

**КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ.
II. ОДНОКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА
И СМЕСИ МНОГОАТОМНЫХ ГАЗОВ**

А. И. Осипов, Е. В. Ступоченко
(Москва)

В первой части настоящего обзора [1] был рассмотрен процесс термической диссоциации двухатомных молекул, составляющих малую примесь в среде инертного газа, и обсуждена возможность воздействия на реакцию диссоциации, основанного на определяющей роли колебательного возбуждения молекул в кинетике диссоциации. Механизм такого воздействия сводится к вмешательству в процесс возбуждения колебательных уровней. Основная цель [1] состояла в выяснении роли $V—T$ -процессов (колебательно-поступательного обмена энергий) в кинетике диссоциации. Показано, что кинетика диссоциации определяется конкуренцией $V—T$ -процессов и процессов перехода молекул в непрерывное колебательное состояние. Первый процесс стремится восстановить нарушенное вторым процессом равновесное распределение молекул по колебательным уровням. Такая сравнительно простая схема диссоциации, складывающаяся из двух процессов, типична только для диссоциации малой примеси, когда можно пренебречь столкновением молекул друг с другом. В однокомпонентной системе или в среде многоатомных молекул при столкновении молекул наряду с $V—T$ -процессами возможны процессы обмена колебательной энергией ($V—V$ -процессы). В этом случае кинетика диссоциации будет определяться уже тремя типами процессов. Появление $V—V$ -процессов усложняет кинетику диссоциации и в то же время создает новые условия для воздействия на реакцию диссоциации. Рассмотрение $V—V$ -процессов и связанной с ними возможности стимулирования реакции диссоциации резонансным лазерным излучением и составляет содержание настоящего обзора.

**Термическая диссоциация в однокомпонентной системе.
Обрезанные гармонические осцилляторы**

Вероятности колебательно-колебательного обмена в обычных условиях (если мал дефект резонанса) значительно превосходят вероятности $V—T$ -процессов [2], поэтому $V—V$ -процессы являются самыми быстрыми среди всех колебательных процессов. Наиболее отчетливо роль $V—V$ -процессов можно проследить, если рассмотреть кинетику диссоциации в системе обрезанных гармонических осцилляторов.

Процесс диссоциации в такой системе описывается уравнениями (2) из [1], в которые добавлены члены, учитывающие обмен колебаниями.

Для обрезанного гармонического осциллятора (как и для обычного гармонического осциллятора) можно ограничиться учетом только одноквантовых переходов энергии при $V-T$ и $V-V$ -процессах. Это справедливо по крайней мере при не очень высоких температурах. В этом случае (2) из [1] с учетом $V-V$ -процессов принимает вид [2]:

$$\begin{aligned} \frac{dx_n}{dt} = & ZP_{10} \{ (n+1)x_{n+1} - [(n+1)e^{-\theta} + n]x_n + ne^{-\theta}x_{n-1} \} + \\ & + ZQ_{10} \{ (n+1)(1+\alpha)x_{n+1} - [(n+1)\alpha + n(1+\alpha)]x_n + n\alpha x_{n-1} \}, \quad (1) \\ & n=0, 1, 2, \dots, n_0-1, \end{aligned}$$

$$\frac{dx_{n_0}}{dt} = ZP_{10} (n_0 e^{-\theta} x_{n_0-1} - n_0 x_{n_0}) + ZQ_{10} [n_0 \alpha x_{n_0-1} - n_0 (1+\alpha) x_{n_0}] - k_{dn_0} N x_{n_0},$$

$$\frac{1}{2} \frac{dN_A}{dt} = k_{dn_0} N x_{n_0}.$$

В уравнениях (1) $ZP_{10} = K_{10}N$, где $N = \sum_{n=0}^{n_0} x_n$, Q_{10} — вероятность колебательно-колебательного перехода, при котором молекула в первом колебательном состоянии передает колебательный квант молекуле в основном колебательном состоянии; $\alpha = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{n_0} nx_n(t)$, $\theta = \hbar\omega/kT$, T — температура поступательных степеней свободы. В (1) считается, что диссоциация происходит с последнего дискретного уровня обрезанного гармонического осциллятора. Рассматривается только начальная стадия диссоциации, поэтому процессами рекомбинации пренебрегаем.

Выясним роль $V-V$ -процессов. В уравнениях (1) нашли свое отражение три релаксационных процесса с характерными временами обмена колебаниями $\tau_{VV} \sim 1/ZQ_{10}$ ($V-V$ -процесс колебательной релаксации), $\tau_{VT} \sim 1/ZP_{10}$ ($V-T$ -процесс) и $\tau_d \sim e^{D/kT}/k_{dn_0}N$ (диссоциация). В обычных условиях $\tau_{VV} \ll \tau_{VT}$, τ_d . Если ограничиться интервалами времени $\Delta t \lesssim \tau_{VV}$, то (1) превращается в систему

$$\begin{aligned} \frac{dx_n}{dt} = & ZQ_{10} \{ (n+1)(1+\alpha)x_{n+1} + [(n+1)\alpha + n(1+\alpha)]x_n + n\alpha x_{n-1} \}, \\ & n=0, 1, 2, \dots, n_0-1, \end{aligned}$$

равновесное решение которой

$$x_n = N (1 - e^{-\theta_v}) e^{-n\theta_v},$$

где $e^{-\theta_v} = \frac{\alpha}{1+\alpha}$.

Таким образом, $V-V$ -процессы в системе обрезанных гармонических осцилляторов приводят к установлению больцмановского распределения с колебательной температурой, определяемой имеющимся в данный момент запасом колебательных квантов.

Естественно, что $V-V$ -процессы сказываются на скорости диссоциации, если учитывать ее неравновесный характер. Термическая диссоциация, как показано в [1], нарушает больцмановское распределение по колебательным степеням свободы. Быстрые процессы интенсивно перемещают колебательную энергию, увеличивая поток частиц по колебательным уровням к границе непрерывного спектра. Указанную роль $V-V$ -процессов легко проследить по уравнениям (1).

Пусть $\tau_{VV}, \tau_{VT} \ll \tau_d$. В этом случае для моментов времени $\tau_{VT} \ll \Delta t \lesssim \tau_d$ колебательная температура равна поступательной $\theta = \theta_v$ и систему

(1) можно преобразовывать, учитывая, что $e^{-\theta} = \alpha/1 + \alpha$:

$$\begin{aligned}\frac{dx_n}{dt} &= ZP_{10}^* \{ (n+1)x_{n+1} - [(n+1)e^{-\theta} + n]x_n + ne^{-\theta}x_{n-1} \}, \\ n &= 0, 1, 2, \dots, n_0-1, \\ \frac{dx_{n_0}}{dt} &= ZP_{10}^* (n_0 e^{-\theta} x_{n_0-1} - n_0 x_{n_0}) - k_{dn_0} N x_{n_0}, \\ \frac{1}{2} \frac{dN_A}{dt} &= k_{dn_0} N x_{n_0},\end{aligned}\quad (2)$$

где $P_{10}^* = P_{10} \left[1 + (1 - e^{-\theta}) \frac{Q_{10}}{P_{10}} \right] \approx (1 - e^{-\theta}) \theta_{10}$.

Решение (2) из [1], а следовательно, и (2) в квазистационарном приближении имеет вид (6), а скорость диссоциации — (11) из [1]. Если в (6) и (11) заменить $Nk_{10} = ZP_{10}$ на ZP_{10}^* , то получится решение (2). Поскольку $P_{10}^* \gg P_{10}$, то такая замена приведет к увеличению скорости диссоциации v [3].

Существование быстрого $V-V$ -процесса позволяет также проанализировать случай $\tau_{VT} \sim \tau_d$. Действительно, при выполнении неравенства $\tau_{VV} \ll \tau_{VT}$, τ_d в процессе диссоциации существует больцмановское распределение по колебательным уровням (исключая уровни вблизи границы диссоциации), что значительно упрощает рассмотрение (см. расчет диссоциации в инертном газе). С другой стороны, $V-V$ -процессы обеспечивают (в нулевом приближении) больцмановское распределение только имеющейся колебательной энергии. Поскольку $\tau_{VT} \sim \tau_d$, то в процессе диссоциации средний запас колебательной энергии не будет соответствовать равновесному, поэтому колебательная температура не будет равна поступательной. Кинетика диссоциации в этих условиях подробно рассмотрена в [4–6]. Связь между колебательной и поступательной температурами в процессе диссоциации можно найти из (1). Умножим (1) на $\hbar\omega n$ и просуммируем по всем n . В таком случае из первых n_0 уравнений получаем

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = - \frac{N(\alpha - \alpha_t)}{\tau_{VT}} - n_0 v. \quad (3)$$

Здесь

$$\alpha_t = \frac{e^{-\theta_t}}{1 - e^{-\theta_t}}, \quad \alpha = \frac{e^{-\theta_k}}{1 - e^{-\theta_k}}, \quad \theta_t = \frac{\hbar\omega}{kT}, \quad \tau_{VT} = [ZP_{10}(1 - e^{-\theta})]^{-1}.$$

Если пренебречь диссоциацией, то из (3) следует обычное релаксационное уравнение для колебательной энергии. Уравнение (3) — уравнение баланса энергии. Перепишем его в виде:

$$N \frac{\alpha_t - \alpha}{\tau_{VT}} = \frac{dN\alpha}{dt} + n_0 v. \quad (4)$$

Слева в (4) стоит выражение, описывающее энергию, забираемую из поступательных степеней свободы (если $\alpha < \alpha_t$), которая расходуется на диссоциацию (член $n_0 v$) и на повышение энергии колебательных степеней свободы.

Рассмотрим процесс диссоциации, описываемый (4). Пусть в начальный момент времени $\alpha < \alpha_t$ (например, при нагреве газа сильной ударной волной). В таком случае в первые моменты времени энергия из поступательных степеней свободы будет переходить в колебательные. Диссоциация еще не началась, так как на уровне n_0 практически нет

молекул. В следующие моменты времени начинается процесс диссоциации и устанавливается некоторый квазистационарный режим, при котором энергия, поступающая из поступательных степеней свободы, почти целиком идет на диссоциацию. Изменением колебательной энергии на этой стадии процесса можно пренебречь.

Условие существования квазистационарного режима

$$\frac{dN\alpha}{dt} \ll n_0 v \quad (5)$$

имеет простой физический смысл. В квазистационарном режиме мгновенная колебательная энергия определяется скоростью диссоциации в этот же момент времени, т. е. $N\alpha = f(v)$. С учетом этого (5) можно записать в виде:

$$\frac{dN\alpha}{dv} \frac{dv}{dt} \ll n_0 v$$

или

$$\frac{dv}{dt} \tau \ll v, \quad (6)$$

где $\tau = \frac{1}{n_0} \frac{dN\alpha}{dv}$.

Время τ по своему смыслу является характерным временем процесса установления больцмановского распределения при изменении внешних условий (скорости диссоциации), поэтому можно принять, что по порядку величины $\tau \sim \tau_{vv}$. Таким образом, условие (6) означает, что изменение скорости диссоциации за время установления больцмановского распределения за счет $V-V$ -процессов мало по сравнению с самой скоростью диссоциации.

В этих условиях можно говорить о существовании квазистационарного режима, для которого нужно найти связь колебательной и поступательной температур. В случае достаточно высоких температур ($\theta_i, \theta_v \ll \ll 1$) из (4) при $\frac{dN\alpha}{dt} = 0$ следует

$$T - T_v = \frac{h\omega}{k} \frac{n_0 v \tau_{vT}}{N} \sim n_0 \frac{h\omega}{k} \frac{\tau_{vT}}{\tau_d}, \quad (7)$$

$$(\tau_d \sim N/v).$$

Из (7) видно, что колебательная температура будет отличаться от поступательной только при $\tau_{vT} \sim \tau_d$.

В условиях квазистационарного режима можно сравнительно просто найти заселенности колебательных уровней (они не будут больцмановскими на верхних уровнях) и скорость диссоциации. Схема решения (1) такая же, как и в [1]. Представим $x_n(t)$ в виде

$$x_n(t) = x_n^{(0)}(N, \theta_v) + v x_n^{(1)}(N, \theta_i, \theta_v) + \dots \quad (8)$$

Теперь $x_n^{(0)}$ будет локальным больцмановским распределением, т. е. функцией θ_v . Разложение в (1) по-прежнему ведется по скорости диссоциации. Однако безразмерным параметром малости теперь будет $v \tau_{vv}/N \sim \tau_{vT}/\tau_d$, а не $v \tau_{vT}/N \sim \tau_{vT}/\tau_d$ как в (3) из [1]. Конечно при $\tau_{vT} \ll \tau_d$ (8) переходит в (3) [1].

Решение (1) аналогично полученному в [1]. Для константы скорости диссоциации получается следующее выражение:

$$k_d = k_d^{(0)} e^{P/k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_V} \right) \cdot \frac{T(T)}{Q(T_V)}. \quad (9)$$

В (9) $k_d^{(0)}$ значение k_d при $T=T_V$, $Q = \sum_{n=0}^{n_0} e^{-n\theta}$ — статистическая сумма.

Таким образом при диссоциации в однокомпонентной системе в условиях $\tau_{VT} \sim \tau_d (T \neq T_V)$ константа скорости диссоциации начинает зависеть от двух температур T и T_V . Аналогичная зависимость имеет место и для константы скорости рекомбинации. Естественно, конечно, что для констант скоростей, определенных таким образом, закон действующих масс оказывается не справедливым.

Приведенное выше рассмотрение относится к квазистационарному режиму. При очень больших скоростях реакции квазистационарного режима не существует. Из (6) видно, что нарушение квазистационарности происходит при $\frac{dv}{dt} \tau_{VV} \sim v$. Если принять, что $\frac{dv}{dt} \sim \frac{v}{\tau_d}$, то это соответствует случаю $\tau_d \sim \tau_{VV}$. В таких условиях процесс диссоциации происходит за время τ_{VV} , т. е. очень быстро (за несколько столкновений).

Ангармонические осцилляторы

Роль $V-V$ -процессов наиболее эффективна в системе обрезанных гармонических осцилляторов. Реальная молекула всегда ангармонична. Это значит, что в системе реальных молекул (ангармонических осцилляторов) $V-V$ -процессы уже не являются резонансными. Резонансный $V-V$ -обмен наблюдается только при столкновении молекул в близких колебательных состояниях. Чем больше разница в колебательных состояниях сталкивающихся молекул (в колебательных квантовых числах), тем больше дефект резонанса, т. е. тем больше затруднен $V-V$ -процесс; тем не менее роль $V-V$ -процесса по-прежнему очень велика.

Качественно картина процесса диссоциации в системе ангармонических осцилляторов такова: $V-T$ -процессы обеспечивают подачу энергии от поступательных степеней свободы к колебательным в области средних тепловых энергий. $V-V$ -процессы доминируют в кинетике передачи колебательной энергии от нижних уровней в область далеких колебательных уровней пока не начинает сказываться тормозящее влияние ангармоничности; за этим пределом вплоть до перехода в сплошной спектр процесс определяется $V-T$ -переходами. Таким образом, в общей картине процесса диссоциации $V-V$ -переходы могут играть существенную роль, ускоряя реакцию.

С формальной стороны кинетика диссоциации ангармонических осцилляторов описывается системой уравнения (2) [1], в которые добавлены члены, учитывающие $V-V$ -процессы (см., например, [7]). Так же как и в случае обрезанных гармонических осцилляторов, полученная система описывает $V-V$ - и $V-T$ -процессы и диссоциацию. Если ограничиться рассмотрением только $V-V$ -процесса, то система уравнений принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx_n}{dt} = & \frac{Z}{N} \sum_i (Q_{n+1,n}^{i,i+1} x_i x_{n+1} - Q_{n,n+1}^{i+1,i} x_{i+1} x_n) + \\ & + \frac{Z}{N} \sum_i (Q_{n-1,n}^{i+1,i} x_{i+1} x_{n-1} - Q_{n,n-1}^{i,i+1} x_i x_n), \quad n = 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

Решение этих уравнений при $t \rightarrow \infty$ впервые получено в работе [8]

$$x_n = x_0 e^{-\gamma n - (E_n/kT)}, \quad (10)$$

где $\gamma = \frac{E_1}{kT_1} - \frac{E_1}{kT}$; T — температура поступательных степеней свободы. Температура T_1 характеризует заселенность первого колебательного уровня

$$T_1 = E_1 / \ln \frac{x_0}{x_1}.$$

Распределение (10) можно переписать в виде:

$$x_n = x_0 e^{-n \left[\frac{E_1}{kT_1} - (n-1) \frac{\Delta E}{T} \right]}. \quad (11)$$

Для гармонических осцилляторов $\Delta E = E_n - nE_1$ равно нулю, а (11) превращается в больцмановское распределение с колебательной температурой T_1 . При $T_1 < T$ заселенность ангармонических осцилляторов в соответствии с распределением Тринора (10) будет меньше равновесной, а при $T_1 > T$ — больше.

Таким образом, $V-V$ -процессы в системе ангармонических осцилляторов приводят к формированию квазистационарного распределения, отличного от равновесного больцмановского. Естественно, это скажется на скорости диссоциации. Подробно этот вопрос изучен в [9, 10], здесь же ограничимся изложением физики дела.

Диссоциация молекул (ангармонических и обрезанных гармонических осцилляторов) происходит с верхних колебательных уровней. В этой области распределение Тринора неприменимо. Действительно, при столкновении высоковозбужденных молекул с молекулами в первых колебательных состояниях (а именно такие столкновения наиболее вероятны) вероятность $V-V$ -процесса из-за большого дефекта резонанса оказывается меньше вероятности $V-T$ -процесса. Поэтому даже в масштабе времени $\Delta t \sim \tau_{VV}$ необходимо учитывать $V-T$ -процессы на верхних колебательных уровнях. Эти явления приведут к тому, что на верхних колебательных уровнях установится больцмановское распределение с колебательной температурой, равной температуре поступательных степеней свободы. Распределение (10), справедливое на нижних уровнях, плавно переходит в больцмановское вблизи n^* , определяемого из условия равенства потока частиц с уровня n на $n+1$ за счет $V-V$ - и $V-T$ -процессов. (Конкретные выражения для n^* приведены в [9, 10].)

Константу скорости диссоциации в этих условиях можно определить, исходя из следующих соображений. Запишем константу скорости диссоциации

$$\dot{k}_d = \frac{v}{N} = \frac{k_{dn_0}}{N} x_{n_0}.$$

Если характерные колебательные времена меньше времени диссоциации ($\tau_{VV}, \tau_{VT} \ll \tau_d$), то

$$x_{n_0} = x_{n_0}^{(0)}(T) \cdot (1 + \varphi_n),$$

где $x_{n_0}^{(0)}$ — больцмановское распределение. При $\tau_{VT} \sim \tau_d$ распределение частиц вблизи n_0 в нулевом приближении $x_{n_0}^{(0)}(T_1, T)$ также будет больцмановским, но будет отличаться от распределения $x_n^{(0)}(T)$ тем, что при $n = n^*$ ($n_0 > n^*$) $x_n^{(0)}(T_1, T)$ должно смешиваться с распределением Тринора, а $x_n^{(0)}(T)$ везде больцмановское. Для $x_{n_0}^{(0)}(T_1, T)$ можно написать

(с учетом формулы (10))

$$x_{n_0}^{(0)}(T_1, T) = x_0 e^{-\gamma n^* - (E_{n^*}/kT)} e^{-\frac{E_{i_0} - E_{i_0}^*}{kT}} = x_0 e^{-\gamma n^* - (E_{n_0}/kT)}.$$

Таким образом, больцмановское распределение $x_{n_0}^{(0)}(T_1, T)$ отличается от $x_{n_0}^{(0)}(T)$ числом частиц.

Выясним, чем отличаются Φ_{n_0} для $x_{n_0}^{(0)}(T_1, T)$ и $x_{n_0}^{(0)}(T)$. По смыслу Φ_{n_0} — поправка к больцмановской функции распределения, обязанная действию двух противоположных процессов — диссоциации, стремящейся нарушить больцмановское распределение, и $V-T$ -процесса, восстанавливающего больцмановское распределение. Эти два процесса зависят от вероятностей $V-T$ -переходов и диссоциации и не зависят от числа молекул, т. е. от абсолютного значения множителя, стоящего перед $e^{-E_{n_0}/kT}$ (а именно этим множителем отличаются $x_{n_0}^{(0)}(T_1, T)$ и $x_{n_0}^{(0)}(T)$). Таким образом, при условии больцмановского распределения на верхних уровнях Φ_{n_0} оказывается одинаковым для $x_{n_0}^{(0)}(T_1, T)$ и $x_{n_0}^{(0)}(T)$.

Теперь можно найти константу скорости диссоциации. Обозначим через $k_d(T)$ константу скорости диссоциации в условиях $\tau_{VT} \ll \tau_d$. В таком случае

$$\frac{k_d(T_1, T)}{k_d(T)} = \frac{x_{n_0}^{(0)}(T_1, T)}{x_{n_0}^{(0)}(T)} = \frac{Q(T)}{Q(T_1)} e^{-\gamma n^*}, \quad (12)$$

где $x_0 = N/Q$. Строгий вывод константы скорости диссоциации, содержащийся в [10], приводит к появлению в (12) некоторой постоянной, которая отличается от 1 в условиях высоких колебательных энергий ($T_1 \gg T$), а также при учете радиационных переходов.

Выражение (12) позволяет в количественной форме оценить влияние $V-V$ -процессов на скорость диссоциации. Поскольку $\gamma = \frac{E_1}{kT_1} - \frac{E_1}{kT}$, $V-V$ -процессы будут влиять на скорость диссоциации только в том случае, если $T_1 \neq T$. Последнее в обычных условиях (без внешней накачки энергии) достигается при высоких температурах, когда $\tau_{VT} \sim \tau_d$. В этом случае $T_1 < T$ и $k_d(T_1, T) < k_d(T)$. Экспериментальное определение скорости диссоциации в этих условиях проведено С. А. Лосевым с сотр. (см., например, [11]). При этом (12) служило рабочей формулой, с помощью которой по экспериментальным значениям $k_d(T_1, T)$, T_1 и T определялось $k_d(T)$.

Если использовать какие-либо внешние источники энергии (например, накачку энергии в колебательные степени свободы путем воздействия резонансного лазерного излучения), то можно добиться, чтобы $T_1 > T$. В таком случае $k_d(T_1, T) > k_d(T)$ и открывается возможность эффективного воздействия на скорость диссоциации.

Термическая диссоциация молекул в атмосфере многоатомного газа

Процесс диссоциации молекул в среде многоатомного газа происходит так же, как в однокомпонентной системе или в среде одноатомного газа, если $\tau_{VT} \ll \tau_d$. В этом случае распределение молекул по колебательным уровням является больцмановским и нарушается только на верхних уровнях, с которых происходит диссоциация. Резонансные $V-V$ -процессы оказываются несущественными, поскольку на нижних уровнях уже имеется больцмановское распределение. Небольцмановское распределение на верхних уровнях $V-V$ -процессы практически изменить не

могут, так как из-за большого дефекта резонанса они менее вероятны, чем $V-T$ -процессы.

Иное положение возникает в случае $\tau_{VT} \sim \tau_A$ или, если говорить с более общих позиций, когда средний запас колебательной энергии на какой-либо моде многоатомной (или диссоциирующей) молекуле отличается от равновесного.

Рассмотрим для простоты бинарную смесь двухатомных газов A и B , молекулы которых моделируются обрезанными гармоническими осцилляторами. Предположим, что $h\omega_A < h\omega_B$, и считаем, что диссоциируют только молекулы A . Пусть колебательная температура газа A T_A равна T_1 и отличается от температуры поступательных степеней свободы T . В этом случае скорость диссоциации определяется выражением (9)

$$v_A \sim v_A^{(0)} e^{\frac{D}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)}, \quad (13)$$

где $v_A^{(0)}$ — скорость диссоциации при $T = T_1$.

Предположим теперь, что фиксирована колебательная температура газа B и пусть $T_B = T_1$. В этом случае скорость диссоциации также будет выражаться формулой (13), только вместо T_1 нужно подставить колебательную температуру газа A , которая будет отличаться от $T_B = T_1$ [12]. T_A , T_B и T связаны, как известно [12], следующим выражением:

$$\frac{h\omega_B}{T_B} - \frac{h\omega_A}{T_A} = \frac{h\omega_B - h\omega_A}{T}.$$

Если $T_B = T_1$, то

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} = \frac{\omega_B}{\omega_A} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (14)$$

После подстановки (14) в (13) получаем

$$v_A \sim v_A^{(0)} e^{\frac{\omega_B}{\omega_A} \frac{D}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)}. \quad (15)$$

Таким образом, для увеличения скорости диссоциации выгодно накачивать энергию в колебательные степени свободы не диссоциирующих молекул, а молекул с большим колебательным квантом. И, наоборот, для уменьшения скорости диссоциации выгоднее отводить колебательную энергию от молекул с большим колебательным квантом. Этот вывод сохраняется и для модели ангармонических осцилляторов.

В однокомпонентной системе ангармонических осцилляторов скорость диссоциации определяется выражением (12)

$$v_A(T_1, T) \sim v_A^{(0)} e^{\frac{n^* E_{1A}}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)}.$$

В бинарной смеси ангармонических осцилляторов A и B ($E_{1A} = h\omega_A < h\omega_B = E_{1B}$) температуры T_{1A} и T_{1B} также связаны соотношением (14) (см. [12]). Поэтому и для смеси ангармонических осцилляторов, в которой диссоциируют только молекулы A , выражение (15), а следовательно, и все предыдущие выводы сохраняют свою силу. Подчеркнем, что скорость диссоциации ангармонических осцилляторов даже при низких газовых температурах в наиболее благоприятном случае $T_1 > T$ не может быть очень большой. Причина этого состоит в том, что $V-T$ -процессы, определяющие заселенность верхних колебательных уровней, приводят

к формированию на верхних уровнях больцмановского распределения с газовой температурой T .

Таким образом, область колебательных энергий, откуда молекулы диссоциируют, оказывается мало заселенной (хотя и больше, чем в условиях равновесия). Наиболее заселена область колебательных энергий, ограниченная сверху колебательным квантовым числом n^* (здесь справедливо триноровское распределение), но из этой области молекулы практически не могут диссоциировать.

Наибольшую скорость диссоциации при низких газовых температурах можно надеяться получить, если удастся открыть канал диссоциации из триноровской области функции распределения, т. е. при $n < n^*$. Такая возможность может представиться при диссоциации многоатомных молекул с накачкой большого запаса энергии в колебательные степени свободы такого типа колебаний, который имеет энергию диссоциационного предела, большую минимальной энергии диссоциации молекулы $D_{\min}$ [10]. В этом случае распад молекул может происходить путем преддиссоциации, т. е. переходом молекулы в непрерывный спектр с колебательно-го уровня, лежащего выше минимальной энергии диссоциации. Скорость такого перехода из-за взаимодействия различных колебаний молекулы на верхних уровнях достаточно велика. Если процесс диссоциации происходит с колебательного уровня m триноровского распределения, то для оценок можно считать, что

$$v \sim x_m \sim e^{-E_m/kT - \gamma m} \sim e^{-D_{\min}/kT - m \left(\frac{E_1}{T_1} - \frac{E_1}{T} \right)}. \quad (16)$$

Поскольку $D_{\min} < mE_1$, то, как следует из (16), можно получить большие скорости диссоциации при малых газовых температурах. Кроме того, в противоположность закону Аррениуса скорость диссоциации с увеличением T (при фиксированной T_1) не растет, а падает. В заключение отметим, что экспериментальная проверка этих теоретических результатов представляла бы несомненный интерес.

Стимулирование процесса диссоциации резонансным лазерным излучением Локальный разогрев отдельной колебательной моды

Развитие лазерной техники открыло новые возможности для целенаправленного воздействия на химические реакции, большинство которых идут, как правило, через активные состояния молекул; например, реакция диссоциации — через верхние колебательно-возбужденные состояния. Обычный способ увеличения скорости реакции, т. е. увеличения числа активных молекул, состоит в нагревании среды. Широко практикуемый равновесный разогрев среды имеет очевидный недостаток, связанный с тем, что в этом случае доля энергии, идущая на образование активных молекул, мала по сравнению со всей энергией, подводимой к системе. Альтернативой равновесному разогреву является неравновесный нагрев, при котором подводимая энергия сосредоточивается на какой-либо одной колебательной моде. Происходит локальный разогрев избранной колебательной моды. Практическая реализация этой схемы стала возможной лишь после развития лазерной техники.

Рассмотрение этого вопроса следует начать с выяснения, какова максимально возможная скорость подвода энергии на избранную колебательную моду и какова максимально достижимая энергия (или температура, если о ней можно говорить), которую можно сосредоточить на этой моде. Этот вопрос исследован в работах [13, 14].

Пусть газовая система поглощает излучение на молекулярном колебательно-вращательном переходе $v_1 J_1 \rightarrow v_2 J_2$. Если интенсивность лазерного излучения будет достаточно велика (больше всех других характерных потоков энергии в системе), то процесс заселения вращательного подуровня J_2 и колебательного уровня v_2 будет выглядеть следующим образом. Сначала за время $1/W$ (W — вероятность перехода $v_1 J_1 \rightarrow v_2 J_2$, индуцированная излучением) произойдет выравнивание заселенностей вращательных подуровней J_1 и J_2 . Затем за время $\tau_{вр}$ установится квазистационарное, но неравновесное распределение молекул по вращательным подуровням колебательных уровней v_1 и v_2 . Это распределение будет неравновесным, так как излучение поддерживает заселенность вращательных подуровней J_1 и J_2 на неравновесном уровне, и квазистационарным, если равновесная доля молекул на нижнем вращательном уровне q по отношению к полному числу молекул на колебательном уровне v_1 будет много меньше 1. В этом случае процесс заселения верхнего колебательного уровня пойдет через непрерывную последовательность квазистационарных колебательных распределений с характерным временем $\tau_{вр}/q$. Множитель q^{-1} здесь появляется потому, что для установления вращательного равновесия заданного числа Nq частиц требуется время $\tau_{вр}$, а для равновесного заселения всего колебательного уровня v_2 с полным числом частиц требуется в q^{-1} раз больше времени.

Таким образом, процесс прохождения интенсивного лазерного излучения сквозь поглощающую молекулярную среду выглядит следующим образом. Сначала происходит интенсивное поглощение, которое почти прекратится, когда произойдет выравнивание заселенностей вращательных подуровней. Затем из всего падающего излучения будет поглощаться только та часть, которая обеспечивает равенство заселенностей вращательных подуровней. Поглощаемое излучение приводит к потоку энергии (потоку частиц в пространстве колебательно-вращательной энергии), который должен компенсировать поток энергии (утечку частиц) с вращательного подуровня J_2 за счет вращательной релаксации. Эта поглощаемая доля падающего излучения и определяет максимальную скорость изменения колебательной энергии системы. Все остальные процессы приведут только к уменьшению скорости накачки энергии.

Действительно, по прошествии времени $\tau_{вр}/q$ в системе произойдет выравнивание заселенности колебательных уровней v_1 и v_2 . Далее происходят процессы колебательно-колебательного обмена, и уже их характерное время τ_{vv} будет определять максимальную скорость накачки (если $\tau_{vv} \gg \tau_{вр}/q$). Затем включаются процессы колебательно-поступательного обмена (характерное время τ_{vt}) и диссоциации (характерное время τ_d). Если выполняются соотношения

$$1/W \ll \tau_{вр} \ll \tau_{вр}/q \ll \tau_{vv} \ll \tau_{vt} \ll \tau_d,$$

то с включением каждого процесса скорость накачки энергии в систему будет уменьшаться. Таким образом, реальная иерархия времен ограничивает возможную скорость накачки энергии на каждом временном интервале.

Ограничение в скорости накачки энергии накладывает ограничение на запас энергии, которую можно сосредоточить на избранной колебательной моде. Этот вопрос впервые исследован в [13]. Энергия какой-либо фиксированной колебательной моды определяется, с одной стороны, мощностью лазерного излучения, поглощаемой системой, а с другой — диссипативными процессами, переводящими колебательную энергию в поступательную или в энергии химических превращений.

Условие равенства этих потоков определяет максимально достижимое значение колебательной энергии в стационарном (или квазистационарном)

ном) режиме. Верхняя граница колебательной энергии определяется, если пренебречь процессами диссипации за счет химических реакций. Такого рода расчеты выполнены в [13] для модели обрезанного гармонического осциллятора. В этом случае формально можно ввести понятие колебательной температуры, для которой в [13] получено следующее выражение:

$$\frac{W_{10}}{P_{10}} = \frac{e^{-\theta_v}}{(1 - e^{-\theta_v})^2 (1 - ae^{-\theta_v})}, \quad (17)$$

где $a = \exp[-(E_{J_2} - E_{J_1})/kT]$, $\theta_v = \frac{h\omega}{kT_v}$. Накачка осуществляется на колебательно-вращательном переходе $v=0, J=J_1 \rightarrow v=1, J=J_2$.

При $a \approx 1$ и $\theta_v \ll 1$ (17) переходит в

$$\frac{W_{10}}{P_{10}} = \frac{1}{\theta_v^3}. \quad (18)$$

Формула (18) дает оценку T_v сверху. Реальные процессы диссоциации занижают T_v . Расчет T_v для модели обрезанного гармонического осциллятора с учетом процесса диссоциации выполнен в [15]. В этом случае формула (18) переходит в

$$\frac{W_{k0}}{P_{10}} = \frac{1}{k^2 \theta_v^3} \left(1 + m^2 \theta_v^2 \frac{Q_{12}}{P_{10}} e^{-m\theta_v} \right). \quad (19)$$

Выражение (19) получено при $k\theta_v \ll 1$ в предположении, что накачка происходит при колебательном переходе $0 \rightarrow k$, а диссоциация молекул (переход молекулы в непрерывный спектр) осуществляется с уровня m ($m > k$).

Формулы (18) и (19) справедливы при слабой накачке ($W_{k0} \ll Q_{10}Z$). В этой области колебательная температура монотонно увеличивается с ростом мощности накачки. При дальнейшем увеличении W_{10} (или W_{k0}) колебательная температура достигает предельного значения и уже перестает зависеть от мощности накачки. На существование таких режимов впервые указывалось в [13, 16]. Физическая причина появления режима насыщения в соответствии с изложенным в начале этого параграфа состоит в следующем. При больших мощностях падающего излучения система «просветляется» и из всего падающего излучения поглощается только та часть, которая компенсирует поток энергии за счет диссипативных процессов в самой системе. Интенсивность же диссипативных процессов определяется свойствами самой системы (например, вероятностями $V-T$ -процессов или химических реакций). Численные расчеты колебательной температуры в режиме насыщений при различных способах накачки проведены в [15, 17]. Результаты расчета показывают, что во всех случаях T_v не превосходит $6 \frac{h\omega}{k}$.

Колебательная температура T_v из (17), (18) является в известном смысле формальным параметром, поскольку распределение молекул по колебательным уровням в поле поглощаемого лазерного излучения даже при отсутствии диссоциации не будет больцмановским. Тем не менее неравновесная функция распределения будет зависеть от T_v как от параметра.

Физическая причина отклонения реального распределения молекул по колебательным уровням от локального больцмановского состоит в следующем. Функция распределения формируется под действием двух факторов: $V-V$ -процессов, которые «больцманизируют» функцию распределения, и процессов накачки и химической реакции, стремящихся

разрушить локальное бoльцмановское распределение. Химическая реакция, как показано в [1], нарушает бoльцмановское распределение в области kT вблизи порога энергии (вблизи энергии диссоциации). Оптическая накачка (например, на колебательном переходе $0 \rightarrow k$) нарушает функцию распределения во всем диапазоне энергий от 0 до k . Действительно, накачка $0 \rightarrow k$ приводит к перезаселению k -го уровня, что изменяет поток частиц «сверху» с k -го уровня на нижние. Тем самым меняется квазистационарная заселенность нижних уровней.

Заселенность уровней, больших k , формируется в основном за счет $V-V$ -процессов, поэтому в этой области энергий функция распределения бoльцмановская (для системы обрезанных гармонических осцилляторов). Накачка $0 \rightarrow k$ сказывается только на изменении числа частиц на k -м уровне и, следовательно, на изменении полного числа на уровнях от k до границы диссоциации. Такой вид функции распределения типичен для всех систем с источниками частиц и впервые был изучен в [18]. Функция распределения на уровнях $0 \rightarrow k$ может заметным образом отличаться от бoльцмановской, при этом в квазистационарном режиме на уровнях $0 \rightarrow 1$ (при $k > 1$) может образоваться инверсия заселенности [19].

Диссоциация под действием лазерного излучения

Влияние лазерного излучения на кинетику процесса диссоциации наиболее отчетливо проявляется при больших интенсивностях лазерного поля. В этом случае можно пренебречь (как наиболее медленными) всеми внутри- и межмолекулярными процессами обмена энергией, связанными со столкновениями, и рассматривать диссоциацию только за счет поглощения резонансного излучения. Эта задача для системы обрезанных гармонических осцилляторов впервые рассмотрена в [20].

В [20, 21] разобран случай каскадной накачки энергии, сопровождающейся переходами $i-1 \rightleftharpoons i$ ($i=1, 2, \dots$) и показано, что лазерное излучение приводит к выравниванию заселенности молекул на колебательных уровнях. При достаточно малых скоростях диссоциации это выравнивание является полным, т. е. заселенность колебательных уровней не зависит от номера уровня. При конечных скоростях перехода в непрерывный спектр заселенность колебательных уровней будет медленно падать с номером уровня. Поскольку во всех случаях распределение молекул по колебательным уровням будет небoльцмановским, то и константа скорости диссоциации в поле лазерного излучения будет иметь неаррениусовский вид. По расчетам [20, 21] константа скорости диссоциации (в квазистационарном режиме)

$$k_d = -\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} = 0,6q\sigma_{10}/\epsilon^*, \quad (20)$$

где ϵ^* — энергия уровня, с которого происходит переход в непрерывный спектр; q — плотность потока лазерного излучения; σ_{10} — сечение резонансного перехода $1 \rightarrow 0$. Формула (20) получена для модели обрезанного гармонического осциллятора. Реально это означает, что ϵ^* не может быть велико по сравнению с энергией колебательного кванта, иначе не будет выполняться условие эквидистантности колебательных уровней в диапазоне энергий $0 - \epsilon^*$.

Выражение (20) поддается простой физической интерпретации. Величина k_d^{-1} — это среднее время, в течение которого молекула поглотит энергию, равную ϵ^* , т. е. проделает путь (в пространстве колебательных энергий) от 0 до ϵ^* и диссоциирует. Естественно, что k_d^{-1} прямо пропорционально ϵ^* и обратно пропорционально мощности накачки.

Скорость реакции диссоциации в поле резонансного лазерного излучения произвольной интенсивности

В реальных условиях интенсивность лазерной накачки может оказаться сравнимой с интенсивностью передачи энергии за счет $V—V$ - и $V—T$ -процессов. В этом случае формирование квазистационарной заселенности и скорость реакции будут определяться несколькими факторами (в первую очередь лазерной накачкой, $V—V$ - и $V—T$ -процессами). Эти вопросы подробно исследованы в [13, 15, 17, 21]. В зависимости от преобладания того или иного процесса квазистационарное распределение молекул по колебательным уровням будет ближе или дальше от локального больцмановского распределения. Это, естественно, скажется на константе скорости реакции. Чем ближе распределение к больцмановскому, тем ближе константы скорости реакции к выражению Аррениуса.

В настоящее время этот вопрос более или менее подробно исследован для системы обрезанных гармонических осцилляторов. Если в такой системе преобладают $V—V$ -процессы, то можно говорить о локальном больцмановском распределении со своей колебательной температурой. Такое распределение приведет к аррениусовскому выражению константы скорости диссоциации с колебательной температурой в экспоненте и с предэкспоненциальным множителем, зависящим от степени нарушения колебательного равновесия вблизи границы диссоциации.

С увеличением мощности накачки локальное больцмановское распределение будет искажаться (в особенности в области энергий, где действует накачка). В этом случае для группы верхних колебательных уровней формально можно ввести понятие колебательной температуры, однако связь такой температуры с полным запасом колебательной энергии не является простой [15]. Аррениусовское выражение для константы скорости, зависящее от введенной таким образом температуры, не совсем удобно для экспериментальной проверки, поскольку оно требует измерения колебательной температуры на верхних уровнях, где мало молекул. Более естественный способ состоит в определении зависимости такой колебательной температуры от интенсивности лазерной накачки (а также от интенсивности $V—V$ - и $V—T$ -процессов) и в последующем в выражении константы скорости реакции через интенсивность накачки. Для модели обрезанного гармонического осциллятора такие выражения найдены в [15, 17, 22]. В [22] приведены также расчеты для ангармонического осциллятора Морзе.

Результаты, полученные в этих работах, имеют качественный характер (из-за грубости использованных моделей). Их теоретическая и практическая ценность на данном этапе состоит не в том, что можно проводить сравнение с экспериментальными данными. Эти результаты указывают прежде всего на сильную чувствительность зависимости константы скорости диссоциации от мощности излучения к различным режимам работы. В принципе это позволит по характеру зависимости $k_d=f(W)$ определять сравнительную роль тех или иных процессов столкновительной релаксации в реакции диссоциации. Изменяя характеристики системы (т. е. изменяя роль тех или иных межмолекулярных процессов), можно контролируемым образом воздействовать на ход реакции, т. е. на зависимость $k_d=f(W)$. В таком общем плане полученные в работах [15, 17, 22] результаты не зависят от модельных представлений.

Поясним изложенное на примерах. В случае слабой накачки (когда вероятность вынужденного колебательного перехода под действием излучения мала по сравнению с вероятностью $V—V$ -процессов) константа скорости k_d при низких колебательных температурах равна [15]

$$k_d \sim W_{k0}^n, \quad (21)$$

где W_{k0} — вероятность колебательного перехода $k \rightarrow 0$, индуцированного лазерным источником. Показатель степени n зависит от параметров системы. Если в процессе реакции диссоциация слабо влияет на полный запас колебательной энергии (скорость диссоциации мала), то $n = n_0$, где n_0 — граничный уровень, с которого происходит переход в непрерывный спектр ($n_0 \gg 1$). С увеличением скорости диссоциации (вследствие увеличения мощности накачки) роль диссоциации в определении запаса колебательной энергии возрастает и при определенной скорости становится доминирующей. В этих условиях, если уход колебательной энергии из системы обусловлен только диссоциацией, а $V-T$ -процессами можно пренебречь, $n = 1$.

При больших колебательных температурах зависимость k_d от W_{k0} оказывается более сложной [15, 17]. Так, в схеме каскадной накачки $i \rightleftharpoons i-1$ до уровня k в условиях, когда диссипация колебательной энергии определяется только $V-T$ -процессами [17], константа скорости

$$k_d = n_0 Q_{10} \frac{P_{10}}{W_{10}} \exp \left(-n_0 \frac{P_{10}}{W_{10}} \right).$$

В противоположном случае высоких скоростей диссоциации, когда можно пренебречь $V-T$ -процессами, константа скорости диссоциации по-прежнему пропорциональна первой степени W_{10} .

Таким образом, скорость диссоциации в неравновесных условиях существенно зависит от вероятности (интенсивности) оптического возбуждения, причем эта зависимость для разных режимов носит различный характер.

С увеличением интенсивности накачки достигается режим насыщения, при котором колебательная температура (запас колебательной энергии) оказывается независимой от W_{k0} . В этом случае и константа скорости реакции не зависит от интенсивности лазерного излучения. Конкретные выражения для k_d в режиме насыщения получены в [15, 17, 21, 22]. Режим насыщения ограничивает разумный диапазон изменения мощности лазерного источника. Наиболее отчетливо это проявляется при диссоциации за счет двух лазерных источников: излучение первого лазера переводит молекулы в m -колебательное состояние, а излучение второго лазера осуществляет переход из k -го ($k > m$) колебательного состояния в непрерывный спектр [15, 17]¹. В этом случае диапазон мощностей лазерного излучения, в пределах которого можно эффективно воздействовать на скорость реакции диссоциации, ограничен снизу и сверху. Нижняя граница обусловлена требованием, чтобы скорость диссоциации за счет лазерного излучения превышала скорость термической диссоциации. Существование верхней границы объясняется конечной скоростью подачи молекул (за счет межмолекулярных столкновений) на колебательные уровни.

Лазерное излучение может вызвать поток молекул, не превышающий поток за счет столкновительных процессов. В случае равенства этих потоков дальнейшее повышение мощности излучения оказывается неэффективным. Конкретные расчеты, проведенные в [15, 17] для модели обрезанного гармонического осциллятора, показывают, что эффективный диапазон изменения мощности каждого лазера зависит от мгновенной мощности другого. Расчеты для модели обрезанного гармонического осциллятора в случае фотодиссоциации с не очень высоких уровней (k невелико) могут претендовать на количественное описание явления.

Отметим, что экспериментальные исследования скорости реакции диссоциации в зависимости от мощности лазерного излучения в настоящее время еще не проводились [23].

¹ Фотодиссоциация малой примеси двухатомных молекул с помощью одного источника света рассмотрена в [24].

Колебательный механизм реакции диссоциации, рассмотренный в настоящем обзоре, не ограничивается рамками только реакции диссоциации. В той или иной мере он присущ всем процессам химической кинетики, где существенна стадия колебательной активации. В этом смысле изучение процессов колебательной кинетики представляет собой изучение одного из наиболее фундаментальных звеньев химической кинетики.

Поступила в редакцию
14/1 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Осипов, Е. В. Ступоченко, ФГВ, 1974, 10, 3.
2. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., «Наука», 1965.
3. А. И. Осипов. Докл. АН СССР, 1961, 137, 833.
4. Н. М. Кузнецов. Докл. АН СССР, 1965, 164, 1097.
5. А. И. Осипов. ТЭХ, 1966, 2, 649.
6. J. H. Kiefer. J. Chem. Phys., 1972, 57, 1938.
7. Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Л. А. Шелепин. ЖЭТФ, 1970, 60, 616; препринт ФИАН, № 63, 1970.
8. С. Е. Треаног, J. W. Rich, R. G. Rehm. J. Chem. Phys., 1968, 48, 1798.
9. Н. Т. Кузнецов. ТЭХ, 1971, 7, 22.
10. Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Л. А. Шелепин. ЖЭТФ, 1971, 61, 562; препринт ФИАН, № 19, 1971.
11. Т. С. Ялович, С. А. Лосев. Научн. тр. Ин-та механики Моск. ун-та, № 18, 1972.
12. Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Л. А. Шелепин. УФН, 1972, 108, 655; препринт ФИАН, № 135, 136, 1972.
13. Н. Д. Артамонова, В. Т. Платоненко, Р. В. Хохлов. ЖЭТФ, 1970, 58, 2195.
14. В. С. Летохов, А. А. Макаров. ЖЭТФ, 1972, 63, 2964.
15. Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, В. П. Панченко. Препринт ФИАН, № 28, 1973.
16. Ю. В. Афанасьев, Э. М. Беленов и др. Письма в ЖЭТФ, 1971, 13, 462.
17. Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, В. П. Панченко. ЖЭТФ, 1973, 64.
18. Е. В. Ступоченко. Докл. АН СССР, 1948, 67, 447, 635; ЖЭТФ, 1949, 19, 493.
19. Н. Г. Басов, А. Н. Ораевский и др. ЖЭТФ, 1973, 64.
20. М. Н. Сафарян. ТЭХ, 1972, 8, 445.
21. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов и др. ЖЭТФ, 1973, 64, 485.
22. Ю. В. Афанасьев, Э. В. Беленов, И. А. Полукотков. Квантовая электроника, 1973, 2, 46.
23. В. Л. Тальрозе, П. П. Барашев. Ж. Всесоюзн. химич. общества. 1973, XVIII, 1, 15.
24. М. Н. Сафарян. ТЭХ, 1972, 8, 322.

УДК 533.6.011+621.375.826

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ СРЕДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ИНВЕРСИИ СМЕШЕНИЕМ В СВЕРХЗВУКОВОМ ПОТОКЕ

В. Н. Крошко, Р. И. Солоухин, Н. А. Фомин
(Новосибирск)

В развитии газодинамических методов получения инверсных молекулярных газовых систем в последнее время наметились две тенденции: наряду с получившим широкое распространение методом «замораживания» колебательных состояний молекул заранее перемешанной многокомпонентной смеси термически возбужденных газов при ее быстром