ Дж/(л·Амага), $\rho_0=0.12$ Амага, $T_0=120$ К.

При моделировании КУСС для смеси $\text{CO}:\text{N}_2$ желательно также иметь данные о локальных значениях напряженности поля в области, зондируемой

лучом пробного лазера. Дело в том, что распределение энергии накачки между СО и N₂ довольно чувствительно к этой величине (Исламов и др., 1984), (Кочетов и др., 2002), что в свою очередь должно сказаться на динамике КУСС.

В заключение к данному разделу можно отметить, что разработанная теоретическая модель активной среды СО лазера позволила удовлетворительно описать динамику КУСС в активной среде импульсного СО ЭИЛ при различных параметрах среды и накачки для переходов в широком диапазоне колебательных уровней, что свидетельствует как о надежности используемого набора констант скорости VV обмена, полученных в полуклассических вычислениях, других кинетических коэффициентов, используемых в теоретической модели, так и о корректном определении параметров активной среды и накачки в области, зондируемой малоапертурным пробным пучком излучения. Выполненное сопоставление теории и эксперимента также выявило ограничения применимости описанной в разделе 2.4 пространственно-однородной модели для расчетов динамики КУСС при высоких значениях энерговклада (более 300 Дж/(л·Амага), для смеси СО:Не и более 400 Дж/(л·Амага) для смеси СО:N₂). При таких удельных энерговкладах результаты вычислений согласуются с экспериментом лишь на временах, малых по сравнению с характерными газодинамическими временами. Причины этого расхождения в настоящее время не ясны и для его объяснения требуется выход за рамки пространственно-однородной модели.

3.3. Исследование роли молекулярного кислорода в колебательном энергообмене в активной среде электроразрядного СО лазера

3.3.1. Введение

Вопрос о влиянии кислорода на характеристики СО лазера с накачкой в разряде постоянного тока многократно обсуждался в литературе. В частности, было установлено, что малые (~0.1%) добавки O₂ приводят к увеличению мощности излучения СО лазера с накачкой в разряде постоянного тока (Osgood et al., 1970), (Bhaumik et al., 1972), (Keren et al., 1975), (Трубачеев, 1977), (Morgan et al., 1977). Однако физический механизм данного явления окончательно не

раскрыт. Основные гипотезы, предложенные для его объяснения, связаны с тем, что кислород способствует химической очистке лазерной среды от продуктов плазмохимических реакций, которые увеличивают скорость релаксации колебательно-возбужденных молекул CO (Григорян и др., 1988), а также с тем, что изменение ионного состава разрядной плазмы (например, замена основного иона $(CO)_n^+$, $n=2, 3, 4$, на O_2^+) (Morgan et al., 1977), (Григорян и др., 1997), приводит к уменьшению энергии электронов в разряде и к более эффективному возбуждению колебаний молекулы CO в разряде постоянного тока. При меньшей скорости рекомбинации возрастет концентрация электронов, что приведет к уменьшению напряженности поля в разряде.

Добавление молекул O_2 в активную среду CO лазера может приводить к изменениям КФР молекул CO вследствие процессов межмолекулярного VV' обмена при столкновениях CO- O_2 и процессов VT релаксации при столкновениях молекул CO с атомами O. В работе (Fisher et al., 1978), в которой измерялась стационарная КФР молекул CO в разряде постоянного тока в охлаждаемых жидким азотом смесях CO-He и CO-He- O_2 , было установлено, что по мере добавления O_2 в смесь CO-He и при переходе от смеси CO:He: $O_2=1.5:12.5:0.25$ к смеси CO:He: $O_2=1.5:12.5:1$ населенности колебательных уровней $v \geq 20$ молекул CO значительно уменьшаются. Авторы работы (Fisher et al., 1978) объяснили этот эффект исключительно процессами VT релаксации колебательно-возбужденных молекул на атомах кислорода, нарабатываемых в самостоятельном разряде. Такой вывод не представляется очевидным, т.к. вследствие ангармонизма молекулярных колебаний колебательный квант молекулы CO на колебательном уровне $v=22$ примерно сравнивается с колебательным квантом молекулы O_2 на первом колебательном уровне. Это указывает на возможность быстрой квазирезонансной передачи энергии в процессах VV' обмена между молекулами CO на уровнях $v \geq 20$ и молекулами O_2 на нижних колебательных уровнях $u \geq 0$:



Существенное влияние молекул O_2 на колебательную функцию распределения молекул CO на высоких колебательных уровнях наблюдалось

также и в экспериментах по оптической накачке СО-содержащих смесей (Palm et al., 2001), (Plönjes et al., 2000). В работе (Plönjes et al., 2000) отмечалось, что наблюдаемое в эксперименте заметное уменьшение колебательной населенности молекул СО(v) для $v > 18$ вследствие добавления в рабочую смесь малых количеств молекулярного кислорода может объясняться VV' обменом между СО и О₂. Ранее общий механизм эффективной передачи колебательной энергии в активной среде СО лазера при наличии в ней примесей двухатомных молекул с меньшим колебательным квантом обсуждался в работе (Конев и др., 1984). В частности, было показано, что при малой концентрации (~1%) двухатомной примеси механизм VV' обмена может приводить к заметному уменьшению колебательной населенности молекул СО на тех уровнях, для которых процессы VV' обмена характеризуются минимальным дефектом энергии, а также на более высоких колебательных уровнях. Однако включение процессов (3.1) в численную модель было затруднено из-за скудности имеющихся в литературе данных о константах скорости таких процессов. Константы скорости процессов (3.1) для $1 \leq v \leq 8$ и $u=0$ имеют разброс значений вплоть до нескольких порядков величины (Wang et al., 1998). Для $v=12, 13$ константы скорости этих процессов были измерены в работе (Hancock et al., 1971), а для $v > 13$ данных в литературе нет. Такая ситуация объясняется как сложностью достижения в лабораторных условиях значительных населенностей высоких колебательных уровней молекул СО, так и трудностью идентификации вклада процессов VV' обмена для отдельных значений колебательного числа v .

Активная среда СО ЭИЛ является уникальным объектом, в котором при сравнительно однородном пространственном распределении энергии накачки в разряде достижимы высокие населенности колебательных уровней в области "плато" КФР вплоть до $v \approx 40$. Использование в расчетах теоретической модели активной среды в бескислородных смесях приводит к хорошему согласию теории и эксперимента по динамике КУСС в широком диапазоне колебательных переходов. Оба указанных фактора сделали возможным экспериментально-теоретическое исследование колебательного энергообмена между молекулами СО

на высоких колебательных уровнях и молекулами кислорода на нижних уровнях. Выполненное в работе (Ионин и др., 2008) лазерное зондирование активной среды импульсного СО ЭИЛ, содержащей малые добавки молекулярного кислорода, излучением непрерывного частотно-селективного СО лазера выявило отличия динамики КУСС в газовых смесях с различным содержанием кислорода. Например, добавление O_2 в активную среду СО ЭИЛ приводило к заметному уменьшению длительности временного интервала, на котором излучение пробного лазера усиливалось или поглощалось. Эксперименты в указанной работе проводились на импульсной электроионизационной лазерной установке, описанной в работе (Ветошкин и др., 2004, 2005). Измерения КУСС в активной среде проводились при ее зондировании частотно-селективным излучением пробного СО лазера на следующих переходах: $v=7 \rightarrow 6$ P(14), $v=10 \rightarrow 9$ P(15), $v=14 \rightarrow 13$ P(14), $v=18 \rightarrow 17$ P(15), $v=19 \rightarrow 18$ P(13), $v=21 \rightarrow 20$ P(14) и $v=24 \rightarrow 23$ P(15). Использовались смеси СО:Не: O_2 с фиксированным соотношением СО:Не=1:4 и с различным объемным содержанием молекул O_2 , составляющим 0.4%, 1%, 2% и 4%. Наиболее заметное влияние добавок кислорода на КУСС регистрировалось при $[O_2] \geq 1\%$. Начальные значения плотности и температуры газа в зондируемой области активной среды составляли примерно 0.1 Амага и 110 К. Изменение динамики КУСС обусловлено, в основном, процессами VV' обмена (3.1), однако влияние кислорода этим не ограничивается. Далее, в разделе 3.3.2 описаны процессы, которые были дополнительно учтены при модификации модели активной среды СО лазера с целью корректного учёта влияния кислорода.

3.3.2. Теоретическая модель

Для моделирования процессов энергообмена в смесях СО:Не: O_2 теоретическая модель активной СО лазера, описанная в Главе 2, была дополнена. При решении уравнения Больцмана учитывались процессы энергообмена электронов с молекулами O_2 и атомами О (Ionin et al., 2007). В колебательной кинетике были учтены процессы VV обмена между молекулами O_2 и процессы межмолекулярного VV' обмена между молекулами СО и O_2 . При задании

констант скорости процессов колебательного энергообмена между молекулами кислорода, необходимых для проведения расчетов, в работе (Ионин и др., 2008) использовались результаты полуклассических вычислений работы (Coletti et al., 2002). Их анализ показал, что константы скорости процессов $O_2(v+1)+O_2(u)\rightarrow O_2(v)+O_2(u+1)$ достаточно точно аппроксимируются стандартными выражениями теории ШСГ (Capitelli et al., 2002):

$$K_{v+1,v}^{u,u+1} = K_{1,0}^{0,1} \cdot \frac{v+1}{1-(v+1)\cdot\delta} \cdot \frac{u+1}{1-(u+1)\cdot\delta} \cdot \exp(-\delta_{VV} \cdot |v-u|), \quad (3.2),$$

где $\delta = x_e \omega_e / \omega_e$ – постоянная ангармонизма молекулы O_2 . «Радиус VV-обмена»

δ_{VV} вычислялся по формуле: $\delta_{VV} = 0.427 \cdot \hbar \omega_e \cdot \delta \cdot l_{ST} \cdot \sqrt{\frac{\mu}{T}}$. Остальные обозначения

введены ранее (см. выражение (1.18)). На Рис. 3.10 сравниваются зависимости констант скорости процессов VV обмена $O_2(v)+O_2(u=0)\rightarrow O_2(v-1)+O_2(u=1)$ от v , рассчитанные в работе (Coletti et al., 2002) при $T=100$ и 300 К, и их аналитические аппроксимации, найденные с использованием формулы (3.2) при значениях l_{ST} равных соответственно 0.22 \AA и 0.188 \AA . Этим значениям l_{ST} соответствуют «радиусы VV обмена» δ_{VV} 0.65 и 0.32 .

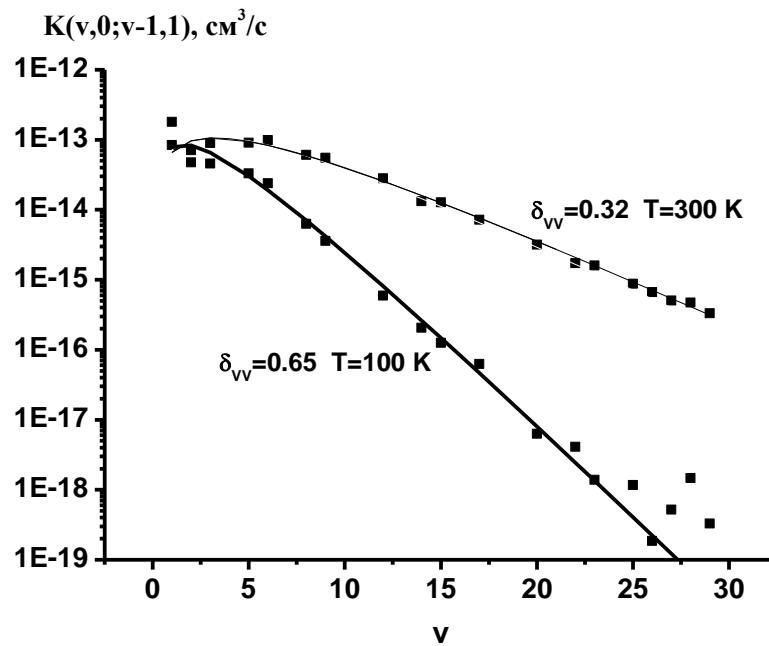


Рис. 3.10. Зависимости констант скорости VV обмена $O_2(v)+O_2(u=0)\rightarrow O_2(v-1)+O_2(u=1)$ от колебательного квантового числа v при $T=100$ и 300 К. Маркеры (■) – результаты вычислений (Coletti et al., 2002), сплошные линии – результаты использования формулы (3.2).

В случае промежуточных значений температуры величина l_{ST} находилась линейной интерполяцией. Необходимость варьирования параметра l_{ST} при изменении температуры указывает на ограниченную применимость формул теории ШСГ при низких температурах T .

Отмечу, что надежность расчётных значений констант скорости VV обмена между молекулами O_2 из работы (Coletti et al., 2002) остается пока под вопросом. В работе (Ahn et al., 2006) проводились измерения динамики колебательных населенностей молекул $O_2(u)$ для $u < 5$ при $T = 300$ К. Восстановленные из этих данных с помощью теоретического моделирования динамики КФР молекул O_2 значения констант скорости VV обмена (см. (Ahn et al., 2006)) оказались в $3 \div 5$ раз выше вычисленных в работе (Coletti et al., 2002).

При задании констант скорости VV' обмена между молекулами CO и O_2 , необходимых для расчетов колебательной кинетики в смесях $CO:He:O_2$, использовалось качественное подобие потенциалов взаимодействия для пар молекул $CO-O_2$ и $CO-N_2$. В соответствии с таким подходом на первом этапе исследований константы скорости VV' обмена между молекулами CO и O_2 рассчитывались с использованием выражения (1.23), которое ранее использовалось в разделе 1.4 Главы 1 для аппроксимации констант скорости близких к резонансу процессов VV' обмена между молекулами CO и N_2 . В этом выражении аддитивно учтены вклады дальнедействующей и близкодействующей составляющих межмолекулярного потенциала. Дополнительный анализ показал, что при низких температурах газа в расчетах констант скорости VV' обмена между колебательно-возбужденными молекулами CO и молекулами O_2 на нижних колебательных уровнях выражение (1.23) может быть упрощено путем исключения из него первого слагаемого, соответствующего вкладу близкодействия. В условиях проведенных экспериментов температура среды после окончания импульса накачки (при $\bar{Q} \leq 240$ Дж/(л·Амага)) не превышала 160 К (Ветошкин и др., 2005а). Как следует из (1.23), вклад близкодействия при $T \leq 160$ К в константы скорости для близких к резонансу процессов VV' обмена $CO(v) + O_2 \rightarrow CO(v-1) + O_2(1)$ (для $v > 18$) на порядок величины меньше вклада

дальнодействующего диполь-квадрупольного взаимодействия. В работе (Ионин и др., 2008) было показано, что при $T=160$ К вклады близкодействия и дальнодействия в константы скорости рассматриваемых процессов VV' обмена становятся одного порядка лишь для $v < 12$, т.е. для той группы уровней, для которой в условиях экспериментов с малыми добавками O_2 влиянием процессов VV' обмена на динамику КУСС можно пренебречь. Поэтому для расчёта констант скорости близких к резонансу процессов VV' обмена можно использовать упрощенную по сравнению с выражением (1.23) формулу, в которой учитывается лишь вклад дальнодействующего диполь-квадрупольного взаимодействия:

$$K_{v,v-1}^{u,u+1} = b \cdot Z \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{v}{1 - \delta \cdot v} \cdot (u+1) \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{2 \cdot T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E^2}{C \cdot T}\right) \quad (3.3).$$

В данной формуле, применяемой для низших колебательных уровней O_2 , в выражении для квадрата матричного элемента квадрупольного момента молекулы кислорода поправка на ангармонизм не учитывалась. В таком приближении зависимость констант скорости от температуры газа и номеров колебательных уровней определяется параметрами b и C , первый из которых определяет константу скорости резонансного VV' обмена, а второй – эффективную ширину «резонансного» пика. В качестве начального приближения в формуле (3.3) использовались те же значения полуэмпирических коэффициентов b и C , что и при расчете констант скорости VV' обмена между молекулами CO и N_2 ($b=0.04$ К, $C=145$ К). В отличие от пары молекул $CO-N_2$, для которой максимальные значения констант скорости процессов $N_2(v)+CO \rightarrow N_2(v-1)+CO(1)$ достигаются для значений $v \approx 10$ (см. Рис.1.30(б) в Главе 1), наиболее быстрый VV' обмен в паре $CO-O_2$ имеет место для близких к резонансу процессов (3.1) с участием молекул CO на колебательных уровнях $v \approx 20$. Полная матрица констант скорости VV' обмена между этими молекулами, необходимая для расчетов КУСС, заполнялась с использованием выражения (3.3), т.е. в приближении, соответствующем доминированию резонансного обмена.

Так же, как и в бескислородных смесях динамика удельной мощности накачки рассчитывалась с использованием начального и конечного напряжения

на емкостном накопителе и измеренной формы импульса тока ЭИ разряда, которая несколько изменялась при увеличении содержания O_2 в смеси. Измеренные формы токовых импульсов аппроксимировались полиномами шестого порядка (Ионин и др., 2008). Найденные таким образом значения удельной мощности накачки $W(t)$ и удельного энерговклада \bar{Q} в разряде являются величинами, усредненными по объему ГРК. Как уже отмечалось в разделе 3.2, значения удельного энерговклада Q в центральной области разрядной камеры экспериментальной установки, уточненные на основе сопоставления теории и эксперимента по динамике КУСС в смеси $CO:He$, меньше величины \bar{Q} примерно на 35%. Для смесей $CO:He:O_2$ уточнение удельного энерговклада в зондируемой области активной среды осуществлялось так же, как и для смесей $CO:He$ и $CO:N_2$. Для этого использовались результаты измерений динамики КУСС на переходах между сравнительно низкими колебательными уровнями: $7 \rightarrow 6$ P(14), $10 \rightarrow 9$ P(15), $14 \rightarrow 13$ P(14) (Ионин и др., 2008). Эти измерения выявили, что при концентрациях O_2 в диапазоне (0.4÷4)% зависимости динамики КУСС на указанных переходах от концентрации кислорода очень слабы. Незначительные изменения максимальных значений КУСС на указанных переходах при малых добавках O_2 были объяснены изменением свойств плазмы разряда в пренебрежении далекими от резонанса процессами VV' обмена между молекулами CO и O_2 .

В качестве примера использования в расчетах уточненного удельного энерговклада на Рис.3.11 для фиксированного значения \bar{Q} сравнивается динамика КУСС на переходе $v=14 \rightarrow 13$ P(14) в смеси $CO:He:O_2$, содержащей 2% кислорода, измеренная в (Ионин и др., 2008), и рассчитанная для той же смеси с уточненным значением Q . На Рис.3.11 также приведена динамика КУСС на переходе $v=14 \rightarrow 13$ P(14), измеренная в смеси $CO:He$. Из сравнения экспериментально измеренных зависимостей в этих двух смесях видно, что добавка 2% кислорода в смесь $CO:He$ довольно слабо сказывается на динамике КУСС на рассматриваемом переходе. Для достижения лучшего согласия теории с экспериментом по динамике КУСС потребовалось незначительное (на 3÷10%) увеличение в расчетах

величины Q в зондируемой области активной среды по сравнению с бескислородной смесью CO:He, что иллюстрируют данные Таблицы 3.1.

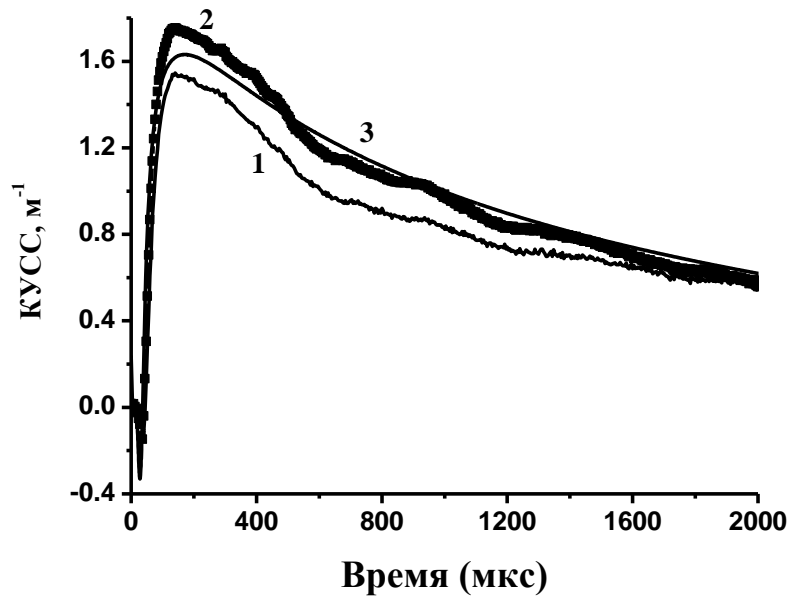


Рис. 3.11. Динамика КУСС на переходе $v=14 \rightarrow 13 P(14)$ при $\bar{Q}=240$ Дж/(л·Амага). 1 – результаты измерений в смеси CO:He=1:4; 2 – результаты измерений в смеси CO:He:O₂=1:4:0.1; 3 – расчет для смеси CO:He:O₂=1:4:0.1, выполненный при удельном энергокладе $Q=147$ Дж/(л·Амага) при использовании в формуле (3.3) следующих значений параметров: $b=0.04$ К, $C=145$ К.

Таблица 3.1. Уточненные значения удельного энергоклада Q в смесях CO:He:O₂ с различной концентрацией O₂ при двух значениях \bar{Q} – среднего по объему ГРК удельного энергоклада

	$\bar{Q}=130$ Дж/(л·Амага)	$\bar{Q}=240$ Дж/(л·Амага)
[O ₂], %	Q , Дж/(л·Амага)	Q , Дж/(л·Амага)
0	83	142
0.4	87	145
1	89	147
2	89	147
4	93	147

3.3.3. Определение констант скорости квазирезонансного VV' обмена между молекулами CO и O₂

Для определения констант скорости близких к резонансу процессов VV' обмена $CO(v)+O_2(u=0)\rightarrow CO(v-1)+O_2(u=1)$ для $v=(18\div 24)$ в работе (Ионин и др., 2008) производилась обработка зависимостей КУСС от времени, измеренных на нескольких колебательно-вращательных переходах молекулы CO в смесях CO:He:O₂ при различных концентрациях O₂. Результаты экспериментов сравнивались с результатами расчетов динамики КУСС, выполненных с использованием описанной выше модели активной среды. При проведении указанного сравнения коэффициенты b и C в выражении (3.3) для констант скорости процессов VV' обмена варьировались. В результате находились значения этих коэффициентов, приводящие к минимальным различиям между измеренными и расчетными значениями КУСС.

При использовании в расчетах тех же значений коэффициентов b и C , что и для пары молекул CO-N₂, результаты расчетов динамики КУСС на переходах между колебательными уровнями $v\approx 20$ молекулы CO, для которых процессы VV' обмена (3.1) близки к резонансу, значительно отличались от результатов измерений. Использование в расчетах динамики КУСС на этих же переходах констант скорости процессов (3.1), соответствующих другим значениям пары коэффициентов b и C , приводило к существенным изменениям расчетной динамики КУСС и, в ряде случаев, к хорошему согласию с экспериментом. Как и ожидалось, на переходах между сравнительно низкими колебательными уровнями в полосах $v=7\rightarrow 6$, $v=10\rightarrow 9$ и $v=14\rightarrow 13$ расчетная динамика КУСС крайне слабо зависит от изменения констант скорости процессов (3.1).

Соответственно, информацию о константах скорости процессов VV' обмена можно было получить лишь при анализе экспериментальных данных по динамике КУСС на переходах между колебательными уровнями молекулы CO с $v\approx 20$. В экспериментах по измерению динамики КУСС на каждом колебательно-вращательном переходе регистрировалась последовательность значений коэффициента усиления $G_{\text{эксн}}(i)$ в эквидистантные моменты времени $t(i)$ на

временном интервале $48 \div 3992$ мкс (всего 987 точек для каждого из переходов, на которых измерялись КУСС). Для оценки близости результатов расчетов и экспериментов по динамике КУСС для каждого исследуемого перехода при заданных значениях удельного энерговклада и концентрации молекул O_2 вычислялась целевая функция (ЦФ), которая представляла собой сумму квадратов отклонений расчётных значений КУСС ($G_{Теорет}(i)$) от экспериментально-измеренных ($G_{Эксп}(i)$), нормированную на сумму квадратов измеренных значений КУСС:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^K (G_{Теорет}(i) - G_{Эксп}(i))^2}{\sum_{i=1}^K (G_{Эксп}(i))^2} \quad (3.4),$$

где $K=987$. При проведении расчетов динамики КУСС значения параметра b варьировались в интервале $(0.08 \div 0.30)$ К с шагом 0.02 К, а значения параметра C в интервале $(95 \div 180)$ К с шагом 5 К. Анализ, выполненный для отдельных переходов: $18 \rightarrow 17$ P(15) и $19 \rightarrow 18$ P(13), показал, что при фиксированном коэффициенте b с хорошей точностью определяется величина C , обеспечивающая минимум ЦФ. В результате, обработка экспериментальных данных, выполненная независимо для каждого из двух указанных переходов не позволяет однозначно определить оба полуэмпирических коэффициента.

На Рисунках 3.12÷3.13 представлены измеренные зависимости КУСС (Ионин и др., 2008) и соответствующие зависимости, рассчитанные при различных значениях параметров, в том числе при значениях, обеспечивающих минимум ЦФ. Из этих рисунков видно, что при фиксированном параметре b , например, $b=0.2$ К или $b=0.12$ К, изменение параметра C , не превышающее 20%, заметно изменяет расчётную динамику КУСС на переходах $18 \rightarrow 17$ P(15) и $19 \rightarrow 18$ P(13). Этот эффект объясняется тем, что указанные переходы происходят между уровнями, расположенными несколько ниже резонансного уровня $v \approx 20$, на которых скорость VV' обмена между возбужденными молекулами $CO(v)$ и молекулами O_2 на нижних уровнях максимальна. Для $v < 20$ ширина резонансного

пика расчетных констант скорости VV' обмена, зависящая от параметра C в формуле (3.3), очевидно, является важным фактором.

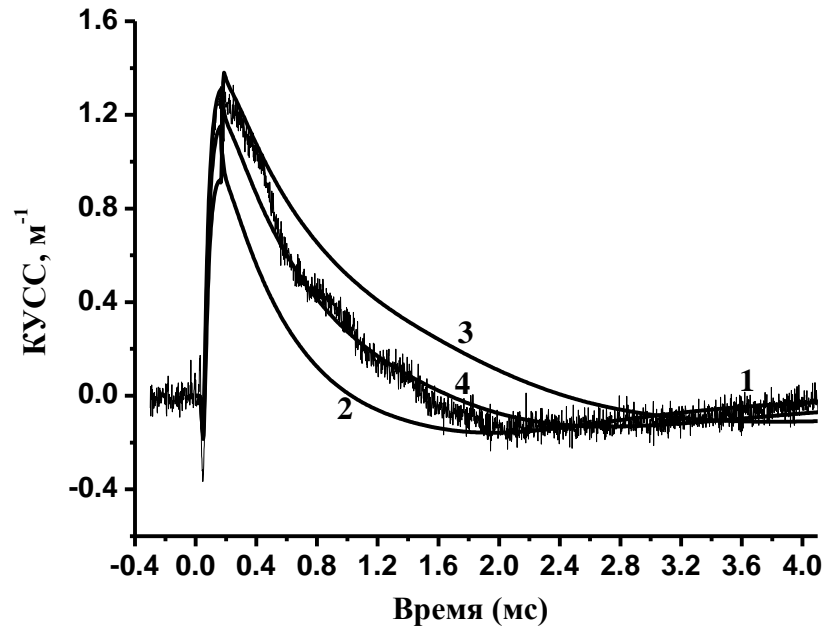


Рис. 3.12(а). Динамика КУСС на переходе $\nu=18 \rightarrow 17$ P(15) при $\bar{Q}=240$ Дж/(л·Амага) и концентрации кислорода 4%. 1 – эксперимент; 2 – расчет при $b=0.2$ К, $C=145$ К; 3 – результаты вычислений при $b=0.2$ К, $C=100$ К; 4 – $b=0.2$ К, $C=120$ К.

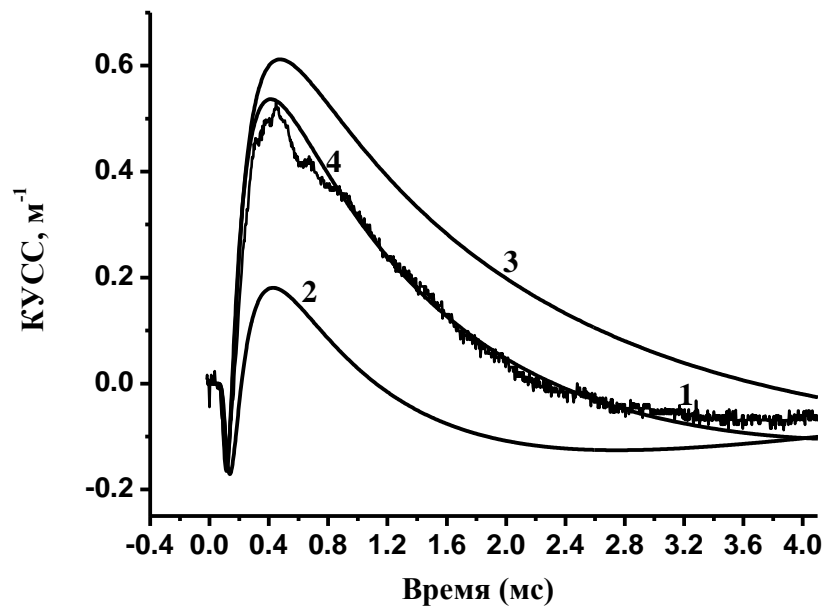


Рис. 3.12(б). Динамика КУСС на переходе $\nu=19 \rightarrow 18$ P(13) при концентрации кислорода 1.8% и $\bar{Q}=130$ Дж/(л·Амага). 1 – эксперимент; 2 – расчет при $b=0.2$ К, $C=145$ К; 3 – результаты вычислений при $b=0.2$ К, $C=100$ К; 4 – результаты вычислений при $b=0.2$ К, $C=120$ К.

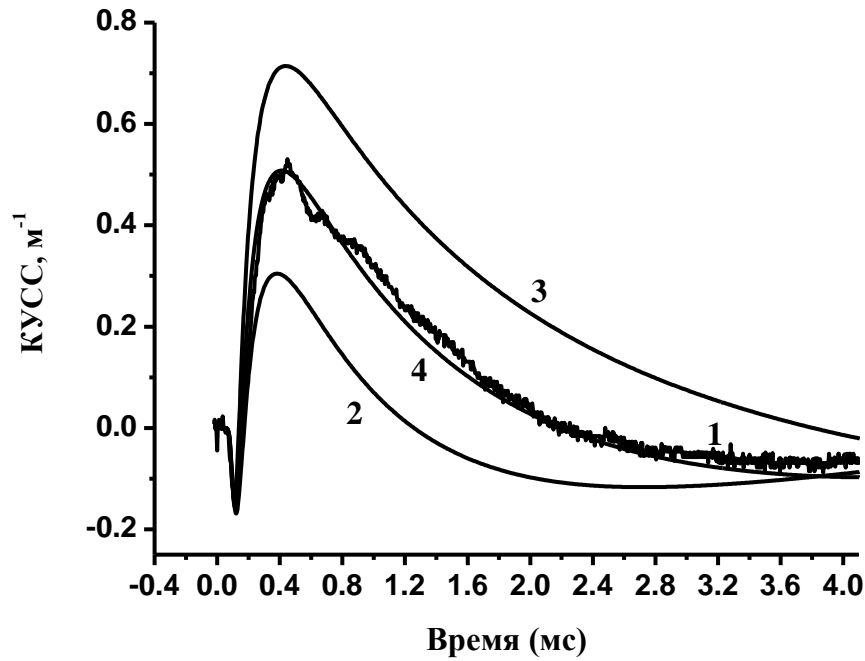


Рис. 3.13(а). Динамика КУСС на переходе $\nu=19 \rightarrow 18$ P(13) при концентрации кислорода 1.8% и $\bar{Q}=130$ Дж/(л·Амага). 1 – эксперимент; 2 – расчет при $b=0.1$ К, $C=180$ К; 3 – результаты вычислений при $b=0.1$ К, $C=150$ К; 4 – результаты вычислений при $b=0.1$ К, $C=165$ К.

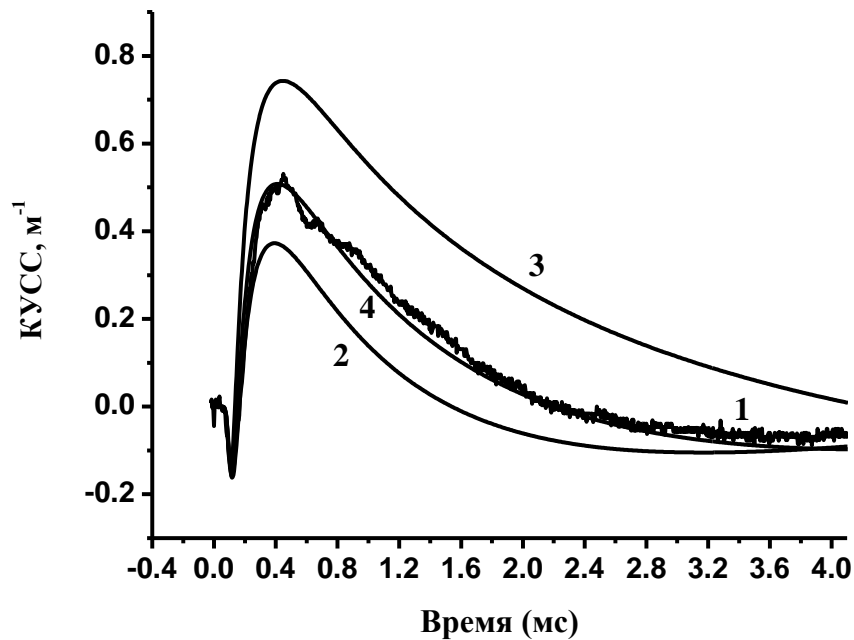


Рис. 3.13(б). Динамика КУСС на переходе $\nu=19 \rightarrow 18$ P(13) при концентрации кислорода 1.8% и $\bar{Q}=130$ Дж/(л·Амага). 1 – эксперимент; 2– расчет при $b=0.12$ К, $C=180$ К; 3– расчет при $b=0.12$ К, $C=120$ К; 4 – расчет при $b=0.12$ К, $C=150$ К.

Значения обоих параметров b и C , при использовании которых результаты расчетов КУСС хорошо согласуются с результатами измерений, были найдены в работе (Ионин и др., 2008) в результате обработки экспериментально-измеренных зависимостей КУСС от времени на переходах $\nu=18 \rightarrow 17$ P(15), $\nu=19 \rightarrow 18$ P(13), $\nu=21 \rightarrow 20$ P(14), $\nu=24 \rightarrow 23$ P(15) при концентрациях молекул O_2 от 0.4 до 4% и при $\bar{Q}=130$ и 240 Дж/(л·Амага). Для этого проводилось обобщение ЦФ, рассчитанных для каждой измеренной зависимости КУСС при различных комбинациях значений параметров b и C . Это обобщение производилось с помощью формулы:

$$F(b, C) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M S_i^2(b, C), \text{ где } F - \text{ обобщенная ЦФ; } M=11 - \text{ общее число}$$

использованных при проведении анализа экспериментально-измеренных зависимостей КУСС на разных переходах при различных концентрациях O_2 и значениях \bar{Q} ; S_i^2 - ЦФ, рассчитанные по формуле (3.4) для каждой измеренной зависимости КУСС при варьируемых значениях b и C . В Таблице 3.2 представлены результаты расчётов обобщенной ЦФ для значений параметра b , заданных в интервале $0.08 \div 0.3$ К, и значений параметра C , для которых достигается минимум обобщенной ЦФ при заданном b .

Таблица 3.2. Значения функции F при различных значениях параметров b и C

b , К	C , К	F	b , К	C , К	F
0.30	95	0.208	0.18	130	0.132
0.28	100	0.182	0.16	140	0.140
0.26	105	0.168	<i>0.14</i>	<i>145</i>	0.147
<i>0.24</i>	<i>110</i>	0.149	0.12	150	0.204
0.22	115	0.136	0.1	165	0.267
0.20	120	0.130	0.08	180	0.416

Жирным шрифтом выделены значения параметров b и C , при которых функция F – минимальна; курсивом – значения b и C , при которых F примерно на 20% больше минимальной.

Как видно из Таблицы 3.2, минимальное значение обобщенной ЦФ достигается при следующих значениях коэффициентов: $b=0.2$ К, $C=120$ К. При использовании этих значений b и C в расчетах констант скорости процессов перекрестного VV' обмена (3.1) динамика КУСС на всех рассмотренных переходах, измеренная при различных энерговкладах и концентрациях молекул O_2 в смеси, хорошо описывается теорией. В Таблице 3.3 приведены рекомендуемые константы скорости процессов $CO(v)+O_2(u=0)\rightarrow CO(v-1)+O_2(u=1)$ для уровней $v=(19\div 24)$, рассчитанные при $b=0.20$ К и $C=120$ К и температуре газа $T=150$ К.

Таблица 3.3.

Константы скорости процессов VV' обмена $CO(v)+O_2(u=0)\rightarrow CO(v-1)+O_2(u=1)$

v	$K_{v,v-1}^{0,1} (cm^3 \cdot c^{-1})$	v	$K_{v,v-1}^{0,1} (cm^3 \cdot c^{-1})$
24	6.9×10^{-12}	21	4.7×10^{-12}
23	7×10^{-12}	20	3.1×10^{-12}
22	6.1×10^{-12}	19	1.7×10^{-12}

Учитывая погрешность экспериментальных данных и процедуры определения констант скорости процессов (3.1) важно знать, как сильно изменяются значения искомых констант скорости при небольших отклонениях обобщенной ЦФ от минимального значения. В качестве примера на Рис.3.14 приведены две зависимости констант скорости для этих же процессов, рассчитанные при значениях пары коэффициентов b и C ($\{0.24, 110\}$ и $\{0.14, 145\}$), соответствующих отклонениям ЦФ от минимального значения примерно на 20%.

Дальнейшее уточнение констант скорости рассмотренных квазирезонансных процессов возможно при появлении новых экспериментальных данных, при обработке которых можно извлечь искомые значения констант. Информация о константах скорости процессов перекрестного VV' между

молекулами CO и O₂ в широком диапазоне колебательных уровней молекул CO может быть получена и расчетным путем с использованием методов молекулярной динамики, как, например, для пар молекул CO и N₂ (Kurnosov et al., 2003), O₂ и N₂ (Kurnosov et al., 2017) При появлении таких данных станут возможными расчеты колебательной кинетики в смесях CO:O₂ с высоким содержанием кислорода.

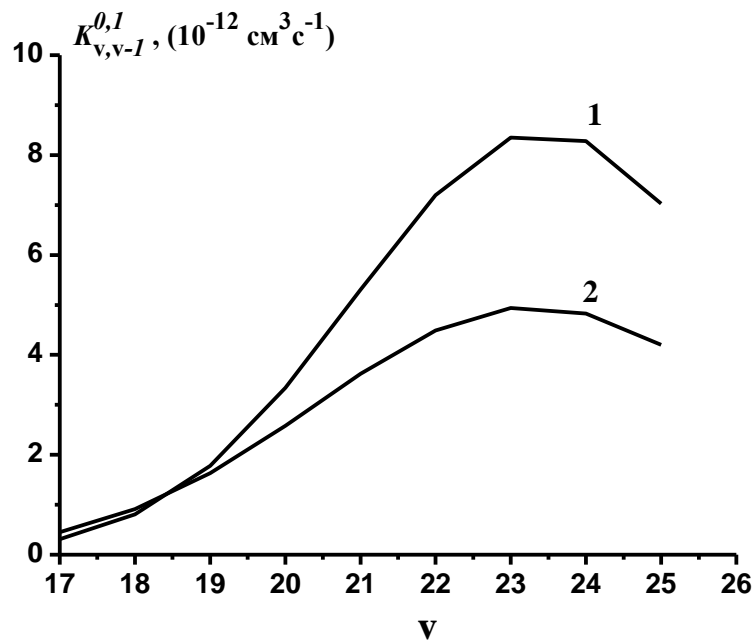


Рис. 3.14. Константы скорости процессов VV' обмена CO(v)+O₂(0)→CO(v-1)+O₂(1). 1 и 2 – результаты расчетов констант скорости по формуле (3.3), соответствующие следующим комбинациям коэффициентов *b* и *C*: *b*=0.24 К, *C*=110 К и *b*=0.14 К, *C*=145 К; *T*=150 К.

С использованием выражения (3.3) с полуэмпирическими параметрами *b* и *C*, соответствующими минимуму обобщенной ЦФ, были также рассчитаны константы скорости межмолекулярного VV' обмена между молекулами O₂ в основном состоянии и колебательно-возбужденными молекулами CO(v) в диапазоне v=(12÷30) при *T*=100, 200 и 300 К. Результаты этих расчетов представлены на Рис. 3.15. Значения констант скорости, рассчитанные при *T*=300 К, можно сравнить с данными экспериментальной работы (Hancock et al., 1971) для процессов VV' обмена CO(v)+O₂(u=0)→CO(v-1)+O₂(u=1) при v=12 и v=13. Эти данные были получены путем обработки результатов измерений

интенсивности хемолюминесценции в реакции $O+CS \rightarrow CO(v=4 \div 13)+S$. Найденные в указанной работе значения констант скорости процессов VV' обмена составляют: $2.1 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ($v=12$) и $4.4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ($v=13$). Эти же константы, рассчитанные по формуле (3.3) при $b=0.2 \text{ К}$ и $C=120 \text{ К}$ равны $2.7 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ и $6.4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, соответственно. Учитывая приближенность процедуры расчетов, как в работе (Ионин и др., 2008), так и в работе (Hancock et al., 1971), можно считать, что согласие между этими значениями является вполне удовлетворительным.

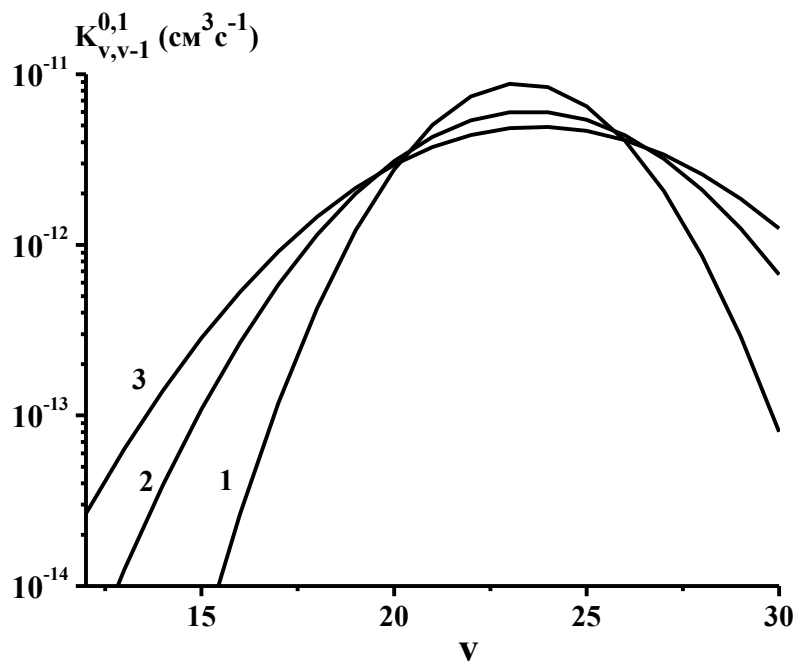


Рис.3.15. Зависимости констант скорости процессов квазирезонансного VV' обмена $CO(v)+O_2(0) \rightarrow CO(v-1)+O_2(1)$ от v , рассчитанные согласно выражению (3.3) при фиксированных значениях $b=0.20 \text{ К}$, $C=120 \text{ К}$ и $T=100$ (1), 200 (2) и 300 К (3).

3.3.4. Верификация найденных значений констант скорости VV' обмена

Было проведено сравнение теории с экспериментом, в котором измерялась КФР молекул CO , возбуждаемых в электроразрядной трубке разрядом постоянного тока при использовании криогенно-охлаждаемых смесей $CO:He:O_2$ с малыми концентрациями молекулярного кислорода (Grigoryan et al., 2010). Вычисления КФР молекул и ФРЭЭ в таких смесях производились с использованием модели, описанной в разделах 3.3.2, 3.3.3. Матрица констант

скорости процессов межмолекулярного VV' обмена $\text{CO}(v)+\text{O}_2(u)\rightarrow\text{CO}(v-1)+\text{O}_2(u+1)$ заполнялась с использованием выражения (3.3) с параметрами $b=0.2$ К и $C=120$ К. При задании плотности мощности электрического разряда в расчетной области радиальное распределение концентрации электронов описывалось функцией Бесселя. Диффузия молекул на стенку и аккомодация колебательно-возбужденных молекул на стенке разрядной трубки учитывались приближенно в соответствии с работой (Ионих, 1981). При этом характерное время τ_d , характеризующее скорость ухода колебательно-возбужденных молекул из приосевой области разрядной трубки рассчитывалось по формуле:

$$\tau_d = \frac{\Lambda^2}{D} + \frac{2-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{r}{\bar{V}}, \quad (3.5)$$

где $\Lambda = \frac{r}{2.4}$ есть характерная диффузионная длина, r – радиус разрядной трубки, D – коэффициент диффузии молекул CO в He, ε – коэффициент аккомодации колебательно-возбужденных молекул на стенке, \bar{V} – средняя скорость теплового движения молекул CO. Величина коэффициента аккомодации $\varepsilon = 6 \cdot 10^{-2}$ была выбрана в соответствии с работой (Григорьян и др., 2005). Предполагалось, что для всех рассматриваемых колебательных состояний этот коэффициент одинаков. Также использовались упрощенные модельные представления о двух механизмах гетерогенной релаксации: «одноквантовом» и «многоквантовом». Согласно первому механизму при столкновении со стенкой молекула теряет лишь один квант; согласно второму молекула теряет всю запасенную колебательную энергию. В расчетах стационарные КФР находились методом установления при решении системы кинетических уравнений для населённостей колебательных уровней совместно с уравнением Больцмана для ФРЭЭ.

Далее представлены КФР, рассчитанные для условий экспериментов (Grigoryan et al., 2010), в которых использовались смеси He:CO:O₂ с фиксированным соотношением концентраций He:CO=91.5:8.5, но с различным содержанием молекулярного кислорода. Давление смеси составляло 11 Торр, температура газа вблизи оси разрядной трубки диаметром 24 мм задавалась в

расчетах в соответствии с результатами ее измерений на основе анализе электронно-колебательных полос Ангстрема с неразрешенной вращательной структурой. Стенки трубки охлаждались жидким азотом; разрядный ток составлял 20 мА. Колебательные населенности молекул СО определялись путем обработки сигнала люминесценции молекул на переходах фундаментальной полосы и двух первых обертонов. Отбор спонтанного излучения осуществлялся из узкой области диаметром не более 3 мм вблизи оси разрядной трубки. На Рисунках 3.16(а, б, в) представлены результаты измерений и вычислений КФР, выполненных в работе (Grigoryan et al., 2010). Экспериментально определенные на оси разрядной трубки значения температуры газа и приведенной напряженности электрического поля указаны в подписях к Рисункам. Лучшее согласие теории с экспериментом было достигнуто при использовании предположения о «многоквантовом» механизме гетерогенной релаксации. Расчеты также были проведены и без учета релаксации на стенке.

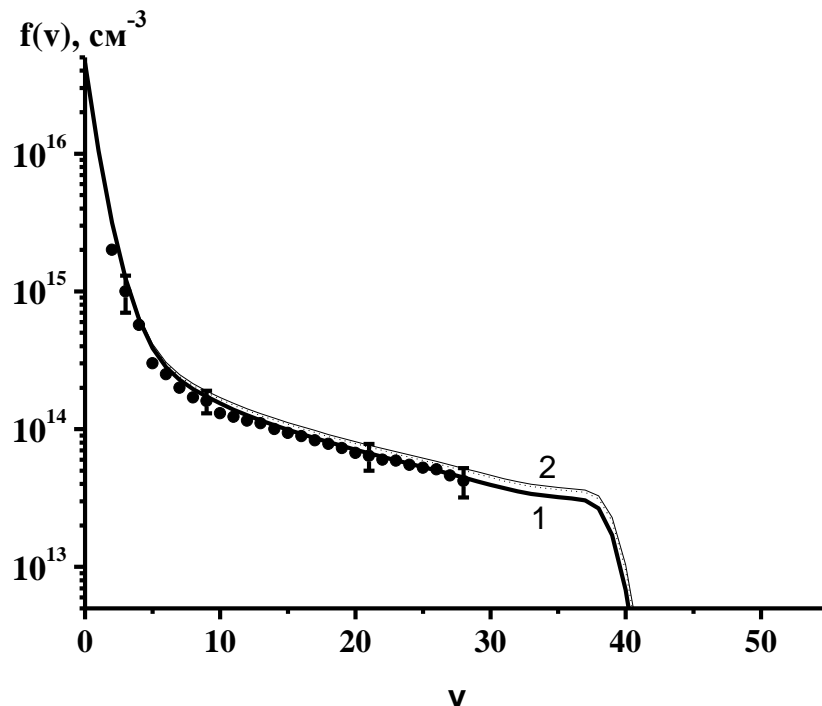


Рис. 3.16(а). КФР молекул СО в смеси $\text{He}:\text{CO}:\text{O}_2=91.5:8.5:0.3$; $T=140$ К, $E/N=1.9 \cdot 10^{-16}$ В·см². Пунктир – расчет в предположении об одноквантовом механизме гетерогенной релаксации; 1 – расчет в предположении о многоквантовом механизме гетерогенной релаксация, 2 – расчет без учета релаксации на стенке; маркеры (●) – результаты измерений.

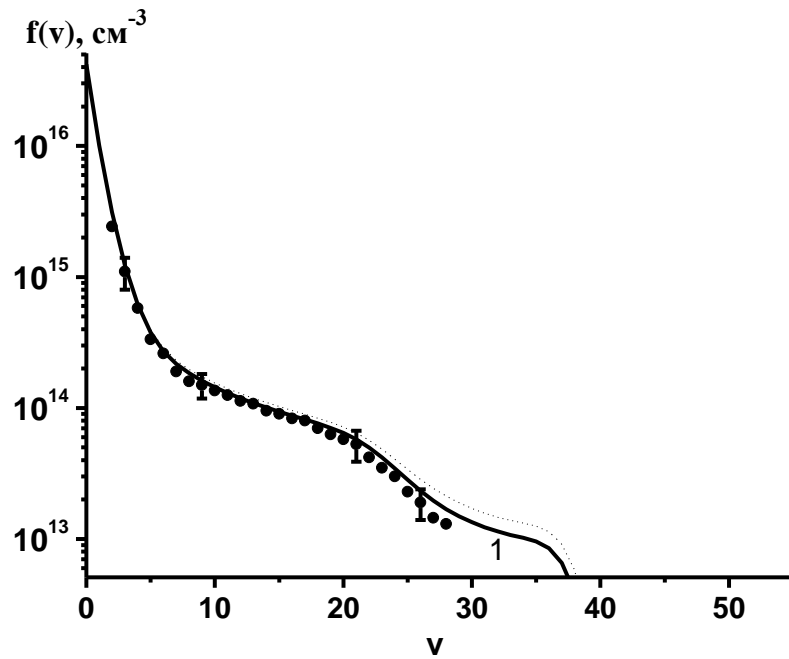


Рис. 3.16(б). КФР молекул CO в смеси He:CO:O₂=91.5:8.5:0.9; $T=150$ К, $E/N=2 \cdot 10^{-16}$ В·см². Зависимость, представленная пунктирной линией и зависимость 1 рассчитаны в тех же предположениях о гетерогенной релаксации, что и на Рис. 3.16(а); (●) – результаты измерений.

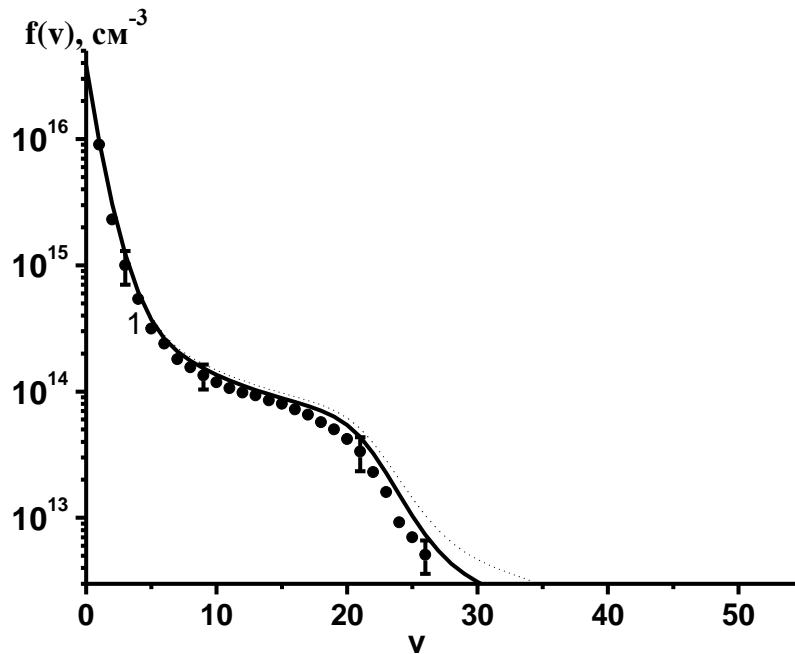


Рис. 3.16(в). КФР молекул CO в смеси He:CO:O₂=91.5:8.5:1.8; $T=160$ К, $E/N=2.05 \cdot 10^{-16}$ В·см². Зависимость, представленная пунктирной линией, и зависимость 1 получены в тех же предположениях о гетерогенной релаксации, что и на Рис. 3.16(а); (●) – результаты измерений.

Результаты этих расчетов, представленные на Рис. 3.16(а) (кривая 2), очень хорошо совпадают с результатами, полученными в предположении о

«многоквантовом» механизме гетерогенной релаксации. Результаты вычислений, представленные на Рисунках 3.16(а, б, в), оказались малочувствительными к выбору механизмов гетерогенной VT релаксации, что свидетельствует о доминировании при данных условиях объёмных процессов и повышает достоверность полученных результатов. Удовлетворительное согласие теории с представленными экспериментальными данными позволяет говорить о дополнительной верификации найденных констант скорости процессов VV' обмена между молекулами CO и O₂.

О корректности найденных констант скорости процессов VV' обмена между молекулами CO на высоких колебательных уровнях и молекулами O₂ на нижних уровнях также свидетельствует выполненное в работе (Ионин и др., 2018) сопоставлении теории с экспериментом по характеристикам криогенного щелевого обертонового CO лазера с накачкой ВЧ разрядам, работающего на смесях CO:O₂:He=1:X:10 с различной концентрацией молекулярного кислорода. В этой работе было обнаружено, что при использовании резонатора, характеризующегося сравнительно высокой добротностью в диапазоне длин волн $\lambda=3\div 3.5$ мкм, мощность лазерного излучения в этом диапазоне длин волн быстро уменьшается по мере увеличения концентрации O₂ в смеси, а при содержании кислорода, соответствующем $X=0.3\div 0.5$, генерация излучения после включения накачки не возникает.

Расчеты динамики коэффициентов усиления на нескольких обертоновых переходах с колебательным квантовым числом верхнего лазерного уровня $v\geq 19$ выявили их сильную зависимость от содержания молекул кислорода в смеси. Это иллюстрируют представленные на Рис.3.17 результаты расчетов, выполненных для параметров активной среды и накачки, реализованных в работе (Ионин и др., 2018). На этом Рисунке приведена расчетная динамика КУСС на временном интервале после 5го импульса накачки. В смеси CO:He=1:10 ($X=0$) расчетная динамика КУСС на переходах первого колебательного обертона между высокими колебательными уровнями, приведенная на Рис. 3.17(а), указывает на возможность широкополосной генерации в этой смеси.

При переходе к смеси $\text{CO}:\text{O}_2:\text{He}=1:0.1:10$ коэффициенты усиления на всех рассмотренных на Рис.3.17(б) переходах существенно снижаются.

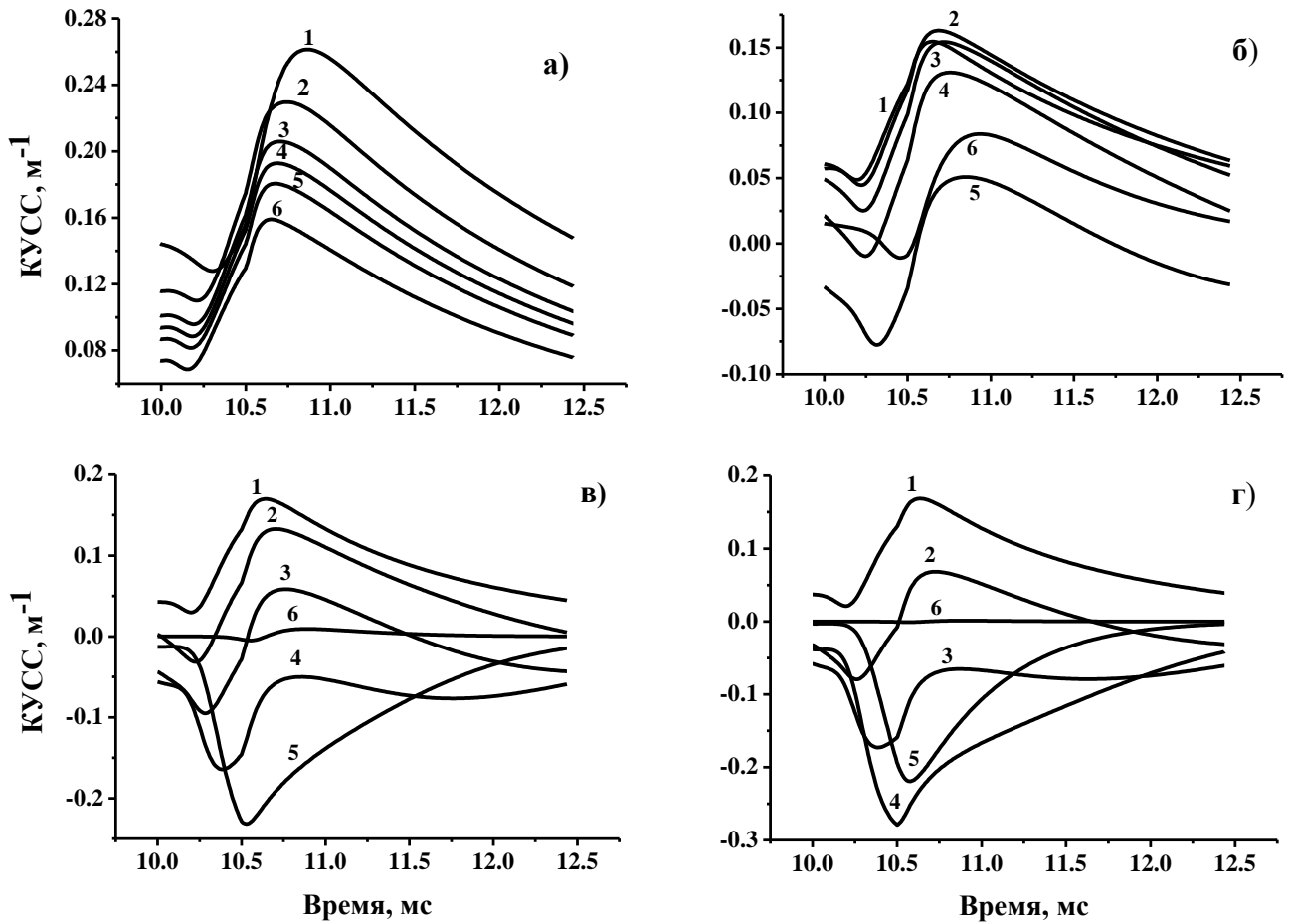


Рис. 3.17. Динамика КУСС на переходах обертона в активной среде криогенного СО лазера с ВЧ накачкой смесей $\text{CO}:\text{O}_2:\text{He}=1:\text{X}:10$, $\text{X}=0$ (а), 0.1 (б), 0.3 (в), 0.5 (г); $P_{\text{ВЧ}}=350$ Вт, частота следования импульсов накачки $F=400$ Гц, коэффициент заполнения $s=20\%$. Переходы $\nu+2 \rightarrow \nu$ P(12): $\nu=16$ (кривая 1), $\nu=17$ (2), $\nu=18$ (3), $\nu=19$ (4), $\nu=21$ (5) и $\nu=29$ (6).

В смеси $\text{CO}:\text{O}_2:\text{He}=1:0.3:10$ ($\text{X}=0.3$) величина КУСС на переходе $\nu=20 \rightarrow 18$ P(12) (кривая 3) не превышает 0.06 м^{-1} , а на переходах между более высокими уровнями вместо усиления должно наблюдаться поглощение. В смеси $\text{CO}:\text{O}_2:\text{He}=1:0.5:10$ ($\text{X}=0.5$) усиления нет на переходах с колебательным квантовым числом верхнего уровня $\nu > 19$. Длина волны излучения на переходе $\nu=19 \rightarrow 17$ P(12) составляет примерно 3 мкм. Переходы, характеризующиеся более коротковолновым излучением, появиться в спектре генерации не могут, т.к. при

$\lambda < 3.1$ мкм пороговое значение коэффициента усиления в используемом резонаторе быстро растет с уменьшением длины волны излучения (см. Рис. 3 в работе (Ионин и др., 2018)).

Согласно приведенным на Рис.3.17(в) результатам расчетов для смеси $\text{CO}:\text{O}_2:\text{He}=1:0.3:10$ генерация излучения на рассмотренных переходах с (кроме перехода $\nu=19 \rightarrow 17$ P(12)) возникнуть не может, а на переходе $\nu=19 \rightarrow 17$ P(12) должна быть малоэффективной из-за чрезвычайно слабого превышения коэффициента усиления над пороговым значением. В смеси $\text{CO}:\text{O}_2:\text{He}=1:0.5:10$ (см. Рис.3.17(г)) оберточная генерация не должна наблюдаться после включения разряда, что соответствует результатам экспериментов.

3.4. Обмен энергией между электронами в разряде и молекулами CO на высоких колебательных уровнях и возможность его экспериментального выявления по динамике КУСС

3.4.1. Введение

Существенное влияние на населенности молекул CO на высоких колебательных уровнях могут в ряде случаев оказывать процессы взаимодействия колебательно-возбужденных молекул с электронами. Эти процессы являются малоизученными, экспериментальные данные об их сечениях отсутствуют. Вопрос о взаимодействии электронов с колебательно-возбужденными молекулами CO в области «плато» КФР неоднократно обсуждался в литературе в связи с различными экспериментальными проявлениями этих процессов.

В частности, в работе (Басов и др., 2000а) сообщалось о влиянии несамостоятельного электрического разряда на динамику генерации CO ЭИЛ лазера на переходах колебательного обертона, которое проявляется в быстром возрастании интенсивности излучения после выключения импульса накачки. При этом в течение разрядного импульса генерация не наблюдалась, либо характеризовалась малой интенсивностью. Было высказано предположение, что этот эффект возникает вследствие значительной роли сверхупругих столкновений электронов в разряде с колебательно-возбужденными молекулами CO.

На качественном уровне вопросы энергообмена электронов с колебательно-возбужденными молекулами обсуждались в работах (Басов и др., 1980а, 1980б), в которых указывалось на возможное преобладание сверхупругих столкновений электронов с молекулами СО в области «плато» КФР. В работе (Исламов и др., 1991) были проведены расчеты баланса энергии электронов в чистой окиси углерода и в смеси СО:N₂:He при различных значениях приведенной напряженности электрического поля. При этом стационарная КФР молекул СО задавалась аналитически с фиксированной колебательной температурой молекул СО на первом колебательном уровне ($\Theta_1=3000$ К) при температуре газа 150 К. В работе анализировались особенности энергообмена между электронами и колебательно-возбужденными молекулами СО(v) в зависимости от колебательного квантового числа v. Результаты расчетов показали, что в чистом СО обратный поток энергии от молекул к электронам может преобладать над прямым процессом при $v>8$ и значениях $E/N<2\cdot 10^{-16}$ В·см². Аналогичный, но более слабый эффект, был получен в этой работе и для смеси СО:N₂:He=1:9:10.

Роль процессов энергообмена между электронами и колебательно-возбужденными молекулами также исследовалась в работах по оптической накачке СО-содержащих смесей излучением СО лазера (Adamovich et al., 1993, 1997). В работе (Adamovich et al., 1993) были получены экспериментальные свидетельства влияния электронов, образующихся при оптической накачке смеси СО:Ar=3:97 лазерным излучением при P=100 Торр и T=700 К, на КФР молекул СО. При концентрации электронов $n_e\approx 10^{11}$ см⁻³ включение постоянного внешнего поля, величина которого недостаточна для поддержания самостоятельного разряда, приводило к вытягиванию электронов из зоны оптической накачки, так что их концентрация падала примерно на три порядка. Это приводило к заметному возрастанию населенностей верхних колебательных уровней молекул СО (v>15). Эффект был качественно объяснен влиянием ударов второго рода колебательно-возбужденных молекул с электронами в теоретической работе (Adamovich et al., 1997) в результате расчетов КФР молекул СО при совместном решении уравнений колебательной кинетики и уравнения Больцмана для ФРЭЭ.

Однако количественного согласия между теорией и экспериментом получено при этом не было. В качестве одной из возможных причин расхождения теории с экспериментом авторы работы (Adamovich et al., 1997) называют отсутствие надежных данных о сечениях взаимодействия колебательно-возбужденных молекул с электронами. Если о сечениях взаимодействия электронов с невозбужденными молекулами имеется подробная экспериментальная информация, то о соответствующих сечениях взаимодействия с колебательно-возбужденными молекулами экспериментальные данные отсутствуют. В связи с этим представляет интерес поиск условий экспериментов, в которых можно было бы извлечь информацию об указанных процессах.

При наличии численных моделей, позволяющих рассчитывать ФРЭЭ и динамику КФР, можно выполнять математическое моделирование экспериментов, извлекая необходимую информацию при сравнении экспериментальных и расчетных данных, например, о КФР или КУСС. При выборе условий проведения экспериментов желательно, чтобы в них обеспечивалась пространственная однородность плазмы, что может существенно упростить математическую обработку результатов. Дело в том, что в неоднородной плазме на баланс возбужденных частиц влияют также процессы переноса, адекватный учет влияния которых на результаты экспериментов часто бывает затруднен.

Для определения кинетических коэффициентов электрон-молекулярного взаимодействия в данном разделе предлагается и теоретически обосновывается экспериментальная методика, позволяющая получать информацию о процессах взаимодействия молекул СО на высоких колебательных уровнях с электронами. В активной среде СО ЭИЛ сравнительно легко обеспечить однородность плазмы в исследуемом объеме, а также использовать лазерные методики для диагностики активной среды.

Для исследования указанных процессов предлагается схема проведения экспериментов, основанная на использовании двух последовательных электрических импульсов (Кочетов и др., 2002). Первый импульс должен обеспечить достаточно высокий уровень энерговклада, необходимый для

формирования квазистационарной КФР. Второй импульс предназначен для исследования его воздействия на КФР в области высоких колебательных уровней, которое регистрируется путём измерения динамики КУСС на переходах между рассматриваемыми уровнями. Для нахождения условий, при которых взаимодействие электронов с колебательно-возбужденными молекулами будет проявляться наиболее сильно, включение второго импульса должно происходить с регулируемой временной задержкой, необходимой для формирования КФР на высоких колебательных уровнях. Для условий работ (Ветошкин и др., 2005), (Ионин и др., 2008), (Ionin et al., 2010), в которых приводятся результаты экспериментального и теоретического исследования динамики КУСС в активной среде СО ЭИЛ на переходах фундаментальной полосы и первого колебательного обертона между высокими колебательными уровнями молекул СО, временная задержка между разрядными импульсами по порядку величины должна составлять 100 мкс. Результаты вычислений, выполненных в работе (Кочетов и др., 2002), указывают на потенциально высокую чувствительность предложенной методики измерений к скорости энергообмена между электронами в разряде и молекулами СО на высоких колебательных уровнях.

При включении импульса накачки в условиях, типичных для СО ЭИЛ, энергообмен между электронной и молекулярной компонентами происходит главным образом по резонансному механизму возбуждения молекул СО в основном состоянии. С ростом колебательного возбуждения молекул возрастает роль ударов второго рода, приводящих в целом к дополнительному разогреву электронной компоненты. В процессах VV обмена формируется КФР с выраженным “плато”, на котором эффективная колебательная температура молекул Θ_v на уровнях v может достигать значений до нескольких десятков

тысяч градусов. Здесь $\Theta_v = \frac{(E_v - E_{v-1})}{k \cdot \ln(N_{v-1}/N_v)}$, E_v – энергия молекулы СО на уровне

v , N_v – населенность колебательного уровня. Но и в этом случае в энергообмене электронов с молекулами СО доминируют процессы возбуждения/девозбуждения молекул на нижних колебательных уровнях, так как доля молекул в области

“плато” обычно не превышает 1%. Что касается энергообмена электронов с молекулами CO на высоких колебательных уровнях, происходящего за счет потенциального взаимодействия, то он может существенно влиять на колебательные населенности в области “плато”. На Рис. 3.18 приведена зависимость констант скорости процессов $\text{CO}(v)+e \rightarrow \text{CO}(v+1)+e$ от номера уровня v , иллюстрирующая эффективность процессов энергообмена электронов с молекулами CO на высоких уровнях. Эти константы рассчитаны к моменту окончания первого импульса накачки при совместном решении уравнений для КФР и ФРЭЭ. Влияние колебательного возбуждения на величину этих констант несущественно ввиду низкого порога процесса.

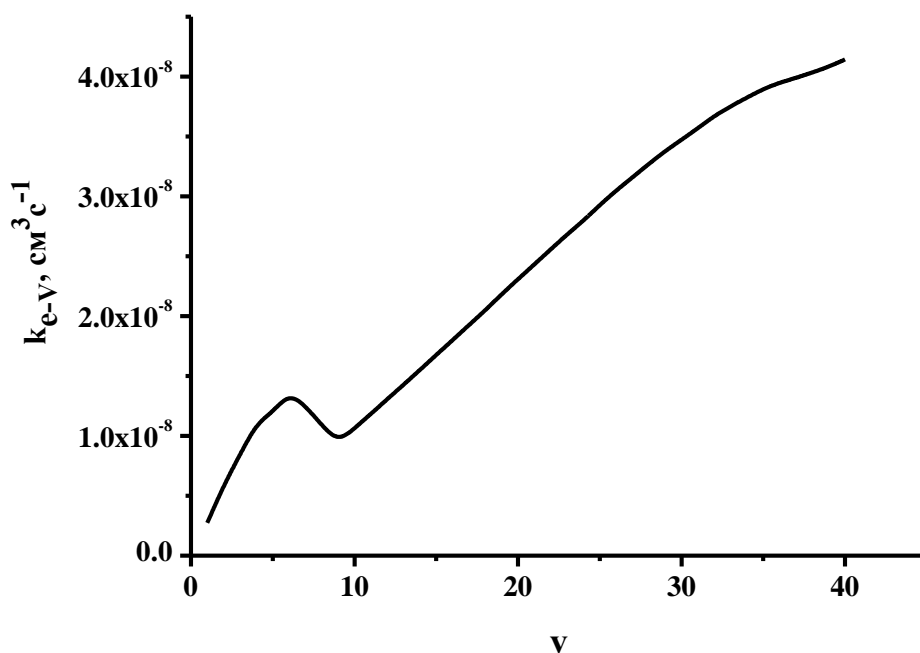


Рис. 3.18. Зависимость констант скорости процессов $\text{CO}(v)+e \rightarrow \text{CO}(v+1)+e$ от v , рассчитанная к моменту окончания импульса накачки при значении удельного энерговклада $200 \text{ Дж}/(\text{л} \cdot \text{Амага})$ и параметре $E/N=0.6 \cdot 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2$.

3.4.2. Результаты численных экспериментов

В расчетах использовалась теоретическая модель, обеспечивающая совместное решение уравнения Больцмана для ФРЭЭ и уравнений колебательной кинетики. Расчеты проводились для смеси CO:He=1:4 для условий, близких к экспериментально реализованным в работе (Басов и др., 2000): температура газа

$T_0=100$ К, плотность $\rho_0=0.18$ Амага, удельный энерговклад в первом импульсе $Q_0=200$ Дж/(л·Амага). Выбору параметров разряда, при которых проводилось численное исследование в работе (Кочетов и др., 2002), предшествовали пробные расчеты и оценки условий, при которых могут проявляться эффекты, связанные с обменом энергией между электронами в разряде и молекулами СО на высоких колебательных уровнях. При различных значениях параметра E/N рассчитывались константы скорости процессов возбуждения/девозбуждения молекул СО на высоких колебательных уровнях электронным ударом и оценивались условия, при которых вклад прямого взаимодействия электронов с молекулами СО в динамику КФР на этих уровнях после включения второго разрядного импульса становится сопоставимым с вкладом процессов VV обмена. Был сделан вывод, что конкуренция процессов взаимодействия электронов с молекулами на уровнях $v=(30\div 35)$ с процессами VV обмена будет наиболее сильно проявляться при концентрациях электронов $n_e \geq 1.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и значениях $E/N \leq 0.6 \cdot 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2$.

Далее представлены результаты расчетов при фиксированных значениях энерговклада и начальной плотности газа в первом импульсе, указанных выше. В расчетах задавалась прямоугольная форма импульсов тока и напряжения в обоих разрядных импульсах, длительность которых была одинаковой (30 мкс). В первом импульсе напряженность электрического поля (E_0) задавалась неизменной $E_0=290$ В/см, значение параметра E/N составляло $0.6 \cdot 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2$. Предполагалось, что включение второго разрядного импульса происходит через 150 мкс после включения первого импульса и что для напряженности электрического поля во втором импульсе накачки (E) выполняется соотношение $E \leq E_0$. В расчетах, результаты которых представлены далее, варьировались такие характеристики второго разрядного импульса как E и n_e – концентрация электронов в разряде. На практике реализация режимов горения ЭИ разряда с различной концентрацией n_e при фиксированном параметре E/N возможна при изменениях тока пучка высокоэнергетических электронов. При тех же значениях напряженности поля и концентрации электронов $n_e \approx 1.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ во втором импульсе, что и в первом импульсе, плотность тока разряда (J) составляла примерно $4.1 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$.

В расчетах повторного импульса при меньших значениях напряженности поля: $E=E_0/2=145$ В/см и $E=E_0/3=96.7$ В/см, использовались два различных предположения о значениях n_e и J , основанных на примерно линейной зависимости скорости дрейфа электронов от E/N для смеси СО:Не (см., например, в (Райзер, 2009)): 1) величина n_e в повторном импульсе та же, что и в первом импульсе; плотность тока разряда во втором импульсе уменьшается $\propto E$, а мощность разряда уменьшается $\propto E^2$; 2) концентрация электронов в разряде при $E=E_0/2$ и $E=E_0/3$ увеличена соответственно в два и в три раза; плотность тока во втором импульсе сохраняется неизменной; мощность разряда уменьшается $\propto E$.

Эволюцию КФР после первого разрядного импульса иллюстрирует Рис. 3.19. Выбранное в расчетах время задержки до включения второго импульса достаточно для формирования квазистационарной функции распределения.

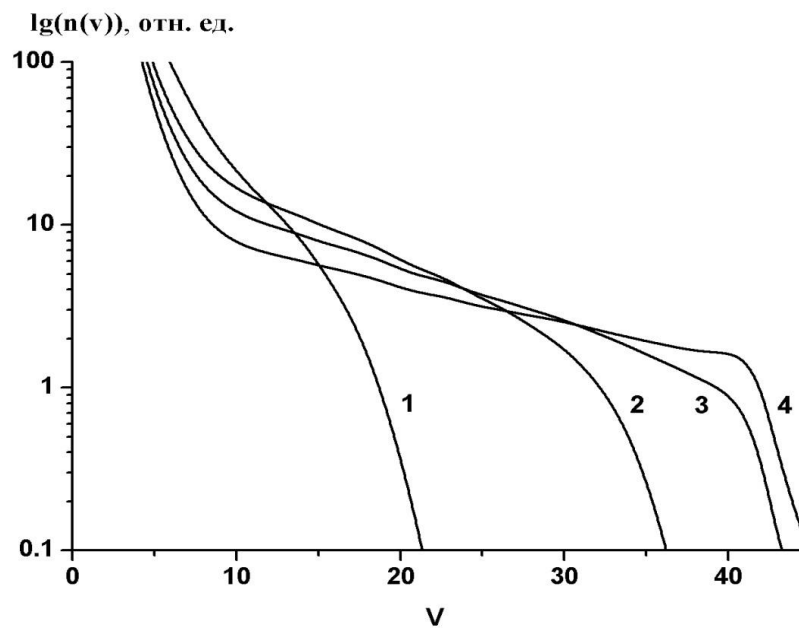


Рис. 3.19. Динамика КФР молекул СО в послесвечении первого разрядного импульса: 1 – 30 мкс, 2 – 60 мкс, 3 – 120 мкс, 4 – 150 мкс, удельный энерговклад 200 Дж/(л·Амага), $E/N=0.6 \cdot 10^{-16}$ В·см².

Эволюция КФР молекул СО после включения второго разрядного импульса с той же напряженностью электрического поля, что и в первом импульсе, показана на Рис. 3.20.

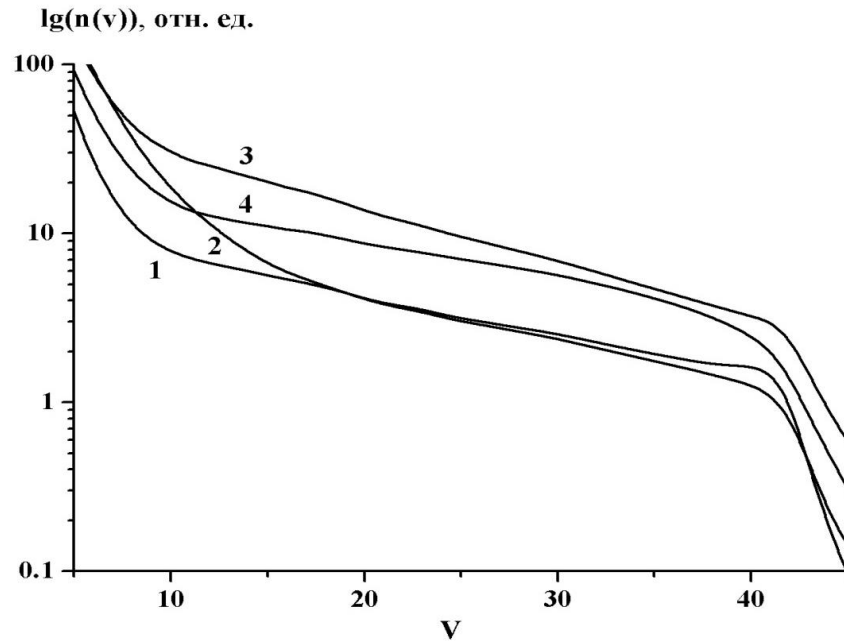


Рис. 3.20. Динамика КФР после включения повторного разряда: 1 – 150 мкс (в момент включения повторного разряда), 2 – 160 мкс, 3 – 200 мкс, 4 – 250 мкс. Удельный энерговклад в повторном импульсе 365 Дж/(л·Амага), $J=4.1 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$.

В начале второго импульса колебательные населенности на начальном участке плато функции распределения (при $v < 10$) быстро возрастают, после чего волна возбуждения передается в процессах VV обмена на более высокие уровни. Примерно через 100 мкс после включения второго разрядного импульса происходит установление квазистационарной КФР, характеризующейся более высоким уровнем “плато” по сравнению с тем, который был до включения второго импульса. В расчетах учитывалось изменение плотности активной среды при расширении газа в большой буферный объем (см. раздел 2.4), в результате чего расчетный удельный энерговклад во втором импульсе при указанной напряженности поля оказывается выше, чем в первом импульсе. Таким образом, изменение колебательных населенностей на высоких уровнях при включении второго импульса при этих условиях определяется, в основном, быстрой передачей возбуждения с нижних уровней в процессах VV обмена, а вклад процессов прямого взаимодействия электронов с молекулами на высоких колебательных уровнях мал. Это иллюстрируют приведенные на Рис. 3.21(а), результаты тестовых вычислений, которые были выполнены без учета

взаимодействия колебательно-возбужденных молекул $\text{CO}(v)$ с электронами при $v \geq 10$.

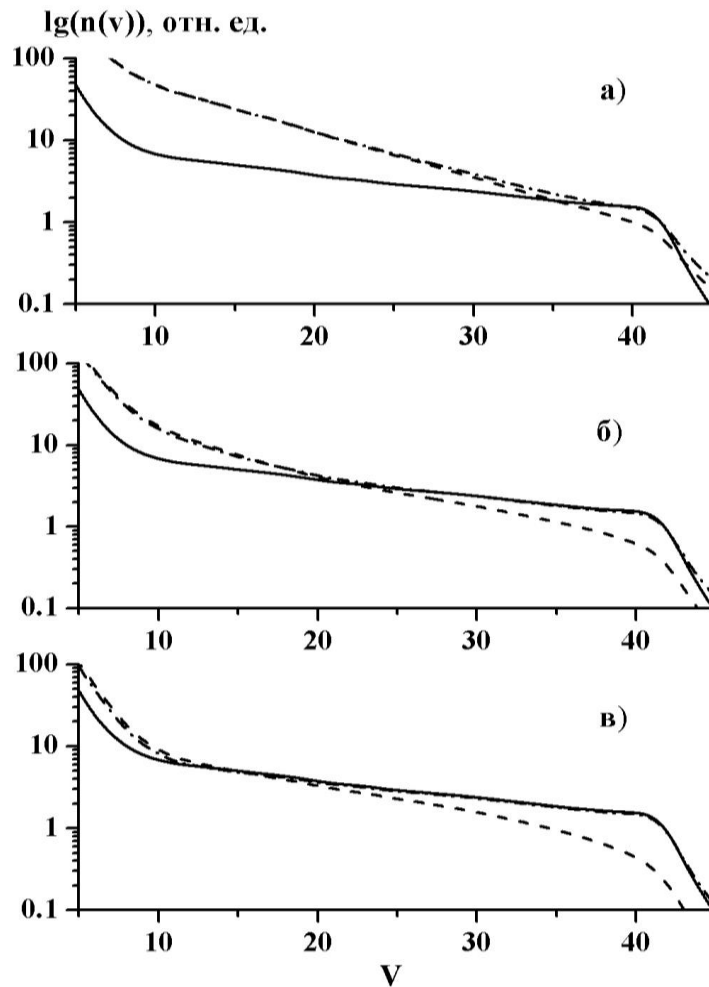


Рис. 3.21. Влияние напряженности электрического поля в повторном разрядном импульсе на КФР в конце этого импульса ($t=180$ мкс): $E=290$ В/см (а), $E=145$ В/см (б), $E=96.7$ В/см (в). Сплошная линия – при отсутствии повторного импульса, штриховая линия – при его наличии, штрихпунктирная линия – не учитывается взаимодействие электронов с молекулами CO на колебательных уровнях $v \geq 10$.

На Рисунках 3.21(б, в) представлена эволюция КФР молекул CO после включения второго импульса при более низких напряженностях электрического поля ($E_0/2$ и $E_0/3$). Наблюдаемые эффекты объясняются, в основном, меньшим возмущением КФР на нижних колебательных уровнях вследствие значительного уменьшения мощности накачки этих уровней. Сравнение КФР на Рисунках 3.21(б,

в), рассчитанных как с учетом процессов энергообмена электронов с возбужденными молекулами $\text{CO}(v)$ при $v \geq 10$, так и без их учета, показывает, что изменения населенностей на уровнях $v=30 \div 35$, при рассмотренных условиях происходят при доминировании ударов $2^{\text{го}}$ рода над прямыми процессами.

На Рис. 3.22 представлена расчетная эволюция КФР после включения второго разрядного импульса с неизменной плотностью тока $J=4.1 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ и варьируемой напряженностью электрического поля (E_0 , $E_0/2$ и $E_0/3$).

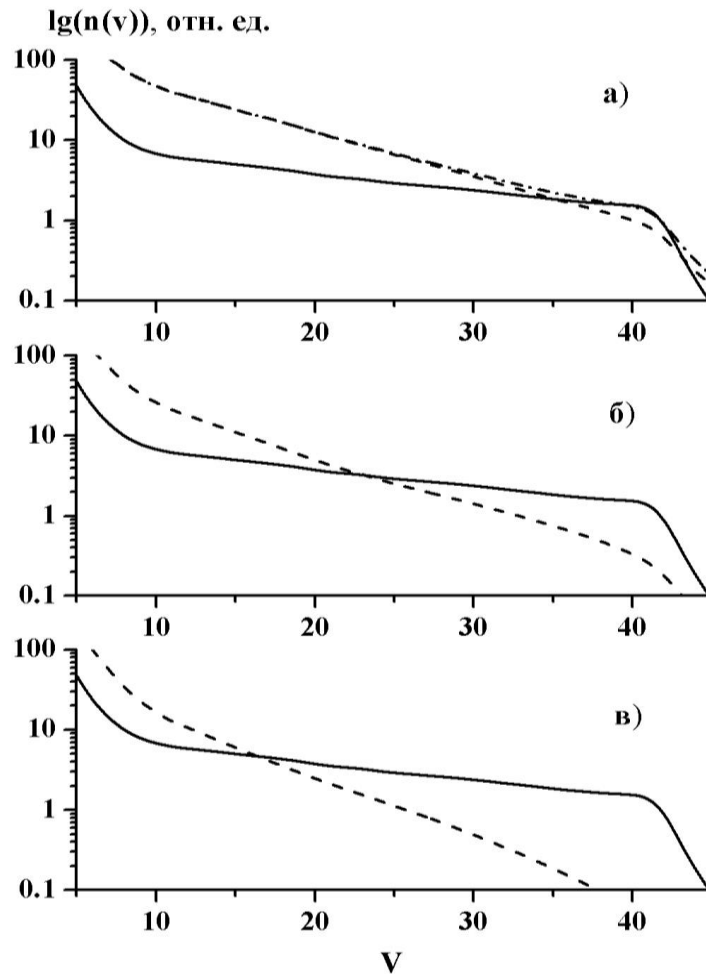


Рис. 3.22. Влияние напряженности электрического поля E в повторном разряде на КФР: $E=290 \text{ В/см}$ (а), $E=145 \text{ В/см}$ (б), $E=96.7 \text{ В/см}$ (в); $t=180 \text{ мкс}$, $J=4.1 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$. Сплошная линия – при отсутствии повторного импульса, штриховая линия – при его наличии; штрихпунктирная линия на графике а) – не учитывается взаимодействие электронов с молекулами CO на уровнях $v \geq 10$.

При таких условиях к моменту выключения второго импульса спад колебательных населенностей в области высоких уровней значительно

увеличивается, что вызвано процессами энергообмена электронов и молекул СО на этих уровнях. Для иллюстрации динамики взаимодействия электронной и молекулярной компонент плазмы при различных значениях напряженности поля и плотности тока на Рис. 3.23 приведена временная эволюция эффективных колебательных температур (Θ_v) молекул СО на сравнительно высоких уровнях $v=25, 30, 35$. На этом же рисунке приведена динамика эффективной температуры электронов $T_e = \frac{2}{3}\langle \varepsilon_e \rangle$, ($\langle \varepsilon_e \rangle$ – средняя энергия электронов), рассчитанная как без включения 2^{Γ_0} импульса, так и при его включении.

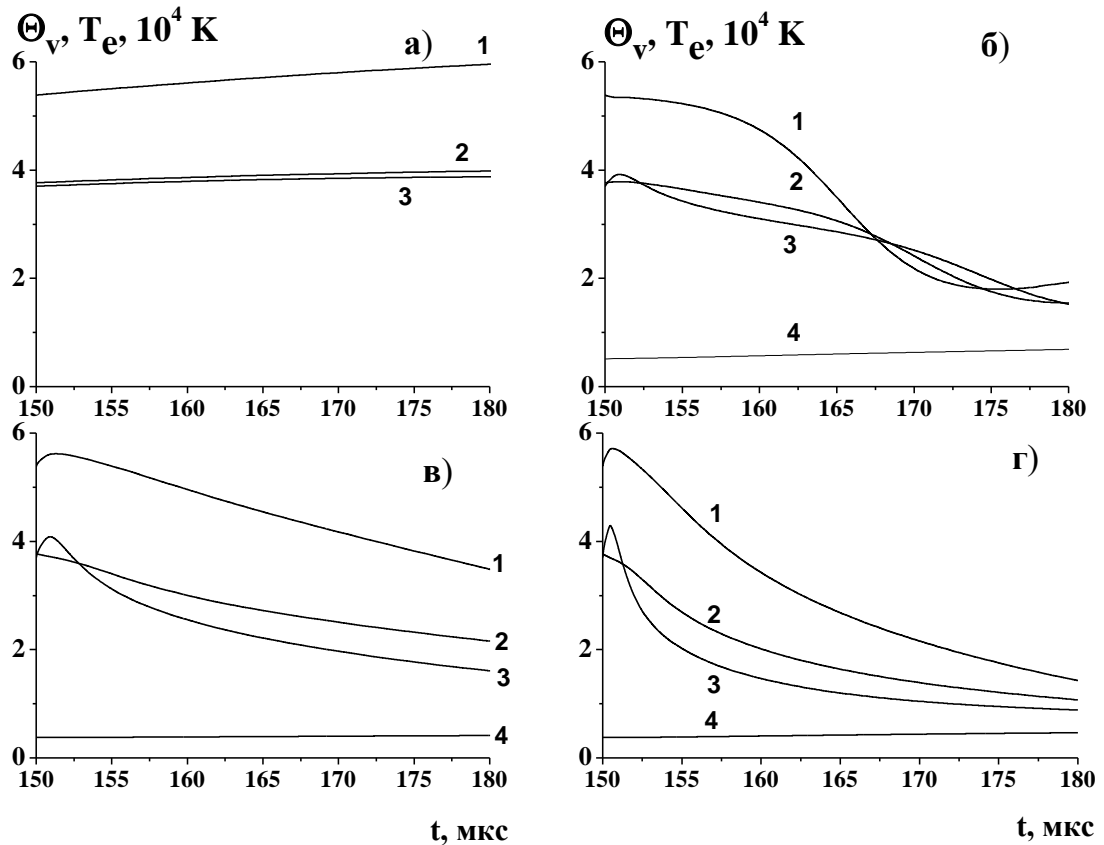


Рис. 3.23. Влияние повторного разряда на временную динамику эффективной колебательной температуры Θ_v на уровнях $v=25$ (1), $v=30$ (2), $v=35$ (3) и эффективной электронной температуры T_e , (4); а) повторный разряд не включался; б) $E=290$ В/см, $J=4.1$ А·см⁻²; в) $E=96.7$ В/см, $J=1.37$ А·см⁻²; г) $E=96.7$ В/см, $J=4.1$ А·см⁻².

Зависимости, приведенные на Рис.3.23, свидетельствуют, во-первых, о многократном превышении эффективных колебательных температур над

эффективной электронной температурой к моменту включения второго импульса и, во-вторых, о сильной зависимости скорости выравнивания этих температур во втором импульсе от концентрации электронов и о сравнительно слабой зависимости от напряженности поля.

Как следует из результатов расчетов, представленных на Рисунках 3.21, 3.22, 3.23, наиболее подходящими для получения кинетической информации о процессах взаимодействия электронов с молекулами СО на высоких колебательных уровнях могут оказаться экспериментальные измерения динамики КФР при достаточно высокой концентрации электронов. Ионизация газовой смеси электронным пучком позволяет реализовывать необходимые условия. Как уже указывалось выше, для измерений динамики КФР хорошо подходит метод зондирования возбужденного газа пробным пучком излучения частотно-селективного СО лазера, так как значения КУСС на отдельных колебательно-вращательных переходах молекулы СО могут быть очень чувствительны к эволюции КФР. Для оценки такой возможности изучалось влияние процессов энергообмена между электронами и молекулами СО на высоких уровнях на динамику КУСС на переходах первого обертона. Экспериментальные измерения КУСС на обертоновых переходах между высокими колебательными уровнями стали возможными благодаря разработкам частотно-селективных СО лазеров на обертоне (см., например, (Gromol-Bohle et al., 1989)), перестраиваемых в широком диапазоне переходов, включая переходы в полосе $\nu=37 \rightarrow 35$. Результаты расчетов динамики КУСС на переходах первого колебательного обертона $\nu=29 \rightarrow 27$ P(12) и $\nu=35 \rightarrow 33$ P(12) при наличии второго разрядного импульса приведены на Рисунках 3.24(а) и 3.24(б). На этих же Рисунках приведены результаты расчетов КУСС при отсутствии 2^{го} импульса. Результаты расчетов ясно демонстрируют сильное изменение динамики КУСС, вызванное включением второго импульса тока. Можно видеть, что на переходе $\nu=35 \rightarrow 33$ P(12) после включения повторного разрядного импульса с той же приведенной напряженностью электрического поля, что и в первом импульсе (см. зависимость 2 на Рис. 3.24(б)), усиление на короткое время заменяется поглощением.

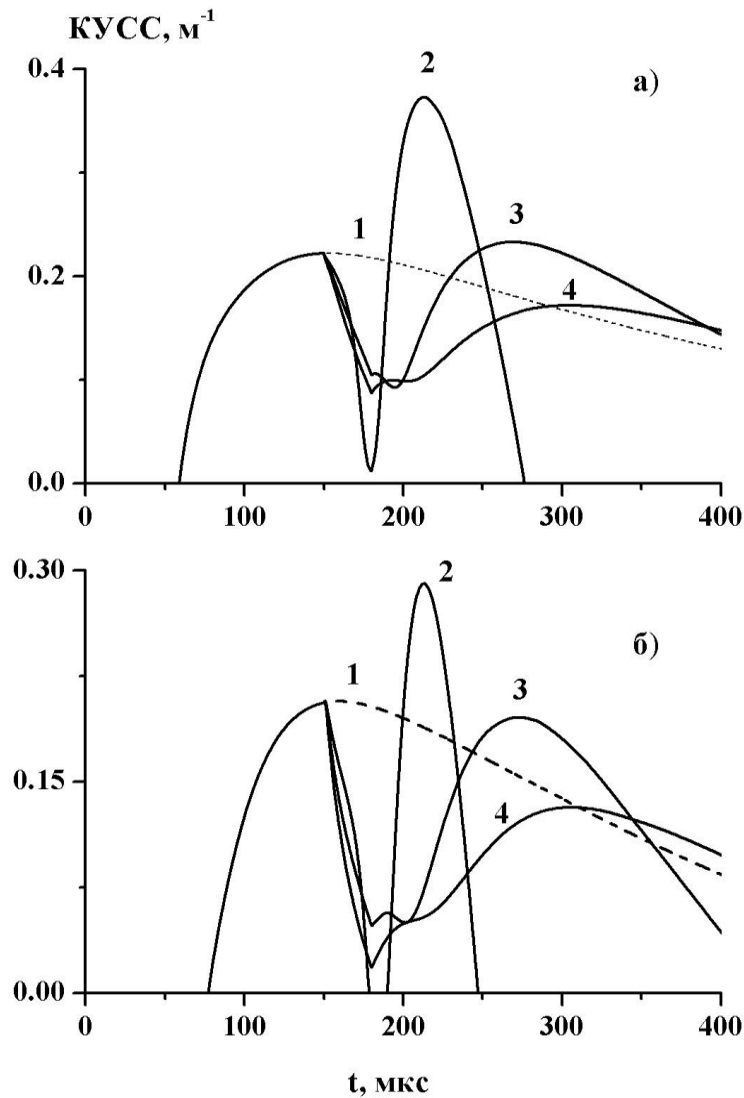


Рис. 3.24. Влияние повторного разрядного импульса на динамику КУСС: (1) – при отсутствии повторного разряда, (2) $E=290$ В/см, (3) $E=145$ В/см, (4) $E=96.7$ В/см. (а) – переход $\nu=29 \rightarrow 27$ P(12), (б) – переход $\nu=35 \rightarrow 33$ P(12). Плотность тока в повторных импульсах пропорциональна E .

Этот эффект поясняет приведенный выше Рис. 3.21, иллюстрирующий прохождение волны возбуждения вверх по уровням после включения второго импульса. После прохождения волны через данный уровень усиление возрастает и становится больше, чем в отсутствие второго импульса. При уменьшении поля и, соответственно, квадратичном по полю падении удельного энерговклада динамика КУСС определяется, в основном, процессами взаимодействия электронов с молекулами на высоких уровнях. Падение усиления, вызванное этим взаимодействием, является более длительным, чем при больших значениях

напряженности электрического поля и удельного энерговклада. Роль прямого взаимодействия между электронами и молекулами СО на высоких уровнях наглядно проявляется при сравнении результатов расчетов динамики усиления после включения повторного импульса, выполненных при разных предположениях: при учете процессов взаимодействия между электронами и молекулами на уровнях $v > 10$ и без учета этих процессов. Такое сравнение представлено на Рисунках 3.25(а, б, в) для КУСС на переходе $v=29 \rightarrow 27$ P(12).

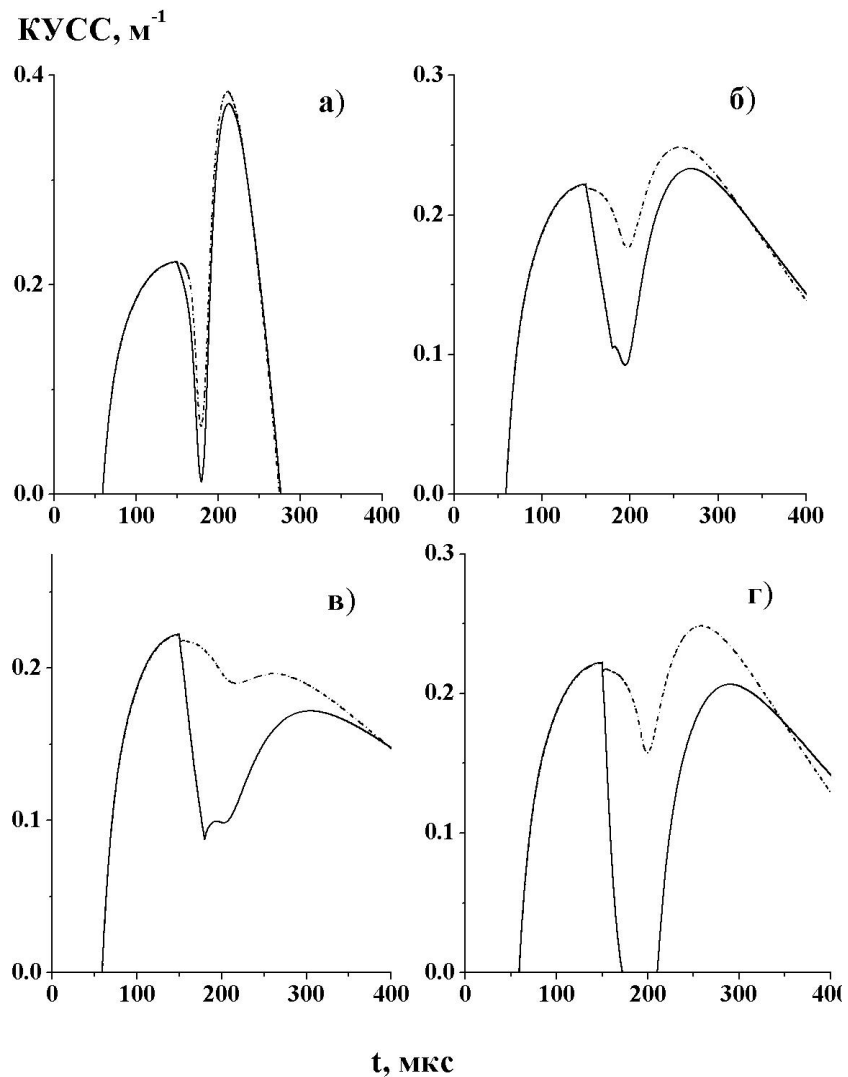


Рис. 3.25. Влияние повторного импульса на динамику КУСС на переходе $v=29 \rightarrow 27$ P(12). Сплошная линия – учтено взаимодействие электронов с молекулами СО на уровнях $v \geq 10$; штрихпунктирная линия – данное взаимодействие не учтено. Зависимости (а), (б) и (в) рассчитаны для $E=290$ В/см, $E=145$ В/см, и $E=96.7$ В/см; в этих трех случаях плотность тока в повторных импульсах, пропорциональна E ; зависимость (г) рассчитана при $E=96.7$ В/см и той же плотности тока ($4.1 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$), что и зависимость (а).

Различие зависимостей КУСС, рассчитанных при двух указанных предположениях, велико лишь при $E=E_0/2$ или $E_0/3$. Зависимости – изображенные сплошными линиями на Рисунках 3.25(а, б, в) повторяют зависимости 2, 3, 4 на Рис.3.24(а). На Рис.3.25(г) динамика КУСС на переходе $\nu=29 \rightarrow 27$ P(12) рассчитана при $E=E_0/3$ и при увеличенной в 3 раза концентрации электронов по сравнению с зависимостями на Рисунках 3.25(а, б, в). В таком случае плотность тока разряда во втором разрядном импульсе будет та же, что и в первом импульсе ($J=4.1 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$). Как видно из Рис. 3.25(г), роль взаимодействия электронов с молекулами на “плато” КФР в этом случае еще более возрастает.

Учитывая, что интенсивность генерации может оказаться более чувствительной к скорости процессов энергообмена между электронами и молекулами СО на высоких уровнях, нежели усиление, также изучалось влияние повторного разрядного импульса на динамику интенсивности генерации на тех же переходах $\nu=29 \rightarrow 27$ P(12) и $\nu=35 \rightarrow 33$ P(12) (см. Рис. 3.26).

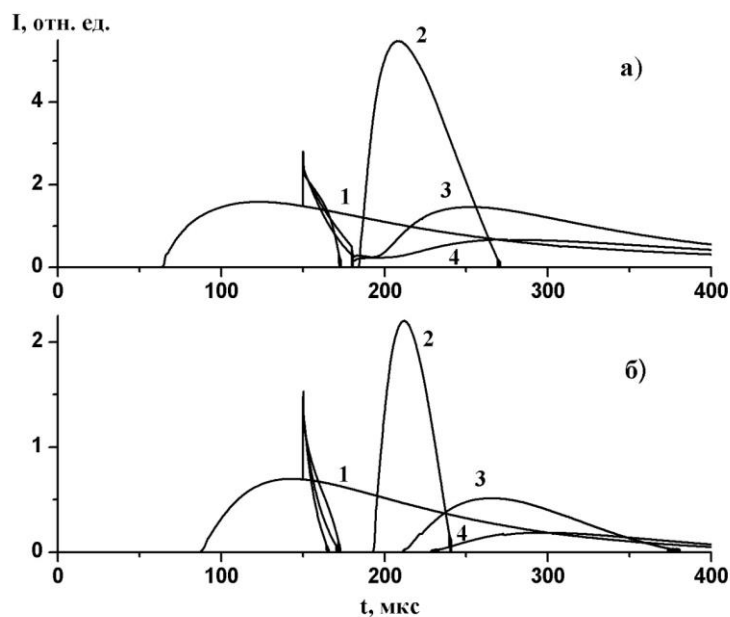


Рис. 3.26. Влияние 2^{го} разрядного импульса на динамику генерации. (1) – 2^{ой} разряд не включался; (2) $E=290 \text{ В/см}$; (3) $E=145 \text{ В/см}$; (4) $E=96.7 \text{ В/см}$; (а) – переход $\nu=29 \rightarrow 27$ P(12); (б) – переход $\nu=35 \rightarrow 33$ P(12). Плотность тока в повторных импульсах пропорциональна E .

Расчеты показали, что срыв лазерной генерации на переходе $\nu=35 \rightarrow 33$ P(12) после включения второго разрядного импульса происходит при всех трех значениях

напряженности электрического поля. Измерения динамики интенсивности излучения после включения 2^{го} импульса могут оказаться полезными лишь для качественной диагностики роли сверхупругих столкновений, т. к. для количественных измерений необходима высокая повторяемость формы импульса излучения и отсутствие пульсаций. Данное исследование выполнено для достаточно высокой плотности активной среды СО ЭИЛ (0.18Амага). При уменьшении плотности активной среды конкуренция e-V процессов с VV обменом может заметно проявляться при меньших n_e . Здесь представлены результаты расчетов динамики КУСС и интенсивности генерации на обертоновых переходах при использовании двух последовательных разрядных импульсов. В экспериментах по исследованию e-V процессов между молекулами СО на высоких уровнях и электронами зондирование активной среды излучением пробного СО лазера на основных переходах может оказаться более информативным из-за более высоких значений КУСС.

Выводы по Главе 3

Теоретическая модель хорошо описывает динамику КУСС в активной среде СО ЭИЛ на основных переходах в широком диапазоне колебательных уровней.

Новая методика исследования процессов VV' обмена между молекулами СО на высоких колебательных уровнях и молекулами O₂ на нижних уровнях позволила определить константы скорости данных процессов для молекул СО на уровнях $v=(18\div 24)$. Выполнена верификация этих констант при сравнении теории и эксперимента по КФР молекул СО в разряде постоянного тока и по величине КУСС в криогенном щелевом обертоновом СО лазере с накачкой ВЧ разрядам. Сильное влияние добавок O₂ с относительной концентрацией $0.05 < [O_2]/[CO] < 0.2$ на динамику КУСС на переходах с верхним уровнем $v > 17$ в активной среде СО ЭИЛ объясняется этими процессами VV' обмена.

Предложена методика исследования e-V процессов между молекулами СО(v) на высоких уровнях v и электронами в разряде. Показана потенциально высокая чувствительность этой методики к скорости указанных процессов.

Глава 4. Исследование характеристик импульсных СО ЭИЛ на переходах фундаментальной полосы и первого колебательного обертона

4.1. Импульсные ЭИ СО лазеры на обертоне

4.1.1. Современное состояние исследований СО лазера на обертоне и их практическая значимость

Как известно, СО лазер может работать не только на колебательно-вращательных переходах с изменением колебательного квантового числа на единицу ($\Delta v=1$), но и на переходах первого колебательного обертона с $\Delta v=2$. Впервые, такая генерация была получена в химическом СО-лазере (Sadie et al., 1972), работающем на смеси $CS_2:O_2$. О возможности достижения частичной лазерной инверсии на колебательно-вращательных переходах молекулы СО на первом и втором ($\Delta v=3$) обертонах при накачке в электрическом разряде сообщалось в теоретических работах (Rockwood et al., 1973), (Конев и др., 1977в). Первый электроразрядный СО лазер на первом колебательном обертоне работал по схеме с быстрой прокачкой активной среды. В дозвуковой части потока осуществлялось колебательное возбуждение молекул СО в разряде. Последующее охлаждение газа при прохождении через сверхзвуковое сопло позволило получить генерацию излучения (Bergman et al., 1977). Вскоре после этого в ФИАН им. П.Н. Лебедева был создан импульсный ЭИ СО лазер на обертоне (Басов и др., 1978, 1980, 1980а). Несомненный интерес для исследователей представляет и работа (Казакевич и др., 1997), в которой для накачки импульсного ЭИ СО лазера на обертоне использовалась формирующая *LC* – линия, обеспечившая примерно прямоугольную форму импульса напряжения и близкое к оптимальному (для возбуждения молекулярных колебаний) значение параметра E/N в разряде.

Лазер на втором колебательном обертоне до настоящего момента реализован не был, по-видимому, из-за слишком малого усиления, и поэтому далее не обсуждается. Первые теоретические исследования СО лазера на обертоне (Сучков и др., 1979), (Шебеко, 1980), (Жданок и др., 1980), (Конев и др., 1981,

1981a), (Александров и др., 1997) указывали на довольно высокие значения КПД такого лазера (до 30÷40%), однако этот прогноз был сильно завышен, в основном, из-за использования в расчетах заниженной доли (см. раздел 2.4.1) энергии накачки, теряемой на прямой нагрев смеси. Дальнейшие исследования характеристик данного лазера выявили ряд его особенностей, интересных для практических применений. Во-первых, генерация в частотно-селективном режиме может быть получена на большом числе колебательно-вращательных переходов (более 400) с длиной волны излучения в диапазоне (2.5÷4.2) мкм (Gromoll-Bohle et al., 1989), (Vachem et al., 1993), (Басов и др., 2000). Многие из этих линий перекрываются с полосами поглощения различных атмосферных примесей: углеводородов, более сложных органических и многих неорганических соединений (см. подробнее в (Ionin et al., 2010)), что делает данный лазер привлекательным для спектроскопии (Urban, 1995), (Murtz et al., 1998). В частности, излучение лазера на обертоном может быть использовано для зондирования малых техногенных примесей в атмосфере (Бузыкин и др., 2002), (Иванов и др., 2004), (Buzykin et al., 2005), (Ионин и др., 2008).

Важной особенностью спектра излучения СО лазера на обертоном является то, что значительная его часть приходится на «окно прозрачности» атмосферы с 3.3 мкм по 4 мкм, что делает возможным передачу лазерного излучения в атмосфере на сравнительно большие расстояния. Количественное исследование атмосферного поглощения излучения лазера на обертоном, было выполнено в работах (Buzykin et al., 2000), (Бузыкин и др., 2001). По результатам выполненных расчетов в работе (Бузыкин и др., 2001) приведены 50 колебательно-вращательных переходов в колебательных полосах с $\nu=27 \rightarrow 25$ по $\nu=35 \rightarrow 33$ с чрезвычайно малым коэффициентом поглощения $\sim 0.01 \div 0.02 \text{ км}^{-1}$.

Лазер на обертоном также привлекателен и своими относительно высокими энергетическими характеристиками. Так в импульсном СО ЭИЛ на обертоном максимальное значение КПД, достигнутое в экспериментах, составило 16% (Ионин и др., 2006). Однако достижению высокой энергетической эффективности

лазера на обертоном препятствует ряд факторов. Сопоставляя выражение (2.7) Главы 2 для коэффициентов усиления на переходах фундаментальной полосы (на основной частоте) и на первом колебательном обертоном, можно заключить, что при прочих равных условиях коэффициент усиления на обертоном должен быть меньше, чем на основной частоте, по причине меньшей длины волны излучения и меньшей инверсии. Также имеется существенное отличие зависимостей коэффициентов Эйнштейна $A_{v+2,v}$ и $A_{v+1,v}$ от номера колебательного уровня v для обертона и основной полосы, что иллюстрирует Рис. 4.1.

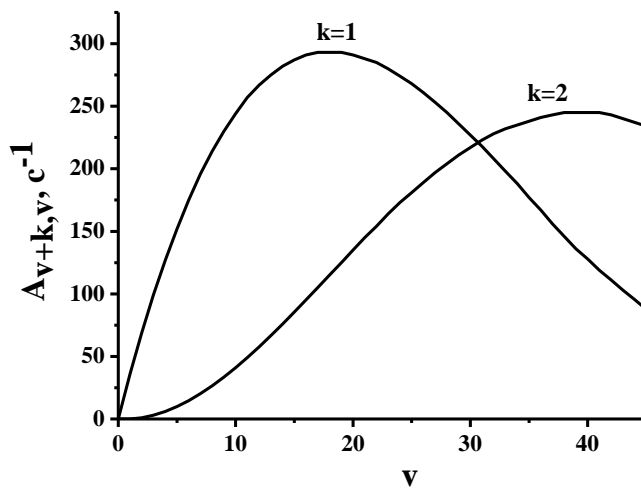


Рис. 4.1. Коэффициенты Эйнштейна ($A_{v+k,v}$) для основных ($k=1$) и обертонных переходов ($k=2$) молекулы CO в зависимости от номера колебательного уровня v (Langhoff et al., 1995).

Легко видеть, что для низких колебательных уровней ($v < 15$) соотношение $A_{v+2,v}/A_{v+1,v} \ll 1$, но уже при $v > 30$ оно становится больше единицы. Поэтому максимальные значения коэффициентов усиления на обертоном достигаются в области высоких колебательных уровней. Это иллюстрирует Рис. 4.2, на котором представлены результаты численных расчетов коэффициентов усиления на основной частоте и обертоном в активной среде импульсных СО ЭИЛ (Басов и др., 2002), полученные при одинаковых параметрах активной среды и накачки. Для всех рассмотренных переходов коэффициенты усиления на обертоном значительно меньше, чем на основных переходах. Поэтому для достижения высоких энергетических характеристик СО лазера на обертоном необходимо, во-первых, использовать высокодобротный резонатор, а во-вторых, добиваться подавления генерации на основной частоте.

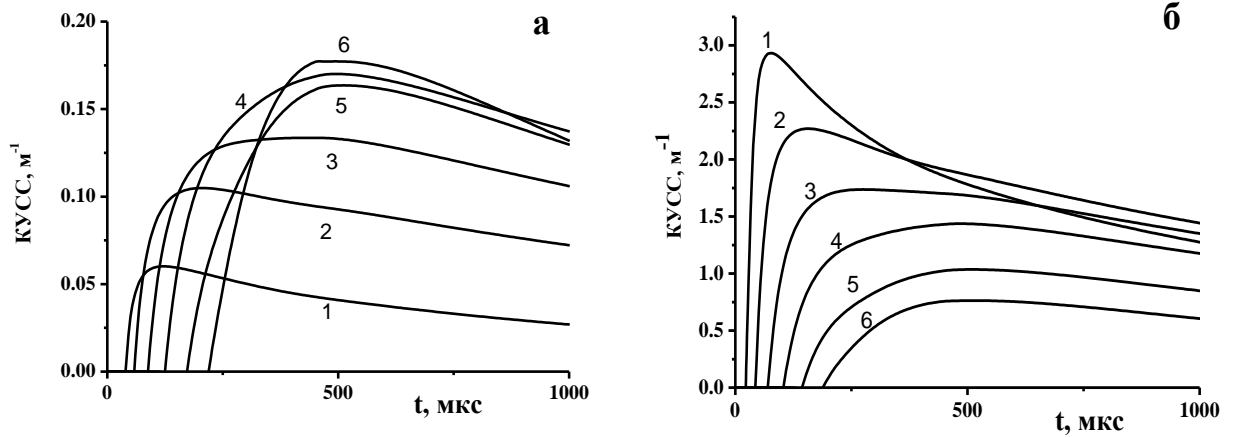


Рис. 4.2. Динамика КУСС на обертоновых (а) и основных (б) переходах. Зависимости 1, 2, 3, 4, 5, 6 на Рис.4.2а соответствуют переходам: $v=10 \rightarrow 8$ P(12), $v=15 \rightarrow 13$ P(12), $v=20 \rightarrow 18$ P(12), $v=25 \rightarrow 23$ P(12), $v=30 \rightarrow 28$ P(12), $v=35 \rightarrow 33$ P(12), а на Рис.4.2б: переходам $v=10 \rightarrow 9$ P(12), $v=15 \rightarrow 14$ P(12), $v=20 \rightarrow 19$ P(12), $v=25 \rightarrow 24$ P(12), $v=30 \rightarrow 29$ P(12), $v=35 \rightarrow 34$ P(12). CO:He=1:4, $T_0=110$ К, $\rho_0=0.1$ Амага, энерговклад 240 Дж/(л·Амага)

При наличии генерации на переходах двух типов ($v \rightarrow v-1$ и $v \rightarrow v-2$) эффективность лазера на обертоне понижается, т.к. при генерации на основной частоте перехватывается часть потока квантов на более высокие уровни, на переходах между которыми обычно реализуется генерация на обертоне. Отличие в величине коэффициентов усиления на основных и обертоновых переходах между уровнями на начальном участке «плато» КФР может превышать порядок величины. Поэтому в большинстве экспериментальных исследований лазера на обертоне наблюдалась и генерация на основной частоте (Bergman et al., 1977), (Басов и др., 1978, 1980), (Ionin et al., 1999a), (Basov et al., 1999), (Басов 2000). Полное подавление «паразитной» генерации на основной частоте в импульсных СО ЭИЛ было впервые реализовано в работах (Белых и др., 1995) и (Ionin et al., 1998, 1998a) при использовании тонкого внутрирезонаторного поглощающего фильтра из плавленого кварца, пропускание которого иллюстрирует Рис.4.3. В условиях экспериментов (Ionin et al., 1998, 1998a) уменьшение поглощения в фильтре за счет уменьшения его толщины с 2 мм до 0.5 мм привело почти к двукратному росту КПД генерации и к увеличению ширины спектра генерации примерно в 1.5 раза. Однако практическое использование такого фильтра весьма

ограничено: он может быть использован лишь в резонаторе со сравнительно малой апертурой, необходима жесткая фиксация фильтра внутри резонатора, при его использовании происходит дискриминация длинноволновой части спектра излучения лазера на обертоном.

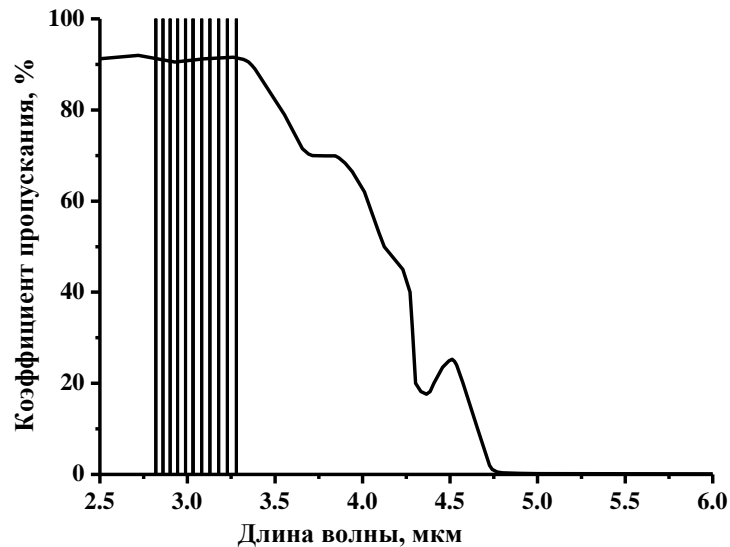


Рис.4.3. Зависимость коэффициента пропускания фильтра из плавленного кварца толщиной 2 мм от длины волны при нормальном падении излучения. Диаграмма иллюстрирует расположение спектральных линий, на которых наблюдалась генерация на обертоном (Ionin et al., 1998).

При использовании внешних отражателей в резонаторе СО лазера на обертоном также необходимо учитывать, что его спектр излучения существенно перекрывается со спектром поглощения паров воды, как правило, присутствующих в лабораторных условиях. Из-за чрезвычайно сильного поглощения излучения парами воды в районе 2.7 мкм (см. например (Бузыкин и др., 2001)) может наблюдаться уменьшение КПД лазера на обертоном (Ionin et al., 1998) и исчезновение коротковолновых переходов из его спектра генерации.

При выделении из спектра излучения отдельных линий необходимо учитывать возможное чередование интенсивностей сильных и слабых колебательных полос в спектре генерации СО лазера на обертоном, не связанное с изменением добротности резонатора. Этот эффект наблюдался в экспериментах и воспроизводился при численном моделировании (см. (Сучков и др., 1979), (Ionin

et al, 2000)). Такое чередования связано с тем, что радиационные каскады, связывающие излучением либо четные, либо нечетные колебательные переходы, являются радиационно независимыми. Наблюдается чередование главным образом из-за неравноправия двух каскадов, которое, как правило, всегда имеет место. Так, например, в расчетном спектре, представленном на Рис. 4.4, каскады неравноправны из-за наличия селективного поглощения атмосферными парами воды в резонаторе. Масштаб указанной особенности зависит от конкретных условий активной среды.

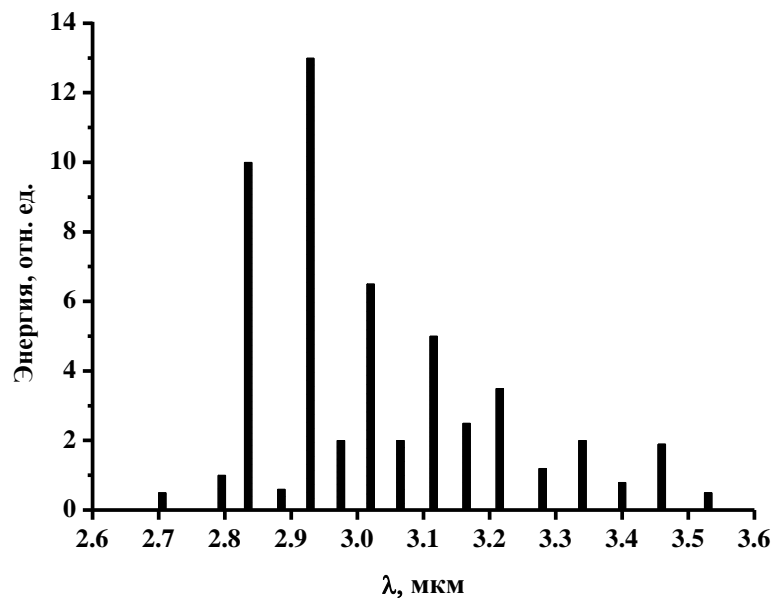


Рис. 4.4. Расчетный спектр излучения СО лазера на обертоном при отсутствии генерации на основной частоте. Учтено наличие в резонаторе тонкого фильтра из плавленого кварца и лабораторной атмосферы, содержащей водяные пары (Ionin et al., 1998). Смесь $\text{CO}:\text{N}_2:\text{He}=1:9:10$, $\rho_0=0.3$ Амага, удельный энерговклад 300 Дж/(л·Амага).

4.1.2. Результаты расчетов характеристик импульсных СО ЭИЛ на обертоном и их сопоставление с экспериментом

Моделирование характеристик импульсного СО лазера на первом колебательном обертоном выполнялось, в основном, для условий экспериментальных работ, выполненных в ФИАН (см. (Ionin et al, 2010)). Также теоретически исследовались характеристики СО лазера на обертоном при

температуре активной среды близкой к комнатной, причем условия расчетов выбирались близкими к реализованным в экспериментах (Zeyfang et al., 2001), выполненных в немецком аэрокосмическом центре (DLR). Полученные в результате вычислений лазерные характеристики сравнивались с характеристиками, полученными в эксперименте.

Экспериментальные исследования характеристик СО ЭИЛ на переходах первого колебательного обертона при криогенных температурах активной среды выполнялись на установке, описанной выше в разделе 3.1. Как описано в указанном разделе, детальная диагностика характеристик установки и параметров активной среды, выполненная с временным и пространственным разрешением, позволила уточнить значения удельного энерговклада в той области активной среды, где проводилась диагностика КУСС. Было установлено, что при использовании смесей газов СО:He и СО:N₂ локальное значение удельного энерговклада в зондируемой области активной среды на 25÷35% меньше среднего по объему газоразрядной камеры. Указанное отличие изменялось в границах этого диапазона в зависимости от состава смеси и уровня накачки (Ветошкин и др., 2005). Отличия локального и среднего значений энерговклада были учтены при сравнении результатов расчетов и экспериментальных результатов по динамике КУСС и энергетическим характеристикам СО лазера на обертоном в работах (Ионин и др., 2006), (Ionin et al., 2010). На Рис. 4.5 представлено сопоставление динамики КУСС, рассчитанной для переходов между сравнительно высокими колебательными уровнями: $v=20 \rightarrow 18 P(12)$, $v=26 \rightarrow 24 P(12)$, $v=29 \rightarrow 27 P(12)$, $v=33 \rightarrow 31 P(12)$, $v=36 \rightarrow 34 P(12)$, с результатами измерений, выполненных методом калиброванных потерь. Данный метод обладает серьёзными недостатками: для получения временной зависимости КУСС на одном переходе требуется большое количество экспериментов, а измерения возможны лишь до достижения максимального значения коэффициента усиления. Для уменьшения погрешности данного метода требуется существенно увеличивать число измерений.

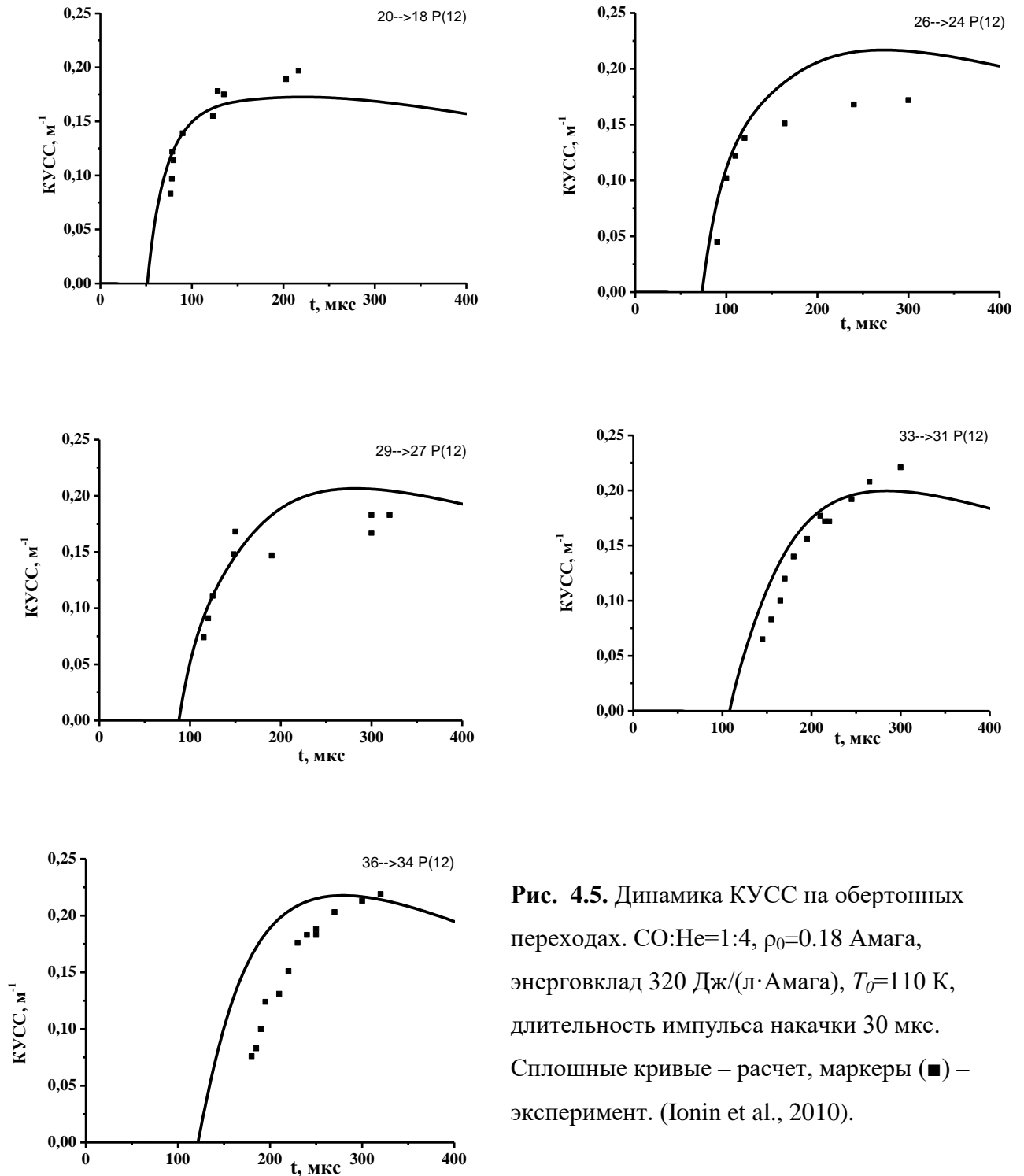


Рис. 4.5. Динамика КУСС на обертоновых переходах. $\text{CO}:\text{He}=1:4$, $\rho_0=0.18$ Амага, энергозвклад 320 Дж/(л·Амага), $T_0=110$ К, длительность импульса накачки 30 мкс. Сплошные кривые – расчет, маркеры (■) – эксперимент. (Ionin et al., 2010).

Далее на Рис. 4.6 сравниваются расчетная и экспериментальная зависимости электрооптического КПД импульсного обертонового ЭИ СО лазера от удельного энергозклада (Ионин и др., 2006). Для смеси $\text{CO}:\text{N}_2:\text{He}=1:9:10$ с начальной температурой 100 К и плотностью 0.12 Амага наблюдается хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных при значениях энергозклада до

150 Дж/(л·Амага). Максимальное значение КПД импульсного обертонового ЭИ СО лазера, достигнутое в эксперименте, составляет 16%. Такой результат был достигнут, в основном, из-за того, что удалось создать резонатор в значительной степени удовлетворяющий требованиям, описанным выше. Но и в этом случае добиться полного подавления генерации в основной полосе не удалось. С ростом значений удельного энерговклада до 150 Дж/(л·Амага) и выше генерация в основной полосе энергия излучения в основной полосе возрастала и достигала значений, составляющих примерно 80% от энергии излучения на обертоновых переходах (см. в (Басов и др., 2000)).

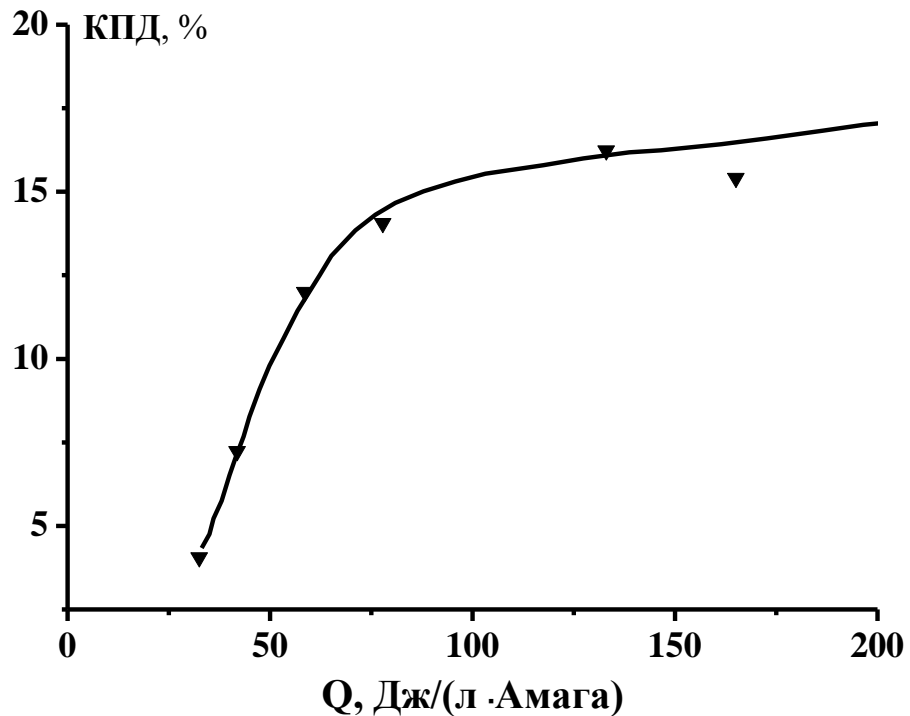


Рис. 4.6. Зависимости КПД СО ЭИЛ на обертоне от удельного энерговклада для смеси $\text{CO:N}_2\text{:He}=1:9:10$; при $\rho_0=0.12$ Амага и $T_0=100$ К (Ионин и др., 2006). Маркеры – данные эксперимента, сплошная кривая – результат расчетов.

Спектры излучения СО ЭИЛ на обертоне, полученные в эксперименте, также хорошо согласуются с результатами расчетов. В качестве примера на Рис. 4.7 проводится сопоставление теории с экспериментом по спектру генерации.

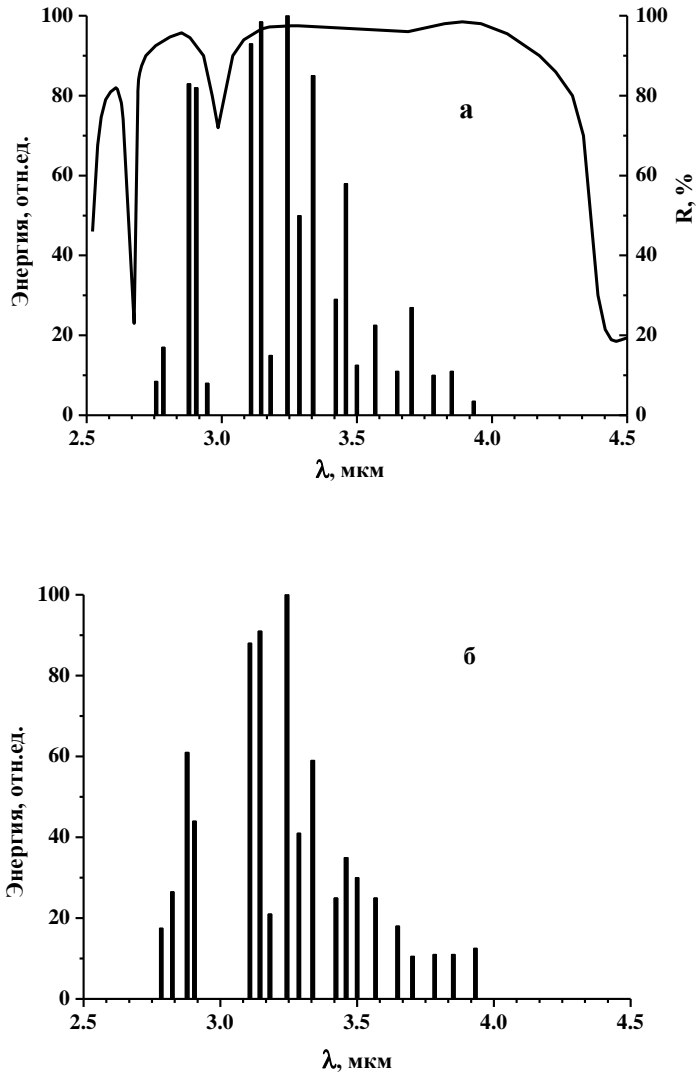


Рис. 4.7. Колебательный спектр излучения СО ЭИЛ на обертоме (Басов и др., 2000). Смесь $\text{CO:N}_2:\text{He}=1:9:10$, $\rho_0=0.3$ Амага, $T_0=100$ К, удельный энерговклад 300 Дж/(л·Амага); а – эксперимент, б – расчет. Сплошная кривая на Рис. 4.7а – зависимость коэффициента отражения эквивалентного резонатора R от длины волны излучения, учитывающая совокупность используемых в эксперименте отражателей.

Также исследовались характеристики частотно-селективного обертонового СО лазера на отдельных переходах между предельно высокими колебательными уровнями вплоть до полосы $\nu=38 \rightarrow 36$ включительно (Basov et al, 2000, 2000a), (Басов и др., 2002). В экспериментах использовался частотно-селективный перестраиваемый резонатор, в котором в качестве селективного отражателя использовалась дифракционная решетка, работающая в автоколлимационном

режиме с выводом излучения в нулевой порядок дифракции. Было обнаружено, что малые добавки молекулярного азота в активную среду, состоящую из смеси CO:He=1:4, приводят к ослаблению генерации на переходах в полосе $\nu=38 \rightarrow 36$ и к росту энергии излучения на переходах в полосе $\nu=36 \rightarrow 34$. При концентрации N_2 в смеси CO:He=1:4, составляющей чуть менее 9%, генерация в полосе $\nu=38 \rightarrow 36$ исчезала. Проведенное в работе (Басов и др., 2002) сопоставление теории с экспериментом при наличии малых примесей молекулярного азота позволило объяснить этот эффект возрастанием роли процессов асимметричного энергообмена $CO(\nu)+N_2 \rightarrow CO(\nu-2)+N_2(1)$ при увеличении концентрации N_2 . Как уже отмечалось в Гл.1 и Гл.2, указанные процессы обеспечивают перехват части потока колебательных квантов в области верхних уровней молекул CO на нижние колебательные уровни молекул N_2 с последующей передачей квантов на нижние колебательные уровни CO. Расчетные данные по энергии излучения (Q_{out}) на переходах $\nu=36 \rightarrow 34$ P(12), $\nu=37 \rightarrow 35$ P(12), $\nu=38 \rightarrow 36$ P(12) в смеси CO:He: N_2 при малых добавках азота в смесь CO:He сопоставляются с экспериментом на рис. 4.8.

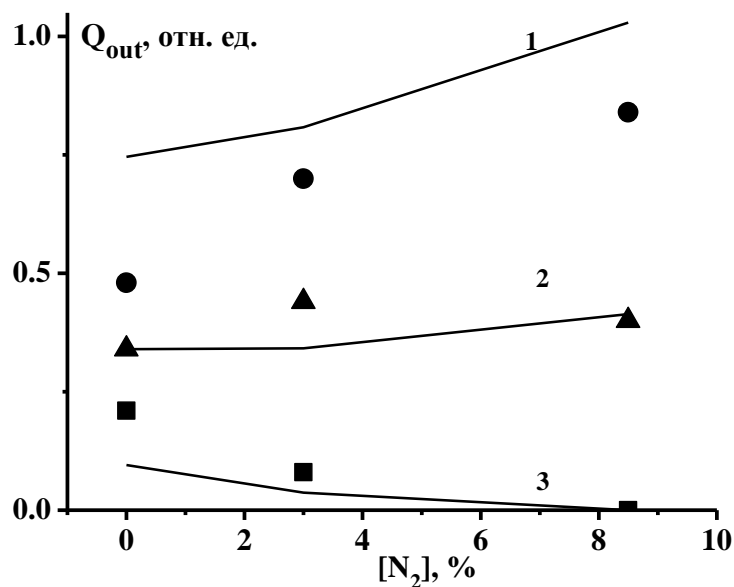


Рис. 4.8. Зависимости энергии излучения на отдельных переходах при селективной генерации на обертоме от содержания молекул азота в смеси CO:He: $N_2=1:4:X$ при $X=0 \div 0.55$; $T_0=110$ К, $\rho_0=0.18$ Амага, энерговыход 320 Дж/(л·Амага) (Басов и др., 2002). Расчетные зависимости 1, 2, 3 соответствуют переходам $\nu=36 \rightarrow 34$ P(12), $\nu=37 \rightarrow 35$ P(12), $\nu=38 \rightarrow 36$ P(12); маркеры (●, ▲, ■) – экспериментальные данные, соответствующие этим переходам.

К сожалению из-за сравнительно малого превышения коэффициентов усиления на обертоном над пороговыми значениями коэффициентов усиления в перестраиваемом селективном резонаторе прямое сопоставление теории и эксперимента по энергии выходного излучения в ряде случаев затруднено из-за отсутствия точных данных о полных потерях излучения в таком резонаторе и из-за сильной зависимости энергии излучения от уровня этих потерь (см. например в (Basov et al., 2000a)).

Несмотря на потенциально высокие энергетические характеристики ЭИ СО лазера на обертоном, работающего при криогенных температурах активной среды, исследователей продолжают интересовать возможные характеристики этого лазера и при комнатной температуре активной среды. Так в работе (Zeyfang et al., 2001) сообщается о создании импульсного СО ЭИЛ на обертоном, работающего при температуре активной среды близкой к комнатной с КПД, составляющим $1.5 \div 2\%$. Для определения возможностей такого лазера были выполнены численные расчеты. При моделировании характеристик импульсного СО лазера на обертоном при комнатной температуре активной среды в расчетах использовались те же значения энерговклада и параметров активной среды, что и в указанной работе: смесь $\text{CO}:\text{N}_2:\text{He}=12.5:37.5:50$, начальная температура $T_0=278$ К, давление газа $P_0=413$ Торр, удельный энерговклад $Q=300 \div 700$ Дж/(л·Амага). В расчетах также использовались следующие предположения: прямоугольная форма импульсов тока и напряжения длительностью 30 мкс, постоянная плотность активной среды, фиксированное значение приведенной напряженности электрического поля $(E/N)_0=1.5 \cdot 10^{-16}$ В·см². Длина активной среды по лучу составляла 100 см, доля мощности излучения, выводимая из резонатора за полный обход (τ), составляла в расчетах 6%, пассивные потери (p) излучения (на поглощение и рассеяние) в резонаторе со средой не учитывались. Полученная в расчетах для таких условий зависимость КПД генерации от удельного энерговклада приводится на Рис. 4.9. Данная зависимость насыщается при достижении значений удельного энерговклада $Q > 500$ Дж/(л·Амага).

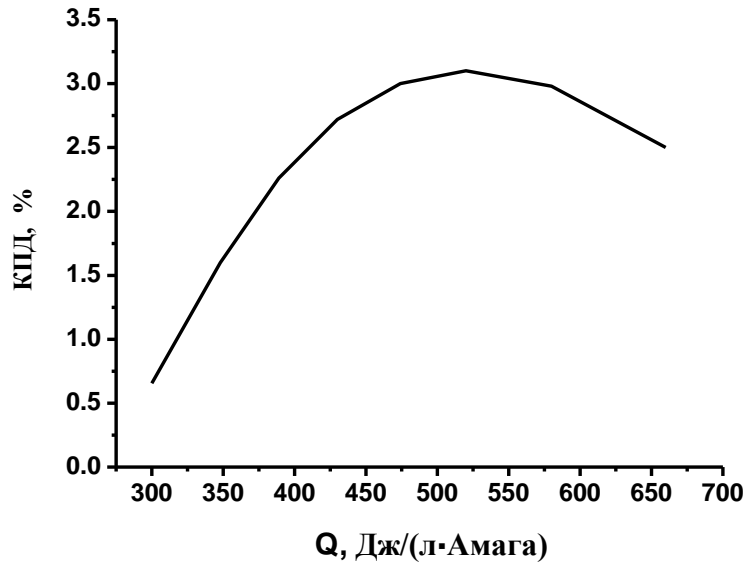


Рис. 4.9. Зависимость КПД СО ЭИЛ на обертоном режиме, работающего при комнатной температуре активной среды с резонатором без потерь, от удельного энерговклада.

КПД СО лазера, рассчитанный без учета пассивных потерь излучения в резонаторе со средой, является верхним пределом при заданных параметрах активной среды и фиксированном пороговом усилении в резонаторе G_{th} . Можно оценить отличия КПД СО лазера при использовании двух резонаторов с одинаковым пороговым усилением в резонаторе, но с различным уровнем пассивных потерь. Пусть, например, в первом резонаторе доля излучения, выводимого за полный обход, составляет τ_0 , а пассивные потери отсутствуют. Если во втором резонаторе с тем же значением G_{th} доля излучения, выводимого за полный обход, составляет τ , а доля, теряемая на пассивные потери, равна p , т. е. $\tau + p = \tau_0$, то КПД будет меньше чем в первом случае на множитель равный отношению потерь на пропускание к полным потерям $\tau/(\tau + p)$.

Оценка величины p на основании результатов экспериментов с различным пропусканием выходного зеркала составила $0.02 \div 0.03$. При таком уровне пассивных потерь и при $\tau = 0.03$ (см. (Zeyfang et al, 2001)) максимальные значения расчетного КПД СО лазера при рассмотренных условиях достигают $1.5 \div 2\%$, что согласуется с экспериментом. Если при проведении расчетов уменьшить потери p до 0.015 , то прогноз КПД составит $2 \div 2.5\%$. Спектр генерации, рассчитанный при

$Q=480$ Дж/(л·Амага) и тех же параметрах резонатора, при которых рассчитывалась зависимость на Рис. 4.9, приводится на Рис. 4.10.

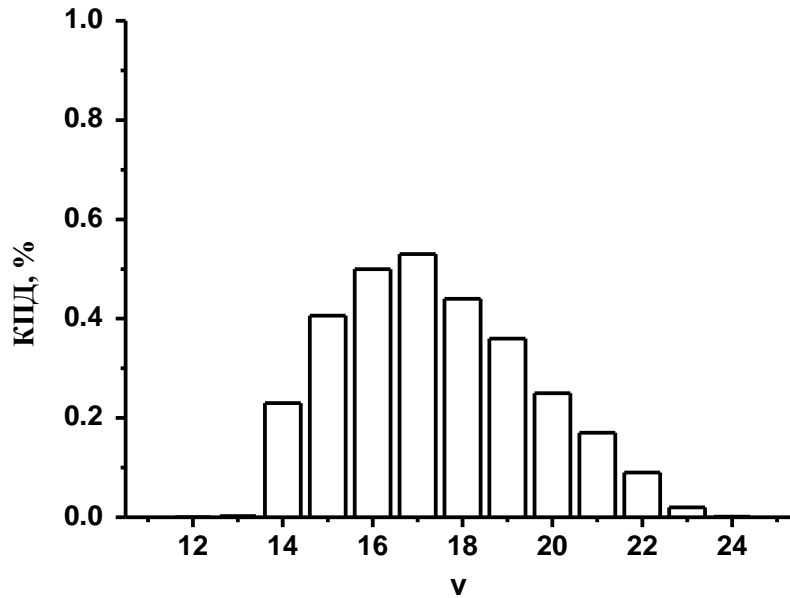


Рис. 4.10. Колебательный спектр генерации импульсного СО ЭИЛ на обертоном при начальной температуре активной среды $T_0=278$ К и удельном энергокладе 480 Дж/(л·Амага). Каждый столбец гистограммы соответствует КПД генерации в полосе $v \rightarrow v-2$.

Расчетный спектр, приведенный на этом рисунке, в отличие от спектра генерации на обертоном, рассчитанного при начальной температуре среды 100 К (см. Рис. 4.7), не содержит переходов, расположенных выше, чем переход $v=23 \rightarrow 21$, что отражает возросшую с температурой роль процессов VT релаксации.

4.2. Исследование характеристик СО ЭИЛ с селективным резонатором

4.2.1. Введение

Селективный режим генерации электроразрядных СО лазеров обладает рядом преимуществ по сравнению с режимом свободной генерации. При отсутствии селекции отдельных переходов спектр излучения СО ЭИЛ на основных переходах представляет собой набор (≈ 10) колебательно-вращательных переходов в колебательных полосах с $v=4 \rightarrow 3$ по $v=12 \rightarrow 11$. При этом, как уже указывалось выше, более 90% энергии излучения, как правило, приходится на

переходы с колебательным квантовым числом верхнего лазерного уровня $v < 10$. При использовании частотно-селективного режима возможно получение генерации на отдельных колебательно-вращательных переходах в существенно более широком диапазоне колебательных переходов (Yardley, 1970) вплоть до полосы $v=39 \rightarrow 38$ включительно (Ionin et al., 2017), причем в каждой колебательной полосе генерация может быть получена на сравнительно большом числе ~ 10 вращательных переходов. Излучение частотно-селективного СО лазера на отдельных колебательно-вращательных переходах с длиной волны излучения $5 \div 8.7$ мкм представляет интерес для многих задач, таких как разделение изотопов (см., например, (Eerkens, 1976)), в спектроскопии (Urban, 1991, 1995), для зондирования техногенных примесей в атмосфере (Иванов и др., 2004), в различных технологиях (Алейников и др., 1990), (Ионин и др., 2008).

Как уже отмечалось в разделе 4.1, широкий спектральный диапазон перестройки с длинноволновой границей, соответствующей переходам в полосе $v=38 \rightarrow 36$, включающий примерно 400 колебательно-вращательных переходов, характерен и для частотно-селективной генерации на обертоном молекулы СО. Соответствующие диапазоны перестройки составляют при этом ($5 \div 8.7$) мкм для генерации на основной частоте и ($2.5 \div 4.2$) мкм для генерации на обертоне. Для решения ряда задач, таких, например, как транспортировка излучения в атмосфере на значительные расстояния или селективное взаимодействие с различными материалами представляет интерес излучение СО лазера не только на отдельных переходах, но и в сравнительно узких (по сравнению с полной шириной возможного спектрального диапазона СО лазера) спектральных диапазонах на переходах в нескольких последовательных колебательных полосах.

В данном разделе представлены результаты расчетов энергетических характеристик импульсного СО ЭИЛ, работающего на переходах фундаментальной полосы или обертона в частотно-селективном режиме, в зависимости от ширины и расположения «спектрального окна» резонатора. При проведении этих расчетов рассматривались случаи, когда генерация происходит

на переходах в одной, трёх и пяти соседних полосах $v \rightarrow v-2$ (или $v \rightarrow v-1$), с колебательным квантовым числом нижнего лазерного уровня в диапазоне от 5 до 37. В экспериментах такая селективность резонатора может быть достигнута различными методами. В частности, для одночастотной генерации на выделенном колебательно-вращательном переходе можно использовать дифракционные решетки (Gromoll-Vohl et al., 1989); для генерации излучения в нескольких последовательных колебательных полосах могут быть использованы селективные отражатели с многослойными диэлектрическими покрытиями. В разделе также представлены результаты расчетов динамики частотно-селективного излучения на отдельных колебательно-вращательных переходах.

4.2.2. Энергетические характеристики

При численном моделировании энергетических характеристик импульсных частотно-селективных СО ЭИЛ, выполненном в работах (Курносков и др., 2004), (Cacciatore et al., 2004), (Ionin et al., 2010), за основу были взяты упрощенные в ряде отношений условия экспериментов (Басов и др., 2002) по исследованию характеристик импульсных СО ЭИЛ, работающих при криогенных температурах активной среды: плотность газа 0.2 Амага , состав смеси $\text{СО:N}_2=1:9$, начальная температура 100 К , значение параметра $E/N=1 \cdot 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2$, длительность импульса накачки 30 мкс , удельный энерговклад в импульсе $200 \text{ Дж}/(\text{л} \cdot \text{Амага})$. Форма импульсов тока и напряжения полагалась прямоугольной, плотность среды постоянной. В расчетах длина активной среды по лучу задавалась равной 100 см . Использовалось предположение об идеальном резонаторе с односторонним выводом излучения без потерь на поглощение и рассеяние. Пропускание выходного зеркала полагалось равным 10% , что соответствовало пороговому значению коэффициента усиления $G_{\text{th}}=5.27 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. В расчетах характеристик СО лазера на обертоном предполагалось отсутствие генерации на переходах основной полосы. Далее представлены характеристики СО лазера, работающего на обертоном или на переходах основной полосы, рассчитанные для колебательно-

вращательных переходов с фиксированным вращательным числом $j=12$. При таком выборе вращательного числа расчетные значения КПД близки к максимальному при указанных условиях. Как уже отмечалось выше, КПД лазера, рассчитанный без учета пассивных потерь излучения в резонаторе, является верхним пределом при заданных параметрах активной среды и пороговом усилении G_{th} . Конкретный уровень пассивных потерь зависит от типа отражателей и конструкции лазера. В соответствии с оценкой, выполненной в Разделе 4.1, учет пассивных потерь при неизменном пороговом значении коэффициента усиления в резонаторе приводит к уменьшению КПД на множитель $\tau/(\tau+p)$, где τ – доля излучения, выводимая из резонатора за полный обход, p – доля излучения, теряемые на пассивные потери. Это надо иметь в виду при рассмотрении представленных далее результатов.

На Рис. 4.11 приводятся гистограммы, иллюстрирующие, как КПД генерации на одном, трёх и пяти последовательных обертоновых переходах зависит от v_L – номер самого нижнего лазерного уровня в каждом из этих случаев. Например, при генерации на одном переходе в полосе $v+\Delta v \rightarrow v$ (где $\Delta v=1$ или 2) или при генерации на нескольких переходах в последовательных полосах: $v+\Delta v \rightarrow v$, $v+1+\Delta v \rightarrow v+1$, $v+2+\Delta v \rightarrow v+2$ и т.д., $v_L=v$. Как и следовало ожидать, увеличение числа переходов, на которых происходит генерация, приводит к росту КПД, что связано с более полным перехватом потока колебательных квантов в излучение. Такая тенденция проявляется для всех $v_L < 34$. Для более высоких значений v_L увеличение ширины «спектрального окна» резонатора не приводит к росту КПД, так как верхние уровни опустошаются за счёт передачи энергии на нижние уровни молекул N_2 и CO в процессах асимметричного VV обмена.

Как отмечалось в работе (Курносов и др., 2004), использование в расчетах физически обоснованной модели МКО позволило существенно уточнить прогноз характеристик CO ЭИЛ, работающих в частотно-селективном режиме на переходах между сравнительно высокими уровнями. Зависимости на Рис. 4.11 иллюстрируют, как переход от модели ОКО к модели МКО отражается на

результатах расчетов КПД СО лазера на обертоне. При использовании модели МКО расчетные КПД в области переходов между высокими колебательными уровнями существенно выше, чем в модели ОКО. Аналогичный вывод был сделан и для селективной генерации для переходов основной полосы. Анализ показал, что данный эффект связан главным образом с учетом процессов асимметричного VV' и VV обмена, приводящих к дополнительной накачке лазерных уровней и к меньшему нагреву газа, что качественно согласуется с выводами работы (Демьянов и др., 1980). Отличия длинноволновых границ перестроечных зависимостей на Рис.4.11 также связаны с процессами асимметричного обмена. Однако следует помнить, что роль процессов асимметричного обмена будет заметной лишь при сравнительно низких частотах VT релаксации молекул СО на высоких колебательных уровнях и при отсутствии молекулярных примесей, приводящих к обеднению населенностей высоких колебательных уровней СО.

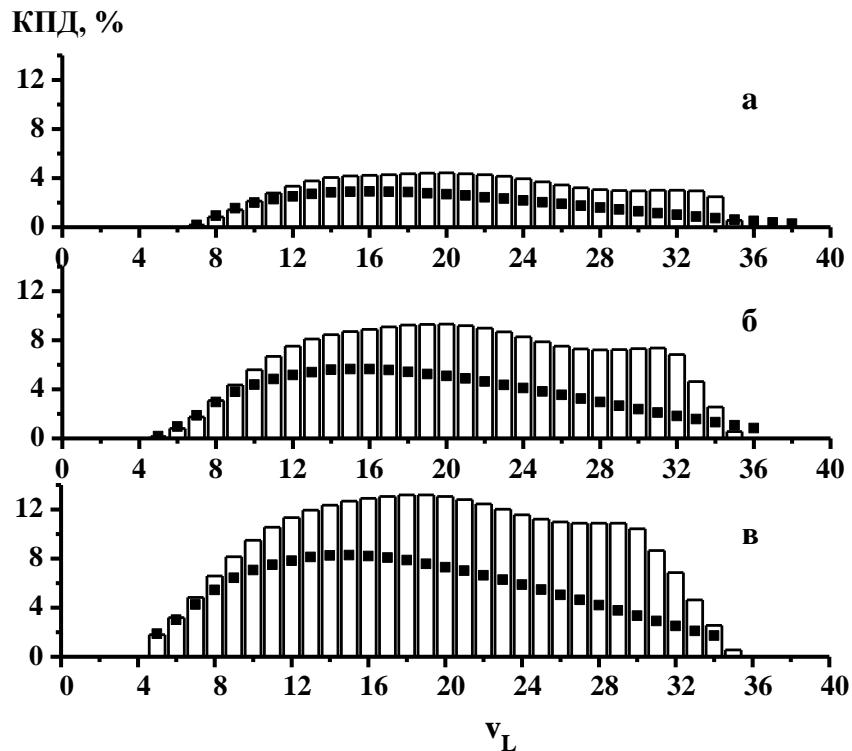


Рис. 4.11. КПД генерации на обертоне в зависимости от колебательного числа нижнего лазерного уровня v_L . а) Генерация на одном переходе; б) генерация на трех последовательных переходах; в) генерация на пяти последовательных переходах; во всех случаях v_L – самый нижний уровень; маркеры – результаты расчетов в модели ОКО (Курносов и др., 2004).

Интересно сопоставить значения энергии излучения на отдельном переходе, полученные в расчетах селективной генерации на этом переходе, и рассчитанные в (Ionin et al., 2010) при многочастотной генерации с максимально широким спектром. Расчеты энергии излучения многочастотной генерации проводились при тех же параметрах активной среды и при том же пороговом значении G_{th} и для тех же фиксированных номеров ($j=12$) вращательных компонент Р-ветви для всех колебательных переходов, что и в расчетах энергии излучения в узких спектральных диапазонах, результаты которых представлены выше. Спектр генерации, полученный в этих расчетах, приведен на Рис. 4.12.

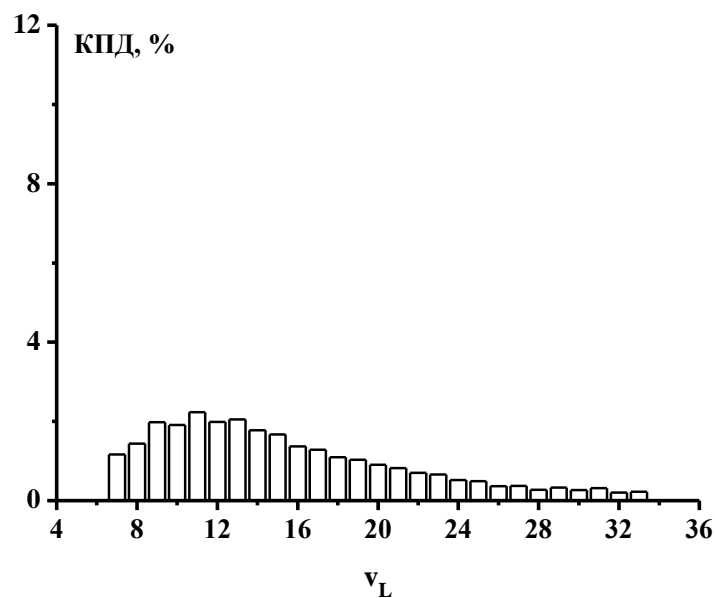


Рис. 4.12. Спектр генерации на обертоном в режиме многочастотной генерации. Нормировка спектра такова, что высота каждого столбца гистограммы соответствует КПД генерации на переходе $v \rightarrow v-2 P(12)$; здесь $v_L = v-2$.

Сравнение гистограмм, приведенных на Рисунках 4.11 и 4.12, позволяет сделать вывод, что при использовании узкополосных резонаторов можно значительно увеличить энергию излучения на обертоном на отдельном переходе или на нескольких последовательных переходах в сравнительно узком спектральном диапазоне по сравнению с энергией, излучаемой на этом переходе или в данном диапазоне в режиме многочастотной генерации. Для селективной генерации на одном колебательно-вращательном переходе и для узкополосной

генерации данное утверждение справедливо в рассмотренных условиях при $\nu_L > 10$. В случае селективной генерации на переходах вблизи длинноволновой границы спектра возможно многократное увеличение энергии излучения. Качественно, данный эффект вполне понятен. При селективной генерации в узком спектральном диапазоне генерация на более низко расположенных переходах отсутствует, в результате чего на лазерные уровни в процессах VV передается больше колебательных квантов. Аналогичное утверждение о возможности существенного увеличения энергии излучения в рассматриваемом спектральном интервале по сравнению с многочастотным режимом справедливо и для СО лазера, работающего на переходах основной полосы. Расчетные КПД частотно-селективного СО лазера, работающего на одном, трёх и пяти переходах в последовательных полосах $\nu \rightarrow \nu-1$, представлены на Рис.4.13.

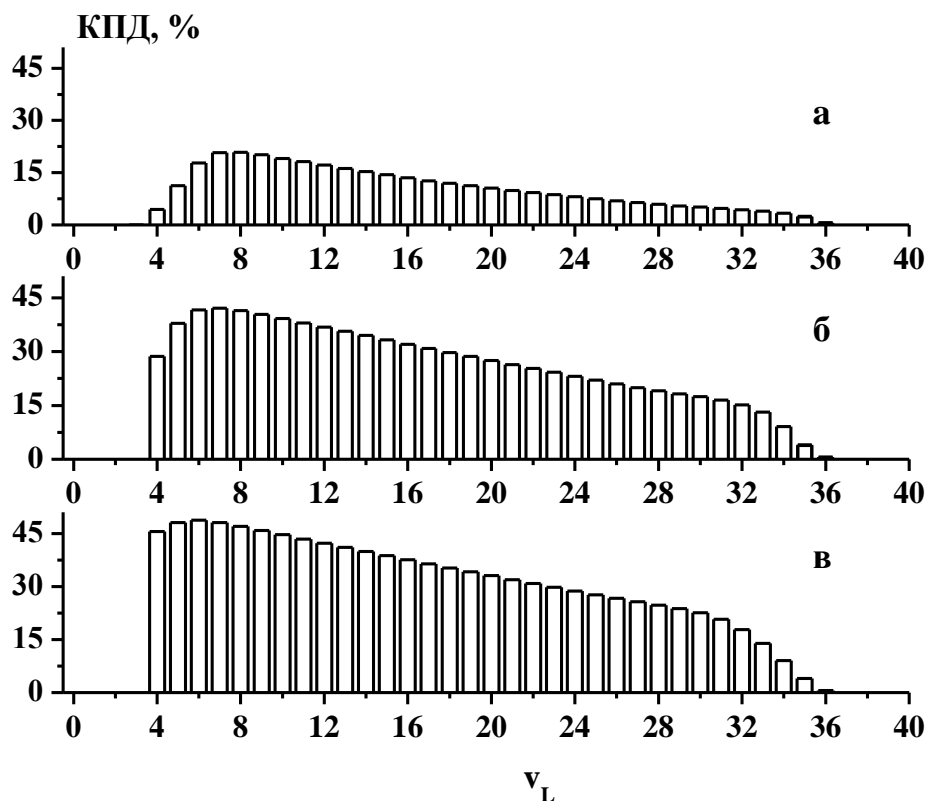


Рис. 4.13. КПД генерации на переходах основной полосы в зависимости от колебательного числа нижнего лазерного уровня ν_L . а) Генерация на одном переходе; б) генерация на трех последовательных переходах; в) генерация на пяти последовательных переходах; во всех случаях ν_L соответствует самому нижнему лазерному уровню (Курносов и др., 2004).

Спектр многочастотной генерации на переходах основной полосы приведен на Рис.4.14. Так же, как и спектр на Рис.4.13, он был рассчитан при тех же параметрах активной среды и резонатора, что и спектры, приведенные на Рис.4.11 и Рис.4.12. Интересной особенностью частотно-селективного СО лазера на переходах основной полосы является возможность его эффективной работы на большом числе переходов между высокими колебательными уровнями, отсутствующих в его спектре многочастотной генерации.

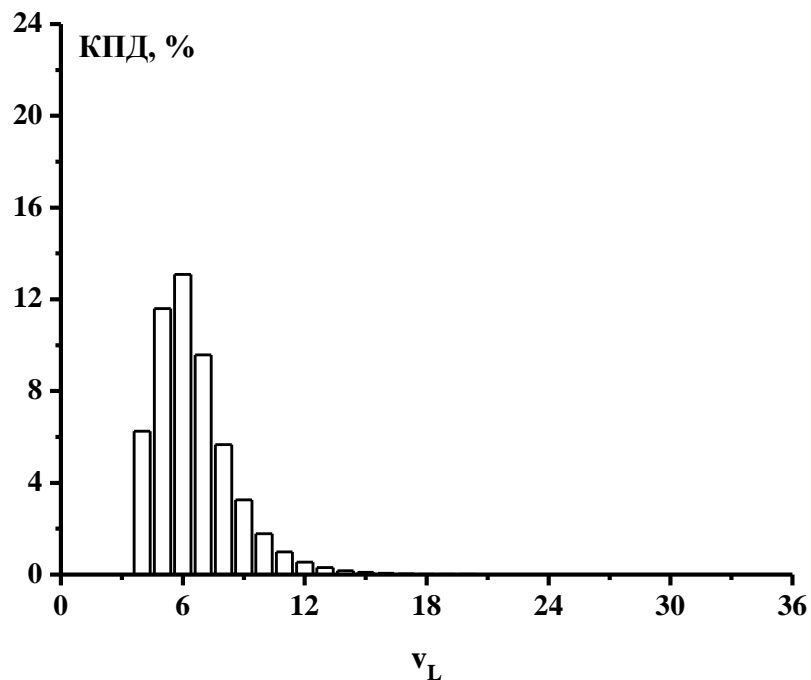


Рис. 4.14. Спектр генерации СО лазера на переходах основной полосы в режиме многочастотной генерации. Нормировка спектра такова, что высота каждого столбца гистограммы соответствует КПД генерации на переходе $v \rightarrow v-1$ P(12); здесь $v_L = v-1$.

Вывод о преимуществах рассмотренных селективных режимов генерации СО лазера качественно согласуется с выводом работы (Александров и др., 1997), в которой расчеты КПД селективной генерации быстропоточного ЭИ СО лазера выполнялись с использованием модели ОКО. Однако, как следует из результатов, приведенных выше на Рис. 4.11, использование модели ОКО в расчетах селективной генерации приводит к существенному занижению КПД на переходах с $v_L > 12$, что ограничивает применимость результатов указанной работы.

Также исследовался вопрос о распределении энергии излучения между соседними переходами в узкополосном резонаторе. На Рис. 4.15 приводятся спектры, рассчитанные для генерации на одном, трех и пяти последовательных переходах при $\nu_L=15, 20, 25, 30$. Спектры генерации на обертоном имеют характерную структуру чередующихся по высоте пиков, что обсуждалось в п. 4.1.

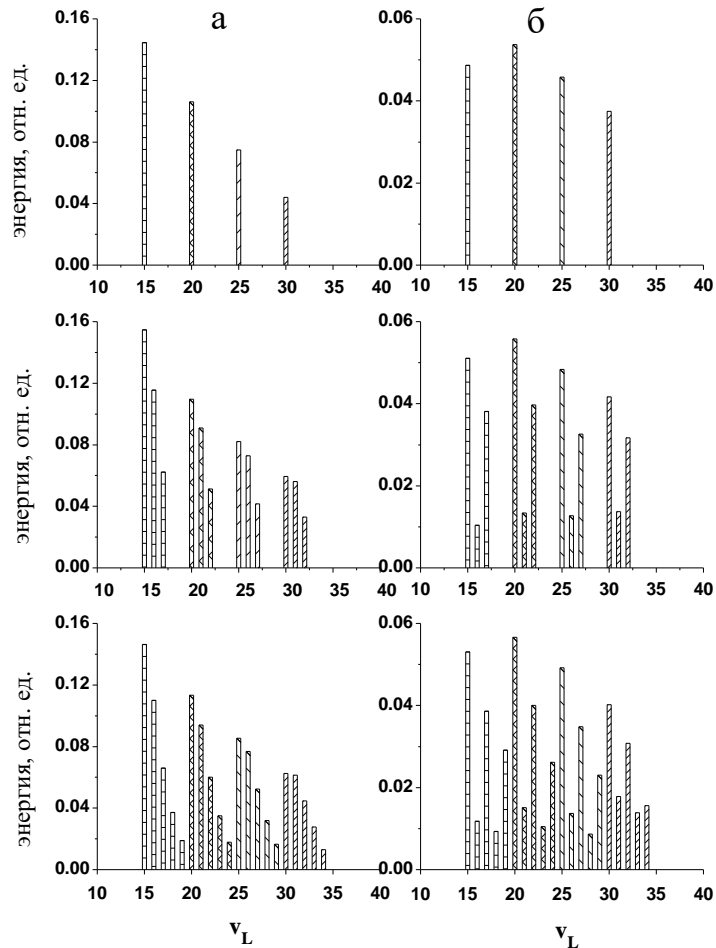


Рис. 4.15. Спектры селективной узкополосной генерации, рассчитанные при различных положениях «спектрального окна» резонатора ($\nu_L=15, 20, 25, 30$) и при различной ширине этого окна (1, 3, 5 переходов); а) генерация в основной полосе; б) генерация на обертоне.

Во всех случаях максимальная доля энергии излучения приходится на самый нижний переход в «спектральном окне». При обертоновой генерации на 5 переходах доля нижнего перехода составляет 37% от суммарной энергии при $\nu_L=15$, а при $\nu_L=30$ уменьшается до 34%. Из Таблицы 4.1 видно, как расширение «спектрального окна» сопровождается ростом энергии на нижнем переходе.

Таблица 4.1.

Распределение энергии излучения в спектральном окне резонатора

Номер нижнего уровня ν_L	Количество рабочих переходов	Доля энергии (нижний переход / сумма), %	
		Обертон	Основная полоса
10	1	2.45 / 2.45	19.09 / 19.09
	3	2.68 / 6.36	19.0 / 39.18
	5	2.96 / 10.61	19.0 / 44.67
15	1	4.87 / 4.87	14.47 / 14.47
	3	5.11 / 9.96	15.47 / 33.25
	5	5.31 / 14.2	15.34 / 38.7
20	1	5.37 / 5.37	10.6 / 10.6
	3	5.58 / 10.9	12.14 / 27.48
	5	5.66 / 14.84	12.03 / 33.07
25	1	4.58 / 4.58	7.47 / 7.47
	3	4.84 / 9.37	9.3 / 22.04
	5	4.92 / 12.9	9.21 / 27.6
30	1	3.75 / 3.75	5.13 / 5.13
	3	4.17 / 8.71	7.02 / 17.4
	5	4.02 / 11.83	6.94 / 22.54

В основной полосе относительный рост энергии излучения на нижнем переходе при расширении спектра генерации с одной колебательной полосы до трех составил 7% для $\nu_L=15$, 24.5% для $\nu_L=25$ и 37% для $\nu_L=30$, соответственно. При узкополосной генерации на обертоном данный эффект проявляется слабее и увеличение энергии излучения на нижнем переходе при таком же расширении спектра генерации составило 5% при $\nu_L=15$, 6% при $\nu_L=25$ и 11% при $\nu_L=30$. При дальнейшем расширении спектра до пяти переходов эффект ослабевает, а в ряде случаев энергия излучения на нижнем переходе даже уменьшается. Также изучалось, как растёт КПД лазера при дальнейшем увеличении ширины колебательного спектра генерации. Расположение центрального перехода с $\nu_L=22$

в «спектральном окне» было фиксированным, а ширина спектра генерации варьировалась. Предполагалось, что общее число разрешённых переходов (NT) является нечетным, а переходы располагаются симметрично относительно центрального перехода. Расчеты были проведены для всех нечетных NT в интервале от 1 до 35. Зависимости КПД СО лазера на обертоном или на переходах основной полосы от количества рабочих переходов, рассчитанные при указанных выше параметрах активной среды и резонатора, приведены на Рис.4.16.

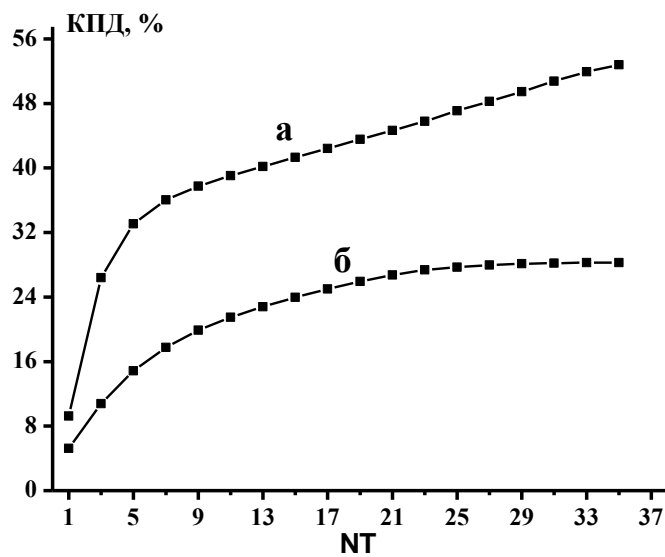


Рис. 4.16. Зависимости КПД СО лазера от числа рабочих переходов в селективном резонаторе с фиксированным центральным переходом с колебательным числом нижнего лазерного уровня $\nu_L=22$: зависимость *а* соответствует генерации в основной полосе; *б* - генерации на обертоне.

На этих расчётных зависимостях можно видеть два характерных участка ($NT \leq 7$ и $NT > 7$), отличающихся их наклоном. На первом из них КПД лазера быстро растёт с числом переходов и уже при генерации на 5 соседних переходах энергия излучения превышает 50% от максимальных значений, достижимых при максимальной ширине спектра генерации. Как видно из Рис. 4.16 (зависимость *б*), максимальный КПД генерации на обертоне, рассчитанный для резонатора без пассивных потерь с $G_{th}=5.27 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ в режиме многочастотной генерации, составляет примерно 28%. С учетом приведенной выше оценки влияния пассивных потерь излучения в резонаторе на энергию излучения, реалистический

прогноз КПД СО лазера на оберitone для рассмотренных условий будет заметно ниже по сравнению с представленным на Рис. 4.16. Например, при уровне пассивных потерь $2\div 3\%$ на полный обход резонатора КПД может составить 20%.

Характеристики частотно-селективной генерации могут заметно меняться при изменении состава активной среды. В связи с этим необходимо отметить результаты теоретической работы (Casciatiore et al, 2004), в которой изучались характеристики частотно-селективного перестраиваемого СО лазера, работающего на отдельных колебательно-вращательных переходах на оберitone или в основной полосе при использовании смесей СО:He:N₂ и СО:Ar:N₂. В частности, было установлено, что при использовании смесей СО:He и СО:Ar, не содержащих N₂, расчетный диапазон перестройки расширяется в длинноволновую область ещё на 3 колебательных перехода по сравнению со спектрами, приведенными на Рис. 4.11(а) и на Рис. 4.13(а). Таким образом, при использовании смесей без азота возможна генерация на оберитонных или основных переходах с длиной волны $\lambda \geq 4.2$ мкм и $\lambda \geq 8.4$ мкм, что подтверждают данные экспериментов из работ (Basov et al., 2000), (Ionin et al., 2017).

В работе исследовалось, как с изменением содержания N₂ в этих смесях меняется влияние различных процессов колебательного энергообмена (VV, VV' обменов и VT релаксации) на динамику населенностей молекул СО на высоких колебательных уровнях и на характеристики перестраиваемого селективного СО лазера в области переходов между этими уровнями. Результаты расчетов указали на существенные отличия роли молекулярного азота в процессах энергообмена в смесях с различными частотами VT релаксации. При сравнительно высоких частотах VT релаксации молекул СО на предельно высоких колебательных уровнях (например, в смесях СО:He), сопоставимых с частотами VV обмена на этих уровнях, добавление азота в малых и средних концентрациях приводит не только к ослаблению и подавлению генерации на переходах в полосах, расположенных выше, чем $\nu=37 \rightarrow 35$, $\nu=37 \rightarrow 36$, но и к заметному росту энергии излучения на переходах между более низкими колебательными уровнями. В этом

проявляется положительная роль азота, обусловленная как конкуренцией процессов асимметричного обмена молекул CO на высоких колебательных уровнях с молекулами N₂, приводящих к дополнительной накачке лазерных уровней, с процессами симметричного VV обмена, VT релаксации, так и уменьшением частоты VT релаксации на всех уровнях при увеличении содержания N₂ в смеси.

При переходе к смесям CO:Ar частота процессов VT релаксации молекул CO на предельно высоких колебательных уровнях уменьшается и на этих уровнях доминируют процессы асимметричного обмена колебательно-возбужденных молекул CO с невозбужденными молекулами CO. В таких смесях достигаются максимальные КПД генерации на переходах между высокими колебательными уровнями. Добавление азота в такие смеси приводит лишь к ослаблению и подавлению генерации на переходах в полосах, расположенных выше, чем $\nu=37 \rightarrow 35$, $\nu=37 \rightarrow 36$, однако полное подавление генерации на указанных переходах происходит при заметно больших концентрациях N₂, чем в смесях с He. Для иллюстрации влияния состава смеси CO:He/Ar:N₂ на энергетические характеристики перестраиваемого частотно-селективного CO лазера на Рис.4.17 и на Рис.4.18 приведены зависимости КПД такого лазера на основных и обертоновых переходах в одночастотном режиме от колебательного числа нижнего лазерного уровня (перестроечные зависимости) для смесей CO:He=1:4, CO:He:N₂=1:4:7.5, CO:Ar=1:4 и тех же параметрах накачки, активной среды и резонатора, которые использовались для CO:N₂=1:9. Для сравнения на этих же Рисунках приводятся перестроечные зависимости для смеси CO:N₂=1:9, уже представленные выше в виде гистограмм на Рис. 4.11(а) и на Рис. 4.13(а). Зависимости, приведенные на Рис.4.17 и Рис.4.18, демонстрируют возможности повышения КПД селективной генерации на переходах между высокими колебательными уровнями за счет изменения состава активной среды. Во всех рассмотренных случаях длинноволновая граница спектра генерации контролируется процессами асимметричного VV и VV' обмена и соответствует переходам с колебательным

квантовым числом верхнего уровня $v < 41$. Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными данными, указывающими, что колебательные уровни с $v > 40$ не заселяются в экспериментах с возбуждением молекул CO в разряде или при оптической накачке (Farrenq et al., 1985a), (Flament et al., 1992).

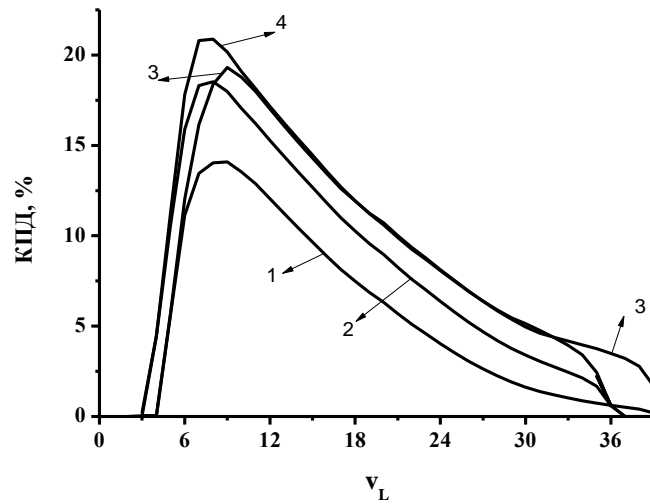


Рис. 4.17. Зависимости КПД CO лазера, работающего в частотно-селективном режиме на переходах основной полосы от колебательного числа нижнего лазерного уровня v_L . Зависимости 1, 2, 3, 4 соответствуют составу активной среды CO:He=1:4, CO:N₂:He=1:7.5:4, CO:Ar=1:4 и CO:N₂=1:9.

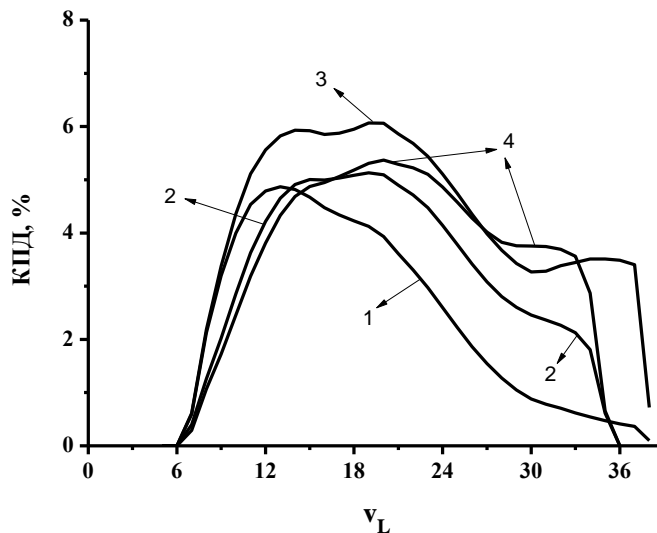


Рис. 4.18. Зависимости КПД CO лазера, работающего в частотно-селективном режиме на переходах колебательного обертона, от колебательного числа нижнего лазерного уровня v_L . Зависимости 1, 2, 3, 4 соответствуют составу активной среды CO:He=1:4, CO:N₂:He=1:7.5:4, CO:Ar=1:4 и CO:N₂=1:9.

4.2.3. Динамика частотно-селективной генерации

Представленный в разделе 4.2.2 теоретический прогноз не позволяет судить о возможностях практического использования излучения частотно-селективных импульсных СО ЭИЛ, т.к. содержит лишь результаты расчетов их КПД. На практике же исследователей часто интересует форма импульса генерации, т.к. во многих приложениях требуется высокая интенсивность излучения. В данном разделе приведены результаты исследования динамики частотно-селективной генерации импульсных СО ЭИЛ на отдельных переходах. Расчеты выполнялись для широкого диапазона переходов основной полосы и обертона (Курносов и др., 2019). Как следует из результатов расчетов, форма импульса частотно-селективной генерации значительно изменяется при продвижении в область переходов между высокими колебательными уровнями. Для иллюстрации сказанного на Рис.4.19 сопоставляется динамика удельной мощности генерации W_{rad} (в расчете на единицу объема среды), рассчитанная для трех различных переходов: $\nu=7 \rightarrow 6$ P(12), $\nu=20 \rightarrow 19$ P(12) и $\nu=27 \rightarrow 26$ P(12).

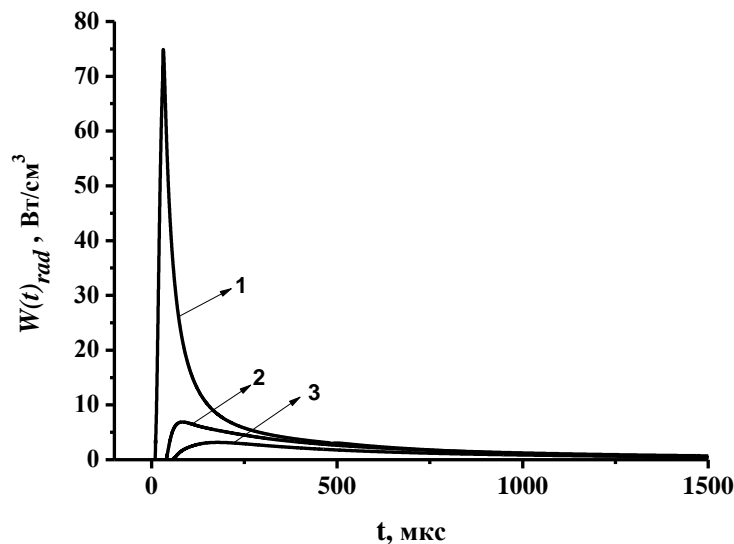


Рис. 4.19. Расчетная форма импульсов генерации СО лазера в частотно-селективном режиме на переходах $\nu=7 \rightarrow 6$ P(12) (импульс 1), $\nu=20 \rightarrow 19$ P(12) (импульс 2) и $\nu=27 \rightarrow 26$ P(12) (импульс 3).

В рамках пространственно-однородной модели удельная мощность излучения W_{rad} связана с интенсивностью выходного излучения I следующим

образом: $I = W_{rad} \cdot L$, где L – длина активной среды. В расчетах использовались те же параметры активной среды и селективного резонатора, что и в расчетах энергетических характеристик, результаты которых приведены в разделе 4.2.2. Легко видеть, что с увеличением номера верхнего лазерного уровня ν длительность импульса частотно-селективной генерации сильно возрастает, а интенсивность излучения падает. Длительности импульсов 1, 2, 3 по уровню 0.5 максимальной мощности ($\tau_{0.5}$) составили соответственно 36 мкс, 316 мкс и 488 мкс. Значительные отличия формы импульсов на этих переходах объясняются в основном тем, что генерация излучения на них происходит на различных стадиях формирования КФР молекул СО. Если на нижних переходах генерация начинается после прохождения волны возбуждения через верхний лазерный уровень и заканчивается в основном до установления квазистационарной КФР во всей области плато, то длительность генерации на переходе между высокими колебательными уровнями может быть того же порядка, что и время существования квазистационарной КФР. Эволюцию формы импульса селективной генерации на обертоном при продвижении в область переходов между высокими колебательными уровнями иллюстрирует Рис.4.20.

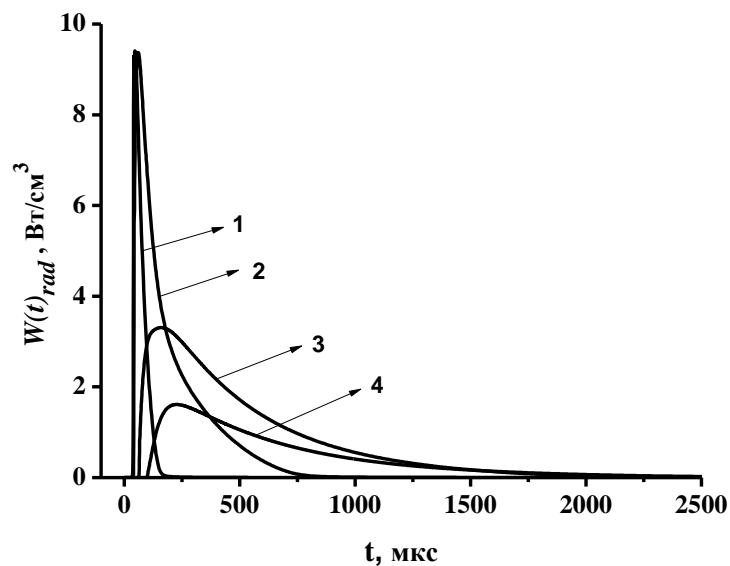


Рис.4.20. Форма импульсов генерации СО лазера на обертоном в частотно-селективном режиме на переходах $\nu=10 \rightarrow 8$ P(12) (1), $\nu=14 \rightarrow 12$ P(12) (2), $\nu=24 \rightarrow 22$ P(12) (3), $\nu=34 \rightarrow 32$ P(12) (4).

Приведенные на этом рисунке формы импульсов селективной генерации на переходах $\nu=10 \rightarrow 8$ P(12), $\nu=14 \rightarrow 12$ P(12), $\nu=24 \rightarrow 22$ P(12) и $\nu=34 \rightarrow 32$ P(12) были рассчитаны при тех же параметрах активной среды и резонатора, что и результаты на Рис. 4.19. Изменения формы импульсов по мере роста ν аналогичны тем, которые характерны и для селективной генерации на переходах основной полосы. Длительности импульсов генерации $\tau_{0.5}$ составили, соответственно, 40.1, 91.8, 441.9 и 511.4 мкс для импульсов 1, 2, 3, 4 на этом Рисунке.

При необходимости повышения мощности селективной генерации на переходах между высокими колебательными уровнями следует принимать меры для ускорения процессов VV обмена, обеспечивающих накачку лазерных уровней. В частности, этого можно добиться за счет использования активной среды с большей плотностью, но с сохранением удельного энерговклада на молекулу, либо с увеличением удельного энерговклада. Такой подход использовался ещё в работе (Конев и др., 1979), в которой в рамках модели ОКО изучались возможности уменьшения длительности импульса селективной генерации на отдельных переходах Р-ветви в полосе $\nu=10 \rightarrow 9$ при повышении плотности активной среды, состоящей из смеси газов CO:Ar=1:10. Согласно результатам этой работы длительность импульса генерации $\tau_{0.5}$ уменьшается примерно на порядок при увеличении давления газа от 100 до 1000 Торр и сохранении удельного энерговклада.

Увеличение мощности излучения на отдельном колебательно-вращательном переходе возможно и при модуляции добротности резонатора, как при генерации отдельного импульса, так и серии импульсов с длительностью в диапазоне $(1 \div 10)$ мкс и с частотой следования $\sim 10^5$ Гц (Ионин и др., 1997).

Далее представлены результаты исследования динамики частотно-селективной генерации при увеличении плотности активной среды на переходах в широком диапазоне колебательных уровней (Курносков и др., 2019). При проведении расчетов предполагалось, что с увеличением плотности активной среды величина удельного энерговклада остается неизменной и составляет

200 Дж/(л·Амага). Это может быть реализовано в ЭИ разряде при использовании более высокого напряжения на разрядном промежутке и большей плотности тока высокоэнергетических электронов. В связи с этим можно указать на работы (Center, 1974), (Басов и др., 1982), в которых были реализованы режимы работы СО ЭИЛ при плотности активной среды, увеличенной до 1 Амага.

В расчетах динамики генерации при увеличенной плотности активной среды, результаты которых представлены далее, не учитывалось резонансное усиление и поглощение лазерного излучения на Р- и R- ветвях соседних колебательных полос молекул $C^{12}O^{16}$ и $C^{13}O^{16}$. При экспериментальной реализации частотно-селективной генерации в активной среде СО ЭИЛ с повышенной плотностью газа влияние указанного перекрытия спектральных линий может приводить как к усилению, так и ослаблению интенсивности генерации на требуемом колебательно-вращательном переходе. При необходимости, указанный эффект может быть учтен в расчетах (Басов и др., 1982).

Расчетные импульсы генерации для тех же переходов, что и на Рис.4.19, но при увеличенной в 4 раза плотности газа, представлены на Рис.4.21.

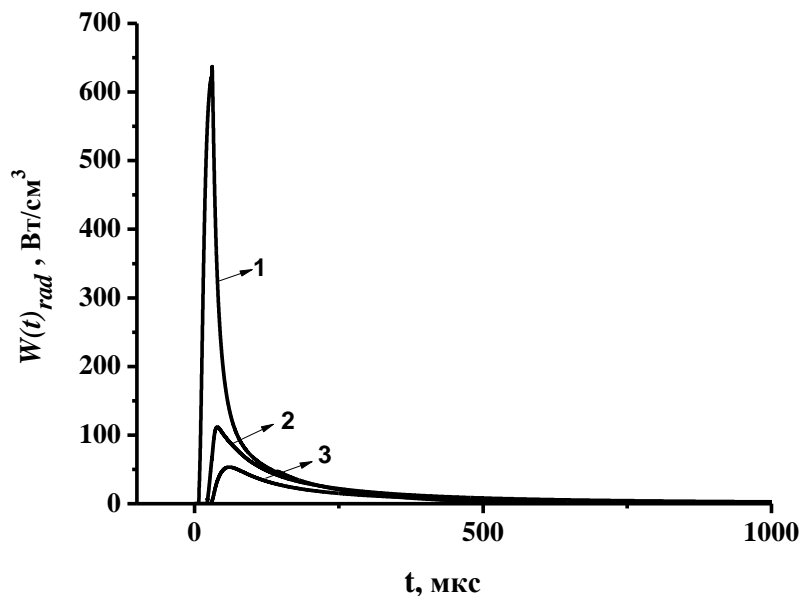


Рис. 4.21. Импульсы частотно-селективной генерации на переходах $v=7 \rightarrow 6$ P(12) (1), $v=20 \rightarrow 19$ P(12) (2) и $v=27 \rightarrow 26$ P(12) (3). Плотность газа 0.8 Амага.

Их длительности $\tau_{0.5}$ оказались меньше в 1.4, 4 и 4.3 раза по сравнению с импульсами на Рис.4.19. При этом максимальная удельная мощность W_{rad}^{max} излучения на рассматриваемых переходах возросла более чем на порядок. Аналогичные изменения динамики генерации при повышении плотности активной среды и неизменном удельном энергокладе были получены и в расчетах частотно-селективного СО лазера на обертоном (см. Рис.4.22).

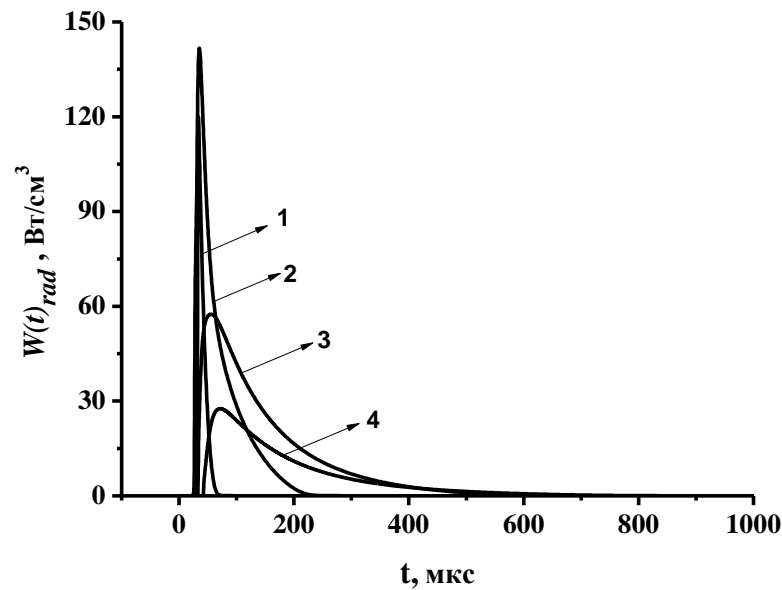


Рис.4. 22. Форма импульсов генерации СО лазера на обертоном в частотно-селективном режиме на переходах $v=10 \rightarrow 8$ P(12) (1), $v=14 \rightarrow 12$ P(12) (2), $v=24 \rightarrow 22$ P(12) (3), $v=34 \rightarrow 32$ P(12) (4). Плотность газа 0.8 Амага.

Длительности импульсов $\tau_{0.5}$ на переходах $v=10 \rightarrow 8$ P(12), $v=14 \rightarrow 12$ P(12), $v=24 \rightarrow 22$ P(12), $v=34 \rightarrow 32$ P(12) при таком повышении плотности газа уменьшились по сравнению с импульсами на этих же переходах, представленными на Рис. 4.20, соответственно в 4.1, 3.4, 4.3 и 4.2 раза. Максимальная удельная мощность излучения на этих переходах возросла при этом в 12.8, 15.1, 17.4, 17.2 раз. Указанный выше рост удельной мощности обусловлен в основном двумя факторами: увеличением объемной плотности мощности накачки и ускорением процессов VV обмена, ответственных за образование инверсии.

Результаты, представленные на Рисунках 4.19÷4.22, были рассчитаны для сравнительно высокочастотного резонатора с пороговым значением коэффициента усиления $G_{th}=5.27 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Для лазера на обертоном столь малые значения G_{th} необходимы для достижения приемлемых значений КПД. В СО ЭИЛ на переходах основной полосы коэффициенты усиления слабого сигнала могут более чем на порядок превышать значения КУСС на обертоновых переходах. В связи с этим для эффективной работы частотно-селективного СО лазера на переходах основной полосы не требуются столь высокочастотные резонаторы, как для лазера на обертоном. Далее представлены результаты расчетов динамики частотно-селективной генерации такого лазера, выполненные для $G_{th}=0.002 \text{ см}^{-1}$, соответствующего потерям излучения 33% на полный обход резонатора при длине активной среды по лучу 100см. В этих расчетах характерные длительности импульсов генерации $\tau_{0.5}$ изменились незначительно по сравнению с импульсами, представленными выше, что является следствием сильного превышения коэффициентов усиления на рабочих переходах над указанным пороговым значением. Существенное влияние на форму импульса генерации может оказывать состав активной среды. Расчеты частотно-селективной генерации были выполнены не только для азотосодержащей смеси СО:N₂=1:9, но и для смесей СО:Не=1:9 и СО:Не=1:2 (Курносов и др., 2019). При проведении расчетов для этих смесей значение параметра E/N , форма и длительность импульса накачки, величина удельного энергозаклада были те же, что описаны выше. Расчеты импульсов частотно-селективной генерации на переходах основной полосы и на обертоном выполнялись для указанных смесей при двух значениях плотности газа, отличающихся в 8 раз (0.1 и 0.8 Амага). Результаты этих вычислений иллюстрирует Таблица 4.2, в которой приведены расчетные значения $\tau_{0.5}$ и удельной мощности W_{rad}^{max} . Эта Таблица иллюстрирует основные тенденции изменения формы импульсов выходного излучения при варьировании состава и плотности активной среды в зависимости от колебательного квантового числа верхнего лазерного уровня.

Таблица 4.2.

Характеристики импульсов частотно-селективной генерации импульсных СО ЭИЛ при различных параметрах активной среды и резонатора

			СО:N ₂ =1:9		СО:He=1:9		СО:He=1:2	
Переход $v \rightarrow v'(J)$	ρ , Амага	G_{th} см ⁻¹	W_{rad}^{max} , Вт/см ³	$\tau_{0.5}$, мкс	W_{rad}^{max} , Вт/см ³	$\tau_{0.5}$, мкс	W_{rad}^{max} , Вт/см ³	$\tau_{0.5}$, мкс
10→9(12)	0.1	0.002	10.3	99.9	27.4	50.7	7.3	127
10→9(12)	0.8	0.002	430	26.2	731	23	371	23
35→34(12)	0.1	0.002	0.37	876.3	0.49	270	0.17	567
35→34(12)	0.8	0.002	25.9	105	30.7	34.4	11.7	73.4
14→12(12)	0.1	5.27E-4	2.07	177	7.03	102	1.49	224
14→12(12)	0.8	5.27E-4	142	27.2	309	23.8	109	31.3
32→30(12)	0.1	5.27E-4	0.39	960	0.67	243	0.25	532
32→30(12)	0.8	5.27E-4	28.6	117	43.5	31.5	17.6	70.6

Кроме формы и длительности импульса генерации СО лазера исследователям важно знать и его энергетические характеристики: энергию излучения и КПД.

В рассмотренном выше диапазоне изменения плотности активной среды при фиксированном удельном энергокладе энергия излучения растет с увеличением плотности примерно пропорционально ей. Расчетные значения КПД генерации, соответствующие тем же параметрам активной среды и резонатора, что и данные Таблицы 4.2, приведены в Таблице 4.3. Так как в ряде случаев расчетная мощность генерации медленно спадает во времени, то представляют интерес и значения КПД, соответствующие энергии, излучаемой в течение временного интервала, в котором удельная мощность излучения $W(t)_{rad} \geq W_{rad}^{max} / 2$. Такие значения КПД также приведены в Таблице 4.3 и обозначены как КПД*.

Таблица 4.3.

КПД частотно-селективной генерации импульсных СО ЭИЛ при различных параметрах активной среды и резонатора

			СО:N ₂ =1:9		СО:He=1:9		СО:He=1:2	
Переход $v \rightarrow v'(j)$	ρ , Амага	G_{th} см ⁻¹	КПД	КПД*	КПД	КПД*	КПД	КПД*
10→9(12)	0.1	0.002	16.1%	3.9%	15.1%	5.28%	9.70%	3.56%
10→9(12)	0.8	0.002	17.4%	5.4%	15.6%	8.47%	10.2%	3.97%
35→34(12)	0.1	0.002	2.21%	1.24%	0.65%	0.55%	0.52%	0.39%
35→34(12)	0.8	0.002	2.44%	1.31%	0.66%	0.54%	0.56%	0.43%
14→12(12)	0.1	5.27E-4	2.95%	1.43%	5.56%	2.76%	2.32%	1.32%
14→12(12)	0.8	5.27E-4	3.93%	1.82%	6.2%	3.45%	3.14%	1.64%
32→30(12)	0.1	5.27E-4	2.41%	1.47%	0.82%	0.70%	0.71%	0.54%
32→30(12)	0.8	5.27E-4	2.78%	1.62%	0.85%	0.70%	0.82%	0.63%

Незначительный рост КПД при увеличении плотности активной среды объясняется, главным образом, уменьшением роли процессов VT релаксации и перераспределения колебательной энергии между молекулами СО и N₂ при укорачивании импульсов генерации. Приведенные в Таблице 4.3 значения КПД рассчитаны для случая, когда потери резонатора связаны только с выводом излучения во внешнее пространство. В реальном резонаторе имеются и внутренние потери излучения. Для их учета необходимо умножить приведенные в Таблице 4.3 значения КПД на введенный выше корректирующий множитель, равный отношению потерь на пропускание к полным потерям.

Расчеты динамики частотно-селективной генерации СО ЭИЛ при плотности активной среды 0.1 и 0.2 Амага показали, что по мере увеличения колебательного квантового числа верхнего лазерного уровня v расчетная длительность импульса частотно селективного излучения сильно возрастает, а мощность излучения

падает. Эта особенность наиболее сильно проявляется для переходов с $v > 20$, что может затруднить практическое использование излучения перестраиваемых СО ЭИЛ на основной частоте или на обертоном в диапазонах длин волн ($6 \div 8.7$) мкм и ($3 \div 4.2$) мкм. Представленные результаты указывают на возможность значительного укорачивания импульсов генерации и увеличения максимальной мощности излучения на таких переходах примерно на ($1 \div 2$) порядка величины при увеличении плотности активной среды до 0.8 Амага и сохранении удельного энерговклада. Результаты расчетов, выполненных для смесей СО:Не, качественно близки к результатам, полученным для смеси СО: $\text{N}_2=1:9$.

Выводы по Главе 4.

Расчетные характеристики электроразрядного СО лазера на переходах первого колебательного обертона хорошо согласуются с экспериментом в широком диапазоне колебательных переходов.

Выполненный анализ характеристик частотно-селективного СО лазера, работающего на одном или нескольких соседних переходах первого колебательного обертона или фундаментальной полосы между высокими колебательными уровнями молекулы СО, указывает на возможности существенного увеличения энергии излучения на этих переходах по сравнению с режимом многочастотной генерации.

При малой роли процессов VT релаксации в активной среде и при отсутствии молекулярных примесей, приводящих к обеднению населенностей на высоких колебательных уровнях СО, процессы асимметричного VV обмена ограничивают ИК границу излучения СО лазера переходами с колебательным квантовым числом v верхнего лазерного уровня $v < 41$.

Мощность излучения частотно-селективных импульсных СО ЭИЛ на переходах первого колебательного обертона или фундаментальной полосы между высокими колебательными уровнями может быть многократно увеличена за счет увеличения плотности среды при неизменной величине удельного энерговклада.

Заключение

В результате исследований, выполненных в ходе работы над диссертацией, получены следующие основные результаты:

1. На основе результатов полуклассических вычислений констант скорости для большого числа одноквантовых, многоквантовых и асимметричных процессов колебательного энергообмена в смеси газов CO:N₂ сформированы матрицы констант скорости, наиболее корректно на сегодняшний день описывающих эти процессы.
2. Разработана теоретическая модель электроразрядного CO лазера, основанная на использовании указанных матриц констант скорости и позволяющая учитывать при расчетах лазерных характеристик совокупность процессов VV и VV' обмена с разным числом обмениваемых квантов в широком диапазоне колебательных уровней молекул CO ($v=0\div 48$) и молекул N₂ ($v=0\div 44$).
3. Выполнена верификация теоретической модели путем сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными по константам скорости процессов VV и VV' обмена и по характеристикам CO лазера на переходах основной полосы и обертона в спектральных диапазонах (5.0÷8.7) мкм и (2.5÷4.2) мкм, соответствующих переходам с верхними лазерными уровнями $v=(5\div 39)$.
4. С использованием этой модели обоснован прогноз КПД CO лазера на обертоне на уровне 20%. При узкополосной генерации на переходах основной полосы или обертона в пяти соседних полосах с колебательным числом самого верхнего лазерного уровня от $v=17$ до $v=36$ КПД CO лазера может достигать 50% от значений КПД в неселективном режиме.
5. Показана существенно лучшая применимость новой теоретической модели по сравнению с разработанными ранее моделями для описания характеристик электроразрядных CO лазеров, работающих в частотно-селективных режимах на переходах между высокими колебательными уровнями с $v>14$

6. Определены и верифицированы константы скорости процессов VV' обмена между молекулами CO на уровнях $v=(18\div 24)$ и молекулами O_2 на нижних уровнях, способных оказывать сильное влияние на характеристики CO лазера на переходах между высокими колебательными уровнями. Выполнено обобщение теоретической модели CO лазера, позволяющее учесть эти процессы при расчетах лазерных характеристик при наличии добавок O_2 с относительной концентрацией $0.05 < ([O_2]/[CO]) < 0.2$ в активной среде.

7. Анализ результатов расчетов характеристик частотно-селективных CO лазеров показал, что процессы асимметричного квазирезонансного VV и VV' обмена двух квантов молекулы CO на высоких колебательных уровнях на один квант молекул CO или N_2 на нижних уровнях ограничивают ИК границы спектров излучения CO лазера на основных и обертоновых переходах на уровне 8.9 мкм и 4.3 мкм, что соответствует переходам с верхним лазерным уровнем $v < 41$.

Список сокращений и обозначений, используемых в диссертации

VV обмен – колебательно-колебательный обмен;

VV' обмен – колебательно-колебательный обмен между различными молекулами;

VT релаксация – колебательно-поступательный обмен;

КФР – колебательная функция распределения;

ФРЭЭ – функция распределения электронов по энергии;

КУ – коэффициент усиления;

КУСС – коэффициент усиления слабого сигнала;

ЕСНО – сокращение от “Energy Corrected Harmonic Oscillator”;

\bar{U} – «симметризованная эффективная энергия», используемая в полуклассических вычислениях;

DF – функция ослабления потенциала взаимодействия, аббревиатура от “Dumping function”;

ЛТ-координаты – координаты Ландау-Теллера;

Модель МКО – теоретическая модель активной среды СО лазера, в которой при описании колебательной кинетики молекул СО в широком диапазоне колебательных уровней учитывается совокупность процессов VV обмена с различным числом обмениваемых квантов;

Модель ОКО - теоретическая модель активной среды СО лазера, в которой учитываются лишь процессы одноквантового VV обмена;

ЭИ СО лазер, СО ЭИЛ – электроразрядный СО лазер с несамостоятельным разрядом, поддерживаемым электронным пучком;

МДР – модуляция добротности резонатора;

e-V процессы колебательного возбуждения/девозбуждения молекул электронами;

V-E процессы возбуждения электронно-возбужденных состояний молекул за счет передачи колебательной энергии молекул в основном состоянии;

Амага – единица измерения плотности газа;

1 Амага – плотность газа при нормальных условиях.

$$8(-20) = 8 \cdot 10^{-20} = 8 \cdot 20 = 8E-20$$

Благодарности

Выражаю глубокую благодарность своим коллегам и соавторам за плодотворное сотрудничество. Особую благодарность хочу выразить профессору Анатолию Петровичу Напартовичу и заведующему лабораторией кинетики и оптики низкотемпературной плазмы ТРИНИТИ Игорю Валериановичу Кочетову за полезные обсуждения поставленных задач и полученных результатов.

Выражаю благодарность профессору университета г. Бари (Италия) Марио Качиаторе и профессору университета Д' Аннунцио (Италия) Чечилии Колети за предоставление компьютерных кодов и сотрудничество при проведении расчетов констант скорости колебательного энергообмена между двухатомными молекулами.

Благодарю профессора НИЯУ МИФИ Сергея Львовича Шнырева за плодотворное сотрудничество при проведении расчетов констант скорости колебательного энергообмена и характеристик частотно-селективного СО лазера.

Отдельно благодарю заведующего лабораторией газовых лазеров ФИАН Андрея Алексеевича Ионина и его сотрудников Андрея Александровича Коткова, Дмитрия Васильевича Сеницына, Юрия Михайловича Климачёва и др., за тесное и плодотворное сотрудничество, позволившее выполнить экспериментальную верификацию теоретической модели СО лазера.

Также хочу поблагодарить своих родных, особенно брата Сергея Константиновича Курносова, за моральную поддержку при написании диссертации.

Публикации автора в рецензируемых журналах по теме диссертации

1. Конев Ю.Б., Курносов А.К. О тепловыделении в несамостоятельном разряде в окиси углерода // *Теплофизика высоких температур*. 1988. Т.26, №4. С.651-654
2. Гурашвили В.А., Демьянов А.В., Жданок С.А., Кочетов И.В., Курносов А.К., Напартович А.П. Сравнительный анализ дозвуковой и сверхзвуковой схемы быстропроточного СО-ЭИЛ // *Инженерно-физический журнал*. 1988. Т. 55, №1. С.37-41
3. Elkin N.N., Kochetov I.V., Kurnosov A.K., and Napartovich A.P. Two-dimensional diffraction calculations for a fast-flow CO laser // *Soviet Laser Research Journal*. 1992. Vol.13. P.46-54
4. Konev Yu.B., Kochetov I.V., Kurnosov A.K. and Mirzakarimov B.A. A kinetic model of multi-quantum vibrational exchange in CO // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1994. Vol.27. P.2054-2059
5. Конев Ю.Б., Кочетов И.В., Курносов А.К., Мирзакаримов Б.А. Расчет кинетики СО-лазера с учетом многоквантового VV-обмена // *Квантовая электроника*. 1994. Т.21, № 2. С.133-136
6. Белых А. Д., Гурашвили В. А., Напартович А. П., Кочетов И. В., Курносов А. К., Путилин В. М., Туркин Н. Г. Импульсный СО-лазер на первом колебательном оберitone // *Квантовая электроника*. 1995. Т.22, № 4. С.333-340
7. Ionin A. A., Kotkov A. A., Kurnosov A. K., Napartovich A.P, Seleznev L.V., Turkin N.G. Parametric study of first-overtone CO laser with suppressed fundamental band lasing: experiment and theory // *Optics Communications*. 1998. Vol.155. P.197-205
8. Ionin A.A., Kotkov A.A., Kurnosov A.K., Napartovich A.P., Seleznev L.V., Turkin N.G. Pulsed first-overtone CO-laser: effective source of IR radiation in spectral range of 2.5-4.0 μm // *Optics Communications*. 1999. Vol.160, P.255-260
9. Basov N., Hager G., Ionin A., Kotkov A., Kurnosov A., McCord J., Napartovich A., Seleznev L., Turkin N. Pulsed first-overtone CO laser with output efficiency higher than 10% // *Optics Communications*. 1999. Vol.171. P.107-112

10. Ионин А.А., Климачев Ю.М., Конев Ю.Б., Кочетов И.В., Курносов А.К., Сеницын Д.В. Внутривибраторное взаимодействие селективных по частоте коротких импульсов излучения СО-лазера с колебательно-возбужденной активной средой // *Известия академии наук. Серия физическая*. 1999. Т.63, № 4. С.676 682
11. Basov N. G., Hager G. D., Ionin A. A., Kotkov A. A., Kurnosov A. K., McCord J. E., Napartovich A. P., Seleznev L. V., Turkin N. G. Efficient pulsed first-overtone CO laser operating within the spectral range of 2.5-4.2 μm // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 2000. Vol.36. P.810 823
12. Ionin A., Kotkov A., Kurnosov A., Napartovich A., Seleznev L., Turkin N. Alternation of vibrational band intensities in multiline pulsed first-overtone CO laser spectrum // *Optics Communications*. 2000. Vol.178. P.377 381
13. Basov N. G., Hager G. D., Ionin A. A., Kotkov A. A., Kurnosov A. K., J. E. McCord, Napartovich A. P., Seleznev L. V., Turkin N. G. Frequency tunable single-line pulsed first-overtone carbon monoxide laser // *Optics Communications*. 2000. Vol.180. P.285 300
14. Ионин А.А., Климачев Ю.М., Конев Ю.Б., Курносов А.К., Напартович А.П., Сеницын Д.В., Терехов Ю.В. Многоквантовый колебательный обмен высоковозбужденных молекул окиси углерода // *Квантовая электроника*. 2000. Т.30, № 7. С.573 579
15. Басов Н. Г., Ионин А. А., Котков А. А., Курносов А. К., МакКорд Дж. Е., Напартович А. П., Селезнев Л. В., Туркин Н. Г., Хагер Г. Д. Импульсный лазер на первом колебательном обертоном молекулы СО, действующий в спектральном диапазоне 2.5-4.2 мкм. 1. Многочастотный режим генерации // *Квантовая электроника*. 2000. Т.30, №9. С.771 777
16. Басов Н.Г., Ионин А.А., Котков А.А., Курносов А.К., МакКорд Дж.Е., Напартович А.П., Селезнев Л.В., Туркин Н.Г., Хагер Г.Д. Импульсный лазер на первом колебательном обертоном молекулы СО, действующий в спектральном

диапазоне 2.5-4.2 мкм. 2. Частотно-селективный режим // *Квантовая электроника*. 2000. Т.30, №10. С.859-866

17. Ionin A. A., Klimachev Yu. M., Konev Yu. B., Kotkov A. A., Kurnosov A. K., Napartovich A. P., Seleznev L. V., Sinitsyn D. V., and Terekhov Yu. V. Theoretical modeling and experimental studies of the multi-quantum vibrational exchange in vibrationally excited CO molecules // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2001. Vol.34. P.2230-2236

18. Басов Н. Г., Ионин А. А., Климачев Ю. М., Котков А. А., Курносков А. К., МакКорд Дж. Е., Напартович А. П., Селезнев Л. В., Сеницын Д. В., Хагер Г. Д., Шнырев С. Л. Импульсный лазер на первом колебательном обертоне молекулы СО, действующий в спектральном диапазоне 2.5-4.2 мкм. 3. Коэффициент усиления и кинетические процессы на высоких колебательных уровнях // *Квантовая электроника*. 2002. Т.32, №5. С.404-410

19. Кочетов И.В., Курносков А.К., Напартович А.П., Шнырев С.Л. Возможность выявления роли нерезонансного обмена энергией между электронами и молекулами СО на высоких колебательных уровнях *Физика плазмы*. 2002. Т.28, №12. С.1128-1134

20. Kurnosov A., Cacciatore M. and Billing G.D. State-to-state rate constants calculations for V-V energy transfer in CO-N₂ collisions // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2003. Vol.107. P.2403-2410

21. Billing G.D., Coletti C., Kurnosov A.K. and Napartovich A.P. Sensitivity of molecular vibrational dynamics to energy exchange rate constants // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 2003. Vol.36. P.1175-1192

22. Курносков А.К., Напартович А.П., Шнырев С.Л. Численное исследование эффективности генерации СО лазера на обертоновых или основных переходах в зависимости от ширины спектра генерации // *Квантовая электроника*. 2004. Т. 34, №1. С.1-6

23. Cacciatore M., Kurnosov A., Napartovich A. and Shnyrev S. Vibrational energy exchanges between N₂ and strongly excited CO molecules: their role in vibrational

- kinetics//*Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 2004. Vol.37. P.3379 3398
24. Cacciatore M., Kurnosov A., Napartovich A. Vibrational energy transfer in N₂-N₂ collisions: a new semiclassical study// *The Journal of Chemical Physics*. 2005. Vol.123. P.174315-1-174315-10
25. Ветошкин С.В., Ионин А.А., Климачев Ю.М., Козлов А.Ю., Котков А.А., Курносков А.К., Напартович А.П., Рулев О.А., Селезнев Л.В., Сеницын Д.В., Шнырев С.Л. Динамика коэффициента усиления в активной среде импульсного электроионизационного СО лазера: теория и эксперимент // *Квантовая электроника*. 2005. Т.35, №12. С.1107 1112
26. Ионин А.А., Климачев Ю.М., Козлов А.Ю., Котков А.А., Курносков А.К., Напартович А.П., Рулев О.А., Селезнев Л.В., Сеницын Д.В., Хагер Г., Шнырев С.Л. Импульсный обертоновый СО лазер с КПД 16% // *Квантовая электроника*. 2006. Т.36, №12. С.1153 1154
27. Kurnosov A., Napartovich A., Shnyrev S., and Cacciatore M. Vibrational energy exchanges in nitrogen: application of new rate constants for kinetic modeling // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2007. Vol.111. P.7057 7065
28. Ионин А.А., Климачев Ю.М., Козлов А.Ю., Котков А. А., Курносков А.К., Напартович А.П., Шнырев С.Л. Влияние малых добавок кислорода на временную динамику коэффициента усиления слабого сигнала в активной среде импульсного электроионизационного СО-лазера// *Квантовая электроника*. 2008. Т.38, №9. С.833 839
29. Ionin A.A., Kurnosov A.K., Napartovich A.P., Seleznev L.V. Lasers on overtone transitions of carbon monoxide molecule// *Laser Physics*. 2010. Vol.20. P.144 186
30. Grigoryan G.M., Kochetov I.V. Kurnosov A.K. Vibrational distributions of CO molecules in a dc discharge in the presence of molecular oxygen admixture // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010. Vol.43. P.1 6
31. Kurnosov A. K., Napartovich A. P., Shnyrev S. L. and Cacciatore M. A database for V-V state-to-state rate constants in N₂-N₂ and N₂-CO collisions in a wide temperature

range: dynamical calculations and analytical approximations// *Plasma Sources Science and Technology*. 2010. Vol.19. P.045015-1-045015-13

32. Гурашвили В.А., Занозина Е.М., Кочетов И.В., Курносов А.К., Спицын Д.И. Двумерная модель активной среды быстропроточного СО-лазера с учетом поуровневой колебательной кинетики // *Квантовая электроника*. 2012. Т.42, №1. С.21 26

33. Ионин А.А., Козлов А.Ю., Кочетов И.В., Курносов А.К., Напартович А.П., Рулев О.А., Сеницын Д.В. Влияние добавок молекулярного кислорода на коэффициент усиления и генерационные характеристики криогенного щелевого обертонового СО-лазера с накачкой ВЧ разрядом // *Квантовая электроника*. 2018. Т.48, №7. С.596 602

34. Курносов А.К., Напартович А.П. Динамика частотно-селективной генерации СО-лазера, перестраиваемого в широком спектральном диапазоне// *Квантовая электроника*. 2019. Т.49, №2. С.98 102

Публикации по теме диссертации в материалах международных конференций

1. Konev Yu. B., Kochetov I.V., Kurnosov A.K., Mirzakarimov B.A. Multiquantum vibrational exchange CO laser kinetic model// 9th International Symposium on Gas Flow and Chemical Lasers, Heraclion, Greece| September 21, 1992, Proceedings of SPIE V.1810, pp.88-91 (May 4, 1993)
2. Belykh A.D., Gurashvili V.A., Kochetov I.V., Kurnosov A.K., Napartovich A.P., Putilin V.M. Pulsed overtone laser: theory and experiment. Modelling and Simulation of Laser System III, Los-Angeles, CA, USA | January 1994. Proceedings of SPIE V.2117-14, pp.136-147 (April 1, 1994)
3. Ionin A.A., Klimachev Yu.M., Sinitsyn V.D., Kurnosov A.K., Kochetov I.V., Konev Yu.B. Multi-quantum VV-exchange modelling of the pulsed Q-switched frequency selected CO laser. XI International Symposium on Gas Flow and Chemical Lasers and High Power Laser Conference, Edinburgh, UK | August 25, 1996, Proceedings SPIE V.3092, p.301-304 (April 4, 1997)
4. Napartovich A.P., Gurashvili V.A., Kochetov I.V., Kuzmin V.N., Kurnosov A.K., Loboiko A.I., Turkin N.G. Cryogenic high-power CO laser pumped by e-beam sustained discharge: theory and experiment. Gas and Chemical Lasers and Intense Beam Applications, 1996, San Jose, USA,| January 27, 1996 Proceedings SPIE, V.2702. P.420-431(March 29 1996)
5. Ionin A.A., Kotkov A.A., Kurnosov A.K., Napartovich A.P., Seleznev L.V., Turkin N.G. Parametric study of first overtone CO laser with suppressed fundamental band lasing: Experiment and theory. In: Proceedings of the International Conference on LASERS'97, New Orleans, LA, USA, 1997, V.J. Corcoran, T.A. Goldman (Eds.) STS Press/ McLean, VA, 1998, pp.92-99
6. Klimachev Yu.M., Ionin A.A., Sinitsyn D.V., Konev Yu.B., Kurnosov A.K., Kochetov I.V. Double pulse lasing in single line Q-switched CO laser. In: Proceedings of the International Conference on LASERS'97 New Orleans, LA, USA, 1997. V.J. Corcoran, T.A. Goldman (Eds.) STS Press/McLean, VA, 1998, pp.88-91

7. Andrei A. Ionin ; Andrei A. Kotkov ; Alexander K. Kurnosov ; Anatoly P. Napartovich; Leonid V. Seleznev ; Nikolay G. Turkin Parametric study of a first overtone CO laser with suppressed fundamental band lasing: experiment and theory// Optoelectronics and High-power Lasers and Applications, San Jose, CA, USA, 24-30 January, 1997 Proceedings of SPIE v.3268, pp.9-17 (May 12, 1998)
8. Ionin A.A, Kotkov A.A., Kurnosov A.K., Napartovich A.P., Seleznev L.V., Turkin N.G. First overtone CO laser with suppressed fundamental band lasing Conference on Lasers and Electro-Optics Europe (CLEO/Europe – EQEC'98) Glasgow, Scotland, United Kingdom, 14-18 September, 1998. Technical Digest, p.332
9. Basov N.G., Hager G.D., Ionin A.A., Kotkov A.A., Kurnosov A.K., McCord J.E., Napartovich A.P., Seleznev L.V., Turkin N.G. Effective multiline pulsed first-overtone CO laser operating in spectral range of 2.5-4.1 μm . In: Proc. Int. Conf. LASERS'98, Tucson, AZ, USA, 1998, V.J. Corcoran, T.A. Goldman (Eds.) STS Press, McLean, VA, 1999, p.481-487
10. Basov N., Hager G., Ionin A., Kotkov A., Kurnosov A., McCord J., Napartovich A., Turkin N. Efficient first-overtone CO laser frequency tuned within the spectral range of 2.5-4.2 μm //Advanced High Power Lasers, Osaka, Japan, November 01, 1999 Proceedings of SPIE, V.3889, pp.17-30 (April 3, 2000)
11. Ionin A., Kotkov A., Kurnosov A., Napartovich A., Turkin N. Spectrum formation of pulsed first-overtone CO laser operating on highly excited vibrational transitions//Advanced High Power Lasers, Osaka, Japan, November 01, 1999 Proceedings of SPIE, V.3889, pp.235-241 (April 3, 2000)
12. Basov N., Hager G., Ionin A., Kotkov A., Kurnosov A., McCord J., Napartovich A., Turkin N. Frequency tunable single-line pulsed first overtone carbon monoxide laser//Advanced High Power Lasers, Osaka, Japan, November 01, 1999 Proceedings of SPIE, V.3889, pp.482-493 (April 3, 2000)
13. Ionin A.A., Klimachev Yu.M., Konev Yu.B., Kotkov A.A., Kurnosov A.K., Napartovich A.P., Seleznev L.V, Sinitsyn D.V., Terekhov Yu.V. Multiquantum vibrational exchange in vibration excited CO molecules// XIII International

- Symposium on Gas Flow and Chemical Lasers and High-Power Laser Conference, Florence, Italy, 2000 Proceedings of SPIE V.4184, pp.234-237 (January 25, 2001)
14. Ionin A., Kotkov A., Klimachev Yu., Seleznev L., Sinitsyn D., Kurnosov A., Napartovich A., Shnyrev S., Hager G., McCord J. Single-line pulsed first-overtone CO laser: small-signal gain and spectrum formation, In Proc. Int. Conf. LASERS 2000, 4-8 Dec 2000, Albuquerque, NM, USA, STS Press, McLean, VA, USA (2001), p.309
 15. Cacciatore M., Kurnosov A., Napartovich A. Calculations of state-to-state rate constants for vibration-vibration exchange between CO($v>30$) and N₂($v=0$) molecules. In Proc. Int. Conf. ICPEAC 2001, 18-24 July 2001, (Santa Fe, New Mexico, USA, 2001), p.596
 16. Konev Yu.B., Ionin A.A., Kochetov I.V., Kurnosov A.K., Napartovich A.P. Physics of laser action using high vibrational excitation of CO molecule. Int. Symp. High-Power Laser Ablation IV, April 22, Taos, NM, USA, 2002, C.R. Phips ed. Proceedings of SPIE, v. 4760, pp.935-941 (September 9, 2002)
 17. Andrei A. Ionin; Andrei A. Kotkov; Yurii M. Klimachev; Leonid V. Seleznev; Dmitrii V. Sinitsyn; Alexander K. Kurnosov; Anatoly P. Napartovich; Sergei L. Shnyrev; Gordon D. Hager; John E. McCord. Small-signal gain and kinetic processes on highly excited vibrational levels in active medium of pulsed first-overtone CO laser// High-Power Laser Ablation IV, Taos, NM USA| April 22, 2002 Proceedings of SPIE V.4760, pp.1047-1054 (September 9, 2002)
 18. Ionin A., Klimachev Yu., Kotkov A., Sinitsyn D., Seleznev L., Vetoshkin S., Kozlov A., Rulev O., Napartovich A., Kurnosov A., Shnyrev S. Small signal gain time behavior on high vibrational transitions ($V>15$) of pulsed CO laser amplifier. XI Conference on Laser Optics, 30 June-4 July 2003, St. Petersburg, Russia. Proceedings of SPIE V. 5479, pp. 156–162 (2004)
 19. A. Kurnosov, A. Napartovich and M. Cacciatore . “VV-Energy exchanges in N₂-N₂ and N₂-CO collisions: dynamics and kinetics modelling of strongly excited systems.” 17TH European conference on atomic & molecular physics of ionized gases, ESCAMPIG 17, Constanta, Romania, 1-5 September 2004, Conference proceedings, pp. 55-56

20. A.P. Napartovich, A.K. Kurnosov, S.L. Shnyrev, A.A. Ionin, Yu.M. Klimachev, A.A. Kotkov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn. "CO laser: Advances in theory and experiment." XV International Symposium on Gas Flow and Chemical Lasers & High Power Lasers Conference, 30 August – 3 September 2004, Prague, Czech Republic; Proceedings of SPIE V.5777, pp.408-413 (April 01, 2005)
21. Kurnosov A.K., Napartovich A.P., Snyrev S.L., Cacciatore M. Vibrational energy exchange in nitrogen: application of new rate constants for kinetic modelling. In Proceedings of 18th European Sectional Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases "Escampig XVIII", July 12-16, 2006, Lecce, Italy, Abstracts of invited lectures and contributed papers, pp.71-72
22. Cacciatore M., Kurnosov A., Napartovich A. VV state-to-state rate constants in N₂-N₂ and N₂-CO collisions in a wide temperature range. 63th Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas (GEc 2010), Paris, France, 2010. Advance program, paper KWP.00125

Список цитируемой литературы

- Акишев Ю.С., Баиадзе К.В., Вецко В.М., Напартович А.П., Пашкин С.В., Пономаренко В.В., Старостин А.Н., Трушкин Н.И. Зарядовая кинетика и нагрев азота в квазистационарном тлеющем разряде// *Физика плазмы*. 1985. Т.11, в.8. С.999 1006
- Акишев Ю.С., Демьянов А.В., Кочетов И.В., Напартович А.П., Пашкин С.В., Пономаренко В.В., Певгов В.Г., Подобедов В.Б. Определение констант колебательного обмена в N_2 по нагреву газа // *Теплофизика высоких температур*. 1982. Т. 20, №5. С.818 827
- Алейников В.С., Масычев В.И. Лазеры на окиси углерода. М., Радио и связь. 1990. 312С.
- Александров Б.С., Белавин В.А., Дымшиц Б.М., Корецкий Л.П. Энергетические и спектральные характеристики сверхзвукового электроионизационного СО-лазера на первом колебательном оберitone и в режиме селекции // *Квантовая электроника*. 1997. Т.24, №7. С.601 605
- Александров Н.Л., Кончаков А.М., Сон Э.Е. Функция распределения электронов и кинетические коэффициенты плазмы СО. II. Колебательно-возбужденные молекулы// *Журнал технической физики*. 1979. Т.49, №.6. С.1200 1204
- Александров Н.Л., Кочетов И.В., Напартович А.П. Нормировка сечений колебательного возбуждения молекул азота электронным ударом // *Химия высоких энергий*. 1986. Т.20, №4. С.291 293
- Алиев Е.Т., Басов Н.Г., Ковш И.Б., Леснов И.А., Соболев В.А. Оптическая однородность активной среды импульсного электроионизационного СО-лазера // *Квантовая электроника*. 1984. Т.11, № 5. С.874 879
- Ананьев В.Ю., Басов Н.Г., Ионин А.А., Кучаев А.В., Лыткин А.П., Петрунин В.В., Сеницын Д.В. Увеличение эффективности электроионизационного СО-лазера с модулированной добротностью с помощью генерации серии импульсов// *Квантовая электроника*. 1985. Т.12, № 8. С.1666 1670

- Анохин А.В., Маркова С.В., Петраш Г.Г. Время восстановления инверсии на колебательных переходах молекул СО в отсутствие накачки // *Краткие сообщения по физике*. 1972. № 9. С.23 28
- Басов Н.Г., Данилычев В.А., Ионин А.А., Казакевич В.С., Ковш И.Б. Охлаждаемый электроионизационный лазер на двухквантовых переходах молекулы СО // *Квантовая электроника*. 1978. Т.5, №8. С.1855 1857
- Басов Н.Г., Данилычев В.А., Ионин А.А., Ковш И.Б. Экспериментальное исследование импульсных электроионизационных лазеров на окиси углерода//Труды ФИАН. Т.116, С.54 97. М., Наука. 1980.
- Басов Н.Г., Долинина В.И., Зимина О.В., Казакевич В.С., Ковш И.Б., Сучков А.Ф., Урин Б.М. Особенности спектра генерации импульсного СО-лазера высокого давления // *Квантовая электроника*. 1982. Т.9, №4. С.772 775
- Басов Н.Г., Зворыкин В.Д., Ковш И.Б., Кипшакбаев А.И., Лопатников А.П., Пятахин М.В., Урин Б.М. Измерение эффективности колебательного возбуждения молекул в несамостоятельном разряде // *Журнал технической физики*. 1984. Т.54, в.7. С.1294 1301
- Басов Н.Г., Ионин А.А., Климачев Ю.М., Котков А.А., Курносков А.К., МакКорд Дж.Е., Напартович А.П., Селезнев Л.В., Сеницын Д.В., Хагер Г.Д., Шнырев С.Л. Импульсный лазер на первом колебательном оберitone молекулы СО, действующий в спектральном диапазоне 2.5-4.2 мкм. 3. Коэффициент усиления и кинетические процессы на высоких колебательных уровнях // *Квантовая электроника*. 2002, Т.32, №5. С.404 410
- Басов Н.Г., Ионин А.А., Котков А.А., Курносков А.К., МакКорд Дж.Е., Напартович А.П., Селезнев Л.В., Туркин Н.Г., Хагер Г.Д. Импульсный лазер на первом колебательном оберitone молекулы СО, действующий в спектральном диапазоне 2.5-4.2 мкм. 2. Частотно-селективный режим // *Квантовая электроника* 2000. Т.30, №10. С.859 866
- Басов Н.Г., Ионин А.А., Котков А.А., Курносков А.К., МакКорд Дж.Е., Напартович А.П., Селезнев Л.В., Туркин Н.Г., Хагер Г.Д. Импульсный лазер на первом колебательном оберitone молекулы СО, действующий в спектральном

- диапазоне 2.5-4.2 мкм. 1. Многочастотный режим генерации // *Квантовая электроника*. 2000а. Т.30, №9. С.771 777
- Басов Н.Г., Казакевич В.С., Ковш И.Б. Электроионизационный лазер на первых обертонах колебательно-вращательных переходов молекулы СО. I. Спектрально-временные характеристики // *Квантовая электроника*. 1980а. Т.7, №9. С.1966-1972
- Басов Н.Г., Казакевич В.С., Ковш И.Б. Электроионизационный лазер на первых обертонах колебательно-вращательных переходов молекулы СО. II. Энергетические характеристики // *Квантовая электроника*. 1980б. Т.7, №9. С.1973 1978
- Басов Н.Г., Казакевич В.С., Ковш И.Б., Микрюков А.Н. Коэффициент усиления активной среды импульсного электроионизационного СО лазера//*Квантовая электроника*. 1983. Т.10, №5. С.1049 1051
- Белых А.Д., Гурашвили В.А., Напартович А.П., Кочетов И.В., Курносков А.К., Путилин В.М., Туркин Н.Г. Импульсный СО-лазер на первом колебательном обертоне // *Квантовая электроника*. 1995. Т.22, № 4. С.333 340
- Бененсон З.М., Кочетов И.В., Курносков А.К., Напартович А.П., Смирнов А.Н. Расчет характеристик быстропроточного СО-лазера с неустойчивым резонатором // *Квантовая электроника*. 1987. Т.14, №12. С.2457 2460
- Бердышев А.В., Бородин А.М., Гурашвили В.А., Киселев Е.А., Кузьмин В.Н., Курносков А.К., Морозов В.В., Напартович А.П., Туркин Н.Г. ОВФ излучения на инверсной среде электроионизационного СО-лазера // *Квантовая электроника*. 1996. Т.23, №1. С.47 50
- Бердышев А.В., Курносков А.К., Напартович А.П. Механизм ОВФ излучения проточного СО-лазера// *Квантовая электроника*. 1993. Т.20, №6. С.529 531
- Бердышев А.В., Курносков А.К., Напартович А.П. Образование амплитудных решеток в среде СО-лазера в поле многочастотного излучения//*Квантовая электроника*. 1994. Т.21, №1. С.91 96

- Биллинг Г. Колебательно-колебательный и колебательно-поступательный энергообмен с многоквантовыми переходами при столкновениях атома с двухатомной молекулой и двух двухатомных молекул // *Неравновесная колебательная кинетика*, под редакцией М. Капителли. М., Мир, 1989. 391С.
- Бородин А.М., Гурашвили В.А., Кузьмин В.Н., Курносков А.К., Напартович А.П., Туркин Н.Г., Щекотов Е.Ю. //Электроионизационный СО-лазер со сверхзвуковым потоком рабочей смеси// *Квантовая электроника*. 1996. Т.23, №4. С.315 317
- Бузыкин О.Г., Иванов С.В., Ионин А.А., Козлов А.Ю., Котков А.А., Селезнев Л.В. Линейное и нелинейное поглощение излучения обертонового СО лазера в атмосфере // *Оптика атмосферы и океана*. 2001. Т. 14, №5. С.400 407
- Бузыкин О.Г., Иванов С.В., Ионин А.А., Котков А.А., Селезнев Л.В., Количественная спектроскопическая диагностика загрязнений атмосферы с помощью излучения СО лазера на первом обертоне // *Известия академии наук. Серия физическая*. 2002. Т.66, № 7. С.962 967
- Булавин Н.А., Ионин А.А., Ковш И.Б., Кочетов И.В., Певгов В.Г., Урин Б.М. О влиянии нагрева активной среды в процессе ее возбуждения на характеристики импульсного ЭИ СО лазера на чистой окиси углерода // *Квантовая электроника*. 1981. Т.8, №6. С.1366 1368
- Бункин С.Б., Исламов Р.Ш., Конев Ю.Б., Кочетов И.В. Эффективная методика численных расчетов кинетики в системе ангармонических осцилляторов и ее применение для исследования влияния изотопического состава молекул на характеристики активной среды на окиси углерода// *Квантовая электроника*. 1982. Т.9, №7. С.1442 1446
- Валянский С.И., Верещагин К.А., Вернке В., Волков А.Ю., Пашинин П.П., Смирнов В.В., Фабелинский В.И., Чаповский В.Л. Исследование кинетики колебательной и вращательной функций распределения азота, возбужденного импульсным разрядом // *Квантовая электроника*. 1984. Т.11, №9. С.1833 1836

- Верещагин К.А., Смирнов В.В., Шакатов В.А. Исследование колебательной кинетики молекул азота на стадиях горения и послесвечения импульсного разряда методом спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света // *Журнал технической физики*, 1997. Т.67, №5, С.34-42
- Ветошкин С.В., Ионин А.А., Климачев Ю.М., Козлов А.Ю., Котков А.А., Курносков А.К., Напартович А.П., Рулев О.А., Селезнев Л.В., Сеницын Д.В., Шнырев С.Л. Динамика коэффициента усиления в активной среде импульсного электроионизационного СО лазера: теория и эксперимент // *Квантовая электроника*. 2005. Т.35, №12. С.1107-1112
- Ветошкин С.В., Ионин А.А., Климачев Ю.М., Козлов А.Ю., Котков А.А., Курносков А.К., Напартович А.П., Рулев О.А., Селезнев Л.В., Сеницын Д.В., Шнырев С.Л. Динамика коэффициента усиления в активной среде импульсного электроионизационного СО лазера: теория и эксперимент // *Препринт ФИАН им П.Н. Лебедева №27*. М., 2004. 22С.
- Ветошкин С.В., Ионин А.А., Климачев Ю.М., Козлов А.Ю., Котков А.А., Рулев О.А., Селезнев Л.В., Сеницын Д.В. Многочастотное лазерное зондирование активных сред СО:He, СО:N₂ и СО:O₂ в широко-апертурном импульсном усилителе // *Препринт ФИАН, №13*. М., 2005а. 55С.
- Вязовецкий Н.М., Дидюков А.И., Кирко В.Ю., Кулагин Ю.А., Шелепин Л.А. Определение параметров газовых сред, содержащих СО, методом многочастотного зондирования // *Журнал прикладной спектроскопии*. 1990. Т.52, № 4. С.659-665
- Вязовецкий Н.М., Дидюков А.И., Кирко В.Ю., Кулагин Ю.А., Шелепин Л.А. Определение параметров газовых сред по измеренному спектральному распределению показателей усиления // *Препринт ФИАН №221, Квантовая радиофизика*, М., 1988. 48С.
- Галушкин М.Г., Митин К.В., Серегин А.М. Обращение волнового фронта при четырехволновом взаимодействии с обратной связью в активных средах СО₂- и СО-лазеров // *Известия Академии наук, сер. Физическая*. 1994. Т.58, №6. С.60-67

- Гиршфельдер Дж., Кертис Ч. и Берд. Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ. 1961. 930С.
- Головин А.С., Гурашвили В.А., Кочетов И.В., Кузьмин В.Н., Курносков А.К., Напартович А.П., Туркин Н.Г. //Непрерывный электроионизационный СО-лазер с дозвуковым потоком рабочей смеси// *Квантовая электроника*. 1996. Т.23, №5. С.405 408
- Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Ступоченко Е.В., Шелепин Л. А. Колебательная релаксация в газах и молекулярные лазеры // *Успехи физических наук*. 1972. Т.108. С.655 699
- Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в лазерах и молекулярные лазеры. М., Наука. 1980. 512С.
- Григорьян Г.М., Дымшиц Б.М., Ионих Ю.З. О механизме влияния кислорода на колебательное распределение молекул СО в разряде // *Оптика и спектроскопия*. 1988. Т.65, С.766 771
- Григорьян Г.М., Иванова О.В., Ионих Ю.З., Кочетов И.В. Гетерогенная колебательная релаксация молекул окиси углерода// 4-ый Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (13-18 мая 2005, Иваново, Россия). Сборник трудов, Иваново: Ивановский государственный Химико-технологический университет. 2005. Т.1. С.103 106
- Григорьян Г.М., Ионих Ю.З. Кинетика ионов и электронная концентрация в плазме несамостоятельного разряда в смесях СО-Аг, СО-Аг-О₂ // *Теплофизика высоких температур*. 1997. Т.35, №5. С.702 711
- Гурашвили В.А., Демьянов А.В., Жданок С.А., Кочетов И.В., Курносков А.К., Напартович А.П. Сравнительный анализ дозвуковой и сверхзвуковой схемы быстропроточного СО-ЭИЛ // *Инженерно-физический журнал*. 1988. Т.55, №1. С.37 41
- Гурашвили В.А., Джигайло И.Д., Дятко Н.А., Занозина Е.М., Кочетов И.В., Спицын Д.И., Ткаченко Д.Ю. Экспериментальное и теоретическое исследование пространственного распределения скорости ионизации в

- несамостоятельном разряде, поддерживаемом пучком быстрых электронов // *Физика плазмы*. 2012а. Т.38, №1. С.52 57
- Гурашвили В.А., Занозина Е.М., Кочетов И.В., Курносое А.К., Спицын Д.И. Двумерная модель активной среды быстропроточного СО-лазера с учетом поуровневой колебательной кинетики // *Квантовая электроника*. 2012. Т.42, №1. С.21 26
- Девятое А.А., Доленко С.А., Рахимов А.Т., Рахимова Т.В., Рой Н.Н., Суетин Н.В. Исследование кинетических процессов в молекулярном азоте методом КАРС // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1986. Т.90, в.2. С.429 436
- Демьянов А. В., Жданок С. А., Кочетов И. В., Напартович А. П., Певгов В. Г., Старостин А. Н. Влияние уровня накачки на динамику установления распределения двухатомных молекул по колебательным уровням // *Журнал прикладной механики и технической физики*. 1981, №3. С.5 10
- Демьянов А.В., Кочетов И.В., Напартович А.П., Певгов В.Г., Старостин А.Н. О циклах колебательного обмена в ангармонических осцилляторах // *Теплофизика высоких температур*. 1980. Т.18, в.5. С. 918 923
- Дерюгин А.А., Кочетов И.В., Лобойко А.И., Напартович А.П. О тепловом самовоздействии в СО лазере // *Квантовая электроника*. 1985. Т.12, №7. С.1497 1502
- Дерюгин А.А., Кочетов И.В., Лобойко А.И., Паль А.Ф., Пичугин В.В., Филиппов А.В. Прямой нагрев и релаксация колебательной энергии в несамостоятельном разряде в N_2 и смеси 10% СО+ N_2 // *Физика плазмы*. 1988. Т.14, в.3. С.340 346
- Дятко Н.А., Кочетов И.В., Курносое А.К., Напартович А.П. Функция распределения электронов по энергии в распадающейся плазме в смеси He:СО // *Физика плазмы*. 1995. Т.21, №2. С.180 186
- Дятко Н.А., Кочетов И.В., Напартович А.Н., Таран М.Д. Влияние процесса ионизации на кинетические коэффициенты в низкотемпературной плазме // Препринт ИАЭ-3842/12, М., 1983. 31С.

- Дятко Н.А., Кочетов И.В., Напартович А.П. Функция распределения электронов по энергии в распадающейся плазме азота // *Физика плазмы*. 1992. Т.18, №7. С.888 900
- Елецкий А.В., Палкина Л.А., Смирнов Б.М. Явления переноса в слабоионизированной плазме. М.: Атомиздат. 1975. 334С.
- Елкин Н.Н., Кочетов И.В., Курносов А.К., Напартович А. П. Усиление излучения в активной среде непрерывного СО-ЭИЛ // *Квантовая электроника*. 1990а. Т.17, №3. С.313 316
- Елкин Н.Н., Кочетов И.В., Курносов А.К., Напартович А.П. Двумерный дифракционный расчет быстропроточного СО лазера// Препринт ИАЭ-5274/11, М. 1990. 20С.
- Жданок С.А., Кочетов И.В., Курносов А.К., Напартович А.П., Певгов В.Г. и Старостин А.Н Аналитическая теория стационарной генерации на обертономолекулы СО // *Инженерно-физический журнал*. 1980. Т.38, №2. С.273 277
- Жданок С.А., Напартович А.П., Старостин А.Н. Аналитическая теория импульсной генерации СО-лазера с селекцией линий// *Квантовая электроника*. 1979. Т.6, №9. С.1966 1970
- Жданок С.А., Напартович А.П., Старостин А.Н. Установление распределения двухатомных молекул по колебательным уровням // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1979. Т.76, в.1. С.130 133
- Занозина Е.М., Кочетов И.В., Курносов А.К., Спицын Д.И. Двумерная численная модель активной среды быстропроточного СО-лазера с учетом поуровневой колебательной кинетики // Препринт ТРИНИТИ 144-А. 2011. 20С.
- Иванов С.Л., Ионин А.А., Котков А.А., Козлов А.Ю., Селезнев Л.В., Сеницын Д.В., Бузыкин О.Г. Детектирование выхлопных газов двигателя с помощью СО₂- и СО лазеров// *Химическая физика*. 2004. Т.23, №8. С.62 70
- Имэньюзел Дж. Численное моделирование химических лазеров // *Химические лазеры*, под редакцией Р. Гросса и Дж. Ботта, М., Мир, 1980. 832С.
- Ионин А.А., Казакевич В.С., Ковш И.Б., Кочетов И.В., Курносов А.К., Урин Б.М. Исследование генерационных характеристик ЭИ СО-лазера на

- азотосодержащих смесях. // Препринт ФИАН №232, квантовая радиофизика. М., 1982. 46С.
- Ионин А.А., Климачев Ю.М., Кобза Г., Сеницын Д.В. Импульсный частотно-селективный перестраиваемый электроионизационный СО-лазер с модуляцией добротности резонатора // *Квантовая электроника*. 1997. Т.24, №3. С.195 200
- Ионин А.А., Климачев Ю.М., Козлов А.Ю., Котков А.А., Курносков А.К., Напартович А.К., Шнырев С.Л. Влияние малых добавок кислорода на временную динамику коэффициента усиления слабого сигнала в активной среде импульсного электроионизационного СО-лазера // *Квантовая электроника*. 2008. Т.38, №9. С.833 839
- Ионин А.А., Климачев Ю.М., Козлов А.Ю., Котков А.А., Курносков А.К., Напартович А.П., Рулев О.А., Селезнев Л.В., Сеницын Д.В., Хагер Г., Шнырев С.Л. Импульсный обертоновый СО лазер с КПД 16% // *Квантовая электроника*. 2006. Т.36, №12. С.1153 1154
- Ионин А.А., Климачев Ю.М., Козлов А.Ю., Котков А.А., Романовский О.А., Селезнев Л.В., Сеницын Д.В., Харченко О.В., Шелестович А.В., Яковлев С.В. Широкодиапазонный СО-лазер в задачах лазерного зондирования малых газовых составляющих атмосферы // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2008. Т.11. С.76 83
- Ионин А.А., Климачев Ю.М., Конев Ю.Б., Кочетов И.В., Курносков А.К., Сеницын Д.В. Внутррезонаторное взаимодействие селективных по частоте коротких импульсов излучения СО-лазера с колебательно-возбужденной активной средой // *Известия академии наук. Серия физическая*. 1999. Т.63, № 4, С.676 682
- Ионин А.А., Климачев Ю.М., Конев Ю.Б., Курносков А.К., Напартович А.П., Сеницын Д.В., Терехов Ю.В. Многоквантовый колебательный обмен высоковозбужденных молекул окиси углерода // *Квантовая электроника*. 2000. Т.30, № 7. С.573 579

- Ионин А.А., Козлов А.Ю., Кочетов И.В., Курносков А.К., Напартович А.П., Рулев О.А., Синицын Д.В. Влияние добавок молекулярного кислорода на коэффициент усиления и генерационные характеристики криогенного щелевого обертонного СО-лазера с накачкой ВЧ разрядом // *Квантовая электроника*. 2018. Т.48, №7. С.596 602
- Ионин А.А., Котков А.А., Курносков А.К., Напартович А.П., Селезнев Л.В. Внутррезонаторное ОВФ излучения импульсного частотно-селективного СО лазера // *Квантовая электроника*. 2000а. Т.30, № 4. С.342 348
- Ионих Ю.З. О расчете диффузионного времени жизни возбужденных атомов и молекул // *Оптика и спектроскопия*. 1981. Т.51, №1. С.76 83
- Исламов Р.Ш., Конев Ю.Б., Кочетов И.В., Курносков А.К. Влияние ударов 2-го рода на баланс энергии электронов и характеристики генерации в смесях СО:N₂ // *Квантовая электроника*. 1984. Т.11, №1, С.142 145
- Исламов Р.Ш., Конев Ю.Б., Мирзакаримов Б.А. Сечения взаимодействия электронов с молекулами в многокомпонентных смесях и влияние колебательного возбуждения молекул на кинетические коэффициенты электронов в плазме // Препринт ИВТАН №3-333, М., 1991. 55С.
- Казакевич В.С., Морозов К.В., Петров А.Л., Попков Г.Н. Электроионизационный СО-лазер с накачкой формирующей LC – линией на двухквантовых переходах молекулы СО// *Квантовая электроника*. 1997. Т.24, №11. С.991 992
- Ковалев В.И. Обращение волнового фронта излучения в среднем ИК-диапазоне. Современное состояние и перспективы // *Известия АН СССР, сер. Физическая*. 1990. Т.54, №6. С.1066 1072
- Конев Ю. Б., Кочетов И. В., Певгов В. Г., Шарков В. Ф. Анализ кинетических процессов, определяющих параметры СО лазеров// Препринт ИАЭ №2821, М. 1977а. 36С.
- Конев Ю. Б., Курносков А.К. О тепловыделении в несамостоятельном разряде в окиси углерода // *Теплофизика высоких температур*. 1988. Т.26, № 4. С.651 654

- Конев Ю.Б., Кочетов И.В., Курносов А.К. Влияние примесей двухатомных молекул на генерационные характеристики электроионизационного СО-лазера. I. Генерация на основной частоте // Препринт ИАЭ № 3829/11. М., 1983. 24С.
- Конев Ю.Б., Кочетов И.В., Курносов А.К., Мирзакаримов Б.А. Расчет кинетики СО-лазера с учетом многоквантового VV-обмена // *Квантовая электроника*. 1994. Т. 21, № 2. С.133 136
- Конев Ю.Б., Кочетов И.В., Курносов А.К., Мирзакаримов Б.А. Самосогласованный расчет колебательной и электронной кинетики в разряде в смесях газов, содержащих СО // *Теплофизика высоких температур*. 1992. Т.30, №3. С.457 461
- Конев Ю.Б., Кочетов И.В., Курносов А.К., Певгов В.Г. и Демьянов А.В. Исследование характеристик газоразрядного СО-лазера при генерации на обертоном. I. Стационарный режим // *Инженерно-физический журнал*. 1981. Т.41, №2. С.289 294
- Конев Ю.Б., Кочетов И.В., Курносов А.К., Певгов В.Г. и Демьянов А.В. Исследование характеристик газоразрядного СО-лазера при генерации на обертоном. II. Одновременная генерация на основной частоте и первом обертоном в импульсном режиме // *Инженерно-физический журнал*. 1981а. Т.41, №3. С.514 519
- Конев Ю.Б., Кочетов И.В., Курносов А.К., Певгов В.Г. Исследование возможности получения генерации на обертонах молекулы окиси углерода при накачке в электрическом разряде // *Письма в журнал технической физики*. 1977в. Т.3, в.23. С.1267 1271
- Конев Ю.Б., Кочетов И.В., Марченко В.С., Певгов В.Г. Влияние резонансного возбуждения вращательных уровней на баланс энергии в плазме газового разряда в смесях N₂, СО, СО₂ и He // *Квантовая электроника*. 1977б. Т.4, №6. С.1359 1361
- Конев Ю.Б., Кочетов И.В., Певгов В.Г. Исследование характеристик импульсного СО-лазера // *Журнал технической физики*. 1977. Т.49, в.6. С.1266 1272

- Конев Ю.Б., Кочетов И.В., Певгов В.Г. Теоретическое исследование динамики генерации и характеристик импульсного СО-лазера с селекцией линий, пригодных для лазерного обогащения изотопов // *Квантовая электроника*. 1979. Т.6, №8. С.1605 1609
- Кочетов И. В., Курносков А. К., Мартэн Ж. П., Напартович А. П. Оптическая накачка смесей, содержащих СО, многочастотным излучением СО-лазера // *Квантовая электроника*. 1995, Т.25, №7. С.683 686
- Кочетов И.В., Курносков А.К., Лобойко А.И., Напартович А.П., Таран М.Д. Решение уравнений колебательной кинетики СО-лазера при помощи неявного метода интегрирования Гира// Препринт ИАЭ-4014/12. М., 1984. 8С.
- Кочетов И.В., Курносков А.К., Напартович А.П., Шнырев С.Л. Возможность выявления роли нерезонансного обмена энергией между электронами и молекулами СО на высоких колебательных уровнях // *Физика плазмы*. 2002. Т.28, №12. С.1128 1134
- Курносков А.К., Напартович А.П. Динамика частотно-селективной генерации СО-лазера, перестраиваемого в широком спектральном диапазоне // *Квантовая электроника*. 2019. Т.49, №2. С.98 102
- Курносков А.К., Напартович А.П., Шнырев С.Л. Численное исследование эффективности генерации СО лазера на обертоновых или основных переходах в зависимости от ширины спектра генерации // *Квантовая электроника*. 2004. Т.34, №1. С.1 6
- Леонтович М.А. Об одном методе решения задач о распространении электромагнитных волн вдоль поверхности земли // *Известия АН СССР. Сер. Физическая*. 1944. Т.8, №1. С.16 22
- Ликальтер А.Л., Найдис Г.В. Колебательное распределение в сильновозбужденных молекулярных газах// В сборнике: *Химия плазмы*, под редакцией Б.М. Смирнова. В.8. М., Атомиздат. 1981. 276С.
- Лиуконен Р. А., Трофименко А. М. Угловая расходимость излучения импульсного СО ЭИЛ // *Квантовая электроника*. 1992. Т.19, №7. С.677 681

- Лосев С.А. Газодинамические лазеры. М., Наука, 1977. 336С.
- Никитин Е.Е., Осипов А.И. Колебательная релаксация в газах, М., ВИНТИ, 1977. Итоги науки и техники. Серия: Кинетика и катализ. Т.4. 172С.
- Пеннер С.С. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов. М., ИЛ, 1963.
- Попов Н.А. Исследование механизма «быстрого нагрева» азота и воздуха в газовых разрядах // *Физика плазмы*. 2001. Т.27, №10. С.940 950
- Райзер Ю.П. Физика газового разряда. Долгопрудный, Издательский дом «Интеллект», 2009. 734С.
- Словецкий Д. И. Диссоциация молекул электронным ударом// В сборнике: Химия плазмы, под редакцией Б.М. Смирнова. В.1. М., Атомиздат. 1974. 304С.
- Словецкий Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. 1980. М., Наука, 310С.
- Соболев Н.Н., Соковиков В.В. Лазер на окиси углерода. Механизм образования инверсной населенности // *Успехи физических наук*. 1973. Т.110, в.2. С.191 211
- Спицын Д.И., Дятко Н.А., Занозина Е.М., Климачев Ю.М., Котков А.А., Кочетов И.В., Курносков А.К. Теоретический анализ пространственного распределения энерговклада в газоразрядной камере импульсного электроионизационного СО-лазера // Сб. трудов IV Всероссийской школы для студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов по лазерной физике и лазерным технологиям. Саров. 2010. С.226 229
- Сучков А.Ф., Шебеко Ю.Н. Теоретическое исследование энергетических и спектральных характеристик лазера на первом обертоном молекулы СО//*Квантовая электроника*. 1979. Т.6, №5, С.960 964
- Трубачеев Э.А. Изучение физико-химических свойств плазмы СО-лазера // *Труды ФИАН*. Т.102. С. 3 57. М., Наука. 1977.
- Шебеко Ю.Н. Теоретическое исследование энергетических и спектральных характеристик электроионизационного лазера на первом обертоном молекулы СО//*Журнал технической физики*. 1980. Т.50, в.6. С.1262 1265

- Adamovich I.V., Saupe S., Grassi M.J., Schulz O., Rich J.W. Vibrationally stimulated ionization of carbon monoxide in optical pumping experiments // *Chemical Physics*. 1993. Vol.173. P.491 504
- Adamovich I.V., Macheret S.O., Rich W.J. Spatial nonhomogeneity effects in nonequilibrium vibrational kinetics // *Chemical Physics*. 1994. Vol.182. P.167 183
- Adamovich I.V., Rich J.W. The effect of superelastic electron-molecule collisions on the vibrational energy distribution function // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1997. Vol.30. P.1741 1745
- Ahn T., Adamovich I., Lempert W.R. Stimulated Raman scattering measurements of VV transfer in oxygen // *Chemical Physics*. 2006. Vol.323. P.532 544
- Ahn T., Adamovich I.V., Lempert W.R. Determination of nitrogen V-V transfer rates by stimulated Raman scattering // *Chemical Physics*. 2004. Vol.298. P.233 240
- Allen D.C., Simpson C.J.S.M. Vibrational energy exchange between CO and the isotopes of N₂ between 300 K and 80 K // *Chem. Phys.* 1980. Vol.45, no.2, P.203 211
- Armenise I., Capitelli M., Garcia E., Gorse C., Lagana A., Longo S. Deactivation dynamics of vibrationally excited nitrogen molecules by nitrogen atoms. Effects of non-equilibrium vibrational distribution and dissociation rates of nitrogen under electrical discharges // *Chemical Physics Letters*. 1992. Vol.200, no.6. P.597 604
- Bachem E., Dax A., Fink T., Weidenfeller A., Schneider M., Urban W. Recent progress with the CO-overtone $\Delta v=2$ laser // *Applied Phys. B*. 1993. Vol.57. P.185 191
- Basov N., Hager G., Ionin A., Kotkov A., Kurnosov A., McCord J., Napartovich A., Seleznev L., Turkin N. Pulsed first-overtone CO laser with output efficiency higher than 10% // *Optics Communications*. 1999. Vol.171. P.107 112
- Basov N.G., Hager G.D., Ionin A.A., Kotkov A.A., Kurnosov A.K., McCord J.E., Napartovich A.P., Seleznev L.V., Turkin N.G. Efficient pulsed first-overtone CO laser operating within the spectral range of 2.5-4.2 μm // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 2000. Vol.36. P. 810 823

- Basov N.G., Hager G.D., Ionin A.A., Kotkov A.A., Kurnosov A.K., McCord J.E., Napartovich A.P., Seleznev L.V., Turkin N.G. Frequency tunable single-line pulsed first-overtone carbon monoxide laser // *Optics Communications*. 2000a. Vol.180. P.285 300
- Berdyshev A.V., Kurnosov A.K, Napartovich A.P. Reflectivity of gain gratings induced by CO laser multifrequency radiation in flow active medium // *Proceedings of SPIE*. 1996. Vol.2771. P.126 130
- Bergman R.C., Rich J.W. Overtone bands lasing at 2.7-3.1 μm in electrically excited CO // *Applied Physics Letters*. 1977. Vol.31. P.597 599
- Berns R.M., van der Avoird A. $\text{N}_2\text{-N}_2$ interaction potential from ab initio calculations with application to the structure of $(\text{N}_2)_2$ // *The Journal of Chemical Physics*. 1980. Vol.72. P.6107 6116
- Bhaumik M.L., Lacina W.B., Mann M.M. Characteristics of a CO laser// *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1972. Vol.8, no.2. P.150 160
- Billing G.D. and Jolicard G. Comparison of quantum mechanical and semiclassical (classical path) probabilities for vibrational transitions in diatom-diatom collisions// *Chemical Physics*. 1982. Vol.65. P.323 333
- Billing G.D. Coletti C., Kurnosov A.K. and Napartovich A.P. Sensitivity of molecular vibrational dynamics to energy exchange rate constants// *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 2003. Vol.36. P.1175 1192
- Billing G.D. Comparison of quantum mechanical and semiclassical cross sections and rate constants for vibrational relaxation of N_2 and CO colliding with 4He //*Chemical Physics*. 1986. Vol.107, no.1. P.39 46
- Billing G.D. Rotational and vibrational relaxation of H_2 and D_2 // *Chemical Physics*. 1977. Vol.20. P.35 42
- Billing G.D. Semiclassical theory for diatom-diatom collisions // *Chemical Physics Letters*. 1983. Vol.97, no.2. P.188 192
- Billing G.D. The semiclassical treatment of molecular roto-vibrational energy transfer//*Computer Physics Reports*. 1984. Vol.1, no.5. P.237 296

- Billing G.D. Vibration/vibration energy transfer in CO colliding with $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ and $^{15}\text{N}_2$ // *Chemical Physics*. 1980. Vol.50. P.165 173
- Billing G.D. VV and VT rates in $\text{N}_2\text{-O}_2$ collisions // *Chemical Physics*. 1994. Vol.179. P.463 474
- Billing G.D., Cacciatore M. On the importance of multiquantum VV transitions in CO // *Chemical Physics Letters*. 1983. Vol.94, no.2. P.218 221
- Billing G.D., Fisher E.R. VV and VT coefficients in N_2 by a quantum-classical model // *Chemical Physics*. 1979. Vol.43. P.395 401
- Billingsley F.P., Krauss M. Quadrupole moment of CO, N_2 and NO // *The Journal of Chemical Physics*. 1974. Vol.60. P.2767 2772
- Boness M.J.W., Center R.E. Observations of small-signal gain in high-pressure pulsed CO electric discharge laser // *Applied Physics Letters*. 1975. Vol.26, no.9. P.511 514
- Bray K.N.C. Vibrational relaxation of anharmonic oscillator molecules: relaxation under isothermal conditions // *Journal of Physics B: Atomic and molecular Physics*. 1968. Vol.1. P.705 717
- Brechignac P. Comment on "V-V transfer rates for high-lying states of CO" II // *Chemical Physics*. 1981, Vol.62. P.248 250
- Brechignac P. Near-resonant V-V transfer rates for high-lying vibrational states of CO // *Chemical Physics*. 1978. Vol.34, no.1. P.119 134
- Brechignac P. Taieb G., and Legay F. V-V energy transfer in highly excited CO by infrared-infrared double resonance // *Chemical Physics Letters*. 1975. Vol.36, no.2. P.242 246
- Buckingham A.D., Graham C. and Williams J.H. Electric field-gradient-induced birefringence in N_2 , C_2H_6 , C_3H_6 , Cl_2 , N_2O and CH_3F // *Molecular Physics*. 1983. Vol.49. P.703 710
- Buzykin O.G., Ionin A.A., Ivanov S.V., Kotkov A.A., Seleznev L.V., and Shustov A.V. Resonant absorption of first-overtone CO laser radiation by atmospheric water vapor and pollutants // *Laser and Particle Beams*. 2000. Vol.18. P.697 713

- Buzykin O.G., Ivanov S.V., Ionin A.A., Kotkov A.A., and Kozlov A.Yu. Spectroscopic detection of sulfur oxides in the aircraft wake // *Journal of Russian laser research*. 2005. Vol.26. P.402 426
- Cacciatore M. Vibrational energy exchanges between diatomic molecules of relevance to atmospheric chemistry // *Molecular Physics and Hypersonic Flows*. Ed. M. Capitelli. Kluwer Academic Publishers: Norwell, MA. 1996. P.21 34
- Cacciatore M., Billing G.D. Semiclassical calculations of VV and VT rate coefficients in CO// *Chemical Physics*. 1981. Vol.58. P.395 407
- Cacciatore M., Capitelli M., Billing G.D. Theoretical semiclassical investigation of the vibrational relaxation of CO colliding with $^{14}\text{N}_2$ // *Chemical Physics*. 1984. Vol.89, no.1, P.17 31
- Cacciatore M., Capitelli M. and Billing G.D. Vibrational energy relaxation in excited CO molecules in ^4He -CO collisions: a semiclassical study// *Chemical Physics*. 1983. Vol.82. P.1 10
- Cacciatore M., Kurnosov A., Napartovich A. and Shnyrev S. Vibrational energy exchanges between N_2 and strongly excited CO molecules: their role in vibrational kinetics// *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 2004. Vol.37. P.3379 3398
- Cacciatore M., Kurnosov A., Napartovich A. Vibrational energy transfer in N_2 - N_2 collisions: a new semiclassical study// *The Journal of Chemical Physics*. 2005. Vol.123, no.17. P.174315-1-174315-10
- Capitelli M., Ferreira C.M., Gordiets B.F., Osipov A.I. *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases*, Springer-Verlag. 2000. 301P.
- Cappelletti D., Pirani F., Bussery-Honvault B., Gomez L., and Bartolomei M.A. Bond-bond description of the intermolecular interaction energy: the case of weakly bound N_2 - H_2 and N_2 - N_2 complexes // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2008. Vol.10. P.4281 4293
- Cason C., Perkins J.F., Werkheiser A.H., Duderstadt J. E-beam spreading and resulting field variations in CO_2 laser plasmas // *AIAA Journal*. 1977. Vol.15, no.8. P.1079 1083

- Center R.E. High power-efficient electrically excited CO lasers // *Laser handbook*, edited by M.L. Smith. North-Holland Publ. Co., 1979. 89P.
- Chackerian C.Jr. and Tipping R.H. Vibration-rotational and rotational intensities for CO isotopes // *Journal of Molecular Spectroscopy*. 1983. Vol.99. P.431 449
- Chackerian C.Jr., Farrenq R., Guelachvili G., Rossetti C. and Urban W. Experimental determination of the $X^1\Sigma^+$ state electric dipole moment function of carbon monoxide up to a large internuclear separation// *Canadian Journal of Physics*. 1984. Vol.62, no.12. P.1579 1585
- Chatelet M. and Chesnoy J. New results on the vibrational relaxation time in compressed nitrogen at 293 K// *Chemical Phys. Letts*. 1985. Vol.122, no.6. P.550 552
- Coletti C. and Billing G.D. Rate constants for energy transfer in carbon monoxide // *The Journal of Chemical Physics*. 2000. Vol.113, no.12. P.4869 4875
- Coletti C., Billing G.D. Vibrational energy transfer in molecular oxygen collisions // *Chemical Physics Letters*. 2002. Vol.356. P.14 22
- Coletti C. and Billing G.D. Isotopic effects on vibrational energy transfer in CO // *The Journal of Chemical Physics*. 1999. Vol.111, no.9. P.3891 3897
- Culick F.E.C., Shen P.I., Griffin W.S. Acoustic waves and heating due to molecular energy transfer in an electric discharge CO laser // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1976. Vol.12, no10, P.566 574
- Dmitrieva I.K., Pogrebnya S.K. and Porshnev P.I. V-T and V-V rate constants for energy transfer in diatomics. An accurate analytical approximation// *Chemical Physics*. 1990. Vol.142, no.1, P.25 33
- Donovan R.J. and Husain D. Vibrational excitation of carbon monoxide following quenching of the $a^3\Pi$ state// *Transactions of the Faraday Society*. 1967. Vol.63. P.2879 2887
- Dyatko N.A., Ionikh Y.Z., Kochetov I.V., Marinov D.L., Meshchanov A.V., Napartovich A.P., Petrov F.B. and Starostin S.A. Experimental and theoretical study of the transition between diffuse and contracted forms of the glow

- discharge in argon//*Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008. Vol.41. P.055204 055217
- Dymshits B.M., Ivanov G.V., Mescherskiy A.N., Kovsh I.B. CW 200 kW supersonic CO laser. High-Power Gas and Solid State Lasers, 5-8 April 1994, Vienna, Austria // *Proceedings of SPIE*. 1994. Vol.2206. P.109 120
- Eerkens J.W. Spectral considerations in the laser isotope separation of uranium hexafluoride // *Applied Physics*. 1976. Vol.10. P.15 31
- Ehrhardt H., Langhans L., Linder F., Taylor H.S. Resonance scattering of slow electrons from H₂ and CO angular distributions// *Physical Review*. 1968. Vol.173. P.222 230
- Elkin N.N., Kochetov I.V., Kurnosov A.K. and Napartovich A.P. Two-dimensional diffraction calculations for a fast-flow CO laser // *Soviet Laser Research Journal*. 1992. Vol.13, P.46 54
- Farrenq R., Rossetti C. Vibrational distribution functions in a mixture of excited isotopic CO molecules// *Chemical Physics*. 1985. Vol.92. P.401 416
- Farrenq R., Rossetti C., Guelachvili G. Experimental ro-vibrational populations of CO up to v=40 from Doppler-limited Fourier spectra of the sequences $\Delta v=1, 2$ and 3 emitted by a laser type source// *Chemical Physics*. 1985a. Vol.92. P.389 399
- Fisher E.R., Lightman A. J. CO vibrational distributions in the presence of oxygen// *Journal of Applied Physics*. 1978. Vol.49, no.2. P.530 532
- Flament C., George T., Meister K.A., Tufts J.C., Rich J.W., Subramaniam V.V., Martin J.-P., Piar B. and Perrin M.-Y. Nonequilibrium vibrational kinetics of carbon monoxide at high translational mode temperatures// *Chemical Physics*. 1992. Vol.163. P.241 262
- Frey R., Lukasik J., Ducuing J. Tunable raman excitation and vibrational relaxation in diatomic molecules // *Chemical Physics Letters*. 1972. Vol.14, no.4. P.514 517
- Fushiki Y. and Tsuchiya S. Vibration-to-vibration energy transfer of CO in the states of v=2-9 // *Japanese Journal of Applied Physics*. 1974. Vol.13, no.7. P.1043-1049

- Grigoryan G. M., Ionikh Y. Z., Kochetov I. V. and Pevgov V.G. Ionization processes in flowing liquid nitrogen cooled discharges in He-CO, He-CO-O₂ mixtures // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1992. Vol.25. P.1064 1072
- Grigoryan G.M., Kochetov I.V. and Kurnosov A.K. Vibrational distributions of CO molecules in a dc discharge in the presence of molecular oxygen admixture // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010. Vol.43. P.1 6
- Gromoll-Bohle M., Bohle W., Urban W. Broadband laser emission on overtone transitions $\Delta V=2$ // *Optics communications*. 1989. Vol.69. P.409 413
- Guelachvili G., deVilleneuve D., Farrenq R., Urban W., Verges J. Dunham coefficients for seven isotopic species of CO // *Journal of Molecular Spectroscopy*. 1983. Vol.98. P.64 79
- Guerra V. and Loureiro J. Non-equilibrium coupled kinetics in stationary N₂-O₂ discharges // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1995. Vol.28. P.1903 1918
- Haddad G.N., Milloy H.B. Cross sections for electron-carbon monoxide collisions in the range 1-4eV // *Australian Journal of Physics*. 1983. Vol.36, no.4. P.473 484
- Hake R.D. and Phelps A.V. Momentum-transfer and inelastic-collision cross sections for electrons in O₂, CO and CO₂ // *Physical Review*. 1967. Vol.158. no.1. P.70 84
- Hancock G., Smith I.W.M. Quenching of infrared chemiluminescence. 1: The rates of de-excitation of CO ($4 \leq V \leq 13$) by He, CO, NO, N₂, O₂, OCS, N₂O and CO₂ // *Applied Optics*. 1971. Vol.10, no.8. P.1827 1842
- Henderson M.C. Vibrational relaxation in nitrogen and other gases // *The Journal of the Acoustical Society of America*. 1962. V.34, no.3, P.349
- Herzfeld K.F., Litovitz T.A. Absorption and dispersion of ultrasonic waves. N. Y., Academic Press. 1959. 524P.
- Ionin A., Klimachev Yu., Kotkov A., Kurnosov A., Napartovich A., Seleznev L., Sinitsyn D., Turkin N. Experimental and theoretical study on first overtone carbon monoxide laser physics // Preprint of P.N. Lebedev Physical Inst. no.11. M. 1998. 54P.

- Ionin A., Kotkov A., Kurnosov A., Napartovich A., Seleznev L., Turkin N. Alternation of vibrational band intensities in multiline pulsed first-overtone CO laser spectrum // *Optics Communications*. 2000. Vol.178. P.377 381
- Ionin A.A, Kotkov A.A., Kurnosov A.K., Napartovich A.P., Seleznev L.V, Turkin N.G. Pulsed first-overtone CO-laser: effective source of IR radiation in spectral range of 2.5-4.0 μm // *Optics Communications*. 1999. Vol.160. P.255 260
- Ionin A.A., Kinyaevskiy I.O., Klimachev Yu.M., Kotkov A.A., Kozlov A.Yu. Frequency tunable CO laser operating on the highest vibrational transitions with wavelength of 8.7 mm // *Optics Letters*. 2017. Vol.42, no.3. P.498 501
- Ionin A.A., Klimachev Yu.M., Konev Yu.B., Kotkov A.A., Kurnosov A.K., Napartovich A.P., Seleznev L.V., Sinitsyn D.V., Terechov Yu.V. Experimental and theoretical study of multiquantum vibrational kinetics in active medium of CO laser // Preprint of P.N. Lebedev Physical Institute no.70. M. 1999. 45P.
- Ionin A.A., Klimachev Yu.M., Konev Yu.B., Kotkov A.A., Kurnosov A.K., Napartovich A.P., Seleznev L.V., Sinitsyn D.V., and Terekhov Yu.V. Theoretical modeling and experimental studies of the multi-quantum vibrational exchange in vibrationally excited CO molecules//*Journal of Physics D: Applied Physics*. 2001. Vol.34. P.2230 2236
- Ionin A.A., Kochetov I.V., Napartovich A.P., Yuryshv N.N. Physics and engineering of singlet delta oxygen production in low-temperature plasma// *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2007. Vol.40. P.R25 R61
- Ionin A.A., Kotkov A.A., Kurnosov A.K., Napartovich A.P, Seleznev L.V., Turkin N.G. Parametric study of first-overtone CO laser with suppressed fundamental band lasing: experiment and theory//*Optics Communications*. 1998a. Vol.155. P.197 205
- Ionin A.A., Kurnosov A.K., Napartovich A.P., Seleznev L.V. Lasers on overtone transitions of carbon monoxide molecule // *Laser Physics*. 2010. Vol.20. P.144 186
- Jeffers W.Q., Kelley J.D. Calculations of V-V transfer probabilities in CO-CO collisions // *The Journal of Chemical Physics*. 1971. Vol.55, no.9. P.4433 4437

- Keck J., and Carrier G. Diffusion theory of nonequilibrium dissociation and recombination // *The Journal of Chemical Physics*. 1965. Vol.43, no.7. P.2284 2298
- Keren H., Avivi P., and Dothan F. The influence of oxygen on CO-laser performance// *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1975. Vol.11, no.8. P.590 594
- Klosterman E.L. and Byron S.R. Electrical and laser diagnostics of an 80-kW supersonic cw CO electric laser // *The Journal of Applied Physics*. 1979. Vol.50, no.8. P.5168 5175
- Konev Yu.B., Kochetov I.V., Kurnosov A.K., and Mirzakarimov B.A. A kinetic model of multi-quantum vibrational exchange in CO // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1994. Vol. 27. P.2054 2059
- Kovacs M. A., Mack M. E. Vibrational relaxation measurements using “transient” stimulated Raman scattering // *Applied Physics Letters*. 1972. Vol.20, no.12. P.487 490
- Kurnosov A., Cacciatore M. and Billing G.D. State-to-state rate constants calculations for V-V energy transfer in CO-N₂ collisions // *The Journal of Physical Chem. A*. 2003. Vol.107. P.2403 2410
- Kurnosov A., Cacciatore M., Pirani F., Lagana A., Marti C., Garcia E. Closer Versus Long Range Interaction Effects on the Non-Arrhenius Behavior of Quasi-Resonant O₂+N₂ Collisions // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2017, Vol. 121. P.5088 5099
- Kurnosov A., Napartovich A., Shnyrev S., and Cacciatore M. Vibrational energy exchanges in nitrogen: application of new rate constants for kinetic modeling // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2007. Vol.111. P.7057 7065
- Kurnosov A.K., Napartovich A.P., Shnyrev S.L. and Cacciatore M. A database for V-V state-to-state rate constants in N₂-N₂ and N₂-CO collisions in a wide temperature range: dynamical calculations and analytical approximations// *Plasma Sources Sci. Technology*. 2010. Vol.19. P.045015-1-045015-13
- Lacina W.B. Northrop research and technology center, NRTC 79-7R. Vol. I, II. California. 1979

- Lacina W.B., Mann M.M., McAllister G.L. Transient oscillator analysis of a high-pressure electrically excited CO laser // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1973. Vol.9, no.5. P.588 593
- Lagana A., Garcia E., Ciccarelli. L. Deactivation of vibrationally excited nitrogen molecules by collision with nitrogen atoms//*The Journal of Physical Chemistry*. 1987. Vol.91. P.312 314
- Lambert J.D. Vibrational and rotational relaxation in gases. Oxford, Oxford University Press, 1977. 142P.
- Land J.E. Electron scattering cross sections for momentum transfer and inelastic excitation of carbon monoxide// *Journal of Applied Physics*. 1978. Vol.49, no.12. P.5716 5720
- Langhoff S.R., Bauschlicher C.W. Global dipole moment function for the $X^1\Sigma^+$ ground state of CO // *The Journal of Chemical Physics*. 1995. Vol.102, no.13. P.5220 5225
- Lax M., Agraval G.P., Belic M., Coffey B.J., Louisell W.H. Electromagnetic-field distribution in loaded unstable resonators // *Journal of Optical Society of America A*. 1985. Vol.2. P.731 742
- Legay-Sommaire N. and Legay F. Vibrational distribution of populations and kinetics of the CO-N₂ system in the fundamental and harmonics regions// *Canadian Journal of Physics*. 1970. Vol.48, no.17. P.1966 1983
- Lightman A. J., Fisher E. R. CO vibrational distribution to high levels in low-pressure CO-He mixtures // *Journal of Applied Physics*. 1978. Vol.10, no.3. P.971 975
- Ling M.S.H. and Rigby M. An intermolecular potential for nitrogen // *Molecular Physics*. 1984. Vol.51. P.855 882
- Liu Y.S., McFarlane R.A. and Wolga G.J. Measurement of vibrational-vibrational energy transfer probabilities in CO-CO collisions by a fast flow approximation // *The Journal of Chemical Physics*. 1975. Vol.63, no.1. P. 228 234
- Mann M.M. CO-electric discharge lasers// *AIAA Journal*. 1976. Vol.14, no.5. P.549 567
- Mastrocinque G., Chakroun A., Doyennette L., Gueguen H., Margottin-Maclou M. and Henry L. //Vibrational energy transfer from the v=1 level of carbon monoxide to

- the $v=1$ level of the two isotopic species of nitrogen: $^{14}\text{N}_2$ and $^{15}\text{N}_2$ //*Chemical Physics Letters*. 1976. Vol.39, no.2, P.347 349
- McLaren T.I. and Appleton J.P. /Proceedings of the 8th International Shock Tube Symposium, Eds., Stollery J.I., Gaydon A.G. and Owen P.R. London, Chapman and Hall. 1971
- Millikan R. C. and White D. R. Systematics of vibrational relaxation// *The Journal of Chemical Physics*. 1963. Vol.39. P.3209 3213
- Morgan W.L., Fisher E.R. Effects of O_2 on low-pressure CO-laser discharges // *Physical Review A*. 1977. Vol.16. P.1186 1198
- Murtz M., Frech B., Palm P., Lotze R. and Urban W. Tunable carbon monoxide overtone laser sideband system for precision spectroscopy from 2.6 to 4.1 μm // *Optics Letters*. 1998. Vol.23, no.1. P.58 60
- Osgood R.M., Eppers W.C., Nichols E.R. An investigation of the high-power CO laser // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1970. Vol.6, no.3. P.145 154
- Osgood R.M., Nichols E.R., Eppers W.C., Petty R.D. Q-switching of the carbon monoxide laser // *Applied Physics Letters*. 1969. Vol.15, no.2. P.69 72
- Palm P., Plonjes E., Buoni M., Subramaniam V.V., and Adamovich I.V. Electron density and recombination rate measurements in CO-seeded optically pumped plasmas // *Journal of Applied Physics*. 2001. Vol.89, no.11. P.5903 5910
- Patel C.K.N. Continuous-wave laser action on vibrational-rotational transitions of CO_2 // *Physical Review*. 1964. Vol.136A, no.5, P.1187 1193
- Phelps A.V., Pitchford L.C. Anisotropic scattering of electrons by N_2 and its effects on electron transport: tabulations of cross sections and results / JILA information center report № 26, University of Colorado. 1985.
- Plonjes E., Palm P., Lee W., Chidley M.D., Adamovich I.V., Lempert W.R., Rich J.W. Vibrational energy storage in high pressure mixtures of diatomic molecules // *Chemical Physics*. 2000. Vol.260. P.353 366
- Poulsen L.L., Billing G.D., Steinfield J.I. Temperature dependence of HF vibrational relaxation // *The Journal of Chemical Physics*. 1978. Vol.68, no.11. P.5121 5127

- Powell H.T. Vibrational relaxation of carbon monoxide using a pulse discharge II. T=100, 300, 500 K // *The Journal of Chemical Physics*. 1975. Vol.63, no.6. P.2635 2645
- Rapp D. and Englander-Golden P. Resonant and near-resonant vibrational-vibrational energy transfer between molecules in collisions//*The Journal of Chemical Physics*. 1964. Vol.40. P.573 575
- Reid J.P., Simpson C.J.S.M. and Quiney H.M. A new He–CO interaction energy surface with vibrational coordinate dependence. II. The vibrational deactivation of CO($v=1$) by inelastic collisions with ^3He and ^4He // *The Journal of Chemical Physics*. 1997. Vol.107, no.23. P.9929 9934
- Reuter D., Jennings D.E., and Brault J.W. The $v=1\leftarrow 0$ quadrupole spectrum of N_2 // *Journal of Molecular Spectroscopy*. 1986. Vol.115, no.2. P.294 304
- Rich J.W. Kinetic modeling of the high-power carbon monoxide laser // *The Journal of Applied Physics*. 1971. Vol.42, no.7. P.2719 2730
- Rockwood S.D., Brau J.E., Proctor W.A., and Canavan G.H. TA-9-Time-dependent calculations of carbon monoxide laser kinetics//*IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1973. Vol.9, no.1. P.120 129
- Sacket P.B., Hordvik A., Schlossberg H. Measurement of the V-V energy transfer rate from CO($v=2$) using tunable parametric oscillator excitation // *Applied Physics Letters*. 1973. Vol.22, no.8, P.367 368
- Sadie F.G., Buger P.A. and Malan O.G. Continuous-wave overtone bands in $\text{CS}_2:\text{O}_2$ chemical laser // *Journal of Applied Physics*. 1972. Vol.43, no.6. P.2906 2907
- Sato Y., Tsuchiya S., and Kuratani K. Shock-wave study of vibrational energy exchange between diatomic molecules //*The Journal of Chemical Physics*. 1969. Vol.50, no.5. P.1911 1919
- Sharma R.D., Brau C.A. Energy transfer in near resonant molecular collisions due to long-range forces with application to transfer of vibrational energy from v_3 mode of CO_2 to N_2 // *The Journal of Chemical Physics*. 1969. Vol.50, no.2. P.924 930
- Shin H.K. Dependence of probabilities of vibrational de-excitation on interaction potentials // *The Journal of Chemical Physics*. 1965. Vol.42, no.1. P.59 62

- Siegman A.E., Sziklas E.A. Mode calculation in unstable resonators with flowing saturable gain. 1. Hermite-Gaussian expansion // *Applied Optics*. 1974. Vol.13, no.12. P.2775 2792
- Smith I.W.M. and Wittig C. Vibrational energy transfer in carbon monoxide at low temperatures//*Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. 1973. Vol.69. P.939 951
- Smith N.S., Hassan H.A. Power calculations for high-flow CO electric discharge laser systems// *AIAA Journal*. 1976. Vol.14, no.3. P.374 381
- Starr D.F., Hancock J.K., Green W.H. Vibrational deactivation of carbon monoxide by hydrogen and nitrogen from 100 to 650 K//*The Journal of Chemical Physics*. 1974. Vol.61, no.12. P.5421 5425
- Stephenson J.C. Vibrational excitation and relaxation of the CO(v=1) and CO(v=2) states //*Applied Physics Letters*. 1973. Vol.22, no.11. P.576 578
- Stephenson J.S. and Mosburg Jr. E.A. Vibrational energy transfer in CO from 100 to 300 K //*The Journal of Chemical Physics*. 1974. Vol.60, no.9. P.3562 3566
- Sziklas E.A., Siegman A.E. Mode calculation in unstable resonators with flowing saturable gain. 2. Fast Fourier transform method // *Applied Optics*. 1975. Vol.14, no.8. P.1874 1889
- Takayanagi K. Rotational and vibrational excitation of polar molecules by slow electrons// *Journal of Physical Society of Japan*. 1966. Vol.21. P.507 514
- Urban W. Physics and spectroscopic applications of carbon monoxide lasers. A revue // *Infrared Physics & Technology*. 1995. Vol.36, no.1. P.465 473
- Urban W. The carbon monoxide laser as Spectroscopic source // *Laser und Optoelektronik*. 1991. Vol.23, no.1. P.56 61
- Urban W., Lin J.-X., Subramaniam V.V., Havenith M. and Rich J.W. Treanor pumping of CO laser excitation // *Chemical Physics*. 1989. Vol.130. P.389 399
- Utkin Yu.G., Adamovich I.V., Rich J.W. Time-resolved measurements of ionization and vibration-to-electronic energy transfer in optically pumped plasmas //*Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005. Vol.38. P.686 696

- Van der Avoird A., Wormer P.E.S. and Jansen A.P.J. An improved intermolecular potential for nitrogen // *The Journal of Chemical Physics*. 1986. Vol.84, no.3. P.1629 1635
- Von Rosenberg C.W., Bray K.N.C., and Pratt N.H. Shock tube vibrational relaxation measurements: N₂ relaxation by H₂O and the CO-N₂ V-V rate // *The Journal of Chemical Physics*. 1972. Vol. 56, no.7. P.3230 3237
- Wang B., Gu Y., Kong F. Multilevel vibrational-vibrational (V-V) energy transfer from CO(v) to O₂ and CO₂ // *The Journal of Physical Chemistry A*. 1998. Vol.102, no.47. P.9367 9371
- Yardley J.T. Laser action in highly-excited vibrational levels of CO // *Journal of molecular spectroscopy*. 1970. Vol.35. P.314 324
- Young L.A., Eachus W.J. Dipole moment function and vibration-rotation matrix elements for CO // *The Journal of Chemical Physics*. 1966. Vol.44, no.11. P.4195 4206
- Zeyfang E., Mayerhofer W., Walther S. Room-temperature repetitively pulsed CO overtone laser // *Proceedings of SPIE*. 2001. Vol.4184. P.230 233

**Приложение I. Константы скорости процессов VV обмена между молекулами
N₂ и между молекулами CO и N₂**

Таблица П.1. Константы скорости экзотермических процессов одноквантового VV обмена N₂(v)+N₂(u)→N₂(v')+N₂(u') при различных температурах (Kurnosov et al., 2010)

		K(v, u→v', u'), см³с⁻¹							
v, u → v', u'		200 K	500 K	800 K	1100 K	1400K	1700K	2000 K	2900 K
1, 0	0, 1	1.81-14	2.48-14	3.55-14	4.80-14	6.08-14	7.28-14	8.44-14	1.16-13
1, 1	0, 2	2.82-14	4.57-14	6.75-14	9.25-14	1.18-13	1.42-13	1.64-13	2.27-13
1, 2	0, 3	3.91-14	6.19-14	9.32-14	1.29-13	1.66-13	2.01-13	2.33-13	3.26-13
1, 3	0, 4	5.11-14	7.04-14	1.00-13	1.38-13	1.79-13	2.23-13	2.67-13	4.00-13
1, 5	0, 6	5.81-14	1.03-13	1.54-13	2.12-13	2.71-13	3.27-13	3.81-13	5.38-13
1, 7	0, 8	4.76-14	1.10-13	1.78-13	2.52-13	3.25-13	3.94-13	4.58-13	6.46-13
1, 10	0, 11	2.18-14	9.13-14	1.76-13	2.74-13	3.72-13	4.64-13	5.50-13	7.94-13
1, 12	0, 13	1.16-14	6.97-14	1.55-13	2.59-13	3.67-13	4.72-13	5.73-13	8.61-13
1, 15	0, 16	4.11-15	3.34-14	9.58-14	1.86-13	2.91-13	4.04-13	5.22-13	8.92-13
1, 19	0, 20	1.15-15	1.47-14	5.58-14	1.29-13	2.22-13	3.26-13	4.39-13	8.08-13
1, 23	0, 24	2.92-16	5.13-15	2.53-14	7.00-14	1.37-13	2.22-13	3.21-13	6.64-13
1, 25	0, 26	1.58-16	3.14-15	1.71-14	5.03-14	1.04-13	1.76-13	2.64-13	5.76-13
1, 27	0, 28	8.50-17	1.95-15	1.17-14	3.62-14	7.83-14	1.38-13	2.12-13	4.84-13
1, 29	0, 30	4.60-17	1.20-15	7.81-15	2.54-14	5.74-14	1.05-13	1.65-13	3.93-13
1, 31	0, 32	2.50-17	7.60-16	5.33-15	1.79-14	4.10-14	7.60-14	1.22-13	3.02-13
2, 2	1, 3	8.10-14	1.23-13	1.77-13	2.40-13	3.08-13	3.77-13	4.45-13	6.50-13
2, 3	1, 4	1.05-13	1.47-13	2.14-13	2.95-13	3.82-13	4.71-13	5.61-13	8.29-13
2, 4	1, 5	1.31-13	1.92-13	2.84-13	3.92-13	5.04-13	6.11-13	7.12-13	1.00-12
2, 6	1, 7	1.31-13	2.19-13	3.15-13	4.27-13	5.51-13	6.80-13	8.12-13	1.22-12
2, 8	1, 9	1.05-13	2.46-13	3.94-13	5.55-13	7.17-13	8.68-13	1.01-12	1.43-12
2, 10	1, 11	5.92-14	1.98-13	3.48-13	5.20-13	7.02-13	8.88-13	1.07-12	1.63-12
2, 12	1, 13	3.14-14	1.57-13	3.18-13	5.09-13	7.14-13	9.25-13	1.14-12	1.77-12
2, 15	1, 16	1.17-14	8.80-14	2.29-13	4.21-13	6.42-13	8.76-13	1.12-12	1.86-12

Продолжение Таблицы П.1.

v, u	v', u'	200 K	500 K	800 K	1100K	1400K	1700K	2000K	2900K
4, 4	3, 5	2.66-13	3.98-13	5.72-13	7.74-13	9.90-13	1.21-12	1.43-12	2.08-12
4, 5	3, 6	3.16-13	4.31-13	6.22-13	8.54-13	1.10-12	1.36-12	1.62-12	2.38-12
4, 6	3, 7	3.52-13	5.19-13	7.64-13	1.05-12	1.35-12	1.64-12	1.91-12	2.68-12
4, 8	3, 9	3.26-13	5.47-13	7.85-13	1.06-12	1.37-12	1.68-12	2.00-12	2.99-12
4, 10	3, 11	2.48-13	5.84-13	9.34-13	1.31-12	1.69-12	2.03-12	2.36-12	3.31-12
4, 12	3, 13	1.37-13	4.56-13	8.00-13	1.19-12	1.60-12	2.02-12	2.43-12	3.65-12
4, 14	3, 15	7.12-14	3.54-13	7.17-13	1.14-12	1.60-12	2.06-12	2.53-12	3.89-12
4, 17	3, 18	2.6-14	1.94-13	5.04-13	9.24-13	1.40-12	1.91-12	2.42-12	3.98-12
4, 20	3, 21	9.64-15	9.72-14	3.29-13	7.02-13	1.15-12	1.64-12	2.16-12	3.76-12
6, 6	5, 7	5.56-13	8.13-13	1.16-12	1.57-12	2.00-12	2.44-12	2.87-12	4.16-12
6, 7	5, 8	6.23-13	8.38-13	1.21-12	1.65-12	2.13-12	2.61-12	3.10-12	4.53-12
6, 8	5, 9	6.7-13	9.80-13	1.43-12	1.95-12	2.49-12	3.01-12	3.50-12	4.89-12
6, 10	5, 11	5.89-13	9.80-13	1.40-12	1.88-12	2.41-12	2.96-12	3.52-12	5.21-12
6, 12	5, 13	4.35-13	1.00-12	1.58-12	2.22-12	2.85-12	3.43-12	3.98-12	5.55-12
6, 14	5, 15	2.33-13	7.74-13	1.35-12	2.00-12	2.68-12	3.36-12	4.04-12	6.01-12
6, 16	5, 17	1.19-13	5.89-13	1.19-12	1.88-12	2.63-12	3.38-12	4.12-12	6.29-12
6, 19	5, 20	4.28-14	3.18-13	8.20-13	1.50-12	2.26-12	3.07-12	3.88-12	6.29-12
6, 22	5, 23	1.57-14	1.57-13	5.30-13	1.12-12	1.84-12	2.61-12	3.41-12	5.84-12
8, 8	7, 9	9.29-13	1.35-12	1.93-12	2.59-12	3.30-12	4.01-12	4.71-12	6.77-12
8, 9	7, 10	9.95-13	1.36-12	1.94-12	2.65-12	3.41-12	4.18-12	4.94-12	7.17-12
8, 10	7, 11	1.07-12	1.54-12	2.22-12	3.04-12	3.87-12	4.67-12	5.42-12	7.52-12
8, 12	7, 13	9.24-13	1.51-12	2.13-12	2.87-12	3.66-12	4.48-12	5.30-12	7.77-12
8, 14	7, 15	6.48-13	1.50-12	2.36-12	3.29-12	4.20-12	5.06-12	5.85-12	8.07-12
8, 16	7, 17	3.46-13	1.14-12	1.98-12	2.92-12	3.91-12	4.88-12	5.84-12	8.59-12
8, 18	7, 19	1.75-13	8.59-13	1.72-12	2.72-12	3.78-12	4.85-12	5.89-12	8.87-12
8, 21	7, 22	6.21-14	4.58-13	1.17-12	2.14-12	3.22-12	4.34-12	5.47-12	8.74-12
8, 24	7, 25	2.26-14	2.25-13	7.53-13	1.59-12	2.59-12	3.66-12	4.75-12	7.96-12

Продолжение Таблицы П.1.

v, u	v', u'	200 K	500 K	800 K	1100K	1400K	1700K	2000K	2900 K
10, 10	9, 11	1.38-12	2.00-12	2.84-12	3.81-12	4.84-12	5.87-12	6.88-12	9.81-12
10, 11	9, 12	1.49-12	1.98-12	2.82-12	3.83-12	4.91-12	6.00-12	7.07-12	1.02-11
10, 12	9, 13	1.52-12	2.18-12	3.15-12	4.28-12	5.45-12	6.55-12	7.58-12	1.04-11
10, 14	9, 15	1.28-12	2.12-12	2.99-12	4.00-12	5.09-12	6.20-12	7.31-12	1.06-11
10, 16	9, 17	9.10-13	2.06-12	3.22-12	4.46-12	5.69-12	6.82-12	7.87-12	1.08-11
10, 18	9, 19	4.76-13	1.56-12	2.70-12	3.96-12	5.27-12	6.56-12	7.82-12	1.13-11
10, 20	9, 21	2.37-13	1.16-12	2.32-12	3.66-12	5.06-12	6.45-12	7.81-12	1.16-11
10, 22	9, 23	1.18-13	7.78-13	1.82-12	3.13-12	4.56-12	6.02-12	7.45-12	1.15-11
10, 24	9, 25	5.96-14	4.84-13	1.35-12	2.58-12	3.98-12	5.43-12	6.87-12	1.09-11
10, 26	9, 27	3.02-14	2.99-13	9.95-13	2.09-12	3.39-12	4.76-12	6.14-12	1.01-11
10, 10	9, 11	1.38-12	2.00-12	2.84-12	3.81-12	4.84-12	5.87-12	6.88-12	9.81-12
12, 12	11, 13	2.03-12	2.81-12	3.84-12	5.02-12	6.26-12	7.53-12	8.79-12	1.26-11
12, 13	11, 14	2.02-12	2.70-12	3.83-12	5.17-12	6.61-12	8.04-12	9.44-12	1.35-11
12, 14	11, 15	2.08-12	2.94-12	4.20-12	5.67-12	7.18-12	8.61-12	9.95-12	1.36-11
12, 16	11, 17	1.68-12	2.80-12	3.94-12	5.25-12	6.66-12	8.08-12	9.49-12	1.36-11
12, 18	11, 19	1.20-12	2.70-12	4.19-12	5.76-12	7.31-12	8.74-12	1.01-11	1.36-11
12, 20	11, 21	6.22-13	2.03-12	3.49-12	5.09-12	6.75-12	8.37-12	9.92-12	1.42-11
12, 22	11, 23	3.10-13	1.50-12	2.97-12	4.66-12	6.43-12	8.16-12	9.83-12	1.43-11
12, 24	11, 25	1.52-13	9.96-13	2.32-12	3.97-12	5.76-12	7.56-12	9.32-12	1.41-11
14, 14	13, 15	2.48-12	3.59-12	5.07-12	6.75-12	8.51-12	1.03-11	1.19-11	1.67-11
14, 15	13, 16	2.63-12	3.50-12	4.94-12	6.65-12	8.46-12	1.03-11	1.20-11	1.69-11
14, 16	13, 17	2.72-12	3.76-12	5.33-12	7.16-12	9.04-12	1.08-11	1.25-11	1.69-11
14, 18	13, 19	2.20-12	3.57-12	5.00-12	6.63-12	8.36-12	1.01-11	1.18-11	1.67-11
14, 20	13, 21	1.50-12	3.37-12	5.21-12	7.13-12	9.02-12	1.08-11	1.23-11	1.65-11
14, 22	13, 23	7.74-13	2.53-12	4.34-12	6.31-12	8.32-12	1.03-11	1.21-11	1.71-11
14, 24	13, 25	3.86-13	1.86-12	3.68-12	5.74-12	7.88-12	9.96-12	1.19-11	1.71-11

Продолжение Таблицы П.1.

v, u	v', u'	T=200K	500 K	800 K	1100 K	1400 K	1700 K	2000 K	2900 K
14, 26	13, 27	1.88-13	1.23-12	2.85-12	4.86-12	7.03-12	9.18-12	1.12-11	1.66-11
14, 30	13, 31	4.79-14	4.67-13	1.54-12	3.19-12	5.11-12	7.07-12	8.96-12	1.39-11
16, 16	15, 17	3.19-12	4.52-12	6.34-12	8.41-12	1.06-11	1.27-11	1.47-11	2.03-11
16, 17	15, 18	3.35-12	4.38-12	6.14-12	8.22-12	1.04-11	1.26-11	1.47-11	2.04-11
16, 18	15, 19	3.4-12	4.66-12	6.55-12	8.74-12	1.10-11	1.31-11	1.51-11	2.02-11
16, 20	15, 21	2.69-12	4.40-12	6.13-12	8.09-12	1.02-11	1.22-11	1.42-11	1.98-11
16, 22	15, 23	1.84-12	4.12-12	6.30-12	8.57-12	1.08-11	1.28-11	1.47-11	1.94-11
16, 24	15, 25	9.61-13	3.11-12	5.26-12	7.60-12	9.97-12	1.22-11	1.44-11	1.99-11
17, 26	16, 27	7.29-13	2.88-12	5.26-12	7.88-12	1.05-11	1.30-11	1.54-11	2.12-11
18, 18	17, 19	3.95-12	5.53-12	7.71-12	1.02-11	1.27-11	1.52-11	1.76-11	2.39-11
18, 19	17, 20	4.15-12	5.34-12	7.43-12	9.91-12	1.25-11	1.50-11	1.74-11	2.39-11
18, 20	17, 21	4.25-12	5.69-12	7.86-12	1.04-11	1.30-11	1.55-11	1.77-11	2.35-11
18, 22	17, 23	3.38-12	5.31-12	7.34-12	9.63-12	1.20-11	1.44-11	1.67-11	2.29-11
18, 24	17, 25	2.23-12	4.89-12	7.44-12	1.01-11	1.26-11	1.50-11	1.70-11	2.22-11
18, 30	17, 31	2.71-13	1.75-12	4.02-12	6.78-12	9.69-12	1.25-11	1.51-11	2.12-11
18, 34	17, 35	6.90-14	6.62-13	2.14-12	4.39-12	6.92-12	9.38-12	1.17-11	1.70-11
20, 20	19, 21	4.78-12	6.60-12	9.15-12	1.20-11	1.50-11	1.79-11	2.05-11	2.75-11
20, 21	19, 22	5.01-12	6.35-12	8.79-12	1.17-11	1.47-11	1.76-11	2.03-11	2.74-11
20, 22	19, 23	5.05-12	6.67-12	9.18-12	1.21-11	1.51-11	1.78-11	2.04-11	2.67-11
20, 24	19, 25	3.93-12	6.27-12	8.63-12	1.13-11	1.40-11	1.67-11	1.92-11	2.59-11
20, 26	19, 27	2.45-12	5.47-12	8.26-12	1.11-11	1.40-11	1.66-11	1.91-11	2.53-11
21, 30	20, 31	1.00-12	3.93-12	7.11-12	1.05-11	1.39-11	1.70-11	1.98-11	2.60-11
22, 22	21, 23	5.57-12	7.71-12	1.07-11	1.40-11	1.73-11	2.05-11	2.35-11	3.10-11
22, 26	21, 27	4.61-12	7.28-12	9.96-12	1.29-11	1.60-11	1.90-11	2.17-11	2.86-11
22, 34	21, 35	3.67-13	2.34-12	5.31-12	8.84-12	1.24-11	1.58-11	1.87-11	2.50-11
22, 38	21, 39	9.29-14	8.80-13	2.79-12	5.61-12	8.63-12	1.14-11	1.39-11	1.90-11

Продолжение Таблицы П.1.

v, u	v', u'	200 К	500 К	800 К	1100 К	1400 К	1700 К	2000 К	2900 К
23, 24	22, 25	6.24-12	7.98-12	1.10-11	1.44-11	1.80-11	2.15-11	2.46-11	3.23-11
24, 24	23, 25	6.59-12	8.93-12	1.23-11	1.60-11	1.97-11	2.33-11	2.65-11	3.43-11
24, 26	23, 27	6.84-12	8.52-12	1.14-11	1.49-11	1.86-11	2.21-11	2.52-11	3.29-11
24, 28	23, 29	5.39-12	8.36-12	1.14-11	1.47-11	1.81-11	2.13-11	2.42-11	3.12-11
24, 30	23, 31	3.33-12	7.25-12	1.08-11	1.44-11	1.79-11	2.10-11	2.38-11	3.02-11
25, 26	24, 27	7.36-12	9.16-12	1.25-11	1.64-11	2.03-11	2.40-11	2.74-11	3.53-11
25, 34	24, 35	1.31-12	5.08-12	9.10-12	1.33-11	1.74-11	2.09-11	2.39-11	3.01-11
26, 26	25, 27	7.56-12	1.02-11	1.39-11	1.80-11	2.21-11	2.59-11	2.94-11	3.73-11
26, 28	25, 29	7.87-12	9.69-12	1.29-11	1.68-11	2.08-11	2.45-11	2.79-11	3.56-11
26, 30	25, 31	6.13-12	9.46-12	1.28-11	1.65-11	2.01-11	2.36-11	2.66-11	3.36-11
26, 38	25, 39	4.77-13	2.98-12	6.67-12	1.09-11	1.51-11	1.87-11	2.17-11	2.76-11
26, 42	25, 43	1.21-13	1.12-12	3.44-12	6.69-12	1.00-11	1.29-11	1.53-11	2.00-11
27, 28	26, 29	8.57-12	1.04-11	1.40-11	1.83-11	2.26-11	2.66-11	3.01-11	3.80-11
28, 28	27, 29	8.78-12	1.15-11	1.56-11	2.01-11	2.45-11	2.86-11	3.22-11	4.01-11
28, 30	27, 31	8.85-12	1.09-11	1.44-11	1.87-11	2.30-11	2.69-11	3.03-11	3.61-11
28, 32	27, 33	6.81-12	1.06-11	1.43-11	1.83-11	2.22-11	2.58-11	2.90-11	3.57-11
28, 34	27, 35	4.29-12	9.22-12	1.36-11	1.78-11	2.18-11	2.53-11	2.82-11	3.41-11
29, 30	28, 31	9.78-12	1.16-11	1.56-11	2.03-11	2.49-11	2.91-11	3.27-11	4.05-11
29, 38	28, 39	1.63-12	6.32-12	1.12-11	1.61-11	2.06-11	2.44-11	2.74-11	3.28-11
30, 30	29, 31	9.85-12	1.29-11	1.73-11	2.22-11	2.69-11	3.12-11	3.49-11	4.25-11
30, 32	29, 33	1.04-11	1.23-11	1.60-11	2.06-11	2.52-11	2.93-11	3.29-11	4.02-11
30, 34	29, 35	7.88-12	1.19-11	1.59-11	2.01-11	2.43-11	2.80-11	3.11-11	3.75-11
30, 42	29, 43	5.96-13	3.67-12	8.02-12	1.28-11	1.72-11	2.09-11	2.37-11	2.85-11
31, 32	30, 33	1.08-11	1.29-11	1.73-11	2.22-11	2.72-11	3.15-11	3.52-11	4.26-11
32, 32	31, 33	1.10-11	1.42-11	1.90-11	2.42-11	2.93-11	3.38-11	3.75-11	4.46-11
32, 34	31, 35	1.14-11	1.36-11	1.76-11	2.25-11	2.73-11	3.16-11	3.51-11	4.19-11
32, 36	31, 37	8.74-12	1.31-11	1.74-11	2.19-11	2.63-11	3.01-11	3.32-11	3.89-11

Продолжение Таблицы П.1.

v, u	v', u'	200 К	500 К	800 К	1100 К	1400 К	1700 К	2000 К	2900 К
32, 38	31, 39	5.27-12	1.13-11	1.64-11	2.12-11	2.56-11	2.92-11	3.20-11	3.69-11
33, 34	32, 35	1.17-11	1.42-11	1.89-11	2.42-11	2.94-11	3.38-11	3.75-11	4.43-11
34, 34	33, 35	1.21-11	1.56-11	2.08-11	2.63-11	3.16-11	3.61-11	3.98-11	4.63-11
34, 36	33, 37	1.26-11	1.49-11	1.92-11	2.43-11	2.93-11	3.37-11	3.72-11	4.34-11
34, 38	33, 39	9.63-12	1.44-11	1.90-11	2.37-11	2.82-11	3.20-11	3.50-11	4.01-11
35, 36	34, 37	1.29-11	1.56-11	2.06-11	2.61-11	3.15-11	3.60-11	3.96-11	4.57-11
36, 36	35, 37	1.33-11	1.70-11	2.25-11	2.83-11	3.38-11	3.83-11	4.18-11	4.76-11
36, 38	35, 39	1.38-11	1.62-11	2.08-11	2.62-11	3.13-11	3.55-11	3.89-11	4.43-11

Таблица П.2. Константы скорости процессов асимметричного VV обмена
 $N_2(v)+N_2(u)\rightarrow N_2(v')+N_2(u')$ при различных температурах (Kurnosov et al., 2010)

$K(v, u \rightarrow v', u')$, $\text{cm}^3 \text{c}^{-1}$									
v, u	v', u'	200 К	500 К	800 К	1100 К	1400 К	1700 К	2000 К	2900 К
24, 0	22, 1	9,20-20	4,16-18	4,20-17	2,00-16	6,90-16	1,96-15	4,65-15	2,76-14
26, 0	24, 1	4,60-19	1,50-17	1,20-16	4,80-16	1,43-15	3,53-15	7,60-15	3,84-14
28, 0	26, 1	2,30-18	5,50-17	3,60-16	1,23-15	3,10-15	6,70-15	1,30-14	5,25-14
30, 0	28, 1	1,18-17	2,10-16	1,08-15	3,19-15	6,90-15	1,27-14	2,14-14	7,04-14
32, 0	30, 1	6,21-17	8,00-16	3,29-15	8,07-15	1,4914	2,37-14	3,53-14	9,19-14
34, 0	32, 1	3,31-16	2,92-15	8,77-15	1,74-14	2,79-14	4,00-14	5,44-14	1,17-13
36, 0	34, 1	1,85-15	1,02-14	2,13-14	3,41-14	4,79-14	6,28-14	7,92-14	1,4313
38, 0	36, 1	1,01-14	2,53-14	3,99-14	5,52-14	7,08-14	8,65-14	1,03-13	1,62-13
40, 0	38, 1	3,27-14	4,18-14	5,62-14	7,36-14	9,16-14	1,09-13	1,26-13	1,81-13
42, 0	40, 1	4,04-14	5,59-14	7,65-14	9,82-14	1,19-13	1,36-13	1,52-13	1,90-13
44, 0	42, 1	1,47-14	3,71-14	5,77-14	7,88-14	9,83-14	1,15-13	1,29-13	1,64-13

Таблица П.3. Константы скорости экзотермических процессов двухквантового VV обмена $N_2(v)+N_2(u)\rightarrow N_2(v')+N_2(u')$ (Kurnosov et al., 2010)

		$K(v, u \rightarrow v', u'), \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$							
v, u	v', u'	T=200 K	500K	800 K	1100 K	1400 K	1700 K	2000 K	2900 K
14, 26	12, 28	2,20-16	4,69-15	2,15-14	5,49-14	1,03-13	1,64-13	2,34-13	4,64-13
14, 30	12, 32	3,19-17	1,34-15	1,02-14	3,16-14	6,48-14	1,07-13	1,57-13	3,28-13
18, 30	16, 32	4,46-16	9,27-15	4,14-14	1,03-13	1,88-13	2,89-13	3,99-13	7,39-13
18, 34	16, 36	6,38-17	2,58-15	1,90-14	5,71-14	1,12-13	1,78-13	2,51-13	4,83-13
22, 26	20, 28	2,89-14	8,68-14	1,90-13	3,40-13	5,23-13	7,28-13	9,45-13	1,61-12
22, 34	20, 36	7,96-16	1,62-14	7,00-14	1,68-13	2,95-13	4,37-13	5,84-13	1,02-12
24, 23	22, 25	1,40-13	1,60-13	2,93-13	4,94-13	7,42-13	1,02-12	1,31-12	2,19-12
24, 26	22, 28	7,65-14	1,49-13	2,77-13	4,59-13	6,82-13	9,31-13	1,19-12	2,01-12
24, 28	22, 30	4,06-14	1,13-13	2,43-13	4,29-13	6,51-13	8,93-13	1,14-12	1,89-12
24, 30	22, 32	1,92-14	8,51-14	2,05-13	3,84-13	5,99-13	8,30-13	1,06-12	1,74-12
26, 25	24, 27	1,97-13	2,10-13	3,76-13	6,26-13	9,27-13	1,25-12	1,59-12	2,57-12
26, 28	24, 30	9,36-14	1,90-13	3,50-13	5,74-13	8,42-13	1,13-12	1,43-12	2,33-12
26, 30	24, 32	5,07-14	1,43-13	3,05-13	5,32-13	7,97-13	1,08-12	1,36-12	2,19-12
26, 38	24, 40	1,30-15	2,54-14	1,05-13	2,43-13	4,13-13	5,95-13	7,82-13	1,37-12
28, 27	26, 29	2,53-13	2,66-13	4,72-13	7,79-13	1,14-12	1,5312	1,92-12	3,03-12
28, 30	26, 32	1,14-13	2,37-13	4,34-13	7,04-13	1,02-12	1,36-12	1,69-12	2,44-12
28, 32	26, 34	6,48-14	1,80-13	3,76-13	6,47-13	9,58-13	1,28-12	1,61-12	2,55-12
28,34	26, 36	3,18-14	1,33-13	2,41-13	4,74-13	8,61-13	1,17-12	1,48-12	2,37-12
30, 29	28, 31	3,00-13	3,24-13	5,78-13	9,45-13	1,37-12	1,81-12	2,26-12	3,51-12
30, 32	28, 34	1,60-13	2,94-13	5,29-13	8,46-13	1,21-12	1,60-12	1,98-12	3,12-12
30, 34	28, 36	7,74-14	2,17-13	4,50-13	7,66-13	1,1212	1,48-12	1,84-12	2,90-12
30, 42	28, 44	1,98-15	3,68-14	1,43-13	3,13-13	5,09-13	7,13-13	9,25-13	1,67-12
32, 31	30, 33	4,05-13	4,15-13	7,09-13	1,13-12	1,62-12	2,12-12	2,60-12	3,97-12
32, 34	30, 36	1,91-13	3,59-13	6,33-13	9,98-13	1,41-12	1,83-12	2,26-12	3,51-12
32, 36	30, 38	9,59-14	2,62-13	5,31-13	8,85-13	1,27-12	1,66-12	2,03-12	3,16-12

Продолжение Таблицы П.3.

v, u	v', u'	200 К	500 К	800 К	1100 К	1400 К	1700 К	2000 К	2900 К
32, 38	30, 40	4,59-14	1,93-13	4,34-13	7,59-13	1,12-12	1,47-12	1,83-12	2,89-12
34, 33	32, 35	4,36-13	4,88-13	8,40-13	1,33-12	1,88-12	2,43-12	2,96-12	4,41-12
34, 34	32, 36	3,69-13	4,79-13	8,02-13	1,26-12	1,77-12	2,28-12	2,77-12	4,15-12
34, 36	32, 38	2,32-13	4,27-13	7,43-13	1,15-12	1,59-12	2,04-12	3,48-12	3,79-12
34, 38	32, 40	1,16-13	3,12-13	6,22-13	1,02-12	1,44-12	1,86-12	2,27-12	3,50-12
36, 35	34, 37	6,75-13	6,09-13	9,84-13	1,52-12	2,10-12	2,66-12	3,19-12	4,63-12
36, 36	34, 38	4,53-13	5,72-13	9,36-13	1,44-12	2,00-12	2,55-12	3,07-12	4,55-12
36,38	34, 40	2,71-13	5,04-13	8,64-13	1,32-12	1,80-12	2,28-12	2,75-12	4,17-12
36, 40	34, 42	1,35-13	3,68-13	7,08-13	1,10-12	1,48-12	1,79-12	2,04-12	–
36, 42	34, 44	6,72-14	2,71-13	5,78-13	9,64-13	1,35-12	1,66-12	1,88-12	–
38, 37	36, 39	6,52-13	6,94-13	1,14-13	1,73-12	2,32-12	2,81-12	3,15-12	–

Таблица П.4. Константы скорости экзотермических процессов одноквантового VV' обмена $\text{CO}(v)+\text{N}_2(u)\rightarrow\text{CO}(v')+\text{N}_2(u')$ (Kurnosov et al., 2010)

		$K(v, u \rightarrow v', u'), \text{cm}^3 \text{c}^{-1}$							
v, u	v', u'	200 К	500 К	800 К	1100 К	1400 К	1700 К	2000 К	2900 К
1, 0	0, 1	2,38-15	1,41-14	2,57-14	3,70-14	4,84-14	5,97-14	7,11-14	1,06-13
1, 1	0, 2	8,71-15	3,90-14	6,73-14	9,52-14	1,22-13	1,47-13	1,71-13	2,36-13
1, 3	0, 4	5,99-14	1,23-13	1,76-13	2,30-13	2,84-13	3,36-13	3,85-13	5,26-13
1, 7	0, 8	4,74-13	4,50-13	5,29-13	6,37-13	7,53-13	8,68-13	9,77-13	1,29-12
1, 9	0, 10	4,43-13	4,74-13	5,82-13	7,15-13	8,54-13	9,88-13	1,11-12	1,47-12
1, 14	0, 15	7,34-14	2,70-13	4,82-13	6,83-13	8,70-13	1,04-12	1,19-12	1,61-12
10, 0	9, 1	1,49-16	8,17-15	3,70-14	9,15-14	1,69-13	2,63-13	3,70-13	7,15-13
10, 1	9, 2	5,31-16	2,35-14	9,66-14	2,26-13	4,01-13	6,07-13	8,34-13	1,54-12
10, 2	9, 3	1,41-15	4,98-14	1,88-13	4,16-13	7,11-13	1,05-12	1,41-12	2,49-12
10, 3	9, 4	3,34-15	9,11-14	3,13-13	6,59-13	1,09-12	1,57-12	2,70-12	3,52-12
10, 5	9, 6	1,70-14	2,78-13	7,75-13	1,42-12	2,15-12	2,91-12	3,67-12	5,81-12

Продолжение Таблицы П.4.

v, u	v', u'	200 K	500 K	800 K	1100 K	1400 K	1700 K	2000 K	2900 K
10, 11	9, 12	1,88-12	3,73-12	4,95-12	6,24-12	7,64-12	9,09-12	1,05-11	1,46-11
10, 13	9, 14	5,52-12	6,44-12	7,25-12	8,52-12	1,01-11	1,18-11	1,35-11	1,83-11
10, 15	9, 16	1,01-11	8,03-12	8,58-12	1,00-11	1,18-11	1,37-11	1,57-11	2,12-11
10, 16	9, 17	9,80-12	8,97-12	9,49-12	1,08-11	1,26-11	1,46-11	1,65-11	2,21-11
10, 17	9, 18	8,34-12	8,71-12	9,61-12	1,11-11	1,29-11	1,48-11	1,68-11	2,24-11
10, 18	9, 19	6,68-12	7,79-12	9,02-12	1,06-11	1,25-11	1,45-11	1,65-11	2,22-11
10, 20	9, 21	3,15-12	6,64-12	8,35-12	1,02-11	1,22-11	1,43-11	1,63-11	2,19-11
20, 6	19, 7	3,68-16	3,73-14	2,26-13	6,46-13	1,29-12	2,12-12	3,09-12	6,31-12
20, 10	19, 11	5,54-15	2,35-13	9,55-13	2,20-12	3,83-12	5,67-12	7,62-12	1,32-11
20, 15	19, 16	1,55-13	2,13-12	5,05-12	8,11-12	1,12-11	1,41-11	1,70-11	2,43-11
20, 19	19, 20	3,82-12	1,01-11	1,33-11	1,63-11	1,95-11	2,27-11	2,58-11	3,40-11
20, 21	19, 22	1,19-11	1,66-11	1,92-11	2,21-11	2,54-11	2,88-11	3,21-11	4,08-11
20, 23	19, 24	2,37-11	2,12-11	2,26-11	2,56-11	2,92-11	3,29-11	3,66-11	4,59-11
20, 25	19, 26	2,95-11	2,65-11	2,68-11	2,92-11	3,25-11	3,62-11	3,97-11	4,86-11
20, 26	19, 27	2,47-11	2,52-11	2,68-11	2,95-11	3,29-11	3,64-11	3,99-11	4,85-11
2, 1	3, 0	1,02-14	4,19-14	7,82-14	1,14-13	1,49-13	1,84-13	2,20-13	3,32-13
3, 1	4, 0	9,49-15	4,52-14	8,93-14	1,35-13	1,82-13	2,29-13	2,77-13	4,25-13
5, 1	6, 0	6,68-15	3,81-14	8,90-14	1,52-13	2,20-13	2,90-13	3,62-13	5,83-13
7, 1	8, 0	4,59-15	3,65-14	9,07-14	1,62-13	2,43-13	3,29-13	4,19-13	7,01-13
11, 1	12, 0	1,59-15	1,76-14	6,02-14	1,29-13	2,17-13	3,19-13	4,31-13	8,02-13
15, 1	16, 0	6,20-16	9,20-15	3,84-14	9,49-14	1,75-13	2,73-13	3,86-13	7,82-13

Таблица П.5. Константы скорости процессов асимметричного VV' обменаCO (v)+N₂ (u)→CO(v')+N₂(u') при различных температурах (Kurnosov et al., 2010)

		K(v, u→v', u'), см³с⁻¹							
v, u	v', u'	200 К	500 К	800 К	1100 К	1400 К	1700 К	2000 К	2900 К
33, 0	31, 1	1,23-15	8,53-15	2,26-14	4,11-14	6,10-14	8,13-14	1,02-13	1,73-13
34, 0	32, 1	2,65-15	1,47-14	3,39-14	5,65-14	7,94-14	1,01-13	1,23-13	1,93-13
35, 0	33, 1	5,94-15	2,90-14	5,64-14	8,13-14	1,03-13	1,24-13	1,43-13	2,07-13
36, 0	34, 1	1,44-14	4,86-14	7,82-14	1,04-13	1,27-13	1,48-13	1,67-13	2,27-13
37, 0	35, 1	4,18-14	8,31-14	1,09-13	1,32-13	1,53-13	1,72-13	1,89-13	2,45-13
38, 0	36, 1	1,04-13	1,19-13	1,38-13	1,60-13	1,81-13	2,00-13	2,18-13	2,721-3
39, 0	37, 1	1,69-13	1,57-13	1,72-13	1,93-13	2,15-13	2,34-13	2,52-13	3,02-13
40, 0	38, 1	2,60-13	1,84-13	1,91-13	2,15-13	2,41-13	2,65-13	2,85-13	3,34-13
41, 0	39, 1	1,47-13	1,61-13	1,85-13	2,14-13	2,41-13	2,64-13	2,83-13	3,28-13
42, 0	40, 1	8,46-14	1,29-13	1,64-13	1,97-13	2,25-13	2,48-13	2,67-13	3,09-13
43, 0	41, 1	3,32-14	9,44-14	1,37-13	1,72-13	2,02-13	2,25-13	2,43-13	2,86-13
45, 0	43, 1	3,02-15	3,46-14	8,00-14	1,21-13	1,55-13	1,81-13	2,02-13	2,51-13
47, 0	45, 1	4,62-16	1,14-14	3,80-14	7,19-14	1,05-13	1,34-13	1,58-13	2,16-13
32, 1	30, 2	9,33-16	7,98-15	2,30-14	4,56-14	7,42-14	1,08-13	1,48-13	2,96-13
36, 1	34, 2	1,84-14	7,93-14	1,35-13	1,84-13	2,28-13	2,71-13	3,15-13	4,54-13
38, 1	36, 2	1,42-13	2,03-13	2,39-13	2,83-13	3,28-13	3,72-13	4,16-13	5,43-13
39, 1	37, 2	2,69-13	2,72-13	3,06-13	3,53-13	4,01-13	4,46-13	4,88-13	6,07-13
40, 1	38, 2	4,32-13	3,53-13	3,70-13	4,12-13	4,60-13	5,05-13	5,46-13	6,5613
41, 1	39, 2	4,79-13	3,82-13	4,02-13	4,47-13	4,96-13	5,41-13	5,82-13	6,83-13
42, 1	40, 2	2,60-13	3,17-13	3,65-13	4,22-13	4,79-13	5,29-13	5,71-13	6,69-13
44, 1	42, 2	4,48-14	1,68-13	2,26-13	2,32-13	2,08-13	1,75-13	1,43-13	–
32, 2	30, 3	9,54-16	8,89-15	2,75-14	5,74-14	9,64-14	1,45-13	2,03-13	4,27-13
36, 2	34, 3	1,76-14	8,55-14	1,65-13	2,39-13	3,08-13	3,76-13	4,45-13	6,66-13
38, 2	36, 3	1,19-13	2,52-13	3,20-13	3,86-13	4,53-13	5,19-13	5,85-13	7,88-13
39, 2	37, 3	3,14-13	3,66-13	4,13-13	4,69-13	5,27-13	5,85-13	6,44-13	8,31-13

Продолжение Таблицы П.5.

v, u	v', u'	200 К	500 К	800 К	1100 К	1400 К	1700 К	2000 К	2900 К
40, 2	38, 3	5,04-13	4,74-13	5,03-13	5,50-13	6,04-13	6,59-13	7,17-13	8,94-13
41, 2	39, 3	7,45-13	5,85-13	5,95-13	6,35-13	6,84-13	7,36-13	7,89-13	9,48-13
42, 2	40, 3	5,59-13	5,40-13	5,92-13	6,70-13	7,50-13	8,22-13	8,85-13	1,03-12
44, 2	42, 3	1,42-14	3,26-13	4,38-13	5,44-13	6,39-13	7,18-13	7,83-13	9,24-13

Таблица П.6. Константы скорости процессов асимметричного VV' обмена трех квантов на два кванта $\text{CO}(v)+\text{N}_2(u)\rightarrow\text{CO}(v')+\text{N}_2(u')$ (Kurnosov et al., 2010)

$K(v, u \rightarrow v', u'), \text{cm}^3\text{s}^{-1}$									
v, u	v', u'	200 К	500 К	800 К	1100 К	1400 К	1700 К	2000 К	2900 К
25, 0	22, 2	1,62-17	1,47-17	1,81-17	2,50-17	3,71-17	5,92-17	9,88-17	3,70-16
26, 0	23, 2	1,05-17	1,38-17	1,89-17	2,74-17	4,19-17	6,83-17	1,16-16	5,00-16
27, 0	24, 2	3,04-18	9,12-18	1,55-17	2,52-17	4,15-17	7,08-17	1,23-16	5,36-16

Приложение II. Константы скорости VV обмена между молекулами CO

Таблица П.7.

Константы скорости одноквантового VV обмена между молекулами CO (Billing et al., 2003), (Coletti et al., 2000)

		$K(v_1, v_2 \rightarrow v_1', v_2'), \text{cm}^3 \text{c}^{-1}$					
v_1, v_2	\rightarrow	v_1', v_2'	$\Delta E, \text{cm}^{-1}$	100 K	200 K	300 K	500 K
1, 1		0, 2	26,48	4,46E-12	3,15E-12	2,71E-12	2,25E-12
1, 2		0, 3	52,91	5,72E-12	3,85E-12	3,26E-12	2,77E-12
1, 3		0, 4	79,27	3,16E-12	3,54E-12	3,48E-12	3,00E-12
1, 4		0, 5	105,6	1,19E-12	2,20E-12	3,40E-12	3,98E-12
1, 5		0, 6	131,8	4,08E-13	7,98E-13	1,33E-12	2,24E-12
1, 6		0, 7	158,0	2,65E-13	3,93E-13	6,23E-13	1,19E-12
1, 8		0, 9	210,1	4,46E-14	1,23E-13	2,52E-13	6,49E-13
1, 9		0, 10	236,1	4,87E-14	1,04E-13	1,81E-13	4,22E-13
1, 19		0, 20	492,0	1,15E-15	1,84E-15	5,05E-15	1,95E-14
1, 24		0, 25	617,6	1,17E-15	8,85E-16	1,66E-15	6,60E-15
1, 29		0, 30	742,7	1,36E-15	6,95E-16	7,25E-16	2,15E-15
1, 34		0, 35	863,0	1,54E-15	7,11E-16	5,55E-16	9,96E-16
1, 39		0,40	984,6	3,16E-15	7,43E-16	5,41E-16	7,84E-16
2, 2		1, 3	26,42	1,05E-11	7,72E-12	6,93E-12	5,98E-12
2, 9		1, 10	209,6	1,24E-13	3,10E-13	6,12E-13	1,46E-12
4, 4		3, 5	26,34	3,52E-11	2,88E-11	2,61E-11	2,32E-11
4, 5		3, 6	52,5	3,75E-11	2,97E-11	2,59E-11	2,27E-11
5, 10		4, 11	156,3	1,55E-12	3,37E-12	5,67E-12	1,06E-11
5, 30		4, 31	661,8	7,00E-15	4,57E-15	6,00E-15	1,97E-14
5, 35		4, 36	784,0	8,79E-15	4,22E-15	4,09E-15	1,09E-14
6, 6		5, 7	26,2	6,49E-11	5,29E-11	4,82E-11	4,15E-11
7, 10		6, 11	104,07	1,54E-11	2,80E-11	4,16E-11	5,30E-11
8, 8		7, 9	26,0	9,42E-11	8,03E-11	7,52E-11	6,69E-11
8, 10		7, 11	77,96	4,30E-11	6,80E-11	7,41E-11	6,87E-11
9, 10		8, 11	51,91	1,11E-10	9,76E-11	8,86E-11	7,79E-11
10, 10		9, 11	25,9	1,08E-10	1,08E-10	1,07E-10	9,76E-11
10, 11		9, 12	51,79	1,33E-10	1,20E-10	1,12E-10	1,04E-10

Продолжение Таблицы П.7.

		$K(v_1, v_2 \rightarrow v_1', v_2'), \text{cm}^3\text{s}^{-1}$					
v_1, v_2	\rightarrow	v_1', v_2'	$\Delta E, \text{cm}^{-1}$	100 K	200 K	300 K	500 K
10, 15		9, 16	154,6	6,45E-12	1,02E-11	1,74E-11	3,69E-11
12, 12		11, 13	25,8	1,25E-10	1,22E-10	1,18E-10	1,10E-10
12, 15		11, 16	102,8	3,65E-11	7,05E-11	1,03E-10	1,25E-10
13, 13		12, 14	25,7	1,24E-10	1,27E-10	1,32E-10	1,33E-10
13, 15		12, 16	77,4	8,60E-11	1,28E-10	1,41E-10	1,37E-10
14, 14		13, 15	25,7	1,34E-10	1,40E-10	1,45E-10	1,46E-10
8, 8		7, 9	26,0	9,42E-11	8,03E-11	7,52E-11	6,69E-11
14, 14		13, 15	25,7	1,34E-10	1,40E-10	1,45E-10	1,46E-10
14, 15		13, 16	51,3	1,87E-10	1,76E-10	1,61E-10	1,46E-10
15, 15		14, 16	25,6	1,46E-10	1,47E-10	1,52E-10	1,50E-10
15, 17		14, 18	76,6	1,19E-10	1,78E-10	1,90E-10	1,78E-10
15, 20		14, 21	152,4	1,30E-11	1,92E-11	3,09E-11	6,00E-11
17, 20		16, 21	101,5	6,48E-11	1,03E-10	1,48E-10	1,83E-10
18, 18		17, 19	25,4	1,46E-10	1,57E-10	1,66E-10	1,46E-10
18, 20		17, 21	76,1	1,41E-10	2,03E-10	2,18E-10	2,12E-10
19, 20		18, 21	50,66	2,13E-10	2,36E-10	2,31E-10	2,23E-10
20, 20		19, 21	25,3	1,82E-10	1,86E-10	1,99E-10	2,10E-10
20, 39		19, 40	492,0	7,01E-14	5,96E-14	2,21E-13	8,33E-13
22, 22		21, 23	25,2	1,66E-10	1,87E-10	2,02E-10	2,15E-10
24, 24		23, 25	25,0	1,85E-10	2,07E-10	2,15E-10	2,21E-10
25, 30		24, 31	149,0	4,67E-11	4,46E-11	5,86E-11	9,65E-11
26, 26		25, 27	24,9	1,83E-10	1,94E-10	2,07E-10	2,25E-10
27, 30		26, 31	98,77	1,11E-10	1,54E-10	2,23E-10	2,89E-10
28, 28		27, 29	24,8	1,94E-10	2,12E-10	2,25E-10	2,42E-10
28, 30		27, 31	74,21	1,60E-10	2,46E-10	2,69E-10	2,78E-10
29, 30		28, 31	49,41	2,67E-10	2,99E-10	3,06E-10	3,11E-10

Продолжение Таблицы П.7.

v_1, v_2	\rightarrow	v_1', v_2'	$\Delta E, \text{cm}^{-1}$	100 K	200 K	300 K	500 K
30, 30		29, 31	24,7	1,90E-10	2,15E-10	2,32E-10	2,48E-10
30, 35		29,36	147,1	8,90E-11	6,83E-11	8,65E-11	1,48E-10
32, 35		31, 36	97,80	1,25E-10	1,85E-10	2,64E-10	3,31E-10
33, 35		32, 36	73,0	1,69E-10	2,64E-10	3,02E-10	3,27E-10
34, 35		33, 36	48,60	2,55E-10	3,03E-10	3,26E-10	3,49E-10
35, 35		34, 36	24,3	2,19E-10	2,50E-10	2,69E-10	2,97E-10
35, 36		34, 37	48,50	2,62E-10	3,15E-10	3,30E-10	3,38E-10
35, 40		34, 41	145,2	1,19E-10	9,03E-11	1,14E-10	1,85E-10
38, 40		37, 41	72,02	1,93E-10	3,17E-10	3,46E-10	3,34E-10
39, 40		38, 41	48,2	2,60E-10	3,14E-10	3,26E-10	3,45E-10
40, 40		39, 41	24,0	2,51E-10	2,76E-11	3,00E-10	3,20E-10
40, 41		39, 42	48,04	2,87E-10	3,32E-10	3,44E-10	3,66E-10

Таблица П.8.

Константы скорости двухквантового VV обмена между молекулами CO (Billing et al., 2003), (Coletti et al., 2000)

v_1, v_2	\rightarrow	v_1', v_2'	$\Delta E, \text{cm}^{-1}$	$K(v_1, v_2 \rightarrow v_1', v_2'), \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$			
				100 K	200 K	300 K	500 K
4, 4		2, 6	105,2	5,90E-13	3,85E-13	2,78E-13	1,76E-13
4, 5		2, 7	157,5	3,70E-13	2,06E-13	1,68E-13	1,36E-13
5, 6		3, 8	157,2	5,90E-13	3,85E-13	2,78E-13	1,76E-13
5, 10		3, 12	364,8	1,64E-15	5,37E-15	1,14E-14	4,16E-14
6, 6		4, 8	104,7	2,10E-12	1,64E-12	1,24E-12	7,70E-13
8, 8		6, 10	104,4	6,01E-12	4,50E-12	3,44E-12	2,19E-12
8, 10		6, 12	207,9	4,72E-13	9,93E-13	1,35E-12	1,55E-12
9, 10		7, 12	155,7	3,55E-12	3,24E-12	2,92E-12	2,40E-12
10, 10		8, 12	103,7	1,08E-11	8,49E-12	6,88E-12	4,83E-12
10, 15		8, 17	360,7	2,73E-14	7,41E-14	2,12E-13	7,20E-13
11, 10		9, 12	51,9	1,82E-11	1,09E-11	8,42E-12	6,26E-12
12, 12		10, 14	103,2	1,76E-11	1,39E-11	1,15E-11	8,13E-12

Продолжение Таблицы П.8.

v_1, v_2	\rightarrow	v_1', v_2'	$\Delta E, \text{cm}^{-1}$	$K(v_1, v_2 \rightarrow v_1', v_2'), \text{cm}^3 \text{c}^{-1}$			
				100 K	200 K	300 K	500 K
12, 15		10, 17	257,0	5,05E-13	1,46E-12	2,63E-12	4,12E-12
13, 13		11, 15	102,9	2,05E-11	1,61E-11	1,32E-11	9,55E-12
14, 14		12, 16	102,7	2,64E-11	2,06E-11	1,70E-11	1,30E-11
14, 15		12, 17	153,8	1,40E-11	1,35E-11	1,38E-11	1,29E-11
15, 15		13, 17	102,4	3,11E-11	2,45E-11	2,12E-11	1,67E-11
15, 17		13, 19	204,4	6,33E-12	1,00E-11	1,21E-11	1,30E-11
15, 20		13, 22	355,7	1,44E-13	2,96E-13	6,13E-13	1,68E-12
18, 18		16, 20	101,7	4,91E-11	4,09E-11	3,62E-11	2,85E-11
18, 20		16, 22	202,9	1,18E-11	1,69E-11	2,05E-11	2,39E-11
19, 20		17, 22	152,0	3,97E-11	3,90E-11	3,95E-11	3,78E-11
20, 20		18, 22	101,2	6,94E-11	5,81E-11	5,01E-11	3,74E-11
21, 20		19, 22	50,4	8,50E-11	6,05E-11	4,97E-11	3,98E-11
22, 22		20, 24	100,7	6,71E-11	6,40E-11	5,71E-11	4,43E-11
24, 24		22, 26	100,2	9,80E-11	8,41E-11	7,28E-11	5,85E-11
25, 30		23,32	347,6	2,35E-12	2,42E-12	3,76E-12	8,40E-12
26, 26		24, 28	99,7	1,00E-10	8,89E-11	8,09E-11	6,83E-11
28, 28		26, 30	99,2	1,03E-10	9,05E-11	8,20E-11	6,98E-11
28, 30		26, 32	197,8	4,22E-11	4,89E-11	5,79E-11	6,50E-11
29, 30		27, 32	148,2	9,60E-11	9,70E-11	9,79E-11	9,18E-11
30, 30		28, 32	98,7	1,19E-10	1,13E-10	1,00E-10	8,42E-11
30, 35		28, 37	343,3	1,29E-11	7,02E-12	8,57E-12	1,66E-11
32, 35		30, 37	244,5	3,99E-11	3,90E-11	5,51E-11	7,72E-11
33, 35		31, 37	194,6	7,53E-11	8,76E-11	1,01E-10	1,12E-10
34, 35		32, 37	148,8	1,29E-10	1,20E-10	1,21E-10	1,17E-10
35, 35		33, 37	97,4	1,34E-10	1,25E-10	1,17E-10	1,05E-10
35, 40		33, 42	338,8	3,83E-11	1,86E-11	2,03E-11	3,45E-11
36, 35		34, 37	48,5	1,39E-10	1,24E-10	1,19E-10	1,14E-10

Продолжение Таблицы П.8.

		$K(v_1, v_2 \rightarrow v_1', v_2'), \text{cm}^3\text{c}^{-1}$					
v_1, v_2	\rightarrow	v_1', v_2'	$\Delta E, \text{cm}^{-1}$	100 K	200 K	300 K	500 K
38, 40		36, 42	192,0	8,30E-11	8,90E-11	1,01E-10	1,07E-10
39, 40		37, 42	144,5	1,42E-10	1,41E-10	1,49E-10	1,48E-10
40, 40		38, 42	96,2	1,35E-10	1,30E-10	1,24E-10	1,10E-10
41, 40		39, 42	48,04	1,41E-10	1,34E-10	1,22E-10	1,09E-10

Таблица П.9.

Константы скорости трехквантового VV обмена между молекулами CO (Billing et al., 2003), (Coletti et al., 2000)

		$K(v_1, v_2 \rightarrow v_1', v_2'), \text{cm}^3\text{c}^{-1}$					
v_1, v_2	\rightarrow	v_1', v_2'	$\Delta E, \text{cm}^{-1}$	100 K	200 K	300 K	500 K
4, 5		1, 8	315,0	3,02E-16	1,90E-16	1,88E-16	2,20E-16
5, 10		2, 13	625,4	7,80E-19	3,54E-18	1,34E-17	1,13E-16
6, 6		3, 9	235,6	1,24E-14	7,07E-15	5,11E-15	3,30E-15
7, 10		4, 13	468,3	8,86E-17	5,74E-16	1,57E-15	3,66E-15
9, 10		6, 13	311,5	2,47E-14	2,88E-14	2,62E-14	2,61E-14
10, 10		7, 13	233,3	1,07E-13	8,38E-14	8,27E-14	7,76E-14
10, 15		7, 18	618,4	4,60E-17	3,52E-16	1,50E-15	6,65E-15
11, 10		8, 13	155,3	6,62E-13	3,62E-13	2,82E-13	2,02E-13
12, 15		9, 18	462,7	1,73E-15	8,56E-15	1,78E-14	3,60E-14
13, 13		10, 16	231,6	5,16E-13	3,63E-13	3,48E-13	3,29E-13
14, 15		11, 18	307,7	1,53E-13	1,96E-13	2,50E-13	3,16E-13
15, 15		12, 18	230,5	9,98E-13	7,27E-13	6,65E-13	5,88E-13
15, 20		12, 23	609,5	5,15E-16	2,04E-15	6,01E-15	2,42E-14
17, 15		14, 18	76,62	1,30E-11	8,82E-12	6,59E-12	4,22E-12
17, 20		14, 23	457,1	2,35E-14	1,09E-13	1,90E-13	3,02E-13
18, 18		15, 21	228,8	2,51E-12	2,08E-12	2,11E-12	1,96E-12
19, 20		16, 23	303,9	1,55E-12	1,53E-12	1,64E-12	1,68E-12

Продолжение Таблицы П.9.

			$K(v_1, v_2 \rightarrow v_1', v_2'), \text{cm}^3 \text{c}^{-1}$				
v_1, v_2	\rightarrow	v_1', v_2'	$\Delta E, \text{cm}^{-1}$	100 K	200 K	300 K	500 K
20, 20		17, 23	227,7	4,96E-12	3,94E-12	3,47E-12	2,90E-12
24, 24		21, 27	225,4	1,19E-11	9,19E-12	8,81E-12	8,34E-12
25, 30		22, 33	595,9	5,05E-14	7,48E-14	1,39E-13	4,00E-13
26, 26		23, 29	224,3	1,53E-11	1,29E-11	1,22E-11	1,04E-11
27, 25		24, 28	74,7	7,02E-11	5,12E-11	3,91E-11	2,70E-11
27, 30		24, 33	587,9	9,94E-13	1,31E-12	2,10E-12	3,63E-12
28, 28		25, 31	223,2	2,43E-11	1,92E-11	1,82E-11	1,69E-11
29, 30		26, 33	296,4	1,30E-11	1,17E-11	1,27E-11	1,44E-11
30, 30		27, 33	222,1	3,36E-11	2,54E-11	2,33E-11	2,09E-11
30, 35		27, 38	588,4	5,26E-13	2,85E-13	3,88E-13	9,88E-13
32, 30		29, 33	73,83	1,17E-10	7,78E-11	5,93E-11	4,17E-11
32, 35		29, 38	440,1	3,51E-12	3,66E-12	5,60E-12	9,12E-12
33, 35		30, 38	365,0	1,53E-11	1,40E-11	1,53E-11	1,75E-11
34, 35		31, 38	291,6	2,97E-11	2,39E-11	2,62E-11	2,80E-11
35, 35		32, 38	219,2	6,26E-11	4,36E-11	3,81E-11	3,29E-11
35, 36		32, 39	290,7	3,51E-11	2,93E-11	3,08E-11	3,37E-11
35, 40		32, 43	580,0	2,11E-12	1,44E-12	1,79E-12	3,83E-12
36, 35		33, 38	145,4	8,67E-11	6,25E-11	5,42E-11	4,24E-11
37, 35		34, 38	72,61	1,13E-10	9,24E-11	7,73E-11	5,83E-11
38, 40		35, 43	360,1	2,46E-11	1,97E-11	2,21E-11	2,77E-11
39, 40		36, 43	288,9	4,32E-11	4,06E-11	4,56E-11	4,93E-11
40, 40		37, 43	216,4	8,66E-11	5,90E-11	5,56E-11	5,43E-11
41, 40		38, 43	144,1	1,26E-10	1,01E-10	8,64E-11	6,52E-11
42, 40		39, 43	71,64	1,34E-10	1,12E-10	9,71E-11	7,85E-11

Таблица П.10.

Константы скорости четырехквантового VV обмена между молекулами CO (Billing et al., 2003), (Coletti et al., 2000)

		$K(v_1, v_2 \rightarrow v_1', v_2'), \text{cm}^3 \text{c}^{-1}$					
v_1, v_2	\rightarrow	v_1', v_2'	$\Delta E, \text{cm}^{-1}$	100 K	200 K	300 K	500 K
28, 25		24, 29	97,1	1,33E-11	7,24E-12	5,54E-12	4,04E-12
26, 25		22, 29	299,1	1,88E-12	1,11E-12	9,55E-13	8,41E-13
29, 30		25, 34	494,1	3,61E-13	3,99E-13	4,88E-13	6,95E-13
30, 35		26, 39	882,6	3,26E-15	3,27E-15	6,25E-15	2,47E-14
30, 30		26, 34	394,8	1,42E-12	1,17E-12	1,15E-12	1,19E-12
32, 30		28, 34	196,9	3,24E-11	1,55E-11	1,11E-11	8,93E-12
33, 30		29, 34	98,3	4,24E-11	2,12E-11	1,55E-11	1,12E-11
34, 35		30, 39	486,0	1,24E-12	1,14E-12	1,38E-12	1,90E-12
35, 40		31, 44	871,4	3,31E-14	2,69E-14	4,25E-14	1,25E-13
36, 35		32, 39	290,8	1,56E-11	8,22E-12	6,84E-12	5,99E-12
37, 35		33, 39	193,6	5,96E-11	2,97E-11	2,26E-11	1,71E-11
38, 35		34, 39	97,07	7,24E-11	4,31E-11	3,40E-11	2,58E-11
39, 40		35, 44	481,6	3,91E-12	3,61E-12	3,94E-12	4,58E-12
41, 40		37, 44	288,2	4,84E-11	2,17E-11	1,66E-11	1,42E-11
42, 40		38, 44	191,0	7,91E-11	4,86E-11	3,93E-11	3,17E-11
43, 40		39, 44	95,81	9,81E-11	6,06E-11	5,01E-11	4,16E-11

Таблица П.11.

Константы скорости асимметричного VV обмена между молекулами CO: $\text{CO}(v)+\text{CO}(0)\rightarrow\text{CO}(v-2)+\text{CO}(1)$. Данные заимствованы из (Coletti et al., 2000).

		$K(v_1, v_2 \rightarrow v_1', v_2'), \text{cm}^3 \text{c}^{-1}$					
v_1, v_2	\rightarrow	v_1', v_2'	$\Delta E, \text{cm}^{-1}$	100 K	200 K	300 K	500 K
35, 0		33, 1	436,7	2,65E-16	5,72E-16	1,37E-15	4,77E-15
36, 0		34, 1	387,9	6,40E-16	1,39E-15	3,20E-15	9,17E-15
37, 0		35, 1	339,3	1,48E-15	3,43E-15	6,71E-15	1,58E-14
38, 0		36, 1	290,7	5,52E-15	9,53E-15	1,73E-14	4,43E-14

Продолжение Таблицы П.11.

v_1, v_2	\rightarrow	v_1', v_2'	$\Delta E, \text{cm}^{-1}$	$K(v_1, v_2 \rightarrow v_1', v_2'), \text{cm}^3 \text{c}^{-1}$			
				100 K	200 K	300 K	500 K
39, 0		37, 1	242,3	1,69E-14	2,79E-14	4,85E-14	1,05E-13
40, 0		38, 1	194,1	7,56E-14	1,02E-13	1,67E-13	3,71E-13
41, 0		39,1	145,9	3,03E-13	3,90E-13	6,50E-13	1,28E-12
42, 0		40, 1	97,84	1,59E-12	2,24E-12	3,00E-12	3,43E-12
43, 0		41, 1	49,94	8,67E-12	6,12E-12	5,13E-12	4,34E-12
44, 0		42, 1	2.15	1,42E-11	9,06E-12	7,37E-12	5,93E-12
45, 0		43, 1	-45.51	6,20E-12	5,08E-12	4,56E-12	4,35E-12
46, 0		44, 1	-93,05	5,97E-13	1,65E-12	2,55E-12	3,23E-12
47, 0		45, 1	-140,45	8,33E-14	2,58E-13	5,63E-13	1,31E-12
48, 0		46, 1	-187,75	1,22E-14	5,36E-14	1,33E-13	4,43E-13
49, 0		47, 1	-234,90	1,55E-15	1,26E-14	4,11E-14	1,53E-13