

Влияние малых добавок кислорода на временную динамику коэффициента усиления слабого сигнала в активной среде импульсного электроионизационного СО-лазера

А.А.Ионин, Ю.М.Климачев, А.Ю.Козлов, А.А.Котков,
А.К.Курносков, А.П.Напартович, С.Л.Шнырев

Разработана методика определения констант скоростей процессов VV' -обмена между молекулами СО и O_2 , основанная на сопоставлении измеренной и численно рассчитанной временной динамики коэффициента усиления слабого сигнала (КУСС) в активной среде импульсного электроионизационного СО-лазера (СО-ЭИЛ), работающего при криогенной температуре. Измерения динамики КУСС были выполнены для смесей СО–Не– O_2 с фиксированным соотношением СО : Не = 1 : 4 при изменении содержания кислорода в смеси от 0 до 4%. Динамика КУСС измерялась путем зондирования активной среды СО-ЭИЛ пробным пучком излучения непрерывного перестраиваемого по частоте СО-лазера. Математическая модель СО-лазера учитывала влияние кислорода на процессы энергообмена. По разработанной методике определены параметры аналитической аппроксимации для констант околорезонансного VV' -обмена $CO(v) + O_2(u=0) \rightarrow CO(v-1) + O_2(u=1)$ при квантовом колебательном числе $v = 18 - 24$. В частности константа скорости для $v = 20$ составляет $(3.1 \pm 0.5) \times 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре газа 150 К. Экстраполяция найденной аналитической формулы для констант скоростей в область комнатных температур газа приводит к разумному согласию с измерениями, выполненными ранее при $v = 12$ и 13.

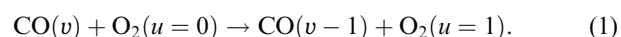
Ключевые слова: константа скорости, VV' -обмен, кислород, динамика коэффициента усиления, электроионизационный СО-лазер.

1. Введение

Вопрос о влиянии кислорода на характеристики СО-лазера с накачкой самостоятельным разрядом многократно обсуждался в литературе. В частности было установлено, что малые добавки O_2 приводят к увеличению мощности излучения такого лазера [1–5]. 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 СО [6], а также с тем, что изменение ионного состава разрядной плазмы (например, замена основного иона $(CO)_n^+$ ($n = 2, 3, 4$) на O_2^+ [5, 7]) приводит к уменьшению энергии электронов в разряде и к более эффективному возбуждению колебаний молекулы СО. Добавление молекул O_2 в активную среду СО-лазера вызывает изменение колебательной функции распределения (КФР) молекул СО, поскольку населенность колебательных уровней СО существенно зависит от скорости кинетических процессов межмолекулярного колебательно-колебательного VV' -обмена и VT-релаксации, в частности при столкновениях СО– O_2 , а также при столкновениях молекул СО с атомами кислорода.

В работе [8], в которой измерялась стационарная КФР молекул СО в самостоятельном тлеющем разряде в

смесях СО–Не и СО–Не– O_2 , было показано, что добавление кислорода в смесь приводит к резкому уменьшению населенности колебательных уровней с $v \geq 20$ молекул СО при постепенном переходе от смеси СО : Не : $O_2 = 1.5 : 12.5 : 0.25$ к смеси СО : Не : $O_2 = 1.5 : 12.5 : 1$. Авторы [8] объяснили этот эффект исключительно процессами VT-релаксации колебательно-возбужденных молекул на атомах кислорода, нарабатываемых в самостоятельном разряде. Отметим, что вследствие ангармонизма колебательной энергии колебательного перехода $22 \rightarrow 21$ молекулы $^{12}C^{16}O$ становится почти равной энергии колебательного перехода $0 \rightarrow 1$ молекулы $^{16}O_2$, что указывает на возможность эффективной квазирезонансной передачи энергии в процессах VV' -обмена:



В работе [9], посвященной диагностике низкотемпературной плазмы в содержащих СО смесях, 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 O_2 . Ранее общий механизм эффективной релаксации колебательной энергии в активной среде СО-лазера при наличии в ней примесей двухатомных молекул с меньшим колебательным квантом обсуждался в [10]. В частности было показано, что при малой концентрации ($\sim 1\%$) двухатомной примеси механизм VV' -обмена может приводить к заметному уменьшению колебательной населенности молекул СО на тех уровнях, на которых процессы VV' -обмена характеризуются минимальным дефектом энергии, а также на более высоких колебательных уровнях.

А.К.Курносков, А.П.Напартович, С.Л.Шнырев. ФГУП «ГНЦ РФ – Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований», Россия, 142190 Троицк, Московская обл.; e-mail: apn@triniti.ru
А.А.Ионин, Ю.М.Климачев, А.Ю.Козлов, А.А.Котков. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: aion@sci.lebedev.ru

Однако включение процессов (1) в численную модель затруднено из-за скудости имеющихся в литературе данных о константах скоростей таких процессов. Константы скоростей процессов (1) для $1 \leq v \leq 8$ имеют разброс значений вплоть до нескольких порядков величины [11]. Для $v = 12, 13$ константы были измерены в работе [12], а для $v > 13$ опубликованных данных нет. Такая ситуация объясняется как сложностью создания в лабораторных условиях значительной населенности на высоких колебательных уровнях молекул СО, так и трудностью идентификации вклада процессов VV' -обмена для отдельных значений колебательного числа v .

Активная среда электроионизационного лазера на СО (СО-ЭИЛ) является уникальным объектом, в котором в лабораторных условиях достигаются большие населенности колебательных уровней в области «плато» КФР вплоть до $v \approx 40$ при сравнительно высокой степени пространственной однородности возбуждения. Методику измерения динамики коэффициента усиления слабого сигнала (КУСС) на отдельных колебательно-вращательных переходах в активной среде СО-ЭИЛ [13] характеризует высокая чувствительность к разности населенностей на соседних колебательных уровнях [14, 15]. Развита к настоящему времени математическая модель активной среды СО-ЭИЛ [16] обеспечивает хорошее согласие теории и эксперимента по динамике КУСС для широкого диапазона колебательных переходов в бескислородных смесях.

Лазерное зондирование активной среды импульсного СО-ЭИЛ, содержащей молекулярный кислород, излучением непрерывного частотно-селективного СО-лазера позволяет детектировать изменение временной 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. Вместе с тем при добавлении большого количества кислорода (до 40 %) в исходную газовую смесь СО : Не = 1 : 4 на ряде переходов в полосах от $7 \rightarrow 6$ до $14 \rightarrow 13$ максимальное значение КУСС возрастало [17]. Изменение динамики КУСС обусловлено, в основном, процессами VV' -обмена (1), однако влияние кислорода этим не ограничивается. Для полного учёта всех факторов необходимо модифицировать математическую модель активной среды СО-ЭИЛ. Анализ совокупности экспериментальных данных, полученных при малых концентрациях O_2 на нескольких колебательно-вращательных переходах, даёт возможность найти (путём решения обратной задачи) константы скоростей процессов VV' -обмена (1) в той области колебательных чисел v , в которой влияние таких процессов на динамику КУСС существенно. В данной работе, направленной на изучение влияния молекулярного кислорода на свойства активной среды СО лазера, ставились следующие задачи:

- провести экспериментальное исследование влияния малых добавок кислорода в рабочую смесь СО-ЭИЛ на временную динамику КУСС в активной среде;
- осуществить модификацию математической модели активной среды импульсного СО ЭИЛ с целью корректного учёта влияния кислорода;
- определить константы скоростей процессов (1) в той области колебательных чисел v , в которой влияние этих процессов на временную динамику КУСС существенно.

2. Эксперимент

Эксперименты проводились на импульсной электроионизационной (ЭИ) лазерной установке, подробно описанной в [15], с длиной активной среды $L = 1.2$ м. Временная динамика КУСС измерялась в смеси СО – Не – O_2 при фиксированном соотношении компонентов СО : Не = 1 : 4 и содержании молекул кислорода в рабочей смеси, равном 0, 0,4 %, 1 %, 2 % и 4 %. Относительная плотность газа N_g в разрядной камере составляла 0.1 Амага (плотность газа при нормальных условиях равна 1 Амага). Рабочая смесь газов охлаждалась жидким азотом через боковые стенки разрядной камеры. Начальная температура газа T_0 в исследуемой части активной среды перед импульсом тока была равна ~ 110 К. В исходной смеси через 0.1 мс после начала импульса ЭИ разряда длительностью 0.04 мс температура газа в центре разрядной области возрастала до 150 К при среднем удельном энергокладе $\bar{Q} = 240$ Дж·л⁻¹·Амага⁻¹ и до 130 К при $\bar{Q} = 130$ Дж·л⁻¹·Амага⁻¹ [14].

Временная динамика КУСС в активной среде импульсного лазерного усилителя измерялась методом лазерного зондирования, подробно описанным в [15]. Для измерения КУСС зондирующее излучение направлялось вдоль оси разрядной камеры лазерного усилителя при позиционировании зондирующего лазерного пучка (диаметром ~ 1 см) в середине межэлектродного промежутка высотой 9 см (при ширине разрядной области 16.5 см). Зондирующим лазером служил непрерывный частотно-селективный СО-лазер низкого давления, накачиваемый газовым разрядом постоянного тока при криогенном охлаждении газовой смеси [15]. В рабочей газовой смеси зондирующего лазера также находилось небольшое количество молекул кислорода (~ 0.1 %). Зондирующий СО-лазер действовал в полосе основных колебательных переходов от $6 \rightarrow 5$ до $32 \rightarrow 31$ на более чем 200 спектральных линиях. Для изучения временной динамики КУСС в каждом из исследованных колебательных переходов были выбраны линии с близкими значениями вращательного квантового числа J (от 13 до 15). Спектр излучения зондирующего СО-лазера контролировался с помощью спектрометра ИКС-31, оснащенного микрокриогенным Ge – Au-фотодетектором. Интенсивность зондирующего лазерного пучка (не более 1 Вт·см⁻²) была много меньше интенсивности насыщения усиления ($\sim 10^2$ Вт·см⁻² [18]) в активной среде импульсного лазерного усилителя. Сигналы с фотодетекторов РЕМ-L-3 (Hg – Cd – Zn – Te), пропорциональные интенсивности зондирующего и усиленного излучений, регистрировались осциллографом Tektronix TDS2014. Затем на основе анализа зарегистрированных сигналов рассчитывалась величина КУСС $G(t)$, (момент времени $t = 0$ соответствовал моменту начала импульса ЭИ разряда длительностью ~ 40 мкс). Измерение временной динамики КУСС было проведено на семи колебательно вращательных переходах молекулы СО: $7 \rightarrow 6$ P(14), $10 \rightarrow 9$ P(15), $14 \rightarrow 13$ P(14), $18 \rightarrow 17$ P(15), $19 \rightarrow 18$ P(13), $21 \rightarrow 20$ P(14) и $24 \rightarrow 23$ P(15).

3. Теоретическая модель

Детальная теоретическая модель СО-лазера для смесей СО – Не и СО – N_2 [16] отличается корректным описанием VV' -обмена между молекулами СО с включением процессов многоквантового колебательного обмена. В

эту модель входит самосогласованное решение системы кинетических уравнений для населённости колебательных уровней и уравнения для поступательной температуры газа. Учитываются процессы VV- и VV'-обмена, VT-релаксации, взаимодействие с электронами плазмы, спонтанное и вынужденное излучение, изменение плотности газа вследствие теплового расширения. Процессы взаимодействия молекул с электронами описываются в рамках уравнения Больцмана для функции распределения электронов по энергиям, пересчитываемого при изменении параметров плазмы. Учитывались процессы возбуждения и девозбуждения колебаний CO и N₂, возбуждения электронных состояний, ионизации и диссоциации молекул.

Для описания влияния добавок O₂ кинетическая модель CO-лазера была дополнена. При решении уравнения Больцмана теперь учитывались процессы энергообмена электронов разряда с молекулами O₂ и атомами O. Были добавлены процессы диссоциативного и трёхтельного прилипания, а в колебательной кинетике дополнительно учитывались процессы VV-обмена между молекулами O₂ и процессы межмолекулярного VV'-обмена между молекулами CO и O₂.

Константы скоростей колебательного энергообмена между молекулами кислорода были определены на основе результатов полуклассических вычислений [19]. Их анализ показал, что константы скоростей процессов O₂(v + 1) + O₂(u) → O₂(v) + O₂(u + 1) могут быть достаточно точно аппроксимированы стандартными выражениями теории Шварца – Славского – Герцфельда (ШСГ) [20]:

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

где δ – относительный ангармонизм молекулы O₂. «Радиус VV-обмена» δ_{VV} вычисляется по формуле $\delta_{VV} = 0.427\hbar\omega\delta l_{st}(\mu/T)^{1/2}$, где $\hbar\omega$ – колебательный квант; μ – приведенная масса сталкивающихся молекул; l_{st} – характеристический размер близкойдействующей части потенциала межмолекулярного взаимодействия; T – поступательная температура газа. Теория ШСГ применима, если на расстояниях, дающих основной вклад в обмен, доминирует близкойдействующая часть потенциала взаимодействия. Это условие выполняется лишь при высоких температурах газа.

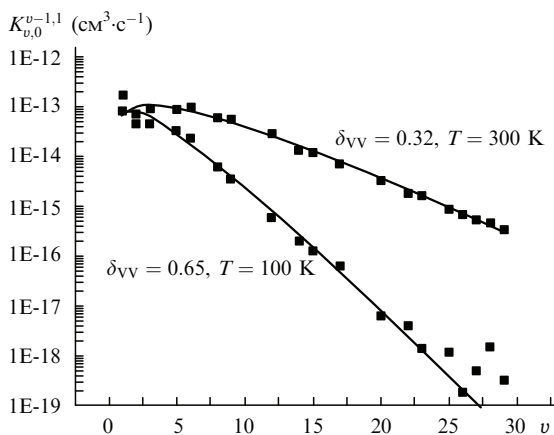


Рис.1. Зависимости констант скоростей процессов VV-обмена O₂(v) + O₂ → O₂(v - 1) + O₂(1) от колебательного квантового числа v. Точки – результаты полуклассических вычислений [19].

На рис.1 приведены константы скоростей, рассчитанные в работе [19] при $T = 100$ и 300 K . Эти кривые хорошо аппроксимируются, если l_{st} берётся равным 0.22 \AA при $T = 100 \text{ K}$ и 0.188 \AA при 300 K . В случае промежуточных значений температуры величина l_{st} задается линейной интерполяцией. Необходимость варьирования параметра l_{st} при изменении температуры указывает на ограниченную применимость формулы теории ШСГ при низких температурах T . Отметим, что надежность расчётных значений [19] констант VV-обмена между молекулами O₂ остается пока под вопросом. В недавней работе [21] измерялась динамика колебательной населенности молекул O₂(u) для $u < 5$ при $T = 300 \text{ K}$. Восстановленные из этих данных с помощью теоретического моделирования константы скоростей VV-обмена оказались в 3–5 раз больше вычисленных в работе [19].

Данные о константах скоростей процессов (1) для $v > 13$ в литературе отсутствуют. На основе качественного подобия потенциалов взаимодействия для пар молекул CO–O₂ и CO–N₂ константы VV'-обмена между CO и O₂ были рассчитаны согласно аналитическому выражению, которое использовалось ранее для констант скоростей околорезонансных процессов VV'-обмена между молекулами CO и N₂ [22, 23]:

$$K_{v,v-1}^{u,u+1} = aZT \frac{v}{1-\delta v} \frac{u+1}{1-[\delta(u+1)]} \exp \frac{\Delta E}{2T} f[y(\Delta E, T)]F + bZ \frac{1}{T} \frac{v}{1-\delta v} |u+1|q|u|^2 \exp \frac{\Delta E}{2T} \exp \left(-\frac{\Delta E^2}{CT} \right). \quad (2)$$

Здесь первое слагаемое соответствует вкладу близкойдействующей части потенциала межмолекулярного взаимодействия, а второе – его дальнедействующей части. Параметры, входящие в выражение (2), определены следующим образом: $Z = \pi\sigma^2 V_m$ – газокинетическая частота столкновений; V_m – средняя скорость относительного движения молекул; $\pi\sigma^2$ – газокинетическое сечение столкновений; ΔE – дефект энергии процесса VV'-обмена; $\langle u+1|q|u \rangle$ – матричный элемент квадрупольного момента молекулы O₂; F – фактор, учитывающий притяжение сталкивающихся молекул, обусловленное дисперсионным (ван-дер-ваальсовым) взаимодействием; $f(y)$ – адiabатический фактор, определяемый формулой

$$f(y) = 8(\pi/3)^{1/2} y^{7/2} \exp(-3y^{2/3}) \quad \text{при } y \geq 21.622$$

или

$$f(y) = 0.5 \exp(-2y/3) [3 - \exp(-2y/3)] \quad \text{при } y < 21.622.$$

Содержащаяся в (2) функция Гаусса от дефекта энергии $\exp(-\Delta E^2/CT)$ была впервые предложена в [24] для аппроксимации констант скоростей VV-обмена в условиях преобладания дальнедействующей части потенциала взаимодействия. Параметры a, b, C – численные коэффициенты, которые должны находиться отдельно для каждой пары молекул, и для CO–N₂ $a = 6.61 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$, $b = 4 \times 10^{-2} \text{ K}$ и $C = 145 \text{ K}$. Фактор F и аргумент адiabатического фактора $y(\Delta E, T)$ вычислялись в соответствии с рекомендациями работы [25]:

$$y = \left(\frac{16\pi^4 \mu l^2 |\Delta E|^2}{8h^2 kT} \right)^{1/2},$$

$$F = \exp\left(\frac{4}{\pi\sqrt{T^*}}y^{1/3} + \frac{16}{3\pi^2T^*}\right).$$

Здесь l – характерный размер ближкодействующей части потенциала, равный 0.203 Å для пары молекул CO–N₂ [25]; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; $T^* = T/\varepsilon$ ($\varepsilon = 100$ К для пары CO–N₂).

Аналитическое выражение (2) аддитивно учитывает вклад дальнедействующей и ближкодействующей составляющих межмолекулярного потенциала взаимодействия. Использование выражения (2) привело для пары молекул CO–N₂ к хорошему согласию между экспериментально измеренными значениями констант VV'-обмена [26] и результатами полуклассических вычислений [22].

Дополнительный анализ показал, что выражение (2) для констант скоростей VV'-обмена между колебательно-возбужденными молекулами CO и невозбужденными молекулами O₂ может быть упрощено путем исключения из него первого слагаемого, соответствующего вкладу «ближкодействующего» взаимодействия. В условиях проведенных экспериментов температура среды после окончания импульса накачки не превышала 160 К, поэтому, как следует из выражения (2), этот вклад на порядок величины меньше вклада дальнедействующего диполь-квадрупольного взаимодействия для близких к резонансу (при $v > 18$) процессов обмена CO(v) + O₂ → CO($v-1$) + O₂(1). Оба эти вклада становятся сравнимыми лишь для уровней с $v < 12$, т.е. для той группы уровней, где процессы VV'-обмена оказываются практически несущественными. Поэтому для расчёта констант VV'-обмена была использована следующая формула:

$$K_{v,v-1}^{u,u+1} = bZ \frac{1}{T} \frac{v}{1-\delta v} (u+1) \exp\left(\frac{\Delta E}{2T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E^2}{CT}\right). \quad (2a)$$

Здесь использовано разложение квадрупольного момента по отклонению от равновесия и учтен линейный член [27]. Поскольку данная формула применяется для низших колебательных уровней O₂, то в ней пренебрегалось ангармонизмом молекулы кислорода. В таком приближении зависимости констант скоростей от температуры газа и номера уровня характеризуются параметрами b и C , первый из которых определяет константу скорости резонансного VV'-обмена, а второй – эффективную полуширину «резонансного» пика. В отличие от пары молекул CO–N₂, в которой основную роль играет VV'-обмен для молекул N₂ и CO на низких возбужденных уровнях, наиболее быстрый VV'-обмен в паре CO–O₂ имеет место для уровней CO с $v \sim 20$ (вблизи резонанса). Обратим внимание на то, что в формулу (2a) входит квадрат матричного элемента дипольного момента $v/(1-\delta v)$ молекулы CO, который гораздо больше на высоких уровнях, чем на нижних колебательных уровнях. Это даёт основание ожидать, что VV'-обмен CO с невозбужденными молекулами O₂ будет происходить существенно быстрее, чем процесс CO($v=1$) + N₂($u=0$) → CO($v=0$) + N₂($u=1$).

Зависимость мощности накачки от времени рассчитывалась в нашей модели путем использования измеренной формы импульса тока ЭИ разряда, а также начального и конечного напряжений на емкостном накопителе с емкостью $C_0 = 55$ мкФ. В экспериментах с помощью малоиндуктивного бифилярного шунта измерялась зависи-

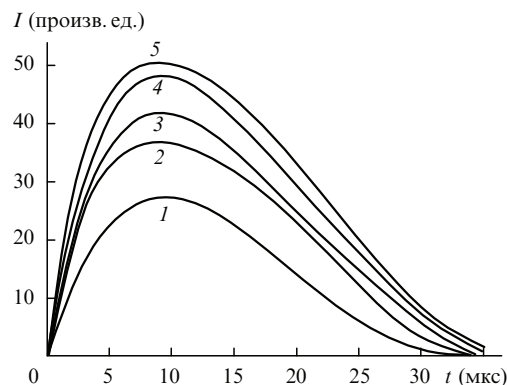


Рис.2. Импульсы тока ЭИ разряда ($\bar{Q} = 240$ Дж·л⁻¹·Амага⁻¹), аппроксимированные полиномами шестого порядка, при концентрации O₂ в смеси 0 (1), 0.4 % (2), 1 % (3), 2 % (4) и 4 % (5).

мость формы импульса разрядного тока от времени, $I(t)$. Передний фронт этого импульса был зашумлен, поэтому для расчетов использовалась его аналитическая аппроксимация. На рис.2 представлена полиномиальная аппроксимация импульса тока $I(t)$, который был измерен при $\bar{Q} = 240$ Дж·л⁻¹·Амага⁻¹ для пяти концентраций кислорода в составе рабочей газовой смеси. Найденные таким образом мощность накачки и энерговклад являются усредненными характеристиками ЭИ разряда. В работе [16] было проведено сопоставление всей совокупности экспериментальных данных по динамике КУСС с результатами теоретических вычислений и установлено, что локальный удельный энерговклад Q в центре разрядной камеры примерно на 35 % меньше, чем усреднённый

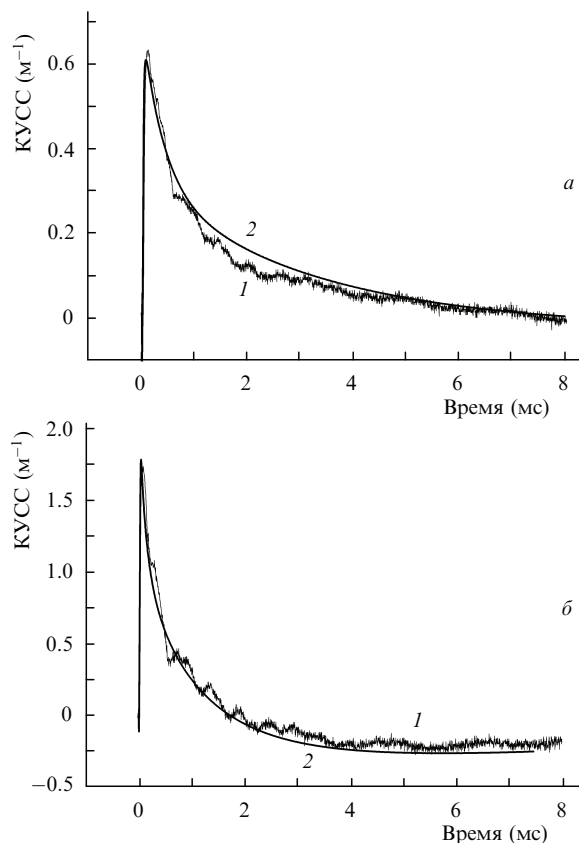


Рис.3. Зависимости КУСС от времени на переходах 7 → 6 P(14) (а) и 24 → 23 P(15) (б) при $\bar{Q} = 130$ Дж·л⁻¹·Амага⁻¹ (1, эксперимент) и $Q = 83$ Дж·л⁻¹·Амага⁻¹ (2, расчет).

по объему разрядной области удельный энерговыход \bar{Q} . Это связано с пространственной неоднородностью тока пучка высокоэнергетических электронов и мощности накачки в несамостоятельном разряде.

Поскольку обсуждаемые эксперименты проводились на той же экспериментальной установке, что и в работе [16], то поправки на неоднородность разряда рассчитывались по той же методике. Найденные, как описано выше, средние значения мощности разряда и энерговыхода изменялись путем перенормировки зависимости $I(t)$. Изменением нормировки достигалось наилучшее согласие расчетных значений КУСС со всеми измеренными значениями в отсутствие примесей O_2 , и определялся локальный удельный энерговыход. Было найдено, что для среднего удельного энерговыхода $\bar{Q} = 130 \text{ Дж}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{Амага}^{-1}$ локальное значение Q составило $83 \text{ Дж}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{Амага}^{-1}$. Сравнение расчётной динамики КУСС на ряде переходов с измеренными данными представлено на рис.3. Для $\bar{Q} = 240 \text{ Дж}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{Амага}^{-1}$ такая же процедура даёт $Q = 142 \text{ Дж}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{Амага}^{-1}$. Согласие расчетных значений с экспериментальными данными иллюстрирует рис.4.

При наличии кислорода в рабочей смеси наибольшая неопределённость имеется в скорости VV' -обмена между CO и O_2 , который, как ожидается, будет давать существенный вклад в изменение динамики КУСС. Однако оценки на основе формулы (2а) показывают, что процессы VV' -обмена могут внести заметный вклад в динамику КУСС только для тех уровней CO ($v > 18$), для которых различие колебательных квантов O_2 и CO становится малым. Поэтому результаты измерения динамики КУСС на переходах $7 \rightarrow 6$, $10 \rightarrow 9$ и $14 \rightarrow 13$ могут

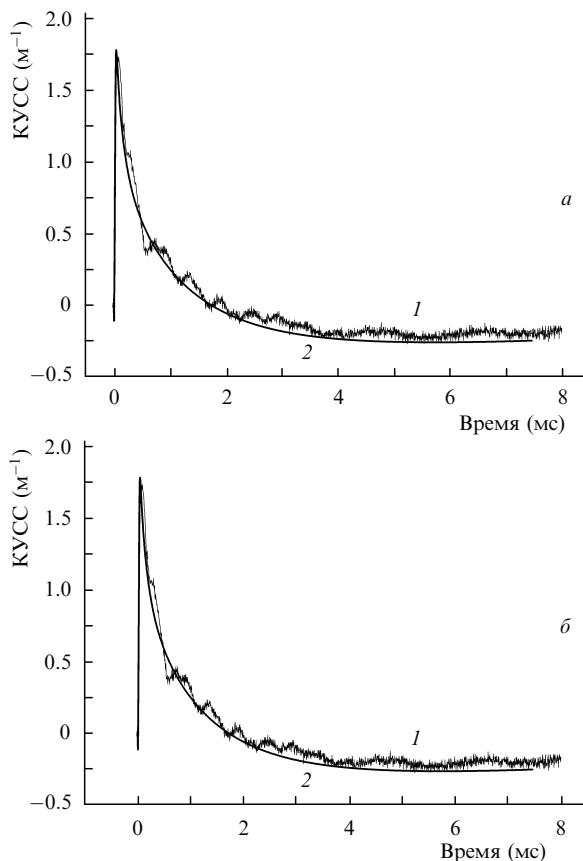


Рис.4. Зависимости КУСС от времени на переходах $7 \rightarrow 6$ P(14) (а) и $24 \rightarrow 23$ P(15) (б) при $\bar{Q} = 240 \text{ Дж}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{Амага}^{-1}$ (1, эксперимент) и $Q = 142 \text{ Дж}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{Амага}^{-1}$ (2, расчет).

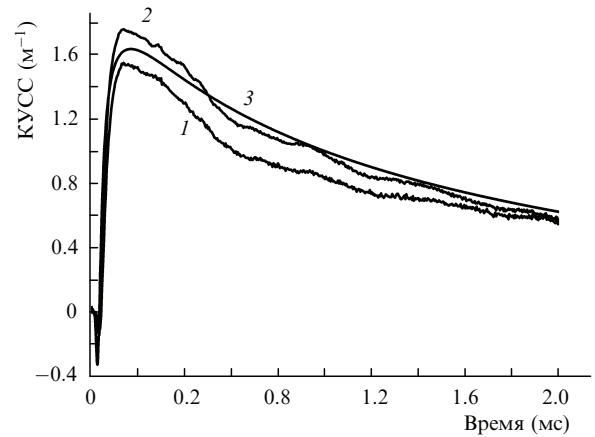


Рис.5. Зависимости КУСС от времени на переходе $14 \rightarrow 13$ P(14): 1 – эксперимент при $\bar{Q} = 240 \text{ Дж}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{Амага}^{-1}$ без добавок кислорода; 2 – эксперимент при $\bar{Q} = 240 \text{ Дж}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{Амага}^{-1}$ и концентрации кислорода 2%; 3 – расчет при $Q = 147 \text{ Дж}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{Амага}^{-1}$ и концентрации кислорода 2%.

быть использованы для нахождения локального энерговыхода. Для этих переходов локальное значение Q при наличии кислорода было вычислено тем же образом, что и в отсутствие кислорода. Из рис.5 видно, что добавление кислорода в количестве 2% приводит, с одной стороны, к некоторому росту усиления, а с другой – слабо влияет на локальный энерговыход. В табл.1 содержатся значения Q , найденные для разных концентраций кислорода. Малое отличие локального значения энерговыхода в этих случаях от его значений в бескислородной смеси указывает на слабое изменение структуры разряда при добавлении кислорода.

Табл.1. Локальные значения удельного энерговыхода Q при $\bar{Q} = 130 \text{ Дж}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{Амага}^{-1}$ (Q_1) и $\bar{Q} = 240 \text{ Дж}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{Амага}^{-1}$ (Q_2) и различной концентрации O_2 в смеси.

$[O_2]$ (%)	Q_1 (Дж·л ⁻¹ ·Амага ⁻¹)	Q_2 (Дж·л ⁻¹ ·Амага ⁻¹)
0	83	142
0.4	87	145
1	89	147
2	89	147
4	93	147

4. Определение констант скорости квазирезонансного VV' -обмена между молекулами CO и O_2

Измеренная временная зависимость КУСС на семи разных лазерных переходах CO позволяет рассчитать константы скорости VV' -обмена между CO и O_2 вблизи резонанса, используя выражение (2а) и минимизируя различие между измеренными и вычисленными значениями КУСС подбором коэффициентов b и C . Начальные значения этих коэффициентов были приняты теми же, что и для пары молекул $CO-N_2$. Расчёты в этом случае продемонстрировали, что для уровней, близких к резонансу ($v \sim 20$), экспериментальные данные по динамике КУСС значительно отличаются от расчётных. Кроме того, эти расчёты показали, что влияние добавок O_2 на динамику КУСС существенно зависит от номера колебательного уровня CO . Вместе с тем, как и ожидалось, на нижних переходах $7 \rightarrow 6$, $10 \rightarrow 9$ и $14 \rightarrow 13$ расчётная динамика

КУСС почти не зависит от изменения констант VV' -обмена.

Таким образом, информацию о величине констант скоростей VV' -обмена можно получить, анализируя динамику КУСС на переходах с большими значениями ν . Для анализа брался массив экспериментальных данных по динамике КУСС на каждом переходе с шагом 4 мкс на интервале времени $t = 48 - 3992$ мкс (всего 987 точек). Для оценки близости результатов расчета к экспериментальным данным использовалась целевая функция (ЦФ), которая представляла собой сумму квадратов отклонений расчётных значений КУСС $G_{\text{theor}}(i)$ от экспериментальных значений $G_{\text{exp}}(i)$, нормированную на сумму квадратов измеренных КУСС:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^K [G_{\text{theor}}(i) - G_{\text{exp}}(i)]^2}{\sum_{i=1}^K [G_{\text{exp}}(i)]^2}, \quad (3)$$

где $K = 987$.

Величина ЦФ зависит от параметров b и C , по которым нужно искать минимум ЦФ. Значение параметра b варьировалось с шагом 0.02 К в интервале 0.08 – 0.30 К. Анализ, проведенный для переходов $18 \rightarrow 17$ P(15) и $19 \rightarrow 18$ P(13), показал, что при фиксированном коэффициенте b величина C , обеспечивающая условный минимум ЦФ, определяется с хорошей точностью. Найденные таким образом значения параметров b и C приведены в табл.2. На рис.3–5 представлены экспериментальные зависимости КУСС и соответствующие им кривые, рассчитанные при значениях параметров, обеспечивающих минимум ЦФ. Из рис.6 следует, что при фиксированном $b = 0.2$ К изменение параметра C менее чем на 20% заметно изменяет расчётную динамику КУСС на переходе $18 \rightarrow 17$ P(15). Этот эффект объясняется тем, что переход происходит между уровнями, расположенными несколько ниже резонансного уровня с $\nu \sim 20$, на которых скорость VV' -обмена максимальна. Для этой области колебательных уровней ширина резонанса, очевидно, является важным фактором.

Совокупность всех 11 экспериментально измеренных зависимостей КУСС от времени на переходах $18 \rightarrow 17$ P(15), $19 \rightarrow 18$ P(13), $21 \rightarrow 20$ P(14), $24 \rightarrow 23$ P(15) при концентрациях молекулярного кислорода от 0.4% до 4% и при $\bar{Q} = 130$ и 240 Дж·л⁻¹·Амага⁻¹ позволяет с большей точностью найти значения параметров b и C . Для этого ЦФ обобщалась с помощью формулы

$$F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i^2,$$

где $N = 11$, а S_i^2 находилось для каждого перехода по формуле (3). В табл.2 представлены результаты расчёта обобщенной ЦФ для каждой из приведенных в ней комбинации параметров b и C . Учитывая погрешность экспериментальных данных, можно сделать вывод, что динамика КУСС на всех переходах хорошо описывается теорией при использовании выражения (2а) для тех значений параметров b и C , при которых обобщенная ЦФ составляет 0.130–0.149. На рис.7 представлены зависимости констант скоростей от ν для близких к резонансу процессов VV' -обмена $\text{CO}(\nu) + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}(\nu - 1) + \text{O}_2(1)$ при двух наборах параметров b и C . При посту-

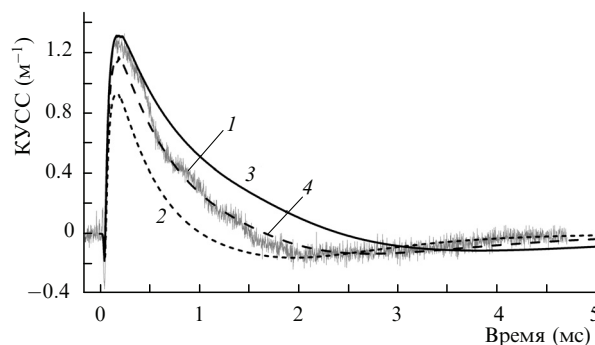


Рис.6. Зависимости КУСС от времени на переходе $18 \rightarrow 17$ P(15) при $\bar{Q} = 240$ Дж·л⁻¹·Амага⁻¹ и концентрации кислорода 4%: 1 – эксперимент; 2 – расчет при $b = 0.2$ К, $C = 145$ К; 3 – расчет при $b = 0.2$ К, $C = 100$ К; 4 – расчет при $b = 0.2$ К, $C = 120$ К.

Табл.2. Минимальные значения обобщенной целевой функции F при различных параметрах b и C .

b (К)	C (К)	F
0.30	95	0.208
0.28	100	0.182
0.26	105	0.168
0.24	110	0.149
0.22	115	0.136
0.20	120	0.130
0.18	130	0.132
0.16	140	0.140
0.14	145	0.147
0.12	150	0.204
0.10	165	0.267
0.08	180	0.416

Примечание. Жирным шрифтом выделены значения, при которых обобщенная ЦФ минимальна, курсивом – значения, при которых её отличие от минимума составляет 20%.

пательной температуре газа $T = 150$ К в табл.3 приведены рекомендуемые константы скоростей процессов VV' -обмена для $\nu = 20 - 23$, рассчитанные при $b = 0.20$ К и $C = 120$ К.

Зависимости констант скоростей межмолекулярного VV' -обмена от номера колебательного уровня ν при $T = 100, 200$ и 300 К представлена на рис.8. Рассчитанные значения констант скоростей VV' -обмена при $T = 300$ К

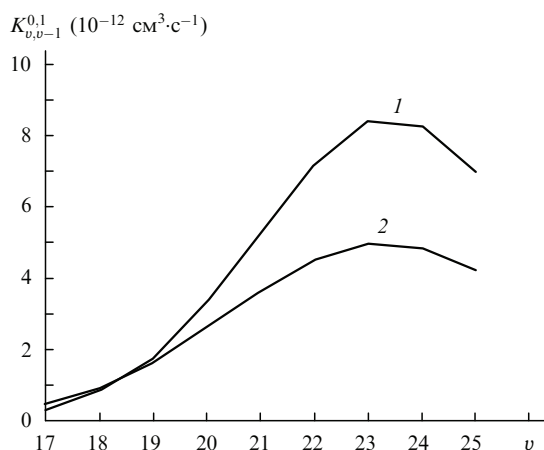
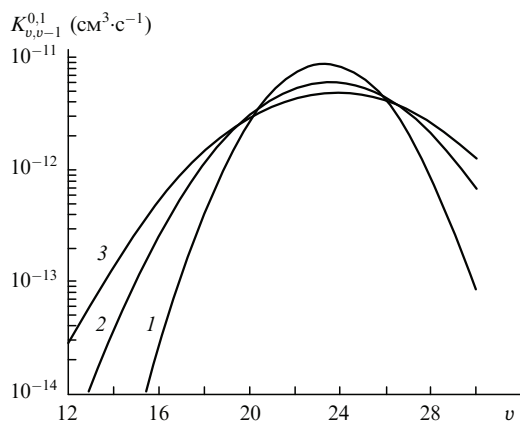


Рис.7. Зависимости констант скоростей квазирезонансного VV' -обмена от ν для процессов $\text{CO}(\nu) + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}(\nu - 1) + \text{O}_2(1)$ при $b = 0.24$ К, $C = 110$ К (1) и $b = 0.14$ К, $C = 145$ К (2); $T = 150$ К.

Табл.3. Рекомендуемые значения констант скоростей VV' -обмена между молекулами CO и O₂ при $T = 150$ К.

ν	$K_{\nu, \nu-1}^{0,1}$ (см ³ ·с ⁻¹)
23	$(6.7 \pm 1.8) \times 10^{-12}$
22	$(6.1 \pm 1.6) \times 10^{-12}$
21	$(4.7 \pm 1.0) \times 10^{-12}$
20	$(3.1 \pm 0.5) \times 10^{-12}$

Рис.8. Зависимости констант скоростей квазирезонансного VV' -обмена для процессов $\text{CO}(\nu) + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}(\nu-1) + \text{O}_2(1)$ от ν , рассчитанные согласно выражению (2а) при фиксированных значениях $b = 0.20$ К, $C = 120$ К и $T = 100$ (1), 200 (2) и 300 К (3).

можно сравнить с данными работы [12] для VV' -обмена $\text{CO}(\nu) + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}(\nu-1) + \text{O}_2(1)$ при $\nu = 12$ и 13. Эти данные были получены путем обработки результатов измерения интенсивности хемилюминесценции в реакции $\text{O} + \text{CS} = \text{CO}(\nu = 4-13) + \text{S}$. Полученные в [12] константы скоростей VV' -обмена составляют 2.1×10^{-14} см³·с⁻¹ ($\nu = 12$) и 4.4×10^{-14} см³·с⁻¹ ($\nu = 13$). Эти же константы, полученные в результате наших расчетов, при $b = 0.2$ К и $C = 120$ К равны 2.7×10^{-14} и 6.4×10^{-14} см³·с⁻¹ соответственно. Учитывая приближенность процедуры расчета как в нашей работе, так и в [12], можно считать, что согласие между этими значениями является вполне удовлетворительным.

5. Выводы

В работе исследовано влияние малых добавок O₂ на динамику КУСС в активной среде импульсного СО-ЭИЛ при криогенной температуре. Использование численной модели СО-лазера позволило выяснить, каким образом межмолекулярный VV' -обмен между колебательно-возбужденными молекулами СО на высоких уровнях и молекулами кислорода влияет на динамику КУСС. Мето-

дика, основанная на сопоставлении измеренной и расчётной динамик КУСС для ряда переходов, позволила определить параметры аналитической аппроксимации констант скоростей VV' -обмена для пары молекул СО–O₂ при криогенной температуре активной среды. Перерасчёт констант скоростей VV' -обмена по найденной аналитической аппроксимации на комнатную температуру газа приводит к разумному согласию с данными работы [12].

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Президента РФ государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-1573.2008.2.

- Osgood R.M., Eppers W.C., Nichols E.R. *IEEE J. Quantum Electron.*, **6**, 145 (1970).
- Bhaumik M.L., Lacina W.B., Mann M.M. *IEEE J. Quantum Electron.*, **8**, 150 (1972).
- Keren H., Avivi P., Dothan F. *IEEE J. Quantum Electron.*, **11**, 590 (1975).
- Трубачев Э.А. *Труды ФИАН*, **102**, 3 (1977).
- Morgan W.L., Fisher E.R. *Phys. Rev. A*, **16**, 1186 (1977).
- Григорян Г.М., Дымшиц Б.М., Ионих Ю.З. *Квантовая электроника*, **16**, 1377 (1989).
- Григорян Г.М., Ионих Ю.З. *ТВТ*, **35**, 702 (1977).
- Fisher E.R., Lightman A.J. *J. Appl. Phys.*, **49**, 530 (1978).
- Plönjes E., Palm P., Adamovich I., Rich W. *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **33**, 2049 (2000).
- Конев Ю.Б., Кочетов И.В., Курносов А.К. *Препринт ИАЭ им. И.В.Курчатова № 3995/12* (М., 1984).
- Wang B., Gu Y., Kong F. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 9367 (1998).
- Hancock G., Smith I.W.M. *Appl. Opt.*, **10**, 1827 (1971).
- Ветошкин С.В., Ионин А.А., Климачев Ю.М. и др. *Квантовая электроника*, **37**, 111 (2007).
- Ионин А.А., Климачев Ю.М., Козлов А.Ю. и др. *Квантовая электроника*, **37**, 231 (2007).
- Ветошкин С.В., Ионин А.А., Климачев Ю.М. и др. *Препринт ФИАН № 13* (М., 2005); Vetoshkin S.V., Ionin A.A., Klimachev Yu.M., et al. *J. Russ. Laser Research*, **27**, 33 (2006).
- Ветошкин С.В., Ионин А.А., Климачев Ю.М. и др. *Квантовая электроника*, **35**, 1107 (2005).
- Ионин А.А., Климачев Ю.М., Козлов А.Ю. и др. *Квантовая электроника*, **38**, 115 (2008).
- Елкин Н.Н., Кочетов И.В., Курносов А.К., Напартович А.П., *Квантовая электроника*, **17**, 313 (1990).
- Coletti C., Billing G.D. *Chem. Phys. Lett.*, **356**, 14 (2002).
- Capitelli M., Ferreira C.M., Gordiets B.F., Osipov A.I. *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases* (Berlin: Springer, 2000).
- Ahn T., Adamovich I., Lempert W. *Chem. Phys.*, **323**, 532 (2006).
- Kurnosov A., Cacciatore M., Billing G.D. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 2403 (2003).
- Ионин А.А., Казакевич В.С., Ковш И.Б. и др. *Препринт ФИАН № 232* (М., 1982).
- Rockwood S.D., Brau J.E., Proctor W.A., Canavan G.H. *IEEE J. Quantum Electron.*, **9**, 120 (1973).
- Smith N.S., Hassan H.A. *AIAA J.*, **14**, 374 (1976).
- Allen D.S., Simpson C.I.S.M. *Chem. Phys.*, **45**, 203 (1980).
- Heaps H. S., Herzberg G. *Zeitschrift fur Physik*, **133**, 48 (1952).