

Многоквантовый колебательный обмен высоковозбужденных молекул окиси углерода

А.А.Ионин*, Ю.М.Климачев*, Ю.Б.Конев**, А.К.Курносков***,
А.П.Напартович***, Д.В.Синицын*, Ю.В.Терехов*

Теоретически и экспериментально исследуется кинетика обмена колебательными квантами высоковозбужденных молекул СО при помощи анализа времени восстановления инверсной населенности на выделенных колебательно-вращательных переходах импульсного СО-лазера с двукратной модуляцией добротности резонатора. Впервые подробно описана модель колебательной кинетики с учетом многоквантового колебательного обмена молекул окиси углерода в интервале температур $\sim 100-300$ К. Проведено сравнение данной модели с моделью одноквантового колебательного обмена. Хорошее согласие экспериментальных данных и теоретических расчетов, выполненных на основе модели многоквантового колебательного обмена, является первым прямым доказательством в поддержку данной модели.

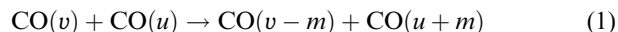
Ключевые слова: многоквантовый обмен, СО-лазер, кинетика излучения.

Введение

Механизм образования инверсии в СО-лазере основан на особенностях обмена энергией между колебательно-возбужденными молекулами, поэтому для разработки модели такого лазера необходимо изучение динамики колебательного обмена. Первой (и наиболее простой) была модель, учитывающая обмен колебательными квантами (VV-обмен) в предположении, что при столкновении передается не более одного колебательного кванта [1]. Набор констант скоростей (КС) для одноквантовых процессов $\text{CO}(v) + \text{CO}(u) \rightarrow \text{CO}(v-1) + \text{CO}(u+1)$, используемый в расчетах, проверен экспериментально только для низких колебательных уровней v и u . Для высоких колебательных уровней используемые КС основаны на экстраполяции измеренных величин. При экстраполяции использовались выражения первого порядка теории возмущений [2–5]. Однако такая процедура расчетов не имеет серьезного физического обоснования при нахождении скоростей VV-обмена для высоковозбужденных молекул СО. В частности, определяемые таким образом КС быстро растут с увеличением квантовых чисел v и u и для квазирезонансного обмена начинают превышать газокинетические значения уже при достаточно малых (~ 6) v и u .

В работе [6] были выполнены более реалистические квантомеханические численные расчеты скоростей одноквантового колебательного обмена (ОКО) для молекул СО. Расчеты колебательной функции распределения (КФР), т. е. зависимости населенности от номера колебательного уровня $N(v)$, с близкими к рассчитанному в [6] КС оказались далекими от эксперимента [7]. Это и не удивительно, т. к. в действительности уменьшение кон-

стант ОКО на высоких уровнях компенсируется ростом констант многоквантового колебательного обмена (МКО). Первое экспериментальное указание на заметную роль двухквантовых процессов обмена в установлении КФР на уровнях с $v > 15$ было получено в экспериментах с двойным резонансом в СО [8]. Проведенная в этой работе оценка КС двухквантового обмена хорошо согласовывалась с более поздними теоретическими расчетами [9, 10], из которых следовало, что m -квантовые процессы обмена



становятся значимыми, когда вероятности $(m-1)$ -квантовых процессов достигают порядка единицы (m – число передаваемых квантов). Как показано в [10], КС для процессов (1) ($m \geq 2$) приближаются к одноквантовым КС в районе колебательных квантовых чисел v , превышающих 10.

Аналитический подход к теории колебательного квантового обмена был развит в [11, 12] и упомянутых там публикациях. Эта теория может быть использована для получения законов масштабирования зависимости КС от колебательных квантовых чисел и температуры на основе экспоненциальных зависимостей сечений взаимодействия от энергии сталкивающихся молекул. Однако на практике для получения параметров аналитических аппроксимаций сечений взаимодействия необходимо выполнение расчетов, подобных представленным в [10]. Насколько нам известно, такая работа до сих пор не проделана.

В [7, 13] построена кинетическая модель СО-лазера, в которой было принято во внимание МКО. Необходимые для этой модели КС при фиксированной температуре $T = 100$ К, взятые из работ [9, 10], привели к неплохому согласию расчетной КФР с экспериментально измеренной. Однако выяснилось, что расчетная стационарная КФР сравнительно слабо зависит от выбора приближения для расчета КС. Расчеты [7, 13] также показали, что временные эволюции КФР после частотно-селективного

*Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 117924 Москва, Ленинский просп., 53

**Институт высоких температур РАН, Россия, 127412 Москва, Ижорская ул., 13/19

*** Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований, Россия, 142092 Троицк Моск. обл.

возмущения, характерного для работы СО-лазера [8], для высоких колебательных уровней ($v \approx 25$) сильно различаются в обеих моделях. Методика двукратной модуляции добротности резонатора (МДР) в частотно-селективном СО-лазере, предложенная в работе [14], впервые дала данные о времени восстановления инверсии населенностей, которые можно было сравнить с расчетными результатами. Такое сравнение в [15, 16] с моделью СО-лазера в приближении ОКО показало, что модель ОКО непригодна для описания установления КФР при $v \geq 14$ и необходим переход к более реалистической модели, учитывающей МКО.

Главной задачей описываемых исследований является экспериментальная проверка модели активной среды СО-лазера, принимающей в расчет МКО. В работах [7, 13] модель МКО была сформулирована для условий постоянной температуры газа. Это не позволяло сравнивать результаты расчетов с экспериментом. В настоящей работе проведено обобщение модели МКО на случай изменяющейся во времени температуры газа в интервале $\sim 100-300$ К. Для проверки данной модели МКО используются измерения времени восстановления энергии второго лазерного импульса по отношению к энергии первого при двукратной МДР в частотно-селективном СО-лазере, генерирующем на высоких колебательных переходах.

1. Постановка проблемы и кинетическая модель VV-обмена

Модель ОКО в СО-лазере для смесей СО-N₂-Не детально изложена в [17]. Помимо КС она содержит подробную информацию о всех важных процессах, происходящих в активной среде СО-лазера, таких как электронно-молекулярное возбуждение, VV-обмен между молекулами, колебательно-поступательная (VT) релаксация, спонтанное и вынужденное излучения, спектроскопические данные. В модели МКО эта информация используется без изменений.

Обзор [18], в котором обобщаются результаты расчетов КС, а также рассматриваются некоторые оригинальные статьи (напр., [10]), является тем источником информации, который был использован при построении модели МКО. В [18] представлены данные для отдельных процессов при температурах газовой смеси $T = 100, 200, 300, 500$ и 1000 К. Для трех- и четырехквантового обмена представлены только несколько КС. Нами была выполнена работа по оценке всех элементов из полной матрицы КС в кинетических уравнениях.

Схематически система кинетических уравнений, описывающих временную зависимость населенности n_v молекул СО на колебательном уровне v , описывается формулой

$$\frac{dn_v}{dt} = R_{e-v}^v + R_{VV}^v + R_{VV'}^v + R_{VT}^v + R_{sp}^v + R_{ind}^v, \quad (2)$$

где $R_{e-v}^v, R_{VV}^v, R_{VV'}^v, R_{VT}^v, R_{sp}^v, R_{ind}^v$ – скорости электронно-молекулярного возбуждения, внутри- и межмолекулярного VV-обмена, VT-релаксации, спонтанного и индуцированного излучения соответственно. Более детальные уравнения хорошо известны (напр., [3, 19]), поэтому мы их здесь не приводим. Скорости МКО вычисляются по формуле

$$R_{VV}^v = \sum_{m \geq 1} [W_{v+m,v} n_{v+m} + W_{v-m,v} n_{v-m} - (W_{v,v+m} + W_{v,v-m}) n_v], \quad (3)$$

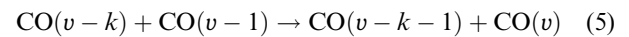
где $W_{v+m,v}$ – частота переходов с уровня $v+m$ на уровень v и $W_{v-m,v}$ – частота переходов с уровня $v-m$ на уровень v в процессах типа (1). В свою очередь частоты переходов определяются следующими формулами:

$$W_{v+m,v} = \sum_{i \geq m} Q_{v+m,v}^{i-m,i} n_{i-m}, \quad W_{v-m,v} = \sum_{i \geq m} Q_{i,i-m}^{v-m,v} n_i, \quad (4)$$

где $Q_{v+m,v}^{i-m,i}$ – КС m -квантового обмена. Для одноквантового обмена суммирование ведется не только по колебательным уровням СО, но и по уровням N₂.

Для нижних колебательных уровней эффекты ангармонизма и, следовательно, эффекты МКО играют незначительную роль, поэтому для $v < 5$ КС взяты из [17]. Анализ данных [18] позволяет для каждого числа обмениваемых квантов выбрать диапазон v , в котором вероятности многоквантовых переходов будут порядка единицы. Процессы, попадающие в данный диапазон, можно считать околорезонансными, не попадающие – нерезонансными. В нерезонансный диапазон попадают все u и v , для которых выполнено неравенство $v-u \geq 6$.

Для околорезонансных экзотермических процессов типа



КС можно представить в виде

$$Q_{v-k,v-k-1}^{v-1,v} = Q_{v-1,v-2}^{v-1,v} \Phi(v,k). \quad (6)$$

Данные, приведенные в [18], позволяют определить функцию $\Phi(v,k)$ только для некоторых квантовых чисел v . Для остальных $v \leq 16$ функция Φ была получена линейной интерполяцией. Для $v > 16$ предполагалось, что $\Phi(v,k) = \Phi(16,k)$, поскольку с ростом v зависимость Φ от k становится слабой. Данная процедура была реализована для расчетов функции Φ при температуре газа $T = 100, 200$ и 300 К. Рассчитанные таким образом КС далее называются модифицированными КС (МКС). Эти МКС были использованы для $v \geq 10$. В диапазоне $10 \geq v \geq 5$ МКС для околорезонансных процессов были рассчитаны линейной интерполяцией КС из [17, 18]. КС для нерезонансных процессов определялись линейной логарифмической интерполяцией:

$$\ln Q_{w,w-1}^{v,v+1} = \ln Q_{1,0}^{v,v+1} + (\ln Q_{v-5,v-6}^{v,v+1} - \ln Q_{1,0}^{v,v+1}) \frac{w-1}{v-6}, \quad (7)$$

где $Q_{v-5,v-6}^{v,v+1}$ и $Q_{1,0}^{v,v+1}$ – КС из [18] и [17] соответственно; $1 \leq w \leq v-5$.

Для резонансных двухквантовых экзотермических процессов данные [18] позволяют получить функцию Φ тем же способом, что и для одноквантовых процессов. Для резонансных трех- и четырехквантовых процессов данных [18] для построения функции Φ недостаточно. Нами КС для экзотермических процессов считались не зависящими от квантовых чисел и приравнялись к соответствующим КС из [18].

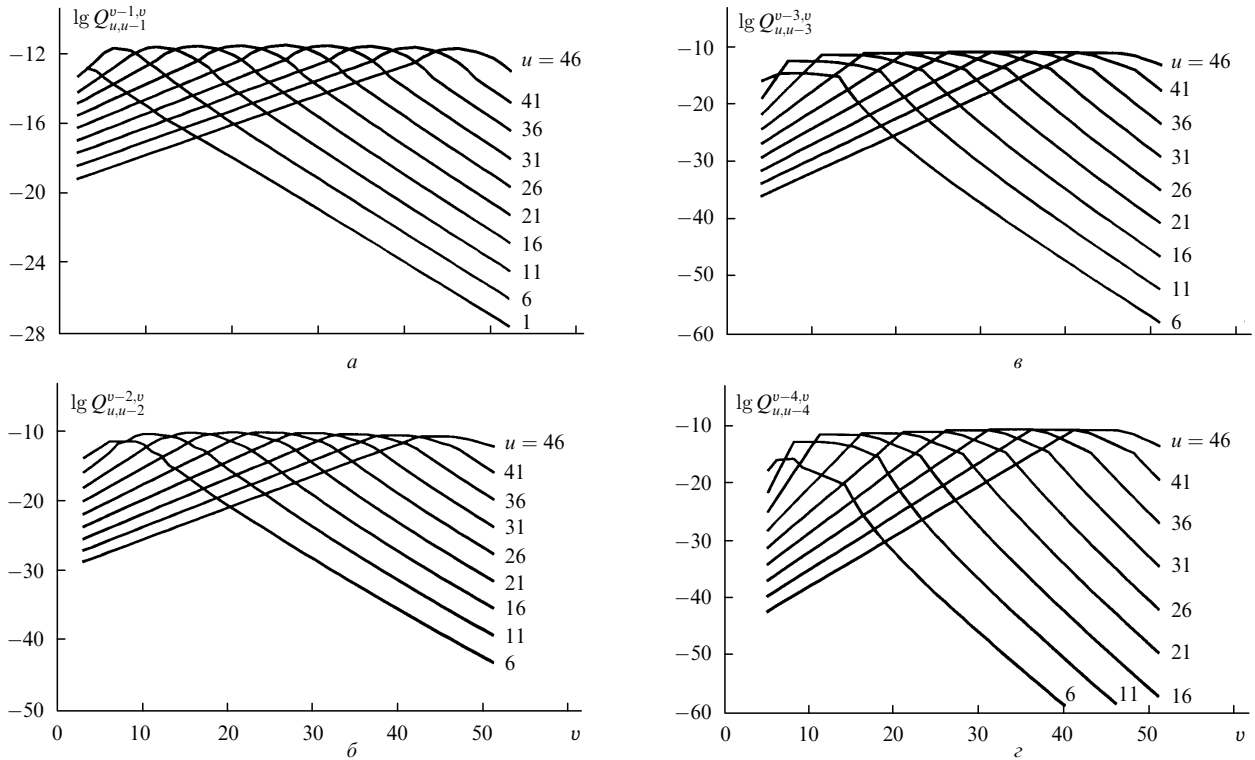


Рис.1. Константы скорости одно- (а), двух- (б), трех- (в) и четырехквантового (г) VV-обмена при $T = 100$ К.

Вероятности переходов для нерезонансных процессов малы. Их зависимость от квантовых чисел предполагалась соответствующей теории возмущений [20]. Теория возмущений дает следующую зависимость КС от начальных квантовых чисел v и u столкновительных партнеров и числа обмениваемых квантов m :

$$Q_{v,v-m}^{u,u+m} \sim \left| \frac{q_{v,v-m}}{q_{m,0}} \right|^2 \left| \frac{q_{u,u+m}}{q_{0,m}} \right|^2 F(\Delta E_{u,u+m}^{v,v-m}), \quad (8)$$

где $F(\Delta E)$ – универсальная функция адиабатичности для нерезонансных процессов (см., напр., [19]); $\Delta E_{u,u+m}^{v,v-m}$ – дефект энергии данного процесса; $q_{v,v-m}$ – матричный элемент в низшем порядке теории возмущений, в котором возможны процессы обмена m -квантами. Эти матричные элементы могут быть рассчитаны с использованием значений соответствующих коэффициентов Эйнштейна $A_{v,v'}$ спонтанных переходов и частоты переходов ν :

$$A_{v,v-m} \sim \left| \frac{q_{v,v-m}}{q_{m,0}} \right|^2 \nu_{v,v-m}^3. \quad (9)$$

Коэффициенты Эйнштейна $A_{v,v'}$ для переходов молекулы СО представлены, например, в [4].

Для нерезонансных процессов КС нормировались путем приравнивания к КС [18] на границе резонансного диапазона. МКС были определены указанным способом для $T = 100, 200$ и 300 К. При промежуточных температурах они были получены посредством линейной логарифмической интерполяции. МКС для эндотермических процессов были найдены по принципу детального равновесия. На рис.1 показаны МКС для одно-, двух-, трех- и четырехквантовых процессов при $T = 100$ К, которые были использованы в расчетах для сравнения с экспериментальными данными.

2. Экспериментальная установка и методика экспериментов

В экспериментах использовался криогенный импульсный электроионизационный СО-лазер с МДР. Длина активной среды лазера составляла 150 см, а максимальный активный объем достигал 1 л. Энергетические, спектральные и временные характеристики работы данного лазера на переходах от $3 \rightarrow 2$ до $23 \rightarrow 22$ подробно исследовались в [21].

Оптическая схема экспериментов представлена на рис.2. Лазерный резонатор состоял из оптической системы двукратной МДР и спектрального селектора, разнесенных по разные стороны активной среды l . Лазерная кювета была закрыта двумя плоскими пластинами 2 из CaF_2 , наклоненными под углом Брюстера к оси резонатора.

Оптическая система двукратной МДР состояла из плоского вращающегося зеркала 3 (скорость вращения $V \leq 60000$ мин⁻¹), сферического зеркала 4 (радиус кри-

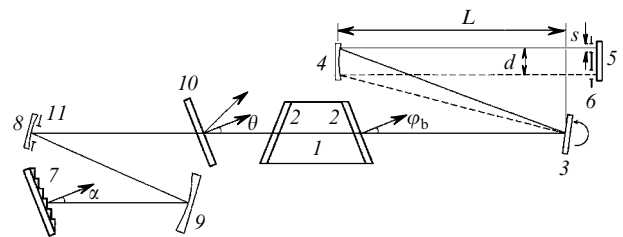


Рис.2. Оптическая схема спектрально-селективного электроионизационного СО-лазера с двукратной МДР: 1 – активная среда; 2 – окна Брюстера; 3 – вращающееся зеркало; 4, 8, 9 – полностью отражающие сферические зеркала; 5 – полностью отражающее плоское зеркало; 6 – оптический экран; 7 – дифракционная решетка; 10 – выводящая пластина из CaF_2 ; 11 – диафрагма.

визны $r = 2$ м) и плоского зеркала 5 с оптическим экраном 6, формирующим длительность и скважность импульсов генерации. Вращающееся зеркало 3 было установлено в фокальной плоскости сферического зеркала 4 (т. е. на расстоянии $L = r/2$ от него). Непрозрачный экран 6 имел две щели шириной s , разнесенные на расстояние d . Параметры s и d определяли соответственно длительность одиночного лазерного импульса τ и время задержки τ_{1-2} между первым и вторым импульсами. Изменяя V , s и d , можно было варьировать временные параметры генерации двухимпульсного СО-лазера: время включения (выключения) резонатора $\tau_{\text{он}}$ ($\tau_{\text{оф}}$), τ и τ_{1-2} . В экспериментах $\tau_{\text{он}}$ ($\tau_{\text{оф}}$) и τ были равны 0.2 и 1.0 мкс соответственно. Время задержки τ_d между началом импульса накачки (длительность импульса накачки составляла ~ 40 мкс) и первым импульсом генерации варьировалось в диапазоне 200–650 мкс (рис.3).

Спектральный селектор лазерного резонатора (см. рис.2) был полностью независим от оптической системы двукратной МДР. Он включал в себя дифракционную решетку 7 (150 штр./мм, угол блеска $26^\circ 45'$) и внутрирезонаторный телескопический расширитель пучка, состоящий из сферических зеркал 8 ($r = 0.5$ м) и 9 ($r = 1.0$ м). На зеркале 8 была установлена диафрагма 11 диаметром 18 мм, общая длина резонатора составляла 6.5 м. Дифракционная решетка была установлена в автоколлимационном режиме. Ее разрешающая способность достигала ~ 5000 , что для исследуемого диапазона длин волн соответствовало разрешению спектрального селектора $\sim 0.35 \text{ см}^{-1}$. Угол падения α лазерного пучка на дифракционную решетку контролировался с погрешностью $\sim 0.02\%$, что соответствовало погрешности фиксации рабочей длины волны $\pm 0.4 \text{ см}^{-1}$.

Лазерное излучение выводилось из резонатора путем отражения от плоской пластины 10 из CaF_2 , установленной под углом $\theta = 7^\circ$ к оптической оси. Преимущества представленной схемы перед другими спектрально-селективными схемами лазеров ИК диапазона с МДР подробно рассмотрены в [22].

Система регистрации выходящего лазерного излучения (на рис.2 не показана) состояла из ИК детектора с временем разрешения $\sim 10^{-9}$ с, термоэлектрического калориметра с пределом чувствительности $\sim 10^{-3}$ Дж и ИК спектрографа со спектральным разрешением $\sim 0.5 \text{ см}^{-1}$ и спектральным диапазоном 4.5–6.5 мкм.

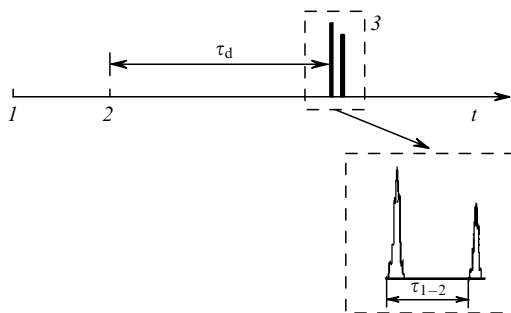


Рис.3. Схематическое расположение регистрируемых моментов и типичная временная зависимость интенсивности излучения электроионизационного СО-лазера с двукратной МДР:

1 – момент начала развертки регистрирующего осциллографа; 2 – момент начала импульса накачки; 3 – генерация электроионизационного СО-лазера с двукратной МДР ($\tau_d = 200 - 650$ мкс, $\tau_{1-2} = 1.5 - 10$ мкс).

Экспериментальные условия, выбранные с учетом возможности и удобства сравнения теоретических расчетов с результатами экспериментов, были следующими: лазерная смесь состава $\text{CO}:\text{N}_2 = 1:1$, плотность лазерной смеси $N = 0.047$ Амага, начальная температура активной среды $T = 100 \pm 3$ К; удельный энерговклад варьировался в диапазоне 270–400 Дж/л-Амага с погрешностью 5%.

Для надежного сравнения теоретических расчетов с экспериментальными данными важно было знать с хорошей точностью реальные оптические потери β_0 лазерного резонатора за один проход. Для этой цели были измерены коэффициенты отражения всех элементов лазерного резонатора (кроме брюстеровских окон) на длинах волн 5.0–6.5 мкм. Методика измерений и их результаты представлены в [16].

При сравнении теории с экспериментом в качестве меры восстановления инверсной населенности на выбранном колебательно-вращательном переходе молекулы СО использовалось отношение $R = Q_2/Q_1$ (Q_1 и Q_2 – энергии первого и второго лазерных импульсов). Это отношение для каждой пары лазерных импульсов получалось путем численного интегрирования соответствующих временных профилей интенсивности каждого импульса с последующей нормировкой на полную энергию генерации.

Следует отметить, что одночастотная генерация с двукратной МДР в наших экспериментах была получена на большом числе колебательно-вращательных переходов колебательных полос: от $5 \rightarrow 4$ до $33 \rightarrow 32$. В каждой колебательной полосе колебательно-вращательные переходы выделялись в соответствии с двумя критериями: 1) разность длин волн выделенной линии и ближайших к ней линий из соседних колебательных полос должна быть как минимум вдвое больше, чем разрешение спектрального селектора; 2) выделенная лазерная линия должна попадать в окно прозрачности атмосферы и иметь минимальное поглощение в парах воды.

Наличие телескопического расширителя лазерного пучка позволило улучшить спектральное разрешение спектрального селектора ($\sim 0.35 \text{ см}^{-1}$) по сравнению со схемой, использованной в [16]. Однако общие потери лазерного резонатора, измеренные по описанной в [16] методике, остались на прежнем высоком уровне ($\sim 40 - 50\%$). Это привело к тому, что на многих исследованных колебательно-вращательных переходах надежную одночастотную генерацию удавалось реализовать только в условиях, близких к пороговым. При повышении же удельного энерговклада в активную среду на большинстве переходов разрешающей способности спектрального селектора все-таки недостаточно для обеспечения одночастотной генерации. В результате приемлемыми для сравнения теории с экспериментом оказались лишь четыре колебательно-вращательных перехода, на которых строго одночастотная генерация реализовывалась в условиях достаточно сильного превышения энергии накачки над пороговой: $13 \rightarrow 12P(11)$, $15 \rightarrow 14P(13)$, $19 \rightarrow 18P(15)$ и $20 \rightarrow 19P(14)$.

Для указанных переходов были экспериментально измерены зависимости пиковых интенсивностей одного короткого лазерного импульса от времени задержки τ_d при различных энерговкладах Q_{in} (рис.4). Для представленных Q_{in} значения τ_d в диапазоне 350–600 мкс соответствуют условиям, когда КФР можно считать квазистациона-

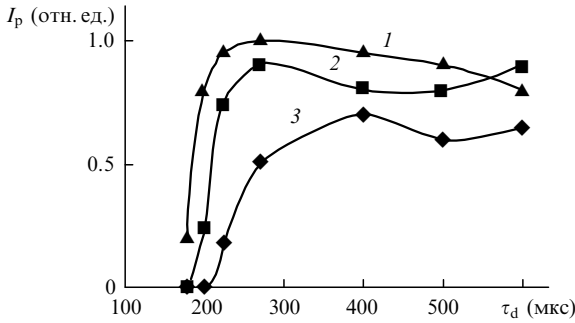


Рис.4. Зависимости пиковых интенсивностей I_p импульсного СО-лазера с МДР от времени задержки τ_d при удельных энерговкладах $Q_{in} = 350$ (1), 305 (2) и 270 Дж/л·Амага (3) для перехода $18 \rightarrow 17P(18)$.

нарной. Именно в этих условиях ($\tau_d = 350 - 600$ мкс, $Q_{in} = 250 - 560$ Дж/л·Амага) были получены все экспериментальные данные.

3. Результаты и их обсуждение

В расчетах были использованы те же параметры активной среды (Q_{in} , T , N , состав смеси и др.) и лазерного излучения (τ_d , τ , τ_{1-2} , длины волн переходов и др.), а также потери резонатора, что и в экспериментах. МДР моделировалась изменением во времени порогового усиления. Предполагалось, что оно уменьшалось линейно во времени в течение 0.25 мкс от значения, в несколько раз превышающего показатель усиления на выбранном переходе, до заранее выбранного параметра расчетов b (порогового коэффициента усиления), затем оставалось постоянным в течение 0.5 мкс и далее в течение 0.25 мкс возрастало до исходного значения. Таким образом, полная длительность процесса модуляции добротности составляла 1 мкс. Параметр b соответствовал потерям резонатора, которые были измерены описанным в [16] способом.

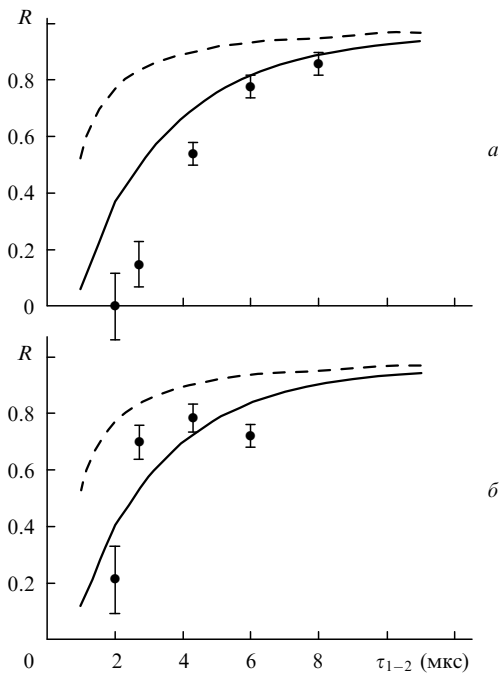


Рис.5. Теоретические (МКО – сплошные линии, ОКО – штриховые линии) и экспериментальные (точки) зависимости R от τ_{1-2} для перехода $13 \rightarrow 12P(11)$ при $Q_{in} = 250$ (а) и 290 Дж/л·Амага (б); $\tau_d = 590$ мкс.

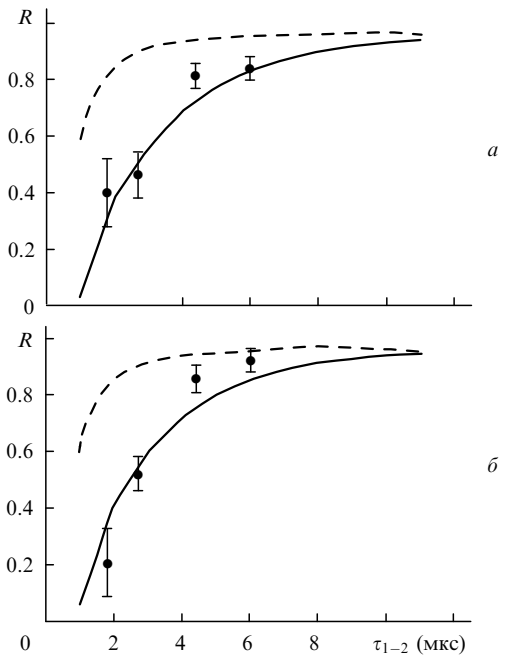


Рис.6. Теоретические (МКО – сплошные линии, ОКО – штриховые линии) и экспериментальные (точки) зависимости R от τ_{1-2} для перехода $15 \rightarrow 14P(13)$ при $Q_{in} = 335$ (а) и 375 Дж/л·Амага (б); $\tau_d = 590$ мкс.

На основе кинетической модели, рассмотренной выше, производился расчет R как функции от τ_{1-2} . Результаты данных расчетов представлены на рис. 5–7 сплошными линиями, экспериментальные данные отмечены точками. Там же приведены аналогичные зависимости, рассчитанные с помощью модели ОКО. Как видно из рис.5–7, модель активной среды СО-лазера, учитывающая МКО, описывает экспериментальные результаты значительно лучше, чем модель ОКО. Время восстановления энергии второго лазерного импульса по отноше-

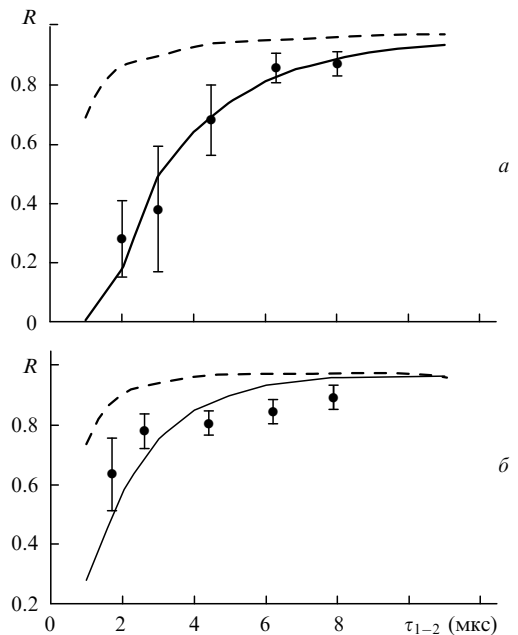


Рис.7. Теоретические (МКО – сплошные линии, ОКО – штриховые линии) и экспериментальные (точки) зависимости R от τ_{1-2} для перехода $19 \rightarrow 18P(15)$ при $Q_{in} = 330$ Дж/л·Амага (а) и перехода $20 \rightarrow 19P(14)$ при $Q_{in} = 560$ Дж/л·Амага (б); $\tau_d = 590$ мкс для обоих переходов.

Расчитанные по моделям ОКО и МКО и измеренные времена восстановления $\tau_{0,8}$ энергии второго лазерного импульса по отношению к первому.

Переход ($v \rightarrow v-1 P(J)$) (Дж/л-Амага)	Q_{in}	τ_d (мкс)	$\tau_{0,8}$ (мкс)		
			ОКО	МКО	Эксперимент
13 \rightarrow 12 $P(11)$	250	590	2.30	5.80	6.3
13 \rightarrow 12 $P(11)$	290	590	2.30	5.30	4.2
15 \rightarrow 14 $P(13)$	330	590	1.70	5.45	4.0
15 \rightarrow 14 $P(13)$	375	590	1.50	5.00	3.6
19 \rightarrow 18 $P(15)$	330	590	1.45	5.80	5.5
20 \rightarrow 19 $P(14)$	560	590	1.30	3.60	3.7

нию к энергии первого является важной характеристикой динамики колебательного обмена. Учитывая тот факт, что в реальных измерениях зависимостей R от τ_{1-2} (см. рис.5–7) максимальные значения R для различных переходов находились в интервале 0.8–0.9, данное время определялось по уровню $R = 0.8$ и обозначалось как $\tau_{0,8}$.

Экспериментально измеренное время $\tau_{0,8}$ для представленных переходов при выбранных нами характеристиках активной среды и лазерного излучения лежало в диапазоне 3.7–6.3 мкс. В таблице приведены экспериментальные и расчетные $\tau_{0,8}$, полученные с использованием двух моделей колебательного обмена. На наш взгляд, столь сильное различие значений $\tau_{0,8}$, полученных с помощью двух моделей, нуждается в некотором пояснении. При кратковременном возмущении населенности n_v начинается ее восстановление, описываемое уравнением

$$\frac{d(\Delta n_v)}{dt} \approx -\frac{\Delta n_v}{\tau_{vv}},$$

где Δn_v – возмущение населенности, τ_{vv} – время релаксации за счет процессов VV-обмена, которое в соответствии с (3) определяется так:

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

На рис.8,а приведена зависимость $1/\tau_{vv}$ от номера колебательного уровня, населенность которого была возмущена, рассчитанная для характерных экспериментальных условий. Как легко видеть, при $v > 8$ частоты τ_{vv}^{-1} , рассчитанные в рамках МКО (кривая 1), заметно меньше полученных с использованием модели ОКО (кривая 2); при $v > 30$ это различие может быть пятикратным. Кри-

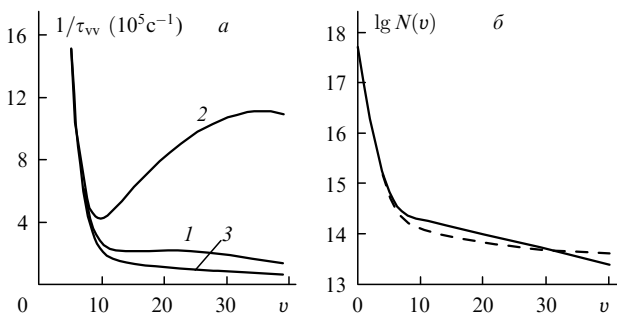


Рис.8. Зависимость $1/\tau_{vv}$ от номера колебательного уровня v , населенность которого была возмущена, рассчитанная для условий рис.5,а в рамках МКО (1) и ОКО (2); кривая 3 иллюстрирует вклад в $1/\tau_{vv}$ процессов одноквантового обмена в модели МКО (а). Логарифмические зависимости КФР $\lg N(v)$ вычислены с помощью моделей МКО (штриховая кривая) и ОКО (сплошная кривая) для тех же условий (б).

вая 3 на рис.8,а иллюстрирует вклад в $1/\tau_{vv}$ процессов одноквантового обмена в модели МКО. Различие между кривыми 1 и 3 показывает, что роль многоквантовых процессов весьма значительна. КФР, вычисленные с помощью разных моделей в момент времени $\tau_d = 590$ мкс (для условий, соответствующих рис.8,а), изображены на рис.8,б. Их сравнение согласуется с выводом работы [7] о слабой чувствительности стационарной КФР к выбору модели колебательного обмена.

Эволюция КФР в газе, возбуждаемом разрядом, при низкой температуре характеризуется двумя стадиями. На первой из них происходит накопление колебательно-возбужденных молекул на нижних уровнях. Длительность этой стадии определяется удельной мощностью накачки на одну молекулу. При достижении критического запаса числа колебательных квантов на молекулу дальнейшая эволюция КФР определяется колебательным обменом между возбужденными молекулами. На этой стадии у КФР возникает плато, приводящее к возникновению частичной инверсии. Длительность формирования плато обусловлена многократными процессами колебательного обмена, и скорость эволюции КФР зависит от эффективных частот обмена и уровня плато. Приблизительно характерное время установления КФР на данном уровне пропорционально квадрату номера уровня [23], т.е. оно на два порядка больше времени обмена колебательными квантами для молекул на плато. В наших экспериментах это время составляет сотни микросекунд. Измеряемое время $\tau_{0,8}$ определяется временем колебательного обмена для молекул на плато КФР. Соответственно следует ожидать, что оно будет порядка микросекунд, что согласуется как с экспериментом, так и с расчетами.

Величина τ_{vv} играет важную роль в лазерной кинетике, позволяя оценить интенсивность насыщения $I_s \approx hv/\sigma\tau_{vv}$ при селективной генерации как на переходах основной полосы, так и на обертоновых переходах молекулы СО (hv – квант излучения на частоте перехода, σ – сечение индуцированного перехода). Этот важный параметр характеризует нелинейность активной среды по отношению к воздействию индуцированного излучения.

Заключение

Таким образом, теоретические и экспериментальные исследования кинетики колебательного обмена высоко-возбужденных молекул СО позволили развить модель кинетики МКО в активной среде СО-лазера, рассмотренную в работах [7, 13]. Константы скоростей МКО, необходимые для теоретического описания СО-лазера, были определены путем экстраполяции и интерполяции известных в литературе КС процессов многоквантового обмена. В модель включены процессы обмена m квантами ($m = 1, 2, 3, 4$) для температур 100–300 К.

Сравнение теоретических расчетов, основанных на модели МКО, с экспериментальными значениями R , полученными для селективной генерации на нескольких колебательно-вращательных переходах молекулы СО $v = 13-20$, продемонстрировало хорошее согласие между ними, что явилось первым прямым экспериментальным подтверждением модели МКО.

Метод двукратной МДР служит хорошим источником новой информации о кинетике VV-обмена. Уменьшение потерь резонатора позволит продвинуться в об-

ласть более высоких уровней v , где разница в расчетах по моделям ОКО и МКО еще более ощутима. В этих условиях можно будет не только подтвердить возможность применения модели МКО при описании работы СО-лазера, но и произвести корректировку констант скоростей МКО.

Работа поддержана РФФИ (грант № 99-02-17553), European Office of Aerospace Research and Development и AF Research Lab (USA).

1. Treanor C.H., Rich J.W., Rehm R.G. *J.Chem.Phys.*, **48**, 1798 (1968).
2. Jeffers W.Q., Kelley J.D. *J.Chem.Phys.*, **55**, 4433 (1971).
3. Lacina W.B., Mann M.M., McAllister G.H. *IEEE J. Quantum Electron.*, **9**, 588 (1973).
4. Конев Ю.Б., Кочетов И.В., Певгов В.Г. и др. *Препринт ИАЭ № 2821* (М., 1977).
5. Smith N.S., Hassan H.A. *AIAA J.*, **14**, 374 (1976).
6. Dillon T.A., Stephenson J.C. *Phys. Rev.A*, **6**, 1460 (1972).
7. Konev Yu.B., Kochetov I.V., Kurnosov A.K. et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **27**, 2054 (1994).
8. Brechignac Ph. *Chem.Phys.*, **34**, 119 (1978).
9. Sacciatore M., Billing G.D. *Chem.Phys.*, **58**, 395 (1981).
10. Sacciatore M., Billing G.D. *Chem.Phys.Letts*, **94**, 218 (1983).
11. Dubrovskiy G.V., Bogdanov A.V. *Chem.Phys.Letts*, **62**, 89 (1979).
12. Богданов А.В., Горбачев Ю.Е., Павлов В.А. *Препринт Физико-технического института им. Ф.Иоффе № 833* (Л., 1983).
13. Конев Ю.Б., Кочетов И.В., Курносов А.К. и др. *Квантовая электроника*, **21**, 133 (1994).
14. Ionin A.A., Klimachev Yu.M., Sinitsyn D.V. et al. *Proc.SPIE*, **3092**, 301 (1996).
15. Ionin A.A., Klimachev Yu.M., Konev Yu.B. et al. *Proc.Intern.Conf. on LASERS'97* (Ed. J.J.Carroll & T.A.Goldman) (McLean, VA, STS Press 1998, pp. 88–91).
16. Ионин А.А., Климачев Ю.М., Конев Ю.Б. и др. *Изв. РАН. Сер.физич.*, **63**, 676 (1999).
17. Ionin A.A., Klimachev Yu.M., Kotkov A.A. et al. *Preprint of Lebedev Physical Institute № 11* (М., 1998).
18. Биллинг Г.В. В кн. *Неравновесная колебательная кинетика* (М., Мир, 1989, с.104).
19. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. *Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры* (М., Наука, 1980).
20. Herzfeld K.F., Litovitz T.A. *Absorption and dispersion of ultrasonic waves* (N.Y., Academic, 1959).
21. Ионин А.А., Климачев Ю.М., Кобза Г. и др. *Квантовая электроника*, **24**, 195 (1997).
22. Ионин А.А., Климачев Ю.М., Кобза Г., Сеницын Д.В. Патент РФ № 2106731 от 12.08.96 г.; *Изобретения*, № 7 (1998).
23. Жданок С.А., Напартович А.П., Старостин А.Н. *ЖЭТФ*, **76**, 130 (1979).

A.A.Ionin, Yu.M.Klimachev, Yu.B.Konev, A.K.Kurnosov, A.P.Napartovich, D.V.Sinitsyn, Yu.V.Terekhov. Multiquantum vibrational exchange of highly excited CO molecules.

The kinetics of exchange by vibrational quanta is studied theoretically and experimentally in highly excited CO molecules by analysing the recovery time of the inversion population on the selected vibrational-rotational transitions in a doubly Q-switched pulsed CO laser. A model of vibrational kinetics that takes into account the multiquantum vibrational exchange between CO molecules in the temperature range between 100 and 300 K is described in detail for the first time. This model is compared with the model of single-quantum vibrational exchange. Good agreement between experimental data and theoretical calculations performed using the model of multiquantum vibrational exchange is the first direct confirmation of the validity of this model.