

**О РАСПРЕДЕЛЕНИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ
В БИНАРНОЙ РЕАГИРУЮЩЕЙ СМЕСИ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ
В ПОЛЕ РЕЗОНАНСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Г. З. Каланов, А. И. Осипов, В. Я. Панченко

(Москва)

В последнее время значительно возрос интерес к теории колебательной релаксации молекулярных газов в системах с интенсивным внешним воздействием. Такое воздействие имеет место, например, при создании инверсной заселенности в молекулярных газовых лазерах в результате поглощения резонансного излучения, а также при лазерном инициировании химических реакций и разделении изотопов. Однако до сих пор основное внимание обращалось на изменение скорости релаксации (или скорости химических реакций) под действием возмущающих факторов и не рассматривался вопрос о финальном состоянии, возникающем при стационарном внешнем воздействии. Впервые вопрос о финальном состоянии рассмотрен на примере системы с источниками быстрых частиц в работе [1]. Впоследствии в [2, 3] было изучено распределение колебательной энергии в однокомпонентном газе, в котором протекает реакция «диссоциация—трехчастичная рекомбинация», инициируемая лазерным излучением.

Цель данной работы — анализ распределения молекул по колебательным уровням и зависимости числа колебательных квантов в бинарной смеси реагирующих молекулярных газов от интенсивности и характера лазерной накачки.

1. Рассмотрим двухкомпонентную систему молекул сортов *A* и *B*. Пусть излучение эффективно поглощается только молекулами сорта *A*, что легко реализовать в случае $\Delta\omega_{\text{мол}} \equiv |\omega_A - \omega_B| \gg \Delta\omega_{\text{лаз}}$ (ω_A и ω_B — частоты колебаний молекул, $\Delta\omega_{\text{лаз}}$ — полуширина линии излучения лазера); причем $\Delta\omega_{\text{мол}}$ такова, что еще возможен эффективный обмен колебательной энергии при столкновении осцилляторов разного сорта. Для описания воздействия лазерного излучения на такую двухкомпонентную молекулярную систему примем следующую модель: а) молекулы моделируются обрезанными гармоническими осцилляторами с частотами ω_A (число уровней μ) и ω_B (число уровней ν); б) колебательная релаксация в системе обуславливается одноквантовым колебательно-колебательным и колебательно-поступательным обменом; в) вращательная релаксация считается закончившейся и не рассматривается; г) при стационарном возбуждении лазерным излучением с частотой $\omega_{\text{лаз}}$ в осцилляторах только сорта *A* имеют место либо колебательные переходы $n \rightleftharpoons n+1$ с вероятностями $W_{n,n+1}$, $W_{n+1,n}$, $n = 0, 1, 2, \dots, k$ (каскадное возбуждение колебаний до уровня k), либо переходы $n = 0 \rightleftharpoons n = k$ с вероятностями W_{0k} и W_{k0} (многоквантовое возбуждение); значение $n = k$ определяется условиями возбуждения, а также соотношениями между $\omega_{\text{лаз}}$ и ω_A , ω_B ; д) столкновительная диссоциация молекул каждой компоненты происходит с граничного колебательного уровня; рекомбинация атомов-продуктов при тройных столкновениях приводит к образованию молекулы на граничном колебательном уровне дискретного спектра (если продукты реакции рекомбинируют в молеку-

лы нового сорта C , то их концентрация считается малой по сравнению с концентрациями молекул сортов A и B); ж) поток энергии в поступательные степени свободы, обязанный оптической накачке, компенсируется отводом тепла за пределы системы, так что температуру поступательных степеней свободы можно считать постоянной.

В рамках этой модели систему основных газокинетических уравнений для заселенностей колебательных уровней можно представить в следующем виде:

$$(1.1) \quad \frac{dx_n}{dt} = P_{10}(A) \{ (n+1)x_{n+1} - [(n+1)e^{-\theta_A} + n]x_n + ne^{-\theta_A}x_{n-1} \} + \\ + N_A Q_{10}^{01}(AA) \{ (n+1)(1+\alpha_A)x_{n+1} - [(n+1)\alpha_A + n(1+\alpha_A)]x_n + \\ + n\alpha_A x_{n-1} \} + N_B Q_{10}^{01}(AB) \{ (n+1)(1+\alpha_B)x_{n+1} - \\ - [(n+1)\alpha_B e^{\Delta} + n(1+\alpha_B)]x_n + n\alpha_B e^{\Delta} x_{n-1} \} + W - \\ - \sum_{\beta} [P_{\mu d}(A\beta) N_{\beta} x_{\mu} - P_{d\mu}(A\beta) N_{\beta} N_a^2] \delta_{n\mu}, \quad n = 0, 1, \dots, \mu;$$

$$(1.2) \quad \frac{1}{2} \frac{dN_a}{dt} = \sum_{\beta} [P_{\mu d}(A\beta) N_{\beta} x_{\mu} - P_{d\mu}(A\beta) N_{\beta} N_a^2].$$

Для молекул сорта B уравнения для заселенностей y_n уровней имеют аналогичный вид (где, однако, $W_{k0} = 0$). Здесь $\Delta = \theta_B - \theta_A$; $\theta_A = \frac{\hbar\omega_A}{kT}$; $\theta_B = \frac{\hbar\omega_B}{kT}$; T — температура газа; N_a и N_b — полное число атомов-продуктов в единице объема, образующихся в результате диссоциации молекул A и B ; $P_{\mu d}$ и $P_{d\mu}$ — соответственно число столкновений в единицу времени, переводящих молекулу с граничного уровня μ в непрерывный спектр и обратно (при единичной концентрации молекул и атомов); $P_{10}(AA)$, $Q_{10}^{01}(AA)$, $Q_{10}^{01}(AB)$ — соответственно вероятности одноквантовых процессов колебательно-поступательного обмена энергией ($V-T$ -процесс), колебательно-колебательного обмена энергией внутри ($V-V$ -процесс) и между ($V-V'$ -процесс) компонентами, отнесенные к единице времени и единичной концентрации партнеров по столкновению.

Вероятности $P_{10}(A)$, $P_{10}(B)$ $V-T$ -процессов в каждой компоненте определяются по формулам $P_{10}(A) = \sum_{\beta} N_{\beta} P_{10}(A\beta)$; $P_{10}(B) = \sum_{\beta} N_{\beta} P_{10}(B\beta)$, где N_{β} — число частиц сорта β в единице объема (здесь и ниже индексы $\beta = a, b$ относятся к концентрации атомов-продуктов, а индексы $\beta = A, B$ — к концентрациям молекул сорта A и B).

Член W , стоящий в правой части (1.1), описывает изменение заселенности x_n за счет накачки. В случаях каскадного и многоквантового возбуждения W имеет соответственно вид [4]

$$W = \{ (1 - \delta_{nk}) W_{n+1, n} x_{n+1} - [(1 - \delta_{nk}) W_{n, n+1} + W_{n, n-1}] x_n + W_{n-1, n} x_{n-1} - \\ - (W_{kn} x_k - W_{nk} x_n) \delta_{n0} + (W_{0n} x_0 - W_{n0} x_n) \delta_{nk},$$

где $W_{n+1, n}$, W_{nk} — вероятности переходов, с -1 .

Изменение среднего запаса колебательных квантов на одну молекулу $\alpha_A = \sum_{n=0}^{\mu} n x_n / N_A$ описывается уравнением, получающимся из системы (1.1) путем умножения каждого из уравнений (1.1) на n/N_A и последующего суммирования [5]:

$$(1.3) \quad \frac{d\alpha_A}{dt} = -\frac{\alpha_A - \alpha_A^{(0)}}{\tau_{VT}^{(A)}} + \frac{(1 + \alpha_A) \alpha_B e^{\Delta} - (1 + \alpha_B) \alpha_A}{\tau_{VV'}^{(AB)}} + \\ + W' - \sum_{\beta} [P_{\mu d}(A\beta) N_{\beta} x_{\mu} - P_{d\mu}(a\beta) N_{\beta} N_a^2] \frac{\mu}{N_A},$$

где

$$W' = \begin{cases} W_{10} \left(\sum_{n=0}^{k-1} x_n - kx_k \right) \frac{1}{N_A} - \text{каскадное возбуждение,} \\ kW_{k0} (x_0 - x_k) \frac{1}{N_A} - \text{многоквантовое возбуждение;} \end{cases}$$

$$\alpha_B = \sum_{n=0}^{\nu} ny_n/N_B; \quad \alpha_A^{(0)} = e^{-\theta_A}/(1 - e^{-\theta_A}) \text{ и } \alpha_B^{(0)} = e^{-\theta_B}/(1 - e^{-\theta_B}) -$$

равновесные значения α : $\tau_{VT}^{(A)} = 1/P_{10}(A)(1 - e^{-\theta_A})$; $\tau_{VT}^{(B)} = 1/P_{10}(B)(1 - e^{-\theta_B})$; $\tau_{VV'}^{(AB)} = 1/N_B Q_{10}^{01}(AB)$; $\tau_{VV'}^{(BA)} = 1/N_A Q_{10}^{01}(AB)$. При выводе уравнения (1.3) предполагалось, что $\bar{W}_{n,n-1} = nW_{10}$, $W_{n0} = W_{0n}$. Уравнение для α_B имеет вид, аналогичный (1.3), где $W' = 0$.

Из газокинетических уравнений для x_n и y_n следуют также соотношения между концентрациями частиц

$$(1.4) \quad N_A + \frac{1}{2} N_a = N_A^0; \quad N_B + \frac{1}{2} N_b = N_B^0,$$

где N_A^0 и N_B^0 — плотности числа частиц в системе.

Совокупность уравнений (1.1) — (1.4) образует довольно сложную систему нелинейных дифференциальных уравнений. Поэтому в дальнейшем рассмотрим ряд частных случаев, когда задача допускает аналитическое решение.

2. Для выяснения возможности получения высоких стационарных концентраций атомов-продуктов и высоких коэффициентов обогащения в бинарной изотопной смеси представляет интерес вид колебательной функции распределения и зависимость α от вероятности оптической накачки на конечной (стационарной) стадии реакции «диссоциация — трехчастичная рекомбинация», для которой существенна рекомбинация атомов-продуктов. На этой стадии реакции из кинетических уравнений (1.1) методом двойного суммирования [5,6] удастся получить аналитические выражения для колебательных функций распределения. В случае многоквантовой оптической накачки они имеют вид

$$(2.1) \quad x_n = x_0 \frac{\xi_A^n + \frac{W_{k0}}{D_1} \left[\sum_{r=1}^k \frac{1}{r} \xi_A^{n+k-r} + (1 - \xi_A^k) \sum_{r=1}^n \frac{1}{r} \xi_A^{n-r} \right]}{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \sum_{r=1}^k \frac{1}{r} \xi_A^{k-r}}, \\ 1 \leq n \leq k; \\ x_n = x_k \xi_A^{n-k}, \quad 1 + k \leq n \leq \mu,$$

где x_0 определяется из условия нормировки $\sum_{n=0}^{\mu} x_n = N_A$;

$$(2.2) \quad C_1 = P_{10}(A) e^{-\theta_A} + N_A Q_{10}^{01}(AA) \alpha_A + N_B Q_{10}^{01}(AB) e^{\Delta} \alpha_B, \\ D_1 = P_{10}(A) + N_A Q_{10}^{01}(AA) (1 + \alpha_A) + N_B Q_{10}^{01}(AB) (1 + \alpha_B).$$

и аналогично для компоненты B

$$(2.3) \quad y_n = y_0 \xi_B^n, \quad 1 \leq n \leq \nu,$$

$$y_0 = N_B \left(\sum_{n=0}^{\nu} \xi_B^n \right)^{-1};$$

$$(2.4) \quad \xi_B = C_2/D_2,$$

$$C_2 = P_{10}(B) e^{-\theta_B} + N_B Q_{10}^{01}(BB) \alpha_B + N_A Q_{10}^{01}(AB) \alpha_A,$$

$$D_2 = P_{10}(B) + N_B Q_{10}^{01}(BB) (1 + \alpha_B) + N_A Q_{10}^{01}(AB) e^{\Delta} (1 + \alpha_A).$$

Если ввести в рассмотрение колебательные температуры $T_{\text{кол}}^{(A)}$ и $T_{\text{кол}}^{(B)}$ каждой компоненты, определив их соотношениями

$$\vartheta_A = \hbar \omega_A / k T_{\text{кол}}^{(A)}, \quad \vartheta_B = \hbar \omega_B / k T_{\text{кол}}^{(B)}, \quad e^{-\vartheta_A} = \alpha_A / (1 + \alpha_A),$$

$e^{-\vartheta_B} = \alpha_B / (1 + \alpha_B)$, и «эффективные» температуры $T_{\text{эфф}}^{(A)}$ и $T_{\text{эфф}}^{(B)}$: $\Theta_A = \hbar \omega_A / k T_{\text{эфф}}^{(A)}$, $\Theta_B = \hbar \omega_B / k T_{\text{эфф}}^{(B)}$, $\xi_A = e^{-\Theta_A}$, $\xi_B = e^{-\Theta_B}$, то функции распределения (2.1), (2.3) можно представить в виде

$$x_n = N_A F_n e^{-n \Theta_A}, \quad 0 \leq n \leq k,$$

$$x_n = N_A F_k e^{-n \Theta_A}, \quad 1 + k \leq n \leq \mu;$$

$$y_n = N_B G e^{-n \Theta_B}, \quad 0 \leq n \leq \nu,$$

где вид функций F_n (характеризующей степень искажения больцмановского распределения оптической накачкой), G ясен из (2.1), (2.3).

В отсутствие накачки, как легко видеть из (2.2), (2.4), $\xi_A = e^{-\vartheta_A}$, $\xi_B = e^{-\vartheta_B}$, и выражения (2.1), (2.3) переходят соответственно в

$$x_n = N_A^{(0)} (1 - e^{-\vartheta_A}) e^{-n \vartheta_A}, \quad 0 \leq n \leq \mu;$$

$$y_n = N_B^{(0)} (1 - e^{-\vartheta_B}) e^{-n \vartheta_B}, \quad 0 \leq n \leq \nu,$$

где $N_A^{(0)}$ и $N_B^{(0)}$ — равновесные концентрации.

Из (2.1) видно, что при $W_{h0}/D_1 \gg 1$ (сильная накачка) заселенность x_n уровней перестает зависеть от интенсивности оптической накачки, т. е. молекулярная система достигает режима насыщения. Эффект насыщения связан с тем, что существует так называемое «узкое горло», ограничивающее скорость ввода энергии излучения в систему осцилляторов, которая определяется величиной D_1 .

Из приведенных выше выражений видно, что оптическая накачка вызывает отрыв колебательных температур $T_{\text{кол}}^{(A)}$ и $T_{\text{кол}}^{(B)}$ от поступательной температуры T , искажая больцмановское распределение на уровнях $n \leq k$ в компоненте A . Однако для всех уровней компоненты B , а также для уровней $n > k$ колебательная функция распределения сохраняет больцмановскую форму.

Если ограничиться случаем низкой поступательной температуры ($e^{-\vartheta_A}$, $e^{-\vartheta_B} \ll 1$), то можно получить явные выражения для функции распределения в предельных случаях больших и малых концентраций атомов-продуктов.

1. $N_A, N_B \gg N_a, N_b$. В соответствии с (1.4) во всех выражениях следует положить $N_A \approx N_A^0$, $N_B \approx N_B^0$. Дальнейшее упрощение связано с оценкой ξ_A , ξ_B . Величины ξ_A и ξ_B можно оценить следующим

образом. Из формул (2.2), (2.4) видно, что при $N_A^0 \gg N_B^0$ $\xi_A \approx \alpha_A/(1 + \alpha_A)$, а при $N_A^0 \ll N_B^0$ $\xi_A < \alpha_A/(1 + \alpha_A)$. Поэтому

$$(2.5) \quad e^{-\theta_A} \leq \xi_A \leq \alpha_A/(1 + \alpha_A)$$

и аналогично

$$(2.6) \quad e^{-\theta_B} \leq \xi_B \leq \alpha_A e^{-\Delta}/(1 + \alpha_A).$$

Соотношения (2.5), (2.6) естественным образом приводят к рассмотрению предельных случаев $\xi \ll 1$, $\alpha \ll 1$; $\xi \ll 1$, $\alpha < 1$; $\xi \leq 1$, $\alpha > 1$:

а) $\xi_A, \xi_B \ll 1$, в этом случае функции распределения молекул по колебательным уровням принимают вид

$$(2.7) \quad x_0 = N_A^0 \frac{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \frac{1}{k}}{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \left(\frac{1}{k} + \sum_{r=1}^k \frac{1}{r} \right)},$$

$$x_n = N_A^0 \frac{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \frac{1}{n \xi_A^n}}{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \left(\frac{1}{k} + \sum_{r=1}^k \frac{1}{r} \right)} \xi_A^n, \quad 1 \leq n \leq k,$$

$$x_n = N_A^0 \frac{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \frac{1}{k \xi_A^k}}{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \left(\frac{1}{k} + \sum_{r=1}^k \frac{1}{r} \right)} \xi_A^n, \quad 1 + k \leq n \leq \mu;$$

$$(2.8) \quad y_n = N_B^0 \xi_B^n, \quad 0 \leq n \leq \nu.$$

Из (2.7) следует, что на уровнях $1 \leq n \leq k$ искажение больцмановского распределения молекул A следует закону $1/n$. При слабых накачках, т. е. когда $W_{k0}/D_1 \ll 1$, заселенность уровней линейно зависит от W_{k0} . При сильной накачке ($W_{k0}/D_1 \gg 1$) заселенность уровней уже не зависит от W_{k0} (т. е. молекулярная система достигает режима насыщения):

$$(2.9) \quad x_0 = N_A^0 \frac{1}{1 + k \sum_{r=1}^k \frac{1}{r}},$$

$$x_n = N_A^0 \frac{1}{\frac{1}{k} + \sum_{r=1}^k \frac{1}{r}} \frac{1}{n}, \quad 1 \leq n \leq k;$$

$$x_n = N_A^0 \frac{1}{\left(1 + k \sum_{r=1}^k \frac{1}{r} \right) \xi_A^k} \xi_A^n, \quad 1 + k \leq n \leq \mu.$$

В режиме насыщения, как видно из (2.9), функция распределения на уровнях $1 \leq n \leq k$ сильно отличается от больцмановской и изменяется с номером уровня как $1/n$; на уровнях $1 + k \leq n \leq \mu$ функция распределения становится больцмановской (с эффективным числом частиц). Такое поведение функции распределения напоминает стационарное распределение в системе ангармонических осцилляторов, исследованное в работе [7].

б) $\xi_A, \xi_B \leq 1$, в этом приближении функции распределения (2.1), (2.3) принимают вид

$$(2.10) \quad x_0 = N_A^0 (1 - \xi_A) \frac{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \sum_{r=1}^k \frac{1}{r}}{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \xi_A \sum_{r=1}^k \frac{1}{r}};$$

$$x_n = N_A^0 (1 - \xi_A) \frac{\xi_A^n + \frac{W_{k0}}{D_1} \left[\xi_A^n \sum_{r=1}^k \frac{1}{r} + (1 - \xi_A^k) \sum_{r=1}^n \frac{1}{r} \right]}{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \xi_A \sum_{r=1}^k \frac{1}{r}}, \quad 1 \leq n \leq k;$$

$$x_n = N_A^0 (1 - \xi_A) \frac{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \frac{1}{\xi_A^k} \sum_{r=1}^k \frac{1}{r}}{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \xi_A \sum_{r=1}^k \frac{1}{r}} \xi_A^n, \quad 1 + k \leq n \leq \mu;$$

$$(2.11) \quad y_n = N_B^0 (1 - \xi_B) \xi_B^n, \quad 0 \leq n \leq \nu.$$

(Суммы, входящие в (2.10), (2.11), были оценены в приближении $k \ll \mu, \nu$.)

В режимах слабой и сильной оптической накачки функция (2.10) сводится к выражению

$$(2.12) \quad \frac{W_{k0}}{D_1} \ll 1: \quad x_n = N_A^0 (1 - \xi_A) \xi_A^n, \quad 0 \leq n \leq \mu;$$

$$\frac{W_{k0}}{D_1} \gg 1: \quad x_0 = N_A^0 \frac{1 - \xi_A}{\xi_A};$$

$$x_n = N_A^0 \frac{1 - \xi_A}{\xi_A} \frac{\xi_A^n \sum_{r=1}^k \frac{1}{r} + (1 - \xi_A^k) \sum_{r=1}^n \frac{1}{r}}{\sum_{r=1}^k \frac{1}{r}}, \quad 1 \leq n \leq k;$$

$$x_n = N_A^0 \frac{1 - \xi_A}{\xi_A^{k+1}} \xi_A^n, \quad 1 + k \leq n \leq \mu.$$

В режиме насыщения, как следует из (2.12), распределение носит характер плато (на уровнях $0 \leq n \leq k$), которое переходит в больцмановское распределение при $1 + k \leq n \leq \mu$. Различие в форме распределения в случаях а) и б) объясняется тем, что при $\xi \ll 1$ основную роль играет эффект искажения больцмановского распределения лазерной накачкой, а при $\xi \leq 1$ — эффект повышения колебательной температуры.

2. Пусть $N_a, N_b \gg N_A, N_B$. Тогда в соответствии с (1.4) $N_a \approx 2N_A^0$, $N_b \approx 2N_B^0$. Будем также считать, что

$$P_{10}(A) e^{-\theta_A} \gg N_A Q_{10}^{01}(AA) \alpha_A, \quad N_B Q_{10}^{01}(AB) e^{\Delta} \alpha_B;$$

$$P_{10}(B) e^{-\theta_B} \gg N_B Q_{10}^{01}(AB) \alpha_B, \quad N_A Q_{10}^{01}(AB) \alpha_A.$$

В этом случае функции распределения молекул по колебательным уровням при низких поступательных температурах будут иметь вид (2.7), (2.8), где теперь $\xi_A \approx e^{-\theta_A}$, $\xi_B \approx e^{-\theta_B}$, $D_1 \approx 2N_A^0 P_{10}(Aa) + 2N_B^0 P_{10}(Ab)$,

а вместо N_A^0 будет стоять величина N_A , которая может быть найдена из закона действующих масс в рассматриваемых неравновесных условиях.

3. Найдем зависимость запаса колебательных квантов α_A и α_B от вероятности оптической накачки. В рассматриваемом стационарном случае уравнения для α_A и α_B имеют вид

$$(3.1) \quad \frac{\alpha_A - \alpha_A^{(0)}}{\tau_{VT}^{(A)}} - \frac{(1 + \alpha_A) \alpha_B e^\Delta - (1 + \alpha_B) \alpha_A}{\tau_{VV'}^{(AB)}} =$$

$$= kW_{k0} \frac{x_0}{N_A} \frac{i - \xi_A^k}{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \sum_{r=1}^k \frac{1}{r} \xi_A^{k-r}};$$

$$\frac{\alpha_B - \alpha_B^{(0)}}{\tau_{VT}^{(B)}} + \frac{(1 + \alpha_A) \alpha_B e^\Delta - (1 + \alpha_B) \alpha_A}{N_B/N_A \tau_{VV'}^{(AB)}} = 0.$$

Из уравнений видно, что при $\frac{N_B}{N_A} \tau_{VV'}^{(AB)} \ll \tau_{VT}^{(B)}$ между компонентами устанавливается колебательное «квазравновесие» [8], определяемое соотношением

$$(3.2) \quad \alpha_A / (1 + \alpha_A) = \alpha_B e^\Delta / (1 + \alpha_B),$$

где α_A и α_B зависят от W_{k0} .

При $W_{k0} = 0$ система (3.1) имеет единственное решение, соответствующее состоянию полного статистического равновесия.

Исследуем зависимость α от W_{k0} .

1. Пусть $N_A, N_B \gg N_a, N_b$.

а) $\xi_A, \xi_B \ll 1$, в случае $\alpha_A, \alpha_B \ll 1$ из системы уравнений (3.1) получаем

$$(3.3) \quad \alpha_A = \alpha_A^{(0)} + \frac{k \bar{W}_{k0}}{P_{10}(A)} \frac{1 + \varphi_1 e^\Delta}{1 + \varphi_2};$$

$$(3.4) \quad \alpha_B = \alpha_B^{(0)} + \frac{k \bar{W}_{k0}}{P_{10}(A)} \frac{\varphi_1}{1 + \varphi_2},$$

где

$$\bar{W}_{k0} = \frac{W_{k0}}{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \left(\frac{1}{k} + \sum_{r=1}^k \frac{1}{r} \right)};$$

$$\varphi_1 = \frac{N_A^0 Q_{10}^{01}(AB)}{P_{10}(B)}; \quad \varphi_2 = \varphi_1 e^\Delta + \frac{N_B^0 Q_{10}^{01}(AB)}{P_{10}(A)};$$

$$D_1 = N_A^0 Q_{10}^{01}(AA) + N_B^0 Q_{10}^{01}(AB).$$

При $W_{k0}/D_1 \gg 1$ из (2.7), (2.8) можно получить приближенные выражения для запаса колебательных квантов

$$(3.5) \quad \alpha_A = \frac{1}{N_A^0} \sum_{n=0}^k n x_n \approx \frac{k W_{k0}/D_1}{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \left(\frac{1}{k} + \sum_{r=1}^k \frac{1}{r} \right)},$$

и аналогично

$$(3.6) \quad \alpha_B = \frac{p}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4q}{p^2}} - 1 \right),$$

где

$$p = \frac{N_B^0 P_{10}(BB) + N_A^0 Q_{10}^{01}(AB) e^{\Delta} (1 + \alpha_A)}{N_B^0 Q_{10}^{01}(BB)}; \quad q = \frac{N_A^0 Q_{10}^{01}(AB)}{N_B^0 Q_{10}^{01}(BB)} \alpha_A.$$

Из (3.5) следует, что при больших накачках ($W_{k0}/D_1 \gg 1$) запас колебательных квантов не зависит от W_{k0} (режим насыщения) и равен

$$(3.7) \quad \alpha_A \approx k \left(\frac{1}{k} + \sum_{r=1}^k \frac{1}{r} \right)^{-1}.$$

б) $\xi_A, \xi_B \approx 1$, в этом случае с помощью (2.1), (2.3) можно получить $\alpha_A^{\max} \approx \frac{\mu}{2}$, $\alpha_B^{\max} \approx \frac{\nu}{2}$. Следует подчеркнуть, что такие значения α_A, α_B и соответствующая колебательная температура $T_{\text{бол}}^{\max} \approx \hbar\omega/k \ln \frac{1 + \alpha^{\max}}{\alpha^{\max}}$ представляют собой оценку сверху и, по-видимому, практически недостижимы.

2. Пусть $N_a, N_b \gg N_A, N_B$. В случае $N_a P_{10}(Aa) + N_b P_{10}(Ab) \approx N_A Q_{10}^{01}(AA) (1 + \alpha_A) + N_B Q_{10}^{01}(AB) (1 + \alpha_B)$ и $\xi \ll 1$ выражения для среднего запаса колебательных квантов будут иметь вид (3.3) — (3.7), где вместо N_A^0 и N_B^0 нужно положить $N_A \approx 2N_A^0 P_{10}(Aa)/Q_{10}^{01}(AA)$ и $N_B \approx 2N_B^0 P_{10}(Ab)/Q_{10}^{01}(AB)$.

Если $\xi_A \approx e^{-\theta_A}$ и $\xi_B \approx e^{-\theta_B}$, то из (3.1) получаем

$$(3.8) \quad \alpha_A \approx \alpha_A^{(0)} + \frac{kW_{k0}/D_1}{1 + \frac{W_{k0}}{D_1} \left(\frac{1}{k} + \sum_{r=1}^k \frac{1}{r} \right)}; \quad \alpha_B \approx \alpha_B^{(0)},$$

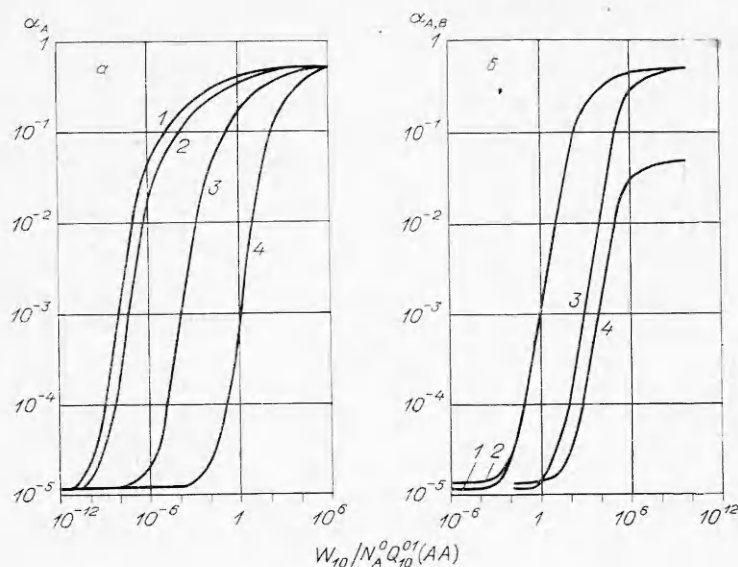
где $D_1 \approx 2N_A^0 P_{10}(Aa) + 2N_B^0 P_{10}(Ab)$.

Из (3.8) следует, что при $W_{k0}/D \gg 1$

$$\alpha_A \approx k \left(\frac{1}{k} + \sum_{r=1}^k \frac{1}{r} \right)^{-1}.$$

Сопоставляя это значение с (3.7), видим, что в режиме насыщения средний запас колебательных квантов на одну молекулу в компоненте A достигает своего максимального значения, которое не зависит от степени диссоциации молекулярного газа.

3. На фигуре *a, б* представлены зависимости α_A и α_B от безразмерной вероятности оптической накачки $W_{k0}/N_A^0 Q_{10}^{01}(AA)$, рассчитанные по формулам (3.3) — (3.7) (*a* — кривая 1 описывает однокомпонентную систему, кривые 2—4 соответствуют значениям $N_B^0/N_A^0 = 1, 10^2, 10^4$; $k = 1$, *б* — кривые 1 (для α_A) и 2 (для α_B) соответствуют значению $N_B^0/N_A^0 =$



$= 10^4$, а 3 (для α_A) и 4 (для α_B) — $N_B^0/N_A^0 = 10^6$; $k = 1$). В расчетах использовались следующие значения молекулярных параметров:

$$\begin{aligned} P_{10}(AA) &\approx P_{10}(BB) \approx P_{10}(AB); \quad Q_{10}^{01}(AA) \approx Q_{10}^{01}(BB) \approx Q_{10}^{01}(AB); \\ Q_{10}^{01}(AA)/P_{10}(AA) &= 10^5; \quad P_{10}(Aa) \approx P_{10}(Ab) \approx P_{10}(Ba) \approx P_{10}(Bb); \\ Q_{10}^{01}(AA)/P_{10}(Aa) &= 2 \cdot 10^3; \end{aligned}$$

$\mu = \nu = 25$; $\hbar\omega_A = 2359,6 \text{ см}^{-1}$; $\Delta = -0,1$; $T = 300 \text{ К}$. Указанные молекулярные параметры соответствуют смеси изотопных молекул $^{28}\text{N}_2$ (сорт А) и $^{29}\text{N}_2$ (сорт В). Следует отметить, что ввиду отсутствия собственного дипольного момента непосредственное возбуждение гомоядерных молекул в поле лазерного излучения крайне неэффективно. Однако известно, что такие молекулы активны в генерации комбинационного рассеяния (при условии, что $\omega_A = \omega_{\text{лаз}} - \omega_s$, где ω_A и ω_s — соответственно частоты молекулярных колебаний и рассеянного кванта). Этот процесс может привести к селективному разогреву колебательной моды с частотой ω_A . Экспериментально такая возможность была продемонстрирована в работе [9] на примере инициирования реакции окисления азота.

Из фигуры а, б и формул (3.3), (3.5) видно, что при малых значениях вероятности оптической накачки поведение α_A характеризуется линейной зависимостью от $W_{10}/N_A^0 Q_{10}^{01}(AA)$. С увеличением W_{k0} зависимость $\alpha = \alpha(W_{k0})$ становится нелинейной, и при дальнейшем увеличении накачки достигается режим насыщения. Фигура а, б иллюстрирует также влияние величины отношения концентраций компонент N_B^0/N_A^0 на зависимость $\alpha = \alpha(W_{k0})$. Отслаивание кривых 2—4 на фигуре а от кривой 1, описывающей однокомпонентную систему, объясняется тем, что по мере разбавления газа А газом В (это соответствует увеличению значений параметра N_B^0/N_A^0 , когда $N_A^0 = \text{const}$) при фиксированной интенсивности накачки запас колебательных квантов α_A уменьшается вследствие диссипации за счет $V-T$ -процессов и перекачки колебательной энергии из компоненты А в В, обусловленной $V-V'$ -процессами.

Из фигуры 6 и формул (3.1), (3.2) видно, что при значениях N_B^0/N_A^0 , удовлетворяющих соотношению $N_B^0 P_{10}(BB) \geq N_A^0 Q_{10}^{01}(AB)$, условие (3.2), начиная с некоторой интенсивности накачки, нарушается: α_A становится больше α_B , т. е. осцилляторы с большим квантом «разогреваются» сильнее.

Таким образом, как показали проведенные расчеты, наличие лазерной накачки приводит в стационарном режиме к искажению равновесной функции распределения молекул сорта A по колебательным уровням (при $1 \leq n \leq k$), оставляя без искажения колебательную функцию распределения молекул сорта B , отрыву колебательной температуры в обеих компонентах от поступательной, а также при определенных соотношениях концентраций может вызвать нарушение условия квазиравновесия между компонентами, определяемого формулой (3.2).

Авторы выражают благодарность Б. Ф. Гордиецу за многочисленные обсуждения полученных результатов, Р. В. Хохлову и П. К. Хабибулаеву за поддержку и внимание к работе.

Поступила 1 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ступоченко Е. В. О смещении химического равновесия при нарушении максвелловского распределения. — ПМТФ, 1963, № 4, с. 103
2. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Панченко В. Я., Хохлов Р. В. Диссоциация многоатомных молекул в поле лазерного излучения. — В кн.: Тезисы докладов, представленных на VII Всесоюз. конф. по когерентной и нелинейной оптике. М., изд. Моск. ун-та, 1974.
3. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Панченко В. Я. О кинетике процесса «диссоциация — трехчастичная рекомбинация», инициируемого лазерным ИК-излучением. — В кн.: Тезисы докладов на II Всесоюз. совещ. по фотохимии. М., изд. Моск. ун-та, 1974; О разделении изотопов в столкновительных химических реакциях при селективном возбуждении колебаний молекул газа лазерным излучением. — ПМТФ, 1976, № 1.
4. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Панченко В. Я. Кинетика неравновесной диссоциации молекул при каскадном возбуждении колебаний лазерным излучением. — ЖЭТФ. 1973, т. 65, вып. 3, с. 894; Кинетика диссоциации молекул под действием лазерного излучения с частотой, кратной частоте молекулярных колебаний. Препринт ФИАН, № 28, 1973.
5. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., «Наука», 1965.
6. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Ступоченко Е. В., Шелепин Л. А. Колебательная релаксация в газах и молекулярные лазеры. — «Усп. физ. наук», 1972, т. 108, вып. 4, с. 655.
7. Гордиец Б. Ф., Мамедов Ш. С., Шелепин Л. А. Колебательная кинетика ангармонических осцилляторов в существенно неравновесных условиях. — ЖЭТФ, 1974, т. 67, вып. 4, с. 1287.
8. Осипов А. И. Релаксация колебательной энергии в бинарной смеси двухатомных газов. — ПМТФ, 1964, № 1.
9. Архипов В. В., Басов Н. Г., Беленов Э. М., Дуванов Б. И., Маркин Е. П., Ораевский А. Н. Возбуждение неполярных молекул с помощью вынужденного комбинационного рассеяния. — «Письма в ЖЭТФ», 1972, т. 16, вып. 8, с. 469.