

5. Вильямс. Течения вязкого сжимаемого и несжимаемого газа в узких каналах.— Ракетн. техника и космонавтика, 1963, т. 1, № 1.
6. Рей. Некоторые результаты численных расчетов вязких течений разреженного газа в соплах в приближении узкого канала.— Ракетн. техника и космонавтика, 1971, т. 9, № 5.
7. Ветлущий В. Н., Мучная М. И. Расчет вязкого течения в гиперзвуковом сопле.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1977, № 4.
8. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1974.
9. Лойцянский Л. Г. Ламинарный пограничный слой. М.: Физматгиз, 1962.
10. Степанов А. А., Щеглов В. А. Влияние эффектов смешения на энергетические показатели автономного химического HF-лазера непрерывного действия.— Квант. электроника, 1979, т. 6, № 4.
11. Бунгова Т. А., Лавров А. В., Харченко С. С. Ламинарное смешение плоских нерасчетных сверхзвуковых химически реагирующих струй.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1982, № 3.
12. Лапин Ю. В., Стрелец М. Х., Щур М. Л. Численное моделирование процессов в резонаторе непрерывного химического HF-лазера на основе уравнений Навье — Стокса.— ФГВ, 1982, № 5.
13. Лапин Ю. В. Турбулентный пограничный слой в сверхзвуковых потоках газа. М.: Наука, 1970.
14. Абрамович Г. Н., Крашенинников С. Ю., Секундов А. Н., Смирнова И. П. Турбулентное смешение газовых струй. М.: Наука, 1974.
15. Лавров А. В., Поспелов В. А. Численный анализ режима генерации HF-лазера непрерывного действия.— ФГВ, 1979, т. 15, № 1.
16. Степанов А. А., Щеглов В. А. О цепном механизме возбуждения непрерывного химического HF-лазера с цилиндрическим сопловым блоком.— Квант. электроника, 1979, т. 6, № 7.
17. Поспелов В. А. Эффективная разностная схема расчета характеристик HF-химического лазера непрерывного действия.— ЧММСС, 1982, т. 13, № 3.
18. Роуч П. Вычислительная гидромеханика. М.: Мир, 1980.
19. Баев В. К., Головичев В. И., Ясаков В. А. Двумерные турбулентные течения реагирующих газов/Под ред. Р. И. Солоухина. Новосибирск: Наука, 1976.
20. Баев В. К., Головичев В. И., Ясаков В. А. Горение в сверхзвуковом потоке. Новосибирск: Наука, 1984.

Поступила 30/V 1984 г.

УДК 539.196.5:621.375.826

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ НИЖНИХ УРОВНЕЙ МОЛЕКУЛЫ CO₂

Р. Ш. Исламов, Ю. Б. Конев

(Москва)

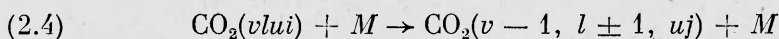
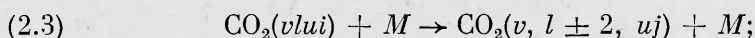
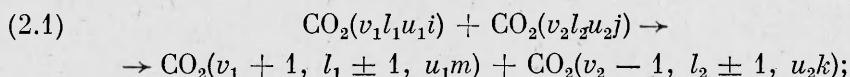
1. Детальная информация о процессах релаксации населенностей уровней симметричной и деформационной мод молекул CO₂ важна для теоретического исследования усиления и генерации на длинноволновых переходах CO₂, генерации коротких импульсов излучения на 10,6 и 9,6 мкм и ряда других проблем. Отдельные группы уровней этих мод возмущены вследствие резонанса Ферми, поэтому указанные моды часто называют связанными. Расчет констант скорости многочисленных процессов в системе связанных мод в настоящее время не может сам по себе претендовать на получение количественных результатов. Известен ряд работ по экспериментальному исследованию динамики установления равновесия в системе нижних уровней после кратковременного возмущения населенности одного из них [1—9]. В [1, 5, 6] после насыщения коротким импульсом переходов в полосе 9,4 или 10,4 мкм наблюдалось изменение коэффициента поглощения на переходах в другой из этих полос, а в [7] — флуоресценция в диапазоне длин волн 15,48—16,92 мкм. В [2—4] измерялась скорость срыва генерации на переходах полос 9,4 и 10,4 мкм после выключения накачки. В [8] с помощью перестраиваемого зондирующего лазера измерялось поглощение на переходах нескольких полос в области 4,3 мкм, что позволило измерить динамику населенностей сразу нескольких нижних уровней. В [9] измерена избыточная по отношению к равновесной населенность ряда нижних уровней в зависимости от давления при двухфотонном комбинационном возбуждении CO₂.

Интерпретация результатов экспериментов сложна и во многих случаях неоднозначна. Так, эксперименты по срыву генерации осложняются пороговыми и нелинейными эффектами в процессе генерации, а в [4] — и влиянием вращательной релаксации. В [1, 5] нельзя исключить возможность двухфотонных процессов взаимодействия насыщающего и зондирующего лучей [10]. Важно подчеркнуть трудность непосредственной интерпретации результатов [1—7], следствием чего было отнесение без достаточных оснований измерявшихся постоянных времени к константам скорости отдельных

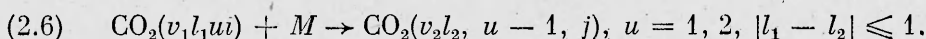
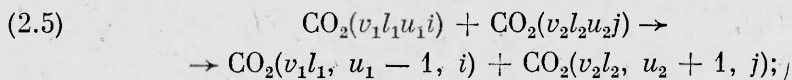
ных процессов. По указанным причинам между результатами разных работ существует большое различие.

В [11] детально описана методика расчетов усиления на переходах между уровнями связанных мод CO_2 при адиабатическом расширении нагретого газа, основанная на численном решении системы кинетических уравнений для населенностей всех уровней, расположенных ниже 5000 см^{-1} . В ней использована корреляция между константами скорости отдельных процессов, следующая из общих теоретических соображений. Это позволяет установить связь между измеренными в экспериментальных работах постоянными времени изменения населенностей отдельных уровней и константами скорости большого числа процессов, непосредственно не измеренными. Цель данной работы — численный анализ наиболее важных экспериментальных исследований динамики установления равновесия в системе нижних уровней CO_2 , чтобы показать возможность их единой интерпретации. Вместе с тем хорошее согласие результатов расчета и эксперимента является обоснованием использованных в [11] теоретических предположений.

2. Из теории колебательной релаксации известно (см., например, [12]), что константы скорости VV - и VT -процессов пропорциональны квадратам матричных элементов оператора взаимодействия, в результате которого происходят соответствующие переходы, и функции адиабатичности, зависящей от дефекта энергии процесса, температуры и параметров сталкивающихся молекул. В отличие от антисимметричной моды радиационные переходы между уровнями связанных мод не относятся к числу очень сильных, и, следуя [10], можно предположить, что как близкие к резонансным столкновительные процессы между уровнями этих мод, так и нерезонансные процессы происходят в результате короткодействующих экспоненциально спадающих с расстоянием сил, а вклад дальнедействующих мультипольных сил значительно слабее. В этом случае матричные элементы оператора взаимодействия пропорциональны степеням малого параметра, равного отношению амплитуды колебаний к радиусу действия экспоненциального потенциала, и из многообразия типов переходов между уровнями связанных мод наиболее вероятными будут среди близких по энергии уровней переходы с изменением колебательного момента $|\Delta l| \leq 2$, а среди нерезонансных — одноквантовые переходы. Таким образом, в кинетических уравнениях для населенностей уровней молекул CO_2 были приняты во внимание VV - и VT -процессы между уровнями связанных мод



и VV - и VT -процессы с участием антисимметричной моды



Здесь принято обозначение уровней энергии связанных мод по числу квантов деформационной моды v и колебательному угловому моменту l в группе близких по энергии уровней, причем уровни с одинаковым угловым моментом смещены вследствие резонанса Ферми и образуют мультиплеты; i — номер уровня в мультиплете, начиная с наиболее высокого; u — число квантов антисимметричной моды.

Вычисляемая исходя из параметров сталкивающихся молекул функция адиабатичности часто плохо соответствует экспериментальным данным. Ослабить роль этого недостатка теории можно, привлекая по возможности в большей степени экспериментальные результаты. С этой целью использовалась функция адиабатичности, в основном экспоненциально зависящая от дефекта энергии процесса ΔE , следующая из весьма общих

Таблица 1

$vlui$	0001	1001	2002	2201	2001	3102	3301	3101
1001	p							
2002	0	$0,5p$						
2201	0	$2p$	p^2					
2001	0	$0,5p$	p^2	p^2				
3102	0	0	$1,46p$	$0,5p$	$0,04p$			
3301	0	0	0	$3p$	0	$1,5p^2$		
3101	0	0	$0,04p$	$0,5p$	$1,46p$		$1,5p^2$	
4003	0	0	0	0	0	$1,16p$	0	$0,01p$
4202	0	0	0	0	0	$2,48p$	$0,5p$	$0,02p$
4002	0	0	0	0	0	$0,33p$	0	$0,33p$
4401	0	0	0	0	0	0	$4p$	0
4201	0	0	0	0	0	$0,02p$	$0,5p$	$2,48p$
4001	0	0	0	0	0	$0,01p$	0	$1,16p$

теоретических соображений [13, 14]

$$F(M, \Delta E) = A(M, \Delta E/2kT) \exp(-\lambda_i(M)|\Delta E|),$$

где $A(M, x) = (x^2/2)K_3(x)e^x$ в случае $M = \text{Ar, He}$ и $A(M, x) = (x^3/8)K_3(x) \times \times e^x$ в случае $M = \text{CO}_2, \text{N}_2$; $K_n(x)$ — модифицированные функции Бесселя порядка n ; $i = 2$ для связанных мод и $i = 3$ для антисимметричной моды. Константы скорости процессов (2.1) и (2.2)—(2.4) вычислялись соответственно по формулам

$$(2.7) \quad k(2.1) = \frac{k_2(\text{CO}_2)}{g_2(\text{CO}_2)} F(\text{CO}_2, \Delta E) \frac{L(v_1 l_1 u_1 i \rightarrow v_1 + 1, l_1 \pm 1, u_1 m)}{\sigma(l_1 \rightarrow l_1 \pm 1)} \times \\ \times \frac{L(v_2 l_2 u_2 j \rightarrow v_2 - 1, l_2 \pm 1, u_2 k)}{\sigma(l_2 \rightarrow l_2 \pm 1)};$$

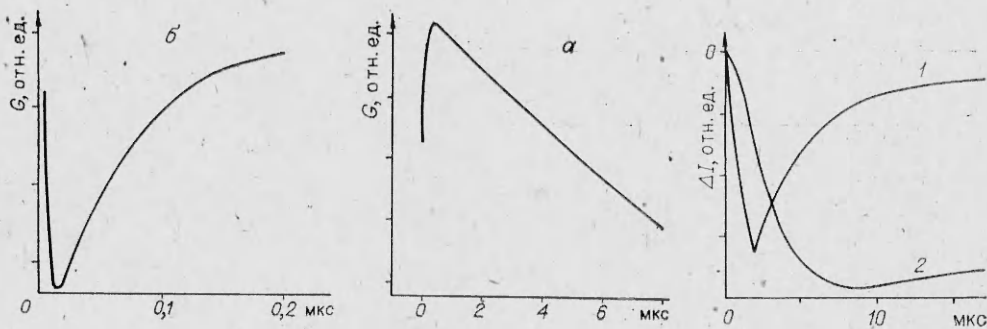
$$(2.8) \quad k((2.2) - (2.4), M) = \frac{k_2(M)}{g_2(M)} F(M, \Delta E) \frac{L(v_1 l_1 u_1 i \rightarrow v_2 l_2 u_2 j)}{\sigma(l_1 \rightarrow l_2)},$$

где $L(v_1 l_1 u_1 i \rightarrow v_2 l_2 u_2 j)$ — квадрат матричного элемента оператора взаимодействия; $\sigma(l_1 \rightarrow l_2) = 1$ при $l_1 = 0$ или $l_2 = 0$, в противном случае $\sigma(l_1 \rightarrow l_2) = 2$. Параметры $\lambda_2(M)$ и $g_2(M)$ определялись следующим образом. В случае процессов $\text{CO}_2(1101) + M \rightarrow \text{CO}_2(0001) + M$ по формуле (2.8) должны получиться константы скорости $k_2(M)$, известные из экспериментов (ссылки на многочисленные экспериментальные работы и использованные аппроксимирующие выражения приведены в [11]), а расчет динамики изменения населенностей отдельных уровней должен дать постоянные времена, измеренные в экспериментальных работах (см., например, [6]). Матричные элементы вычислялись с помощью волновых функций состояний с учетом резонанса Ферми. Квадраты их относительных величин для переходов между нижними уровнями представлены в табл. 1, где p — параметр, равный квадрату отношения амплитуды колебаний деформационной моды к радиусу действия экспоненциального потенциала и определяемый в соответствии с [15].

Константы скорости процессов (2.6) выразим следующим образом:

$$k((2.6), M) = u \frac{k_3(M)}{g_3(M)} F(M, \Delta E).$$

Экспоненциальные множители $\lambda_3(M)$ можно вычислить из условия согласования с результатами [15] при $T = 300$ К. Суммирование констант скорости процессов $(0011) \rightarrow (vl0i)$ по всем каналам должно дать хорошо известные из эксперимента константы скорости релаксации антисимметричной моды $k_3(M)$, аппроксимирующие выражения для которых приведены в [11]. Отсюда определялись нормировочные коэффициенты $g_3(M)$. Для



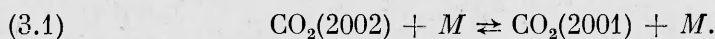
Ф и г. 1

Ф и г. 2

процессов (2.5) константы скорости задавались в виде

$$k(2.5) = 3,4 \cdot 10^4 (u_2 + 1) u_1 (300/T)^3 c^{-1} \text{ Па}^{-1}.$$

3. Среди работ по измерению поглощения в полосе 9,4 мкм после прохождения насыщающего импульса в полосе 10,4 мкм следует выделить [6]. В этой работе через ячейку, заполнявшуюся смесью $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{He}$ в различном соотношении концентраций при температуре 373 К, пропускали импульс излучения длительностью 2 нс на нескольких вращательных переходах в полосе 10,4 мкм (P12—P22) и наблюдали изменение коэффициента пропускания на переходе P24 в полосе 9,4 мкм. Малая длительность импульса позволила отделить процессы колебательной релаксации в системе нижних уровней от двухфотонных процессов, вращательной релаксации и VV -обмена в антисимметричной моде. В результате измерений были установлены стадии изменения поглощения — быстрая стадия уменьшения поглощения с постоянной времени τ , которая следовала непосредственно после прекращения импульса и завершения процессов вращательной релаксации и VV -обмена в антисимметричной моде, и значительно более медленная стадия роста поглощения. Авторы работы [6] привели зависимости $1/\tau$ от парциальных давлений компонентов и получили величины $1/\tau_{\text{CO}_2} = (2,25 \pm 0,75) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1}$, $1/\tau_{\text{N}_2} = (2,25 \pm 0,75) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1}$, $1/\tau_{\text{He}} = (0,6 + 0,2) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1}$. Эти частоты были отождествлены с константами скорости процессов



Для анализа данного эксперимента выполнялось решение системы кинетических уравнений для населенностей уровней CO_2 с начальными условиями, соответствовавшими насыщению полосы 10,4 мкм. На фиг. 1, а показано изменение коэффициента пропускания, полученное в результате расчета при давлении CO_2 6,6 кПа. На фиг. 1, б более подробно изображена начальная часть фиг. 1, а. Вращательная релаксация в расчетах не учитывалась, уменьшение пропускания на фиг. 1, б объясняется VV -обменом в антисимметричной моде. За исключением этого начального участка уменьшения пропускания, его динамика в полосе 9,4 мкм хорошо описывается выражением

$$(3.2) \quad G(t) = A + B \exp(-t/\tau) + C \exp(-\alpha t),$$

в котором показатель α описывает рост поглощения спустя достаточно длительное время после насыщающего импульса. Аппроксимируя результаты подобных расчетов для смесей $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{He}$ различного состава формулой (3.2) методом наименьших квадратов, получим рекомендованные в [6] величины частоты $1/\tau = p_{\text{CO}_2}/\tau_{\text{CO}_2} + p_{\text{N}_2}/\tau_{\text{N}_2} + p_{\text{He}}/\tau_{\text{He}}$, если в расчетах использовать следующие константы скорости процессов, обратных (3.1): для CO_2 $360 \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1}$, для азота $450 \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1}$, для гелия $100 \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1}$. При этом наблюдавшаяся в [6] медленная стадия восстановления поглощения получается без привлечения дополнительных соображений о харак-

тере кинетических процессов между уровнями связанных мод. Двухстадийный характер изменения поглощения определяется всей совокупностью процессов (2.1)—(2.3) в основном с участием нижних уровней связанных мод. Измеряемые постоянные времени нельзя отнести к какому-либо одному из этих процессов.

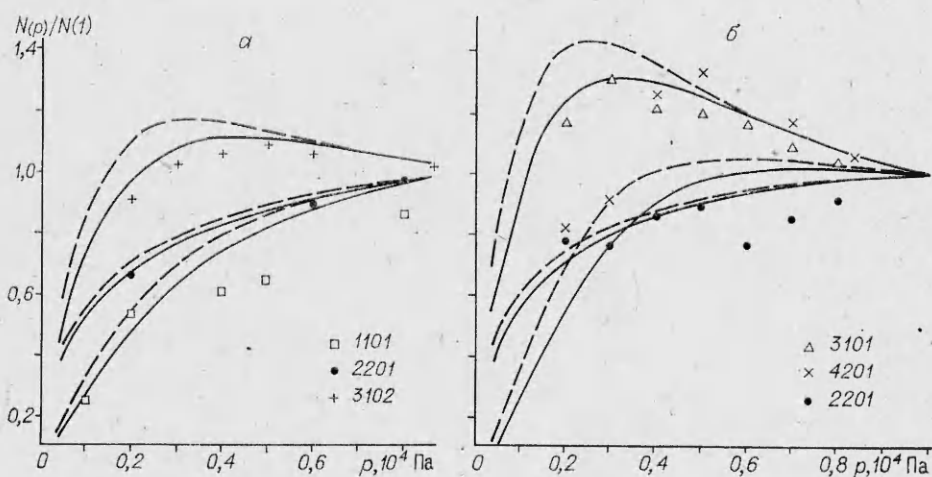
Разумеется, численный анализ только одного эксперимента не позволяет установить степень достоверности приведенных величин констант скорости процессов (3.1). Они в определенной степени зависят от способа корреляции между константами скорости всех процессов (2.1)—(2.3). В связи с этим представляется важным проанализировать и другие работы.

В [7] импульс излучения длительностью 2 мкс на 9,6 или 10,6 мкм пропускали через CO_2 при давлении 100 Па и температуре 300 К. Регистрировали интенсивность флуоресценции в диапазоне длин волн 15,48—16,92 мкм, причем отдельные полосы в этом спектральном диапазоне не были разрешены. Во время действия импульса на 9,6 мкм наблюдалось быстрое уменьшение интенсивности флуоресценции из-за опустошения уровня 2002, далее происходило восстановление исходного состояния, сначала — быстро, с постоянной времени $1/\tau = (2,9 + 0,6) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}\text{Па}^{-1}$, а затем — медленно. При действии импульса на 10,6 мкм изменялась флуоресценция с характерными частотами более $7,5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}\text{Па}^{-1}$, затем наблюдалось слабое медленное ее изменение. Начальные участки осциллограмм интенсивности флуоресценции искажались импульсом излучения. Авторы [7] предположили, что быстрая постоянная времени относится к процессам типа (3.1), а более медленная — характеризует VV -обмен в связанных модах.

Проведенное численное моделирование с учетом указанных выше кинетических процессов, а также величин радиационных вероятностей переходов полностью объяснило наблюдавшуюся картину. На фиг. 2 изображено расчетное изменение флуоресценции в указанном в [7] спектральном диапазоне при прохождении импульса излучения на 9,6 и 10,6 мкм (кривые 1 и 2 соответственно). Количественное согласие с измеренной постоянной времени в случае кривой 1 получено при величине константы скорости процесса (обратного (3.1)), равной $390 \text{ с}^{-1}\text{Па}^{-1}$. Численный анализ участка кривой 2 непосредственно после окончания импульса излучения методом наименьших квадратов показал, что он плохо аппроксимируется экспоненциальной зависимостью, но характерный масштаб времени изменения флуоресценции на этом участке порядка $10^4 \text{ с}^{-1}\text{Па}^{-1}$. В целом же кривая 2 качественно соответствует эксперименту. Таким образом, для объяснения результатов экспериментов при возбуждении флуоресценции излучением на 9,6 и 10,6 мкм нет необходимости считать, что величина порядка $7,5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}\text{Па}^{-1}$ относится к процессам (3.1), а величина порядка $3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}\text{Па}^{-1}$ характеризует процессы VV -обмена в связанных модах. Сами авторы [7] пришли к выводу, что при их предположениях результаты эксперимента с возбуждением на 10,6 мкм трудно объяснить. Как и в [6], измеренные постоянные времени характеризуют всю совокупность процессов (2.1)—(2.3) с участием нижних уровней связанных мод.

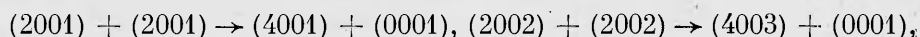
В условиях эксперимента влияние аргона на постоянную времени изменения флуоресценции оказалось слабым вплоть до парциального давления 1,2 кПа при фиксированном давлении CO_2 100 Па. Расчеты для смеси $\text{CO}_2 : \text{Ar} = 0,75 : 8$ показали, что при выборе отношения констант скорости процессов (3.1) для аргона и CO_2 , равного 0,07, постоянная времени изменяется по сравнению с чистым CO_2 на 19%, что находится в пределах погрешности измерений. Отсюда можно заключить, что отношение указанных констант скорости для аргона и CO_2 не превышает 0,07.

В [9] методом активной спектроскопии комбинационного рассеяния были измерены в зависимости от давления CO_2 избыточные по отношению к равновесным при температуре 300 К населенности нескольких уровней, заселяемых в результате столкновений при двухчастотном комбинацион-



Фиг. 3

ном возбуждении состояний 2001 и 2002. Метод обладает высоким спектральным разрешением и позволяет легко измерять населенности отдельных уровней. Однако динамика населенностей не измерялась, поэтому в работе приведены лишь оценочные величины констант скорости, в частности, для процесса (3.1) по оценке константа составила величину менее $525 \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1}$. В экспериментах не было обнаружено никаких признаков протекания реакций типа



хотя они имеют малые дефекты энергии, а концентрация возбужденных молекул была достаточной для их наблюдения. Отсутствие этих процессов может быть объяснено малостью соответствующих матричных элементов оператора взаимодействия и служит доводом в пользу возможности ограничиться в расчетах учетом лишь процессов (2.1)–(2.3). Экспериментальная информация по населенностям сразу нескольких уровней позволяет оценить не только величину константы скорости (3.1), но и сделать выводы о соотношении между константами скорости различных процессов.

На фиг. 3 приведены расчетные и экспериментальные зависимости избыточных населенностей от давления при двухчастотном комбинационном возбуждении уровней 2002 (а) и 2001 (б). Расчетные кривые относятся к моменту времени 20 нс для прямоугольных импульсов накачки, обеспечивавших, как и в эксперименте, одинаковую эффективность накачки (в расчете на молекулу) при изменении давления. Штриховые линии — результаты расчетов в случае константы скорости процесса (обратного (3.1)), равной $390 \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1}$, сплошные — то же при $315 \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1}$. В последнем случае весьма хорошо согласуется большая часть экспериментальных и расчетных результатов. Следовательно, использованные в расчетах соотношения между скоростями процессов (2.1)–(2.3), которые и определяют зависимость населенностей от давления, позволяют правильно описать динамику заселения уровней мультиплетов, соответствующих, по крайней мере, трем квантам. Причины заметного расхождения расчетных и экспериментальных результатов по населенности уровня 4201 остались неясными.

Отношение между квадратами матричных элементов членов разложения потенциала взаимодействия по нормальной координате деформационной моды первого и второго порядка малости (параметр p в табл. 1) находилось из теоретических соображений [10, 15]. Благодаря использованию экспериментальной информации по кинетическим процессам с малыми и большими дефектами энергии влияние этого параметра оказывается слабым. Так, изменение величины p в 2 раза при анализе экспери-

Таблица 2

Константа скорости	Процесс	[8] T=280 К	[6]* T=373 К	[7]* T=300 К	[9]* T=300 К	[10] T=300 К
$k_0(\text{с}^{-1}\text{Па}^{-1})$	(2001)+CO ₂ → →(2002)+CO ₂	360±60	360	390	315	550
k/k_0	(2001)+CO ₂ → →(2201)+CO ₂	1,67	2,16	2,22	2,18	1,08
k/k_0	(1101)+(1101)→ →(2001)+(0001)	0,94	0,93	0,91	0,92	0,35
k/k_0	(1101)+(1101)→ →(2201)+(0001)	8,4	9,8	10,4	10	3,7

* Результаты численного анализа, выполненного в данной работе.

Таблица 3

M	[8] T=280 К	[6]* T=373 К	[7]* T=300 К	[5] T=400 К	[16] T=300 К	[17] T=300 К
He	0,12	0,33	—	0,054	—	0,91
Ne	—	—	—	—	0,47	0,3
Ar	—	—	0,07	—	—	0,17
Kr	—	—	—	—	—	0,17
Xe	—	—	—	—	—	0,15
N ₂	0,12	1,25	—	0,46	—	0,35

* Результаты численного анализа, выполненного в данной работе.

ментов [7] привело к изменению величины константы скорости процесса (3.1) всего на 5%, а влияние этого параметра на расчетные населенности уровней в экспериментах [9] оказалось еще меньшим.

4. В [8] определены константы скорости VV - и VT -процессов в системе нижних уровней CO₂. С помощью перестраиваемого лазера измерялось поглощение на нескольких переходах ($vluk$) → ($vl, u + 1, k$) в области 4,3 мкм после сброса инверсии в полосе 10,4 мкм коротким импульсом излучения. Газ возбуждался в электрическом разряде. Константы скорости определены расчетным анализом динамики населенностей уровней 2001, 2002, 2001 и 1101 в рамках шестиуровневой модели, в которой кроме указанных были приняты во внимание также уровни 0011 и 0001. Сопоставление результатов [8], результатов проведенного выше анализа экспериментов [6, 7, 9] и результатов расчета констант скорости в рамках теории колебательной релаксации под действием короткодействующих сил [10] приведено в табл. 2. Видно, что константы скорости четырех процессов с участием молекул CO₂, полученные в [8] и из расчетного анализа [6, 7, 9], согласуются друг с другом в пределах 20%, что не превышает погрешности измерений. Таким образом, можно заключить, что имеющийся в литературе большой разброс в результатах измерений констант скорости процессов в системе нижних уровней CO₂ связан с интерпретацией результатов, а не с возможными погрешностями измерений.

В настоящее время существует очень ограниченная информация по константам скорости процессов (3.1) при столкновениях с другими молекулами и атомами инертных газов. В табл. 3 приведены константы скорости процессов, обратных (3.1), для различных партнеров по столкновению, нормированные на соответствующую константу скорости для CO₂. Для сравнения в последнем столбце представлены результаты исследования колебательной релаксации молекулы N₂O методом спектрофона [17]

(константы скорости для различных партнеров по столкновению нормированы на соответствующую константу скорости для N_2O). Наблюдавшееся в [17] уменьшение константы скорости с увеличением массы партнера по столкновению качественно согласуется с теорией Шварца — Славского — Герцфельда, но является более слабым. Вероятно, аналогичная картина должна быть и в случае CO_2 . С этой точки зрения результаты [8] для азота более предпочтительны, чем [6].

В целом результаты [6—9] и проведенный выше их анализ позволяют рекомендовать константу скорости процесса $CO_2(2001) + CO_2 \rightarrow CO_2(2002) + CO_2$, равную $360 \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1}$, и корреляцию констант скорости процессов (2.1)—(2.3) в соответствии с формулами (2.7) и (2.8) для детальных расчетов населенностей уровней молекул CO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Rhodes C. K., Kelly M. J., Javan A. Collisional relaxation of the 10^0 state in pure CO_2 .— J. Chem. Phys., 1968, v. 48, N 12.
2. Bulthuis K., Ponsen G. J. Relaxation of the 10^0 lower laser level in CO_2 .— Chem. Phys. Lett., 1973, v. 24, N 2.
3. Bulthuis K. Laser power and vibrational energy transfer in CO_2 lasers.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, N 12.
4. DeTemple T. A., Suhre D. R., Coleman B. R. Relaxation rates of lower laser levels in CO_2 .— Appl. Phys. Lett., 1973, v. 23, N 8.
5. Stark E. E. Measurement of the 10^0 — 02^0 relaxation in CO_2 .— Appl. Phys. Lett., 1973, v. 23, N 6.
6. Jacobs R. R., Pettipiece K. J., Thomas S. J. Rate constants for the CO_2 02^0 — 10^0 relaxation.— Phys. Rev., 1975, v. A11, N 1.
7. Huddleston R. K., Weitz E. A laser-induced fluorescence study of energy transfer between the symmetric stretching and bending modes of CO_2 .— Chem. Phys. Lett., 1981, v. 83, N 1.
8. Dang C., Reid J., Garside B. K. Dynamics of the CO_2 lower laser levels as measured with tunable diode laser.— Appl. Phys., 1983, v. B31, N 3.
9. Бродниковский А. М., Гладков С. М., Каримов М. Г., Коротеев Н. И. Двухфотонное комбинационное возбуждение молекулярных колебаний: новый подход к изучению колебательной релаксации в многоатомных газах.— ЖЭТФ, 1983, т. 84, № 5.
10. Seeber K. N. Radiative and collisional transitions between coupled vibrational modes of CO.— J. Chem. Phys., 1971, v. 55, N 10.
11. Исламов Р. Ш., Конев Ю. Б., Липатов И. И., Пашинин П. П. Теоретическое исследование характеристик усиления на переходах между уровнями симметричной и деформационной мод молекул CO_2 при адиабатическом расширении нагретых смесей с аргоном в сверхзвуковых соплах. Препринт ФИАН, 1982, № 113.
12. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М: Химия, 1970.
13. Procaccia I., Levin R. D. Vibrational energy transfer in molecular collisions: An information theoretic analysis and synthesis.— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, N 10.
14. Blauer J. A., Zelazny S. W. et al. Comprehensive kinetics model for DF — CO_2 transfer chemical lasers.— IEEE J., 1979, v. QE-15, N 7.
15. Herzfeld K. F. Deactivation of vibrations by collision in the presence of Fermi resonance.— J. Chem. Phys., 1967, v. 47, N 2.
16. Billing G. D. Semiclassical calculation of energy transfer in polyatomic molecules. III. Rate constants for energy transfer in Ne + CO_2 .— Chem. Phys., 1980, v. 49, N 2.
17. Слободская П. В., Ритынь Е. Н. Определение констант VV' -обмена между уровнями 10^0 и 02^0 молекулы N_2O при ее столкновениях с атомами благородных газов.— Хим. физика, 1983, № 10.

Поступила 23/V 1984 г.