

ДИНАМИКА УСТАНОВЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННОГО ОЗОНА

В. Я. Панченко, И. М. Сизова, А. П. Сухоруков
(Москва)

1. Введение. Процесс установления газовой температуры в колебательно-возбужденном газе носит достаточно сложный характер. Это связано в первую очередь (если отвлечься от макроскопических процессов переноса) с тем обстоятельством, что все релаксационные процессы ($V - V$, $V - V'$, $R - T$, $V - T$ и т. д.) являются в реальном газе нерезонансными процессами. Вследствие этого установление квазиравновесия по любой внутренней степени свободы может сопровождаться изменением газовой температуры как в положительную, так и в отрицательную сторону.

Исследование динамики установления газовой температуры (термализации) в неравновесных системах представляет интерес для изучения распространения излучения, задач лазерной фотохимии и как независимый метод определения характерных релаксационных времен.

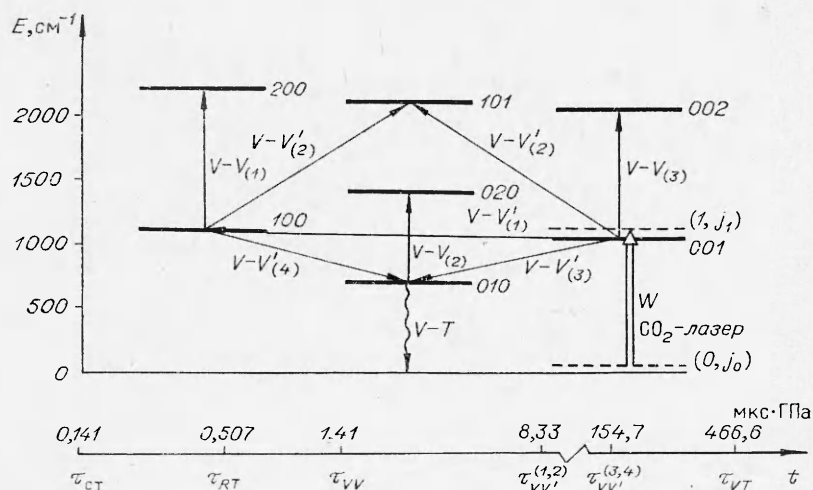
К настоящему времени решению подобных задач уделяется достаточно большое внимание [1—6]. Например, экспериментально и теоретически подробно изучено охлаждение газов, содержащих CO_2 , излучением CO_2 -лазера [1—3]. При анализе этого процесса была установлена доминирующая роль процессов колебательно-поступательного ($V - T$) и межмодового колебательно-колебательного ($V - V'$) энергообменов. В работе [5] была теоретически предсказана возможность кинетического охлаждения в процессе нерезонансного вращательно-поступательного ($R - T$) обмена в молекулярном газе, поглощающем лазерное излучение в P -ветви колебательного перехода. Экспериментально этот эффект обнаружен авторами работы [6].

В данной работе впервые проведено детальное теоретическое исследование процесса установления газовой температуры в молекулярном O_3 -газе, резонансно возбуждаемом лазерным ИК-излучением. Интерес к изучению молекулы озона связан с той важной ролью, которую он играет в физико-химических процессах атмосферы. В работе установлено, что процесс формирования газовой температуры колебательно-возбужденного озона носит немонотонный во времени характер и для его описания необходимо принимать во внимание как перезонансные $R - T$, $V - V'$, $V - V''$ и $V - T$ -процессы, так и параметры лазерного импульса (интенсивность и форма импульса, частота и ширина линии излучения).

2. Теоретическая модель. Для описания процесса термализации возбужденного молекулярного O_3 -газа была использована следующая модель.

1. Основное электронное состояние молекулы O_3 моделировалось набором колебательных уровней, схема которых [7] дана на фиг. 1. При этом учитывалась реальная вращательная структура колебательного перехода $\text{O}_3(000) \rightarrow \text{O}_3(001)$ моды ν_3 , ответственного за поглощение ИК-излучения накачки в области 9,6 мкм [8].

2. Считалось, что возбуждение озона осуществляется излучением CO_2 -лазера в полосе 9,6 мкм, где озон обладает значительным коэффициентом поглощения $\sim 10^{-5} - 10^{-4} \text{ Па}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [9, 10]. Вращательная структура спектра поглощения озона на колебательном переходе $\text{O}_3(000) \rightarrow \text{O}_3(001)$ показана на фиг. 2. Точками отмечены экспериментальные данные, взятые из измерений [8]. Цифры у кривых указывают величину K_{-1} -перехода. На графике ясно видны P -, Q - и R -ветви перехода. Структура ветвей близка к структуре полосы симметричного волчка, поскольку молекула озона является слегка асимметричным волчком с параметром асимметрии основного состояния $\kappa = -0,968$ [8]. Внизу показаны результаты измерений по сечениям поглощения озона для разных линий ($P(8) - P(40)$) полосы 9,6 мкм CO_2 -лазера [9, 10]. Следует подчеркнуть, что, во-первых, в зависимости от лазерного перехода (частоты) может в основном накачиваться

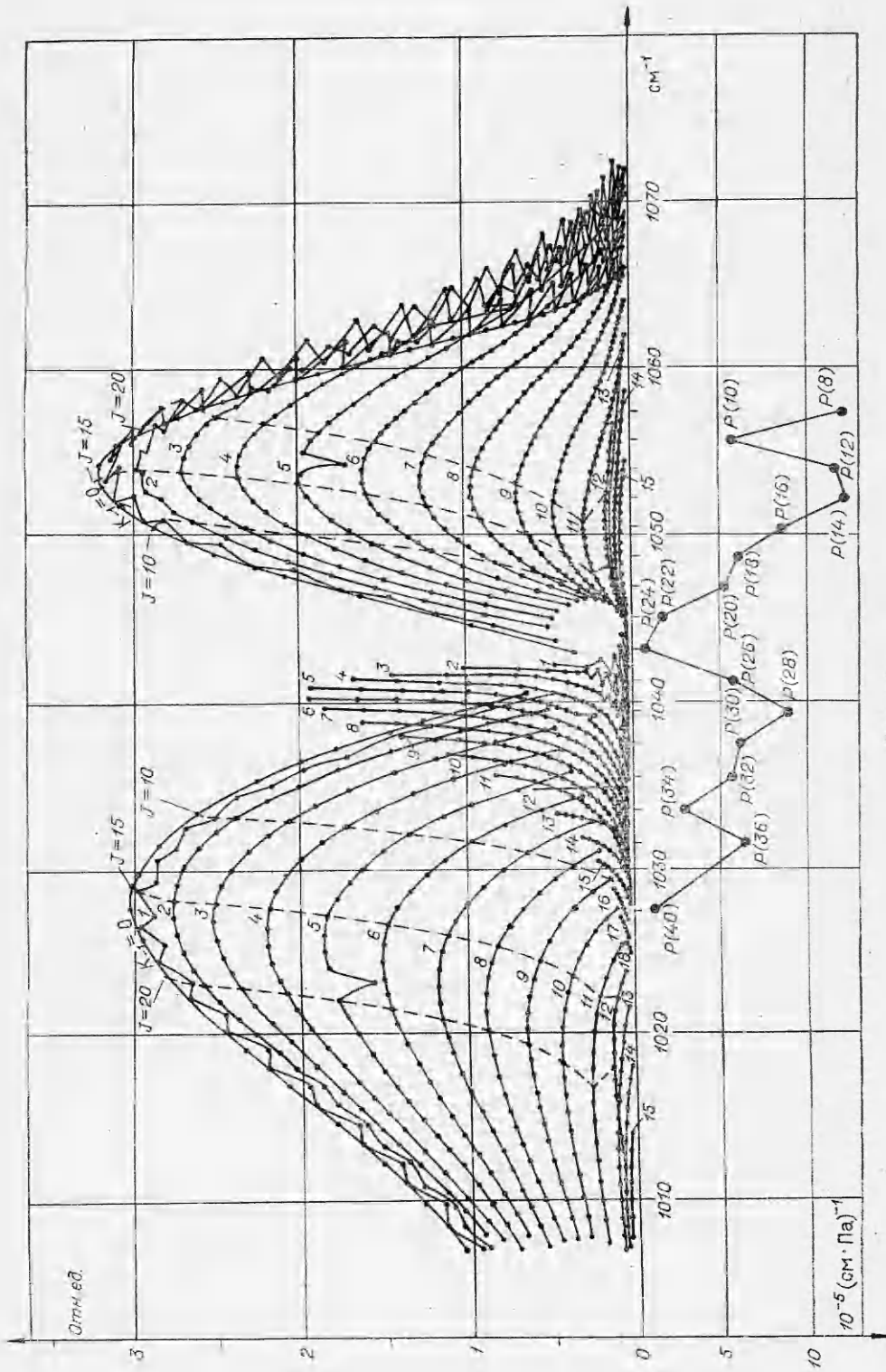


Ф и г. 1

P -, Q - или R -ветвь перехода (000—001) озона и, во-вторых, в резонанс с линией CO_2 -лазера реально попадает несколько вращательных подуровней основного колебательного состояния озона (на фиг. 1 условно показано штриховыми линиями подуровней). Расчеты, проведенные в работе [9], и сравнение с экспериментом показали, что учет озонных линий, отстоящих более чем на $0,15 \text{ см}^{-1}$ от линии CO_2 -лазера, не вносит заметных изменений (в пределах ошибки измерений) в спектр поглощения озона на линиях лазера. Это приводит к тому, что фактически в поглощении лазерного излучения участвуют не более 5—6 вращательных подуровней состояния 000 (а для переходов, используемых нами в расчетах, 1—2 подуровня). Поэтому, если не принимать специальных мер для уширения линий лазерного излучения (реальная ширина лазерной линии $\sim 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$), в поглощении излучения накачки будет участвовать $\sim 10^{-2}$ — 10^{-3} молекул основного состояния и при интенсивностях лазерного излучения $\sim 100 \text{ кВт/см}^2$ — 1 МВт/см^2 переход (000—001) насыщается. Именно этот факт является причиной того, что (как будет видно ниже) на характерных временах релаксационных процессов изменения температуры газа малы — в пределах долей градуса.

3. Для описания динамики временного хода газовой температуры вращательно-колебательно возбужденного озона учитывались процессы R — T -релаксации колебательных состояний $\text{O}_3(000)$ и $\text{O}_3(001)$, а также процессы V — V -, V — V' - и V — T -релаксации, указанные стрелками на фиг. 1, где показаны также использованные в расчетах значения характерных времен процессов, которые были экспериментально измерены в работах [11]. Время R — T -процесса для озона, приведенное на фиг. 1, оценено по формуле $\tau_{RT} = 3,6 \tau_{ст}$, применяемой для молекулы кислорода O_2 [12], $\tau_{ст}$ для O_3 взято из работ [11].

Качественный анализ описанной выше модели показывает, что в молекуле озона на временах порядка времен R — T -, V — V - и V — V' -релаксаций наблюдается конкуренция между процессами, приводящими к охлаждению и нагреванию газовой температуры. Возможность кинетического охлаждения газа обусловлена R — T -процессами [5] уровней 000 и 001 в P -ветви (вращательное охлаждение) и эндотермическим V — $V'_{(1)}$ -процессом между уровнями 001 и 100, поскольку этот V — V' -процесс является самым быстрым межмодовым процессом в молекуле озона (колебательное



Фиг. 2

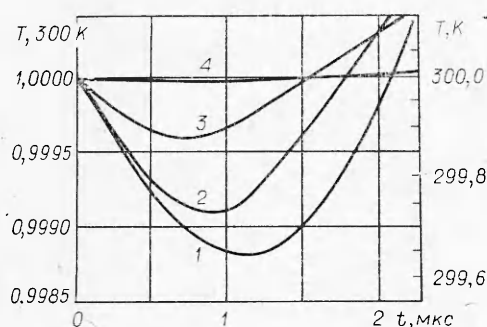
охлаждение). С описанными процессами конкурируют быстрые $V-V$ - и более медленные $V-V'_{(3-4)}$ -процессы, идущие с выделением тепла. На больших временах ($t > \tau_{VV'}^{(3-4)} \gg \tau_{VV'}^{(1)}$) основная доля возбужденных молекул переходит на нижний колебательный уровень 010, откуда медленно релаксирует на основной уровень 000 ($V-T$ -процесс) с выделением значительного тепла, что приводит к равномерному нагреву газа — самый медленный процесс в системе (см. фиг. 1).

Для количественного описания приведенной схемы была использована замкнутая система кинетических уравнений для заселенностей колебательных уровней молекулы O_3 , вращательных подуровней, взаимодействующих с излучением, и газовой температуры, согласно п. 1—3 описанной выше модели. Вращательная релаксация рассматривалась в рамках модели «сильных столкновений» [5]. Поскольку исследуемые экстремумы газовой температуры наблюдаются на относительно коротком временном интервале ($t \leq \tau_{VV'}$), в проведенных расчетах не учитывалась диссоциация озона в поле ИК-излучения. Подробные теоретические исследования [13] показывают, что в рассматриваемых экспериментальных условиях (короткий импульс излучения, интенсивности $\leq 10^6$ Вт/см², возбуждение лишь первого уровня ИК-активной моды озона, малые доли частиц, участвующих в поглощении излучения) за время $t \leq \tau_{VV'}$ распадается не более нескольких процентов озона. Также из-за малых изменений температуры пренебрегалось зависимостью (типа Ландау — Теллера) скоростей релаксационных процессов от газовой температуры. Кроме того, нами не учитывалось возможное возбуждение излучением накачки вращательных подуровней моды ν_1 из-за сильного кориолисова взаимодействия с некоторыми вращательными подуровнями поглощающего излучение перехода ν_3 , так как для использованных при расчетах линий CO_2 -лазера коэффициенты связи поглощающих вращательных переходов (001) с переходами (100) малы (менее 1%) [8]. Прямым возбуждением моды ν_1 можно пренебречь из-за очень малого коэффициента поглощения этой полосы по сравнению с полосой ν_3 .

3. Анализ кинетических уравнений. Система кинетических уравнений (5.1)–(5.10), описывающая приведенную выше модель, дана ниже в приложении. Она включает в себя кинетические уравнения для заселенностей колебательных уровней молекулы озона (см. фиг. 1) и вращательных подуровней состояний (000) и (001), участвующих в поглощении накачки, а также уравнение, описывающее изменение газовой температуры T . Эта система состоит из довольно громоздких нелинейных уравнений, поэтому аналитический анализ ее затруднителен. Решения получались численными методами. Однако в режиме сильной оптической накачки ($W \gg 1/\tau_{RT}$) на коротких временах взаимодействия ($t \simeq 1/W \ll \tau_{RT}$) можно сделать некоторые аналитические оценки характера изменения газовой температуры T в зависимости от «параметров» системы (τ_{RT} , τ_{VV} и $\tau_{VV'}$) и длины волны излучения накачки (попадающего в P -, Q - или R -ветви перехода (000—001)). В этом случае для функции f , описывающей скорость изменения температуры dT/dt , из уравнения (5.10) получаем

$$(3.1) \quad f(0) = f|_{t \simeq \frac{1}{W}} \sim \left[\frac{1}{\tau_{RT}} \sum_i (E_{j_1}^{(i)} - E_{j_0}^{(i)}) + \frac{2\Delta E_{VV(3)}}{\tau_{VV}} \sum_i q_{j_0}^{(i)} + \left(\frac{\Delta E_{VV(1)}}{\tau_{VV'}^{(1)}} + \frac{\Delta E_{VV(3)}}{\tau_{VV'}^{(3)}} \right) \right].$$

Из уравнения (3.1) видно, что знак функции $f(0)$ существенно зависит от



Ф и г. 3

соотношения характерных времен релаксации энергии в системе (τ) и дефектов энергии релаксационных процессов (ΔE). Подстановка числовых данных, приведенных на фиг. 1, дает

$$(3.2) \quad f(0) \sim p \left(2,63 \sum_i (E_{j_1}^{(i)} - E_{j_0}^{(i)}) / 300\text{K} + 0,12 \sum_i q_{j_0}^{(i)} - 0,03 \right),$$

где p — давление.

Если излучение лазера попадает в P -ветвь перехода (000—001), то, учитывая, что для равновесной доли молекул основного состояния, участвующих в поглощении излучения, и разности энергий вращательных подуровней основного и возбужденного состояний, можно сделать оценки $\sum_i q_{j_0}^{(i)} \simeq 10^{-2} - 10^{-3}$ и $E_{j_1}^{(i)} - E_{j_0}^{(i)} \simeq -10 \text{ см}^{-1}$ [8], что соответствует $\sum_{i=1}^r \frac{E_{j_1}^{(i)} - E_{j_0}^{(i)}}{300\text{K}} \simeq -0,05r$, где r — число вращательных переходов, участвующих в поглощении, из уравнения (3.2) получаем

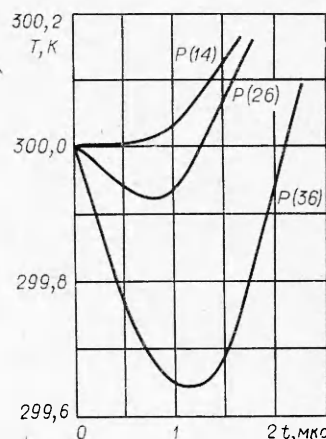
$$f(0) \sim p(-0,13r - 0,03) < 0,$$

т. е. газ охлаждается как за счет $R-T$, так и за счет $V - V'_{(1)}$ -процессов. Другие процессы $V-V'$, а также $V-T$ -процесс идут с выделением тепла, что лимитирует время существования кинетического охлаждения, и при $t > \tau_{VV'}^{(1)}$ газ нагревается. Результаты численного счета для накачки в P -ветвь, приведенные на фиг. 3, подтверждают качественный анализ. Расчет сделан для лазерной линии $P(36)$ (в поглощении участвуют два вращательных подуровня), давление озона 1333 Па, форма лазерного импульса $I(t) = I_0 \exp(-t/300 \text{ нс})$. Кривые 1—4 на фиг. 3 соответствуют интенсивностям $10^6, 10^5, 10^4$ и 10^2 Вт/см^2 . Видно, что максимум охлаждения достигается за время $\sim (1,5-2) \tau_{VV'}^{(1)}$, а время существования охлаждения $\sim 3\tau_{VV'}^{(1)}$. С понижением интенсивности накачки ($1/W \simeq \tau_{RT}$ и $1/W \gg \tau_{RT}$) качественный ход зависимости $T(t)$ сохраняется, а глубина охлаждения уменьшается. При увеличении I_0 ($I_0 \gg 1 \text{ МВт/см}^2$) динамика $T(t)$ практически не меняется, так как за время импульса система достигает насыщения по поглощению.

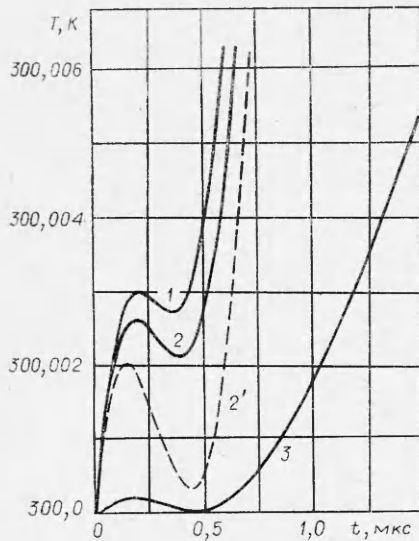
Аналогичный анализ формулы (3.2) для случаев накачки Q - и R -ветвей моды ν_3 озона дает следующие оценки:

$$f(0) \sim p(0,13r - 0,03) > 0 \text{ (R-ветвь)},$$

$$f(0) \sim p \left(0,12 \sum_i q_{j_0}^{(i)} - 0,03 \right) \leq 0 \text{ (Q-ветвь)}.$$



Ф и г. 4



Ф и г. 5

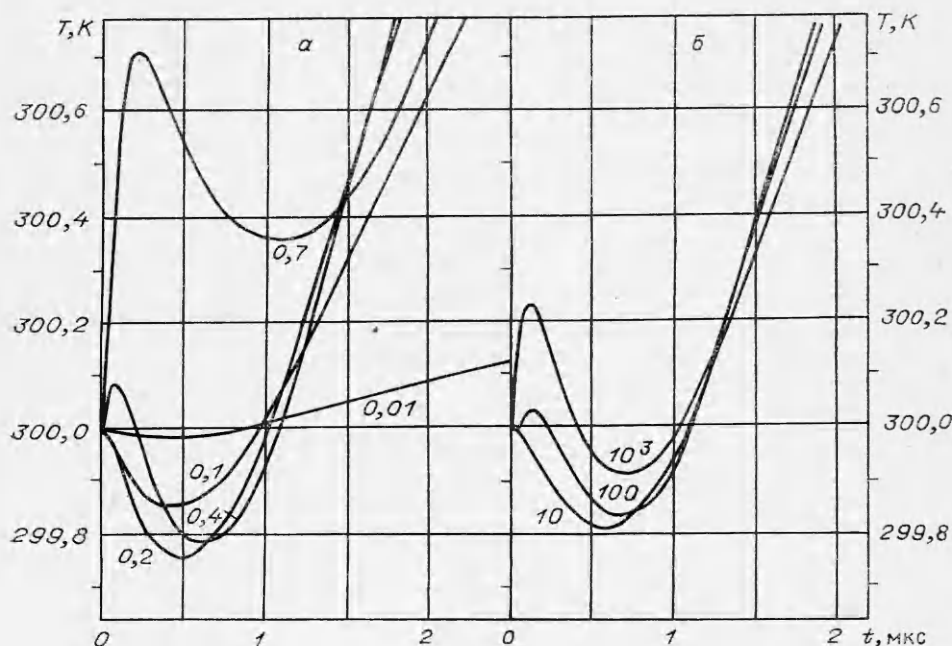
ведут к увеличению энергии в поступательных степенях свободы. Поэтому за время порядка τ_{RT} газ нагревается, $V-V$ -процессы также увеличивают газовую температуру. Но на временах $\sim \tau_{VV}^{(1)} \approx 6 \tau_{VV}$ ($\tau_{VV}^{(1)} \gg \tau_{RT}$) с $V-V$ - и $R-T$ -процессами конкурирует эндотермический процесс межмодового обмена $V-V_{(1)}$, который в принципе может привести если не к общему охлаждению газа, то к «провалу» характеристики $T(t)$ на характерном временном интервале $\tau_{RT} \ll t \approx \tau_{VV}^{(1)}$. Именно такая зависимость $T(t)$ получается из численного решения системы уравнений (5.1)–(5.10) для R -ветви (фиг. 5). Для расчетов использован лазерный переход $P(14)$. Форма импульса и давление газа те же, что и на фиг. 3. Кривые 1–3 соответствуют интенсивностям 10^8 , $5 \cdot 10^8$ и 50 Вт/см². Видно, что «провал» наблюдается для любой интенсивности накачки (от 50 Вт/см² до режима насыщения $I_{0n} \approx 1$ МВт/см²). Глубина «провала» очень незначительна ($\Delta T \leq 10^{-3}$ К), что представляет большие трудности для его экспериментального наблюдения. «Провал» образуется вследствие конкуренции $R-T$ - и $V-V_{(1)}$ -процессов, а его глубина и длительность сильно зависят от $V-V$ -процессов. Это можно видеть из сравнения кривой 2 на фиг. 5 с кривой 2', полученной из численного решения системы (5.1)–(5.6), (5.9) при тех же данных, что и кривая 2, только без учета $V-V$ -процессов и процесса $V-V_{(2)}$ (см. фиг. 1). Видно, что $V-V$ -процессы в несколько раз уменьшают глубину «провала» и заметно укорачивают его длительность, «сближая» точки экстремумов функции $T(t)$.

Таким образом, при накачке в R -ветвь конкуренция вращательно-поступательных и колебательно-колебательных процессов приводит к характерному «провалу» зависимости газовой температуры от времени. Подобная временная зависимость температуры может наблюдаться и в Q -ветви, но уже не вследствие конкуренции вращательных и колебательных процессов, а вследствие конкуренции различных колебательно-колебательных обменов энергией, несущих вклады разных знаков в изменение температуры, а именно $V-V$ - и $V-V_{(1)}$ -процессов. Из анализа формулы (3.2) видно, что $V-V$ -процесс может конкурировать с $V-V_{(1)}$ -процессом в начальный момент времени в том случае, если доля молекул, участвующих в поглощении лазерного излучения, относительно велика $q =$

Знак $f(0)$ для Q -ветви существенно зависит от величины $q = \sum_i q_{j_0}^{(i)}$. Более

точный анализ системы уравнений для накачки в Q - и R -ветвях будет дан ниже. На фиг. 4 приведены рассчитанные зависимости $T(t)$ для случаев накачки в P -, Q - и R -ветви озона (что соответствует лазерным линиям генерации на переходах $P(36)$, $P(26)$ и $P(14)$). Форма импульса и давление газа те же, что и на фиг. 3 ($I_0 = 1$ МВт/см² ($1/W \ll \ll \tau_{RT}$) и система во всех трех случаях находится в насыщении по поглощению). Видно, что в согласии с формулой (3.2) для R -ветви кинетического охлаждения не наблюдается, а для Q -ветви глубина и длительность охлаждения значительно ниже, чем для P -ветви.

Рассмотрим подробнее случай накачки R -ветви. Здесь $R-T$ -процессы



Ф и г. 6

$\sum_i q_{j_0}^{(i)} \geq 0,25$. Обратимся к результатам численного решения уравнений (фиг. 6).

При поглощении лазерного излучения в центре Q -ветви $E_{j_0}^{(i)} \simeq E_{j_1}^{(i)}$ и вращательно-поступательные процессы вносят малый энергетический вклад в динамику температуры. Это обстоятельство позволяет пренебречь вкладом энергии в поступательные степени свободы за счет процессов $R-T$ -релаксации. Следовательно, можно не рассматривать уравнения (5.1), (5.2), а вместо слагаемых накачки в уравнениях (5.3), (5.6) использовать слагаемые вида

$$(3.3) \quad \pm W(N_{000} - QN_{001}),$$

где $Q = (1 - q/2)/(N_{001}(0)/N_{000}(0) + q/2)$. Множитель Q в (3.3) учитывает насыщение поглощающего перехода при участии в поглощении q -й доли молекул основного состояния. Результаты решения системы уравнений (5.3)–(5.9) и (3.3) приведены на фиг. 6, а, б. Форма импульса и давления те же, что и на фиг. 3. Фиг. 6, а показывает динамику газовой температуры в режиме насыщения перехода (000–001) при $I_0 = 1$ МВт/см². Цифры у кривых указывают значение параметра q . Вполне в согласии с аналитической оценкой по формуле (3.2) при $q < 0,25$ в начальные моменты времени наблюдается кинетическое охлаждение с экстремумом вблизи $t \simeq \tau_{VV}^{(1)}$, которое при $t \geq 2\tau_{VV}^{(1)}$ сменяется равномерным нагревом газа. При $q \geq 0,25$ вначале газ греется вследствие $V-V$ -процессов, затем виден характерный «провал» температуры, обусловленный $V-V'_{(1)}$ -обменом, и при $t > \tau_{VV}^{(1)}$ опять нагрев. Причем с ростом q ($q \rightarrow 1$) время достижения максимума и минимума функции $T(t)$ увеличивается: максимум достигается при $t \rightarrow \tau_{VV}^{(1)}$ (процессы $V-V$ и $V-V'_{(1)}$ уравниваются друг друга), а минимум — при $t \simeq (2-3)\tau_{VV}^{(1)}$. Длительность «провала» становится много больше $\tau_{VV}^{(1)}$, и он наблюдается на фоне заметного первоначального нагрева. Если интенсивность лазерного излучения меньше интенсивности

насыщения, то зависимость функции $T(t)$ от величины q носит более сложный характер. При малых I_0 ($I_0 \ll I_{0н}$) наблюдается только охлаждение, глубина которого увеличивается с ростом q . При I_0 вблизи насыщения изменение хода кривых $T(t)$ с ростом q аналогично случаю насыщения с той разницей, что $V-V$ -процесс играет основную роль не в начальный момент времени, а при $t \simeq \tau_{VV}$. Поэтому, если q больше некоторого q_0 , первоначальное охлаждение газа при $t \simeq \tau_{VV}$ сменяется нагревом, затем процесс $V - V'_{(1)}$ приводит вновь к охлаждению на интервале $\tau_{VV}^{(1)} < t \leq 2\tau_{VV}^{(1)}$, и при $t \geq 2\tau_{VV}^{(1)}$ газ опять нагревается. Таким образом, кривая $T(t)$ при $t \leq$ нескольких $\tau_{VV}^{(1)}$ имеет два характерных минимума и один максимум. На фиг. 6, б показаны разные качественные зависимости $T(t)$ при изменении интенсивности накачки для значения $q = 0,5$. Цифры у кривых указывают величину I_0 (в кВт/см²). Видно, что с ростом I_0 на кривой $T(t)$ при $t \simeq \tau_{VV}$ появляется максимум, обусловленный $V-V$ -процессами, который «движется» к началу лазерного импульса и при $I_0 \geq I_{0н}$ определяет нагрев газа с самого начала импульса. Из фиг. 6 ясно, что все характерные особенности $T(t)$ могут наблюдаться лишь при больших значениях q , т. е. при достаточно широкополосной накачке Q -ветви перехода ν_3 . Это можно понять из следующих простых соображений: энергетические вклады процессов $V-V$ и $V - V'_{(1)}$ близки по величине (но противоположны по знаку), в то время как скорость $V-V$ -процесса пропорциональна квадрату, а $V - V'_{(1)}$ -процесса — первой степени доли частиц, находящихся на уровне (001). Поэтому $V-V$ -процесс может успешно конкурировать с $V - V'_{(1)}$ -процессом лишь при условии перехода значительной доли частиц с уровня (000) на уровень (001), т. е. при больших q .

4. Выводы. Проведенный теоретический анализ показал, что при резонансной накачке молекул озона ИК-излучением динамика установления газовой температуры сложным образом зависит от параметров излучения накачки (интенсивности, формы импульса, ширины линии излучения, частоты). Экстремумы функции $T(t)$ связаны с временами $R-T$ -, $V-V$ -, $V-V'$ - и $V-T$ -релаксации энергии в молекуле озона. Поэтому экспериментальное исследование динамики температуры озона может дать значительную информацию как об относительной роли различных процессов обмена энергии между колебательными, вращательными и поступательными степенями свободы в формировании газовой температуры, так и о соотношении характерных времен этих процессов*. Основные экспериментальные трудности, по-видимому, заключаются в малых временах процессов и относительно небольших изменениях температуры на этих временах, обусловленных тем, что для лазерных приборов с шириной линий генерации $\sim 10^{-2}$ см⁻¹ в поглощении излучения накачки может реально участвовать лишь малая доля молекул озона ($\sim 10^{-3} - 10^{-2}$).

Примененный впервые в данной работе метод исследования формирования газовой температуры в колебательно-возбужденном газе, учитывающий процессы вращательно-поступательно-колебательной релаксации, может быть с успехом использован для анализа других молекул. Установленные закономерности динамики газовой температуры в колебательно-возбужденном озоне, видимо, носят достаточно общий характер и могут проявляться в других молекулярных газах, резонансно-возбуждаемых ИК-излучением на нижние колебательные уровни.

* Варьированием ряда релаксационных констант (τ_{RT} , $\tau_{VV}^{(1)}$, и др.) в 1,5—2 раза вблизи использованных в работе значений в модельных расчетах было показано, что качественный характер динамики газовой температуры не критичен к конкретным значениям этих констант в указанных пределах.

5. Приложение. При анализе термализации колебательно-возбужденного O_3 -газа использовалась следующая система уравнений:

$$(5.1) \quad \frac{dn_{j_0}^{(i)}}{dt} = -J_i + \frac{1}{\tau_{RT}^{(i)}} (N_{000}q_{j_0}^{(i)} - n_{j_0}^{(i)});$$

$$(5.2) \quad \frac{dn_{j_1}^{(i)}}{dt} = +J_i + \frac{i}{\tau_{RT}^{(i)}} (N_{001}q_{j_1}^{(i)} - n_{j_1}^{(i)}) \quad (i = 1, 2, \dots);$$

$$(5.3) \quad \frac{dN_{000}}{dt} = -\sum_i J_i + F_{VT} (N_{010}; N_{000}) + 2 \sum_{k=1}^3 F_{VV(k)} + \\ + F_{VV(2)'} (N_{001}, N_{100}; N_{000}, N_{101}) + \sum A_{klm} N_{klm};$$

$$(5.4) \quad \frac{dN_{100}}{dt} = -4F_{VV(1)} (N_{100}, N_{100}; N_{000}, N_{200}) + \\ + F_{VV(1)'} (N_{000}, N_{001}; N_{000}, N_{100}) - F_{VV(2)'} (N_{001}, N_{100}; N_{000}, N_{101}) - \\ - F_{VV(4)'} (N_{000}, N_{100}, N_{000}, N_{010}) - A_{100} N_{100} - N_{100}/\tau_d;$$

$$(5.5) \quad \frac{dN_{010}}{dt} = -4F_{VV(2)} (N_{010}, N_{010}; N_{000}, N_{020}) + \\ + F_{VV(3)'} (N_{000}, N_{001}; N_{000}, N_{010}) + F_{VV(4)'} (N_{000}, N_{100}, N_{000}, N_{010}) - \\ - F_{VT} (N_{010}; N_{000}) - A_{010} N_{010} - N_{010}/\tau_d;$$

$$(5.6) \quad \frac{dN_{001}}{dt} = \sum_i J_i - 4F_{VV(3)} (N_{001}, N_{001}; N_{000}, N_{002}) - \\ - F_{VV(1)'} (N_{000}, N_{001}; N_{000}, N_{100}) - F_{VV(2)'} (N_{001}, N_{100}; N_{000}, N_{101}) - \\ - F_{VV(3)'} (N_{000}, N_{001}; N_{000}, N_{010}) - A_{001} N_{001} - N_{001}/\tau_d;$$

$$(5.7) \quad \frac{dN_m}{dt} = 2F_{VV(m)} - N_m (\tau_d^{-1} + A_m), \\ m = (200), (020), (002);$$

$$(5.8) \quad \frac{dN_{101}}{dt} = F_{VV(2)'} (N_{001}, N_{100}; N_{000}, N_{101}) - N_{101} (\tau_d^{-1} + A_{101}),$$

где N_{klm} — заселенность колебательного уровня (klm); N — общая концентрация молекул; $n_{j_0}^{(i)}, n_{j_1}^{(i)}$ — заселенности вращательных подуровней $j_0^{(i)}$ и $j_1^{(i)}$ уровней (000) и (001), участвующих в поглощении излучения. Слагаемые вида J_i описывают оптическую накачку с учетом насыщения поглощающего перехода: $J_i = W_i (n_{j_0}^{(i)} - (g_{j_0}^{(i)}/g_{j_1}^{(i)}) n_{j_1}^{(i)})$, где W — вероят-

ность оптической накачки $\left(W = \sum_i W_i = \sum_i \frac{\sigma_{j_0 j_1}^{(i)} I}{h\omega_{j_0 j_1}^{(i)}} \right)$; i — число вращатель-

ных подуровней основного состояния, взаимодействующих с излучением; σ и ω — сечения поглощения (в см^2) и частоты соответствующих линий колебательно-вращательной полосы ν_3 ; W_i — вероятность оптической накачки i -й полосы ν_3 (пропорциональная интенсивности перехода (см. фиг. 2)); $g_{j_0}^{(i)}, g_{j_1}^{(i)}$ — статвесы вращательных подуровней; $q_{j_0}^{(i)}, q_{j_1}^{(i)} = g_j^{(i)} \exp(-E_j^{(i)}/T)/Q_{\text{вр}}(T)$ — равновесные доли молекул на вращательных подуровнях l ($Q_{\text{вр}0}, Q_{\text{вр}1}$ — вращательные статсуммы); $E_{j_0}^{(i)}, E_{j_1}^{(i)}, E_{klm}$ — соответственно

энергии вращательных подуровней и колебательных уровней. Через слагаемые вида $F_{VV(k)}(\dots)$, $F_{VV'(k)}(\dots)$ и $F_{VT}(\dots)$ обозначены скорости изменения заселенности соответствующих колебательных уровней, обусловленные $V-V$, $V-V'$ и $V-T$ процессами, показанными стрелками на фиг. 1. Например, $F_{VV(1)}(N_{000}, N_{001}; N_{000}, N_{100}) = \frac{1}{N \tau_{VV(1)}^{(1)}} [N_{000} \times \times N_{001} - N_{000} N_{100} \exp(-\Delta E_{VV(1)}/T)]$, где τ_{VV} , $\tau_{VV'}$ и τ_{VT} — характерные времена соответствующих процессов; $\Delta E_{VV, VV', VT}$ — дефекты энергии процессов; τ_{RT} — время $R-T$ -релаксации; τ_d — характерное время диффузии колебательно-возбужденных молекул из области взаимодействия с излучением; A_{klm} — вероятности спонтанных радиационных колебательных переходов. Поскольку τ_{RT} много меньше всех остальных характерных времен релаксаций, в уравнениях (5.1), (5.2) не учтены столкновительные и спонтанные радиационные процессы. Для расчетов в соответствии с [11] принималось, что $\tau_{VV}^{(1)} = \tau_{VV}^{(2)} = \tau_{VV}^{(3)} = \tau_{VV}$, $\tau_{VV'}^{(1)} = \tau_{VV'}^{(2)}$, $\tau_{VV'}^{(3)} = \tau_{VV'}^{(4)}$, а также считалось, что $\tau_{RT}^{(0)} = \tau_{RT}^{(1)} = \tau_{RT}$.

При анализе системы (5.1)–(5.8) в данной работе не рассматривались диффузионные и спонтанные радиационные процессы. Возможность пренебрежения диффузией зависит от поперечных размеров лазерного пучка и кюветы. Проведенные нами оценки показывают, что для обычных параметров пучка CO_2 -лазера ($S \geq 0,1 \text{ см}^2$) и рассматриваемых давлений ($p > 1 \text{ ГПа}$) характерные времена процессов диффузии и теплопереноса поперек пучка измеряются миллисекундами, что на 2–3 порядка больше времен $V-V$ и $V-V'$ процессов, и, следовательно, диффузионные процессы не могут играть заметной роли при $t \leq \tau_{VV'}$. Учет спонтанных радиационных переходов не влияет на анализ системы (5.1)–(5.8), так как, согласно известным экспериментальным данным, вероятности A_{klm} спонтанного радиационного распада нижних колебательных уровней озона очень малы ($A_{klm} \ll \tau_{VT}^{-1}$ при используемых давлениях) — $A_{100} = 0,355 \text{ с}^{-1}$, $A_{010} = 0,25 \text{ с}^{-1}$, $A_{001} = 10,64 \text{ с}^{-1}$ [14]. При сделанных допущениях система уравнений (5.1)–(5.8) становится замкнутой (общее число частиц не меняется).

Изменение газовой температуры T в молекулярном газе описывается уравнением

$$(5.9) \quad \rho c_p \frac{dT}{dt} = f,$$

где f — поток энергии из колебательных и вращательных степеней свободы молекулы в поступательные степени, который, согласно системе (5.1)–(5.8), имеет вид

$$(5.10) \quad f = \sum_i \left[\frac{E_{j_0}^{(i)}}{\tau_{RT}^{(0)}} (n_{j_0}^{(i)} - N_{000} q_{j_0}^{(i)}) + \frac{E_{j_1}^{(i)}}{\tau_{RT}^{(1)}} (n_{j_1}^{(i)} - N_{001} q_{j_1}^{(i)}) \right] + \\ + \Delta E_{VT} F_{VT} (N_{010}; N_{000}) + 2 \sum_{k=1}^3 \Delta E_{VV(k)} F_{VV(k)} + \\ + \Delta E_{VV(1)} F_{VV(1)} (N_{000}, N_{001}; N_{000}, N_{100}) + \\ + \Delta E_{VV(2)} F_{VV(2)} (N_{001}, N_{100}; N_{000}, N_{101}) + \\ + \Delta E_{VV(3)} F_{VV(3)} (N_{000}, N_{001}; N_{000}, N_{010}) + \\ + \Delta E_{VV(4)} F_{VV(4)} (N_{000}, N_{100}; N_{000}, N_{010}).$$

В уравнении (5.9) в c_p учтены только поступательные и вращательные степени свободы.

Анализ замкнутой системы уравнений (5.1)—(5.10) позволяет исследовать процесс термализации озона при резонансном колебательном возбуждении ИК-излучением.

Поступила 9 VI 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Хохлов Р. В. Об охлаждении газа при прохождении мощного излучения CO_2 -лазера через атмосферу.— ЖТФ, 1974, т. 44, с. 1063.
2. Breig E. L. Limitation on the atmospheric thermal effects for high-power CO_2 laser beams.— J. Optic. Soc. Amer., 1972, vol. 62, p. 518; Aung H., Katayama M. Interferometric studies of transient cooling and heating of CO_2 induced by 10,6 μm laser pulse and vibration-translation relaxation.— Jap. J. Appl. Phys., 1975, vol. 14, N 1.
3. Гордиенко В. М., Горшков В. А. и др. Кинетическое охлаждение смеси газов CO_2 — N_2 излучением CO_2 -лазера.— ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 874; Ахманов С. А., Гордиенко В. М., Панченко В. Я. Термализация молекулярного газа при резонансном возбуждении лазерным излучением.— Изв. высш. учеб. заведений. Сер. Физика, 1977, № 11; Варакин В. Н., Гордиенко В. М., Панченко В. Я. Температурная зависимость эффекта кинетического охлаждения.— Квант. электроника, 1979, т. 6, № 4; Варгин А. Н., Гогохия В. В. и др. К модели кинетического охлаждения углекислого газа.— Квант. электроника, 1978, т. 5, № 6; Варакин В. Н., Панченко В. Я. К теории кинетического охлаждения смеси CO_2 — N_2 с высоким содержанием углекислого газа.— ПМТФ, 1979, № 5.
4. Жданок С. А., Напартович А. П., Старостин А. Н. Установление распределения двухатомных молекул по колебательным уровням.— ЖЭТФ, 1979, т. 76, № 1.
5. Гордиец Б. Ф., Панченко В. Я. Охлаждение молекулярных газов, стимулированное лазерным излучением.— Письма в ЖТФ, 1978, т. 4, № 23.
6. Гордиенко В. М., Михеенко А. В., Панченко В. Я. Охлаждение селективно возбуждаемого CD_4 газа в процессе колебательно-колебательной и вращательно-поступательной релаксации.— Письма в ЖТФ, 1979, т. 5, № 8.
7. Barbe A., Secroun C., Jouve P. Infrared spectra of $^{16}\text{O}_3$ and $^{18}\text{O}_3$: Darling and Dennison resonance and anharmonic potential function of ozone.— J. Mol. Spectr., 1974, vol. 49, N 2.
8. Barbe A., Secroun C. et al. Infrared and microwave high-resolution spectrum of the ν_3 band of ozone.— J. Mol. Spectr., 1977, vol. 64, N 3.
9. Shewchun J., Garside B. K. et al. Pollution monitoring systems based on resonance absorption measurements of ozone with a «tunable» CO_2 laser: some criteria.— Appl. Opt., 1976, vol. 15, N 2.
10. Patty R. R., Russwurn G. M., McClenny W. A., Morgan D. R. CO_2 laser absorption coefficients for determining ambient levels of O_3 , NH_3 and C_2H_2 .— Appl. Opt., 1974, vol. 13, N 12.
11. Rosen D. I., Cool T. A. Vibrational deactivation of O_3 molecules in gas mixtures.— J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, N 11; J. Chem. Phys., 1975, vol. 62, N 2.
12. Кондратьев В. П., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газозависимых реакций. М.: Наука, 1974.
13. Djidjoev M. S., Panchenko V. Ya., Sizova I. M., Sukhorukov A. P. Thermalization and dissociation dynamics of ozone excited by IR resonance radiation. — In: 2nd Int. Conf. on Multiphoton Processes, Budapest, april 1980. Abstracts.
14. von Rosenberg C. W., Trainor D. W. Vibrational excitation of ozone formed by recombination.— J. Chem. Phys., 1974, vol. 61, N 6.