

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

535.89

ЛАЗЕР НА ОКСИ УГЛЕРОДА

I. ВВЕДЕНИЕ

Лазер, работающий на колебательно-вращательных переходах основного электронного состояния молекулы CO, занимает важное место в ряду газовых лазеров непрерывного действия. Действительно, мощность этого лазера составляет десятки ватт с метра при электрическом¹, газодинамическом² и химическом³ способах возбуждения. К. п. д. лазера на CO также аномально велик, а полученное на одной из установок¹ значение к. п. д., равное 40%, является рекордным для всех мощных лазеров. Интерес к лазеру на окиси углерода связан как с его высокими выходными параметрами, так и с многообразием физических процессов, протекающих в активной среде. В данной статье представлены характеристики элементарных процессов, играющих важную роль при создании инверсной населенности на переходах молекулы CO. Рассмотрены физические особенности различных способов возбуждения лазера и представлены наиболее интересные результаты технической реализации этих способов. Обсуждается механизм поддержания инверсной населенности в лазере на CO, рассматриваются различные способы модельного описания активной среды. Статья содержит материалы, опубликованные до середины 1971 г. В конце ее приводится табл. VI listings генерации лазера на CO (стр. 732).

Впервые о получении генерации на переходах CO в импульсном и непрерывном режимах сообщалось в работе Легей-Сомэр и др.⁴ Мощный лазер (9 *вт* при к. п. д. 20%) был построен в 1968 г. Остудом и Эпперсом⁵, причем стенки трубки охлаждались жидким азотом. Высокая мощность (25 *вт* при к. п. д. 12%) лазера с водяным охлаждением получена Баумиком⁶ в 1970 г. Им же создан CO-лазер с рекордным к. п. д., равным 40%¹. В том же году был построен мощный (120 *вт* при к. п. д. 20%) лазер со сверхзвуковым расширением². Наконец, в 1971 г. Фрид⁷ сообщает о создании отпаянного лазера на CO со стабильностью частоты $3 \cdot 10^{-10}$ за время порядка 1 *сек.*, а Сегэн и др.⁶⁶ сообщают о создании отпаянного лазера мощностью 10 *вт* с к. п. д. 2%, имеющего срок службы три месяца и работающего при комнатной температуре.

II. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЛАЗЕРЕ НА ОКСИ УГЛЕРОДА

1. Сечение вращательной релаксации CO при комнатной температуре — порядков газокинетического размера молекулы. Так, согласно измерениям Малинаускаса и др.⁸, при $T = 504^\circ \text{K}$ указанное сечение лишь в 1,3 раза меньше газокинетического. Поскольку сечения переходов между колебательными состояниями молекулы CO на много порядков меньше указанных величин, распределение молекул CO по вращательным состояниям дается равновесной формулой Больцмана

$$N_n, j = N_n (B_n/T) (2j+1) \exp [-(B_n/T) j(j+1)], \quad (1)$$

где N_n — число частиц на колебательном уровне n , T — температура газа, j — вращательное квантовое число. Вращательная постоянная B_n незначительно уменьшается с ростом n , $B_0 = 1.931271 \text{ см}^{-1}$ ⁹. Распределение (1) характерно для большинства молекулярных систем, используемых в лабораторных условиях¹⁰.

2. Образование молекул CO в колебательно-возбужденном состоянии происходит в разряде при столкновении молекул CO с электронами. При наличии в активной среде молекул азота происходит также колебательное возбуждение молекул азота электронным ударом с последующей передачей возбуждения при столкновении молекул CO и N₂. Сечения возбуждения молекул CO и N₂ электронным ударом, измеренные

Шульцем¹¹, представлены на рис. 1. Величина сечения — порядка газокинетического размера молекулы. С другой стороны, передача энергии электрона при возбуждении колебательных состояний молекулы существенно превышает энергию, теряемую электронами при упругом рассеянии и при возбуждении вращательных степеней свободы

для той же скорости сталкивающихся частиц. Поэтому практически вся энергия, рассеиваемая в разряде, содержащем молекулы CO и N₂, идет на возбуждение колебательных степеней свободы указанных молекул. Это позволяет записать баланс энергии электронов в разряде

$$e w_{\text{др}} E = N_M h \omega \sum_n n \langle \sigma v \rangle_n, \quad (2)$$

где $w_{\text{др}}$ — дрейфовая скорость электронов в электрическом поле напряженности E , N_M — плотность молекул. $\sum_n n \langle \sigma v \rangle_n$ — суммарная кон-

станта скорости возбуждения колебательных степеней свободы молекул. В табл. I представлено значение константы скорости возбуждения колебательных состояний CO и N₂ электронным ударом, установленное на основании уравнения (2) из измерений дрейфовой скорости электронов при различных значениях отношения E/N_M ¹². Там же приведены значения средней энергии электронов $\bar{\epsilon}$, определяемой как отношение коэффициента диффузии электронов к их подвижности при данном отношении $\frac{E}{N_M}$ *).

Как следует из табл. I, при одинаковом значении средней энергии электронов $\bar{\epsilon}$ константа скорости возбуждения для CO в несколько раз больше, чем для N₂. Поэтому использование механизма передачи возбуждения от азота к CO необязательно. Отметим, что при $E/N_M > 4 \cdot 10^{-16}$ в см², что соответствует $\bar{\epsilon} > 5$ эв, точность определения константы колебательного возбуждения на основании выражения (2) падает, так как в этой области существенный вклад в баланс энергии электронов дает возбуждение электронных состояний молекул.

Таблица I

Газ	$\frac{E}{N_M}, 10^{-16} \text{ в} \cdot \text{см}^2$										
		0,1	0,4	0,8	1	2	4	6	10	20	40
N ₂	$\sum_n n \langle \sigma v \rangle_n$	0,0015	0,012	0,041	0,058	0,20	0,63	1,5	3,4	13,7	41
	$\frac{10^{-8} \text{ см}^3/\text{сек}}{\bar{\epsilon}, \text{ эв}}$	0,25	0,5	0,9	1	1,2	1,4	1,55	1,8	3,0	5,8
CO	$\sum_n n \langle \sigma v \rangle_n$	0,0033	0,024	0,06	0,08	0,22	0,74	1,8	3,7		
	$\frac{10^{-8} \text{ см}^3/\text{сек}}{\bar{\epsilon}, \text{ эв}}$	0,1	0,22	0,4	0,45	0,7	0,95	1,1	1,5		

*) В рассматриваемых условиях распределение электронов по энергиям существенно отличается от максвелловского, поэтому понятие электронной температуры лишено физического смысла.

3. Стационарное распределение энергии по колебательным уровням устанавливается значительно быстрее, чем эта энергия переходит в поступательную энергию в результате столкновений молекул между собой. Действительно, вероятность перехода энергии колебательного кванта молекулы СО в поступательную при тепловых энергиях столкновений адиабатически мала¹³, так как значение параметра Мессии для такого перехода $a\omega/v \approx 100$ ($a \sim 10^{-8}$ см — характерный размер атома, v — скорость столкновения). Константа скорости указанного процесса (в ед. 10^{-16} см³/сек) представлена в табл. II.

Таблица II

T°, K Молекула примеси	200	300	1000
СО		0,185 ¹⁴ 0,00074 ¹⁵ 0,0004 ¹⁶	1,85 ^{17, 18}
He	0,027 ¹⁹	0,093 ¹⁹ 0,135 ¹⁵	34 ²⁰ 110 ¹⁷
Ar			0,185 ¹⁷
O ₂		0,2 ¹⁵	

Константа скорости установления квазистационарного распределения по колебательным состояниям молекулы СО, измеренная при различных температурах, представлена в табл. III.

Таблица III

T°, K	120	300	350	400
$\langle \sigma v \rangle, 10^{-13}$ см ³ /сек	0,15 ± 0,02 ²¹ 3,5 ²²	22 ²³	3,3 ²⁴	6,2 ²⁵ ; 2 ²²

4. Из сравнения указанных скоростей релаксации следует, что столкновения, приводящие к переходу колебательной энергии молекул в поступательную, не нарушают квазистационарного распределения молекул по колебательным состояниям. Если рассматривать молекулу как линейный гармонический осциллятор с эквидистантными энергетическими уровнями, то таким распределением оказывается распределение Больцмана¹⁰

$$N_n = N_0 \exp(-h\omega n/T_{\text{кол}}), \quad (3)$$

где N_n — плотность молекул на колебательном уровне с номером n , $T_{\text{кол}}$ — колебательная температура системы молекул. Наличие анигармоничности у реальных молекул вызывает, как показано Тринором и др.²⁶, существенные отклонения от больцмановского распределения. Механизм этого явления легко понять на примере рассмотрения трех соседних колебательных уровней с номерами $n-1$, n и $n+1$. Плотности частиц на этих уровнях N_{n-1} , N_n и N_{n+1} при квазистационарном распределении определяются из уравнения баланса

$$dN_{n-1}/dt = N_n^2 k_1 - N_{n-1} N_{n+1} k_2 = 0; \quad (4)$$

здесь k_1 — константа передачи кванта при столкновении двух молекул, находящихся на n -м уровне. k_2 — константа обратного процесса. Пользуясь принципом детального равновесия, $k_1 = k_2 \exp(\Delta/T)$, получаем решение уравнения (4);

$$N_{n+1}/N_n = (N_n/N_{n-1}) e^{\Delta/T}, \quad (5)$$

где T — газовая температура, Δ — разность энергий соседних квантов, связанная с ангармоничностью.

Выражение (5) отличается от больцмановского распределения (3) (справедливо-го при $\Delta = 0$) более высокой плотностью частиц на высоких колебательных уровнях. Этот эффект усиливается с ростом отношения $(\Delta/\hbar\omega)$ ($T_{\text{кол}}/T$) (где $T_{\text{кол}}$ — колебательная температура, определенная по отношению населенностей первого и нулевого

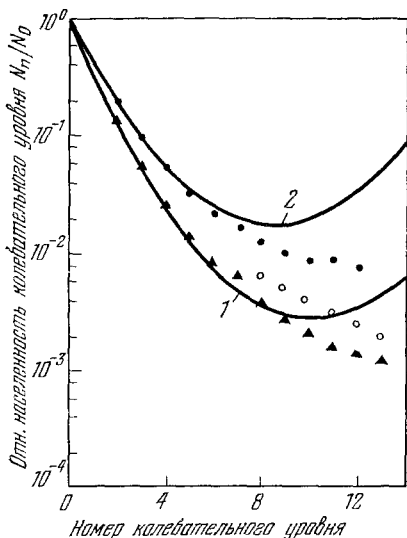


Рис. 2. Населенности колебательных состояний молекулы CO в режиме генерации.

1 — $\theta^* = 3500^\circ \text{ K}$, $T = 350^\circ \text{ K}$; 2 — $\theta^* = 2875^\circ \text{ K}$, $T = 350^\circ \text{ K}$ — по 26; \blacktriangle — $p = 1,0$ тор, $p_{\text{CO}}/p_{\text{N}_2} = 0,059$, \bullet — $p = 1,1$ тор, $p_{\text{CO}}/p_{\text{N}_2} = 0,036$ (по 28), \bigcirc — по 32.

ставлены на рис. 2. Сравнение с результатом расчета на основании модели Тринора и др. 26 показывает, что указанная модель неадекватна при $n > 9$ ($N_{\text{CO}} \sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $T = 325^\circ \text{ K}$). Видимо, это связано с преимущественным радиационным распадом верхних колебательных состояний. Грубую оценку потерь энергии, связанных со спонтанным излучением колебательно-возбужденных состояний, легко получить, предполагая больцмановское распределение молекул по колебательным состояниям (3); имеем

$$P_{\text{изл}} = \hbar\omega \sum_{n=1}^{\infty} N_n A_n = \hbar\omega N_{\text{CO}} e^{-\hbar\omega/T_{\text{кол}}} A_{10} / (1 - e^{-\hbar\omega/T_{\text{кол}}}). \quad (6)$$

При условии $\hbar\omega < T_{\text{кол}}$, которое реализуется в практически интересных случаях, $P_{\text{изл}} \approx N_{\text{CO}} A_{10} T_{\text{кол}}$. Отметим, что наличие пленения излучения с нижних колебательных состояний в оптимальных условиях несколько изменит данный результат. В самом деле, оценим коэффициент поглощения для фотона, поглощаемого молекулами CO в основном колебательном состоянии и во вращательном состоянии, соответствующем максимуму больцмановского распределения (1):

$$K = N_0 (\lambda^2/4) (A_{10}/\Delta\nu) (2B/eT)^{1/2} \sim 2 \cdot 10^{-15} N_{\text{CO}},$$

*) Как установлено в недавно опубликованной работе 34, константа колебательного обмена молекул CO падает с ростом n от 1 до 13 до значений $\sim 10^{-14} \text{ см}^3/\text{сек}$, что усугубляет определяющее влияние радиационного распада на разрушение колебательно-возбужденных молекул CO.

где λ — длина волны излучения, e — основание натурального логарифма, $\Delta\nu \sim 10^8$ гц — ширина линии поглощения. Таким образом, при $N_{\text{CO}} \sim 10^{16}$ см^{-3} и $T = 300^\circ$ К для $j \sim j_{\text{max}}$ $K \sim 20$ см^{-1} , т. е. плечение имеет место. Однако на «хвосте» вращательного распределения (1) для $j \geq 20$ $K < 1$ см^{-1} и излучение свободно выходит за пределы системы. Быстрая вращательная релаксация обеспечивает интенсивное поступление частиц на уровни с $j > 20$, так что проведенная выше оценка $R_{\text{изл}}$ оказывается завышенной в 2–3 раза. Как следует из рис. 2, распределение молекул по колебательным уровням не соответствует больцмановскому выражению (3). Однако эффективная колебательная температура, которая может быть определена для любой пары соседних уровней, плавно изменяется при изменении с номера уровня n . Так, согласно измерениям³³ при изменении n от 1 до 18 T_n меняется от 400° до $15\,000^\circ$ К. Поэтому введение квазистационарного распределения (3) с некоторой средней колебательной температурой позволяет простым способом получать верные по порядку величины оценки параметров лазера. Данное рассуждение использовалось нами при оценке роли выхода излучения и будет использоваться в дальнейшем для других оценок. Так, полагая, что все вредные потери в установке Баумика и др.¹, имеющей к. п. д. 40%, связаны с выходом излучения и, зная величину $R_{\text{изл}} = 0,12$ вт/см^2 , получим на основании выражения (6) значение эффективной колебательной температуры $T_{\text{кол}} = 4000^\circ$ К. Это хорошо соответствует результатам прямых измерений³³, приведенным на рис. 2.

III. УСИЛЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАЗЕРА НА СО

1. Сечение уширения активных переходов молекулы СО при столкновении с атомами гелия составляет около $2 \cdot 10^{-16}$ см^2 , при столкновении с молекулами СО около $5 \cdot 10^{-15}$ см^2 ³⁵. Отсюда следует, что в практически реализуемых режимах работы лазера на СО ударная ширина линии лазерных переходов (< 20 $M\text{гц}$) много меньше доплеровской ширины линии, которая в области температур 77 – 300° К находится в пределах 70 – 140 $M\text{гц}$. С учетом этого выражение для коэффициента усиления в центре линии имеет вид³³

$$K_0 = \frac{8\pi^3}{3h} \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} |R'_0|^2 n' j \left\{ \frac{N_n B}{T} \exp \left[-j'(j'+1) \frac{B}{T} \right] - \frac{N_n B}{T} \exp \left[-j(j+1) \frac{B}{T} \right] \right\}, \quad (7)$$

где m — масса молекулы, $|R'_0|^2 = (1 \pm 0,1) \cdot 10^{-38}$ ед. CGSE — квадрат матричного элемента дипольного момента перехода $n = 1 \rightarrow n = 0$; штрихом помечены величины, относящиеся к верхнему уровню. Как установлено в работах^{22,36–39}, стационарная генерация наблюдалась только на переходах Р-ветви ($j' = j - 1$) молекулы СО. Отсюда следует, что в активной среде имеет место лишь частичная инверсия, т. е. всегда $N_{n'} < N_n$ ³⁹. Это следует также из экспериментального факта^{22,37–39} увеличения номера j вращательных линий, на которых наблюдалась генерация, с ростом температуры газа. Действительно, как следует из выражения (7), при частичной инверсии усиление имеет место лишь для линий с

$$j > j^* = -(T/2B) \ln(N_{n'}/N_n), \quad (8)$$

так что при неизменной колебательной температуре $T_{n,n'} = -\hbar\omega_{n,n'}/[\ln(N_{n'}/N_n)]^{-1}$ полоса усиления сдвигается с ростом газовой температуры в сторону больших j . Значение $j_{\text{опт}}$, соответствующее максимальному значению коэффициента усиления для данной полосы с $n' \rightarrow n' - 1$, определяется на основании выражений (7), (8):

$$j_{\text{опт}} \approx [(j^*/2) - (1/4)] + \{[(j^*/2) - (1/4)]^2 + (3T/2B)\}^{1/2}. \quad (9)$$

2. Согласно экспериментам^{22,38} при $T = 77^\circ$ К, $j^* = 6$ – 7 , $j_{\text{опт}} = 10$ – 14 , что согласуется с результатом оценки по формуле (9), $j_{\text{опт}} = 10$ – 12 . Выражение (8) позволяет по измеренным значениям j^* оценить величину колебательной температуры $T_{n,n'}$. Соответствующая обработка результатов эксперимента³⁷ ($T = 77^\circ$ К) показывает, что с ростом n от 3 до 40 величина $T_{n,n'}$ возрастает от 4000 до 9000° К. Такое изменение колебательной температуры с ростом n качественно предсказывается теорией Тринора и др.²⁶, учитывающей аангармонизм колебаний молекулы СО. Если описывать распределение молекул по колебательным состояниям формулой Больцмана (3) с единым значением колебательной температуры $T_{\text{кол}}$, то согласно формуле (7) коэффициент усиления будет максимальным при $n^* = \frac{T_{\text{кол}}}{\hbar\omega}$. Однако значение $T_{\text{кол}}$, восстановленное из измерений n^* ^{22,38}, составляет 15000 – 20000° К, что значительно превышает

результат оценки по величине j^* . Такое расхождение связано, наряду с влиянием ангармонизма, очевидно, также и с тем, что в экспериментах ^{22, 33, 37, 38} охлаждалась только средняя часть трубки, имеющая длину около 80% общей длины трубки. Приэлектродные области имели значительно более высокую температуру, которая в экспериментах не контролировалась *). Эти области поглощают излучение с нижних колебательных уровней, что приводит к увеличению значения n^* . Пользуясь формулой (7) и представлением о квазиравновесном распределении молекул (3) с колебательной температурой $T_n = 5000^\circ \text{ К}$ для малых n , оценим коэффициент усиления активной среды в условиях эксперимента ^{22, 38}. Принимая $T = 77^\circ \text{ К}$, $p_{\text{СО}} = 0,2 \text{ тор}$, $n' = 7$, $j = 13$, получаем $K_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Сравнение с соответствующим экспериментальным значением $K_0 = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ ^{22, 38} дает представление о степени применимости для подобных оценок модели бальмановского распределения.

IV. ЛАЗЕР НА СО, ВОЗБУЖДАЕМЫЙ РАЗРЯДОМ

1. Результаты одной из наиболее подробных экспериментальных работ по возбуждению лазера на СО газовым разрядом (выходные характеристики лазера непрерывного действия на СО при различном составе смеси ¹⁾ представлены в табл. IV. Поскольку в данной работе достигнуты наиболее высокие значения удельной мощности генерации и к. п. д. лазера, наш дальнейший анализ будет основан на приведенных в табл. IV параметрах.

Таблица IV

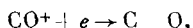
Давления компонент, тор					Напряжение питания, кв	Ток в трубке, ма	Выходная мощность, вт	К. п. д. %	$\bar{\epsilon}$ расч
He	CO	N ₂	O ₂	Xe					
29,5	0,8	0,8	< 0,05	0,3	12,8	10	51	39,8	0,8
7,5	0,6	0,9	< 0,05	0	7,5	10	7,5	10	0,9
7,5	0,6	0,9	< 0,05	0,5	6,1	10	12,5	20,5	0,7
18,8	0,9	3,1	< 0,05	0	8,7	20	37	21,3	0,65
18,8	0,8	3,1	< 0,05	0,3	9,5	20	52	27,1	0,7
30,5	0,5	1,2	< 0,05	0	13,6	18	60	29,2	0,85
30,5	0,5	1,2	< 0,05	0,3	12,8	18	70	36,7	0,8

Диаметр трубки в этой установке составлял 2,5 см, расстояние между электродами 126 см, средняя часть трубки длиной 116 см охлаждалась жидким азотом при температуре 77° К . Спектр излучения содержал все полосы от $n = 5 \rightarrow n = 4$ до $n = 16 \rightarrow n = 15$.

2. Оценим значение плотности электронов N_e , которая достигается в типичных экспериментальных условиях. Дрейфовая скорость электронов $w_{\text{др}}$ при напряженности поля E около 100 в/см и плотности гелия $N_{\text{He}} = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ составляет около 10^6 см/сек ⁴¹. При токе порядка $10\text{--}20 \text{ ма}$ это дает $N_e \sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Зная отношение E/N_{He} , получаем оценку сверху для средней энергии электронов ⁴¹ $\bar{\epsilon} \approx 2 \text{ эв}$. Видимо, это не слишком завышенная оценка, поскольку, во-первых, плотность гелия значительно превышает плотность других молекул, а во-вторых, при изменении $\bar{\epsilon}$ значительно ниже приведенной величины константа скорости колебательного возбуждения N_2 и СО резко падает, в соответствии с данными табл. I. Оценим величину $\bar{\epsilon}$, исходя из уравнения баланса для энергии электронов (2) и полагая, что вся энергия, вводимая в разряд, идет на возбуждение колебательных уровней молекул N_2 и СО. Из результатов такой оценки, приведенных в последнем столбце табл. IV, следует, что величина $\bar{\epsilon}$ порядка одного электрон-вольта и незначительно изменяется при существенном изменении давления гелия. Отсюда видно, что роль гелия не связана с величиной средней энергии электронов в разряде.

*) В активной среде газоразрядного лазера на СО температура газа незначительно отличается от температуры стенок, поскольку практически вся мощность, рассеиваемая в разряде, идет на колебательное возбуждение молекул, а вероятность колебательной релаксации молекул СО и N_2 в объеме много меньше, чем на стенках (см. гл. II). Это обстоятельство не учитывалось в работе Коркорана и др. ⁴⁰, где предположение о значениях температуры газа на оси разряда $T \approx 200^\circ \text{ К}$ привело авторов ⁴⁰ к выводу о неоправданно больших ($20\ 000\text{--}30\ 000^\circ \text{ К}$) значениях колебательной температуры молекул СО в разряде.

3. Однако гелий способствует перемешиванию молекул CO по вращательным состояниям, обеспечивая заполнение верхних и опустошение нижних вращательных состояний, участвующих в генерации. В самом деле, характерное время разрушения инверсной населенности за счет индуцированных переходов $\tau_{\text{инд}} \sim \hbar \omega_{\text{л}} / P_S \sigma_{\text{инд}} \sim \sim 10^{-8}$ сек, где $P_S \sim 1$ вт/см² — поток мощности излучения лазера на данном колебательно-вращательном переходе, $\eta = 0,01$ — коэффициент пропускания выходного зеркала, $\sigma_{\text{инд}} = 3 \cdot 10^{-14}$ см² — сечение индуцированного излучения. Принимая сечение вращательной релаксации 10^{-15} см², получаем, что при $T = 77^\circ$ К время вращательной релаксации меньше $\tau_{\text{инд}}$, если $N_{\text{He}} > 3 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Это объясняет увеличение выходных параметров лазера при увеличении плотности гелия до указанной величины (см. табл. IV). Роль молекулярного кислорода легко понять, учитывая, что потенциал ионизации O₂ (12,2 эв) меньше, чем потенциал ионизации молекул CO (14 эв) и N₂ (15,6 эв). Поэтому добавление небольшого количества кислорода приводит к тому, что вместо ионов CO⁺ основным сортом ионов в разряде оказываются ионы O₂⁺. В результате прекращается выпадение углерода на стенки разрядной трубки²², которое обусловлено процессом диссоциативной рекомбинации ионов CO⁺ в разряде:

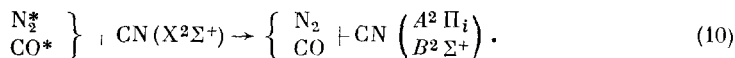


где продукты реакции могут быть в возбужденном состоянии.

4. Как видно из табл. IV, при всех режимах существенное увеличение к. п. д. лазера (в 1,5—2 раза) достигается при добавлении в активную смесь небольшого количества ксенона. Это сопровождается некоторым уменьшением напряжения питания на электродах. Положительный эффект от добавления ксенона объясняется тем, что в результате добавления ксенона основным сортом ионов в разряде становятся атомарные ионы ксенона. Поскольку коэффициент объемной рекомбинации атомарных ионов значительно меньше, чем коэффициент диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов⁴², происходит замена объемного механизма нейтрализации зарядов на пристеночный. Следствием этого является более равномерное заполнение разрядом объема трубки, а стало быть, и повышение выходной мощности лазера⁴³. Поскольку добавление ксенона сопровождается уменьшением константы скорости ионизации, это приводит к уменьшению градиента потенциала в плазме положительного столба. Изложенные здесь доводы объясняют также существенное увеличение выходных параметров лазера, работающего при комнатной температуре⁶, которое достигается в результате небольшого добавления ртутных паров. Описанный эффект добавления легко ионизирующей присадки наблюдался, хотя и в меньшей степени, в случае лазера на CO₂ непрерывного действия⁴⁴.

5. Как установлено выше (см. гл. II), основной источник вредных потерь энергии, вводимой в разряд, — спонтанное излучение с возбужденных колебательных состояний молекулы CO. Эти потери уменьшаются, если колебательная энергия частично запасается на возбужденных состояниях молекул азота, поскольку указанные состояния разрушаются только при передаче возбуждения молекулам CO. Таким образом, добавление азота позволяет повысить вводимую в разряд мощность, не увеличивая потерь энергии на спонтанное излучение. Поскольку константа скорости возбуждения колебательных состояний N₂ несколько ниже, чем CO (см. табл. I), плотность молекул азота в оптимальном режиме соответственно превышает плотность CO.

Другой возможный источник вредных потерь энергии в лазере на CO, возбужденном электрическим разрядом, указан Тайбом и Легеем⁴⁵ и обусловлен присутствием в активной среде молекул CN. Эти молекулы, образующиеся в результате протекающих в активной смеси химических процессов, разрушают высоковозбужденные колебательные состояния молекул CO и N₂ с $n > 12$ по схеме



Количественная оценка роли указанного процесса затруднена из-за отсутствия соответствующих экспериментальных данных о концентрации циана в разряде и о сечении реакции (10).

V. ГАЗОДИНАМИЧЕСКИЙ ЛАЗЕР НА ОКИСИ УГЛЕРОДА

Газодинамический способ возбуждения лазера основан на том⁴⁶, что при резком адиабатическом расширении молекулярного газа через сопло время, за которое уменьшается колебательная температура молекул, значительно превышает время снижения поступательной и вращательной температур. Поэтому достаточно большое время газ находится в неравновесном состоянии с малыми поступательной и вращательной и с высокой колебательной температурами. В таком состоянии осуществляется частичная инверсия на большом количестве колебательно-вращательных переходов молекул (см. гл. III). Из способа возбуждения газодинамического лазера видно, что его

предельные возможности связаны с максимально достижимыми значениями начальной температуры газа T_0 и начального давления p_0 . Значение T_0 ограничено сверху термической диссоциацией молекул CO. Кроме того, при заданной геометрии сопла температура газа после разлета пропорциональна начальной температуре газа. Отсюда следует наличие оптимального значения начальной газовой температуры T_0^* . Это значение определяется геометрией сопла и начальным давлением газа и для сопла с отношением площадей $A/A^* = 512$ и для начального давления 85 атм (отношение давления CO к давлению Ag составляло 0.25) $T_0^* = 2000^\circ \text{ K}$ ⁴⁷. Поскольку при такой температуре степень диссоциации CO не превышает 10^{-10} , наличие оптимальной температуры газа при данной геометрии сопла связано с оптимальной температурой газа после расширения. Начальное давление газа p_0 при данной геометрии сопла и температуре ограничено сверху таким условием, чтобы в области критического сечения сопла, где происходят резкие изменения давления и температуры газа, не успела произойти колебательная релаксация. Указанное условие записывается в виде $\bar{N}k_{\text{рел}} \leq u/d$, где u — скорость истечения газа из сопла, d — размер области, где происходит резкое изменение параметров газа, $\bar{N}k_{\text{рел}}$ — значение частоты релаксации, усредненное по длине d *). Практически $u \sim 10^5 \text{ см/сек}$, $d \sim 1 \text{ см}$, $k_{\text{рел}} \sim 10^{-15} \text{ см}^3/\text{сек}$ при $T = 2000^\circ \text{ K}$ ¹⁷. Отсюда получаем $N_{\text{CO}} < 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что соответствует давлению $p_0 \sim 25 \text{ атм}$. Для увеличения скорости истечения газа из сопла к CO добавляется аргон, что связано с малой эффективностью этого газа при разрушении колебательных состояний молекулы CO. В оптимальном режиме вклад в разрушение колебательных состояний CO столкновений CO — Ag и CO — CO одного порядка, откуда получаем $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{Ag}}} =$

$$= \frac{k_{\text{Ag}}}{k_{\text{CO}}} \sim 0,2$$

¹⁷, где k_{Ag} , k_{CO} — константы колебательной релаксации CO при столкнове-

нии с атомами Ag и молекулами CO соответственно. Приведенные оценки хорошо согласуются с результатами оптимизации лазера⁴⁷. Интересный способ реализации газодинамического CO-лазера предложен в работе Рича и др.⁶⁷, где нагрев газа перед его расширением осуществляется путем пропускания газа через разрядный промежуток. Преимущества такого метода обусловлены тем, что повышение газовой температуры в разряде относительно невелико, так что для охлаждения газа достаточно уже сравнительно небольших скоростей разлета. Недостатки связаны с ограниченным давлением газа при входе в сопло. Указанные обстоятельства объясняют тот факт, что мощность лазера при данном способе нагрева газа значительно ниже ($6,8 \text{ вт}$), чем в случае термического нагрева, однако к. п. д., достигающий 0,6%, относительно велик.

Колебательная релаксация молекул CO в зоне расширения приводит к некоторому (примерно в два раза) снижению колебательной температуры $T_{\text{кол}}$ относительно начального значения T_0 ⁴⁹. Оценим предельную выходную интенсивность W_{max} лазера, учитывая этот эффект и полагая, что вся энергия, запасенная в колебательной степени свободы молекул CO, преобразуется в лазерное излучение. Имеем

$$W_{\text{max}} = [\hbar\omega/(e^{\hbar\omega/kT} - 1)] N_{\text{CO}} A^*,$$

где $A^* \sim 1 \text{ см}^2$ — критическое сечение сопла. В условиях работы $W_{\text{max}} \sim 10^4 \text{ вт}$. Это значительно превышает достигнутые значения мощности газодинамического лазера 20 вт ⁴⁸ и 120 вт ². Оба приведенных результата получены на системах с полным давлением $p_0 \sim 100 \text{ атм}$, температурой $T_0 \sim 2000^\circ \text{ K}$ и отношением сечений сопла A/A^* порядка 10^3 . Наблюдаемое отличие мощности лазера от максимально достижимой указывает, что полезно используется лишь малая часть ($< 1\%$) колебательной энергии молекул. К. п. д. лазера с учетом энергии, идущей на нагрев буферного газа, а также на поступательную и вращательную степени свободы молекул CO, оказывается значительно меньше этой величины и не превышает десятых долей процента. Столь низкая эффективность газодинамического лазера характерна для режима частичной инверсии с относительно низкой колебательной температурой. Газодинамический лазер на CO₂, где реализуется полная инверсия, обладает существенно более высокими характеристиками⁵⁰.

I. ЛАЗЕР НА CO С ХИМИЧЕСКИМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ

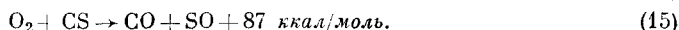
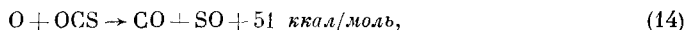
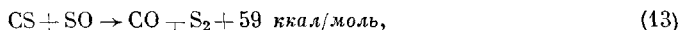
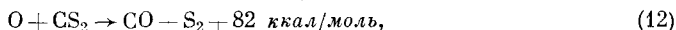
Химический способ возбуждения лазеров на колебательно-вращательных переходах молекул основан на том, что значительная часть энергии, выделяющейся при экзотермических химических реакциях, переходит на колебательные степени свободы молекул — продуктов реакции⁵¹. В табл. V представлены значения энергии разрыва

*) Как показано в работах^{29, 48}, результат такого усреднения весьма чувствителен к виду зависимости $k(T)$ и к геометрии сечения, так что данная оценка справедлива по порядку величины.

Таблица V

Молекула		C—O	C—O*	O—O	O—O*	C—S	S—O	S—S	CS—S	C—S*	O—CS	CO—S	SO—C
Энергия разрыва связи	<i>эв</i>	11,1	8,35	5,12	6,65	7,8	5,35	4,3	4,1	7,5	6,7	3,2	9,0
	<i>ккал/моль</i>	255	192	118	153,5	176	123	98,5	94	172	154	74	207

химической связи атомов в молекулах, используемых в экспериментах по химическому возбуждению лазера на CO⁵². Поскольку энергия диссоциации молекулы CO значительно превосходит энергии диссоциации других представленных в таблице молекул, значительное количество реакций с участием этих молекул приводит к образованию колебательно-возбужденных молекул CO. Приведем несколько примеров таких реакций:



В работах по химическому возбуждению лазера на CO^{3,53-63} реакции (11) — (15) указываются в качестве возможного источника колебательно-возбужденных молекул CO. Как видно, для химического возбуждения лазера требуется наличие в активной среде свободных радикалов O или CS. Различные способы осуществления химической накачки отличаются способами образования указанных радикалов. Это может быть фотолиз смесей CS₂ + NO₂⁶² и CS₂ + O₂^{56,57}, впрыскивание предварительно диссоциированного кислорода в холодный газ CS₂^{55, 59, 68}, импульсный или непрерывный электрический разряд в смеси воздуха с метаном (пропаном)⁵⁸, с CS₂⁵⁴, с C₂N₄⁶⁴, а также в смесях C₃O₂ + O₂⁶⁰ и C₃O₂ + O₃⁶¹. Большой практический и научный интерес представляет полученная недавно⁶³ генерация на переходах CO, образующегося в свободно горящем пламени CS₂ — O₂.

В большинстве работ по химическому возбуждению лазера на CO максимальное колебательное квантовое число n_{\max} , с которого наблюдалась генерация, равно 13. Это позволяет предполагать, что основную роль в образовании колебательно-возбужденных молекул CO играет реакция замещения (11), поскольку энергии, выделяющейся при этой реакции, достаточно для возбуждения состояния с $n = 13$. В работе⁵⁹ $n_{\max} = 12$, а в работе³ $n_{\max} = 14$. В последнем случае, видимо, протекает реакция (15), как это следует из энергетических соображений.

При экзотермических реакциях заметная часть энергии выделяется в виде кинетической энергии разлетающихся продуктов реакции^{51, 52}, что приводит к повышению температуры смеси. Поскольку повышение температуры активной среды приводит к резкому уменьшению коэффициента усиления лазера (см. гл. III), основная проблема химического возбуждения лазера на CO связана с отводом тепла. Один из способов снижения газовой температуры в активной среде лазера состоит в добавлении большого количества гелия^{54, 58}. Это повышает теплоемкость смеси (это существенно для импульсного режима) и теплопроводность смеси (что определяет температуру газа в стационарных условиях). Другой способ снижения температуры газа в реагирующей смеси состоит в расширении смеси через сопло^{3, 65} (см. гл. V). Фактически это — комбинация химического и газодинамического способов возбуждения лазера. Данный способ приводит к значительно более существенному снижению температуры газа, чем это достигается при добавлении гелия. В результате мощность уже первой такой системы³ более чем на два порядка превышает мощность других известных химических лазеров на CO и составляет 15 *вт* в непрерывном режиме. Поскольку константа скорости химической реакции резко падает с уменьшением температуры, параметры системы подбираются таким образом, чтобы реакция произошла прежде, чем смесь существенно охладилась. С другой стороны, охлаждение должно происходить быстрее, чем колебательная релаксация молекул CO. Указанные требования определяют давление смеси и геометрию сопла.

Г. Б. Бубякин, А. В. Елецкий, В. Ф. Папуловский

Таблица VI

Линии генерации СО-лазера ³⁷ (волновые числа приведены к вакууму)

$n_B \rightarrow n_H$	$j_B \rightarrow j_H$	$\nu_{\text{набл.}}, \text{см}^{-1}$	$n_B \rightarrow n_H$	$j_B \rightarrow j_H$	$\nu_{\text{набл.}}, \text{см}^{-1}$
4—3	12—13	2012,70	13—12	5—6	1809,17
	13—14	08,56		6—7	05,54
	14—15	04,38		7—8	01,89
	15—16	00,11		8—9	1798,15
5—4	8—9	2003,29	14—13	9—10	94,44
	9—10	1999,14		10—11	90,67
	10—11	95,14		11—12	86,88
	11—12	91,01		5—6	1783,74
	12—13	86,93		6—7	80,18
	13—14	82,70		7—8	76,58
6—5	14—15	78,63	15—14	8—9	72,89
	6—7	1885,17		9—10	69,19
	7—8	81,19		10—11	65,45
	8—9	77,27		5—6	1758,47
	9—10	73,31		6—7	54,93
	10—11	69,40		7—8	—
7—6	11—12	65,28	16—15	8—9	47,69
	12—13	61,21		9—10	44,06
	13—14	57,12		10—11	40,36
	7—8	1955,47		4—5	1736,77
	8—9	51,50		5—6	—
	9—10	47,56		6—7	29,73
8—7	10—11	43,59	17—16	7—8	1726,25
	11—12	39,67		8—9	22,56
	12—13	35,49		9—10	18,97
	13—14	31,44		10—11	15,32
	7—8	1929,64		11—12	11,56
	8—9	25,78		6—7	1704,66
9—8	9—10	21,80	18—17	7—8	01,15
	10—11	17,94		8—9	1697,55
	11—12	13,95		9—10	93,95
	12—13	09,99		10—11	90,36
	6—7	1907,72		11—12	86,68
	7—8	03,93		6—7	1679,68
10—9	8—9	00,09	19—18	7—8	76,12
	9—10	1896,23		8—9	72,62
	10—11	92,26		9—10	69,14
	11—12	88,38		10—11	65,45
	12—13	84,42		11—12	61,84
	6—7	1882,12		12—13	58,20
11—10	7—8	78,26	20—19	6—7	1654,74
	8—9	74,51		7—8	51,33
	9—10	70,67		8—9	47,81
	10—11	66,80		9—10	44,27
	11—12	62,88		10—11	40,74
	5—6	1860,23		4—5	1636,68
12—11	6—7	56,50	21—20	5—6	33,29
	7—8	52,79		6—7	29,94
	8—9	48,98		7—8	25,52
	9—10	45,19		8—9	23,03
	10—11	41,35		9—10	19,57
	11—12	37,43		10—11	1616,06
	5—6	1834,63		4—5	1611,82
	6—7	30,99		5—6	08,54
	7—8	27,29		6—7	05,18
	8—9	23,49		7—8	01,79
	9—10	19,78		8—9	1598,39
	10—11	15,96		9—10	94,93
	11—12	12,11		10—11	91,45

Продолжение табл. VI

$n_B \rightarrow n_H$	$j_B \rightarrow j_H$	$v_{\text{набл.}}, \text{ м }^{-1}$	$n_B \rightarrow n_H$	$j_B \rightarrow j_H$	$v_{\text{набл.}}, \text{ см}^{-1}$
22—21	4—5	1587,14	29—28	4—5	1416,15
	5—6	83,88		5—6	13,10
	6—7	80,46		6—7	10,01
	7—8	77,18		7—8	06,92
	8—9	73,82		8—9	03,75
	9—10	70,33		9—10	00,60
	10—11	66,92		10—11	1397,40
23—22	4—5	1562,44	30—29	4—5	1391,98
	5—6	59,23		5—6	89,01
	6—7	55,94		6—7	85,92
	7—8	52,62		7—8	82,89
	8—9	49,30		8—9	79,73
	9—10	45,90		9—10	76,63
24—23	4—5	1537,91	31—30	4—5	1367,91
	5—6	34,73		5—6	64,89
	6—7	31,44		6—7	61,92
	7—8	28,16		7—8	58,88
	8—9	24,85		8—9	55,81
	9—10	—		9—10	52,71
	10—11	18,13		10—11	49,55
	11—12	1514,69	32—31	4—5	1343,84
25—24	4—5	1513,30		5—6	40,90
	5—6	10,21		6—7	37,96
	6—7	—		7—8	34,97
	7—8	03,75		8—9	31,93
	8—9	00,49		9—10	1328,78
	9—10	1497,17	33—32	5—6	1316,95
	10—11	93,82		6—7	14,01
	11—12	90,46		7—8	11,02
26—25	4—5	1489,01		8—9	08,01
	5—6	85,83		9—10	04,98
	6—7	82,68	34—33	5—6	1293,00
	7—8	79,46		6—7	90,10
	8—9	76,21		7—8	87,16
	9—10	72,94		8—9	84,19
	10—11	69,59		9—10	81,15
27—26	3—4	1468,73	35—34	5—6	1269,09
	4—5	—		6—7	66,25
	5—6	61,50		7—8	63,34
	6—7	—		8—9	60,41
	7—8	55,25	36—35	4—5	1248,03
	8—9	51,98		5—6	45,23
	9—10	48,77		6—7	42,36
	10—11	45,50		7—8	39,52
28—27	4—5	1440,42	37—36	8—9	36,58
	5—6	37,31		5—6	1221,31
	6—7	34,20		6—7	18,51
	7—8	1431,05		7—8	15,71
	8—9	27,85			
	9—10	24,67			
	10—11	21,43			

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. L. Bhaumik et al., IEEE J. Quantum Electron. QE-6, 575 (1970).
2. R. L. McKenzie, Appl. Phys. Lett. 17, 462 (1970).
3. L. R. Boedeker et al., Conference on Laser Engineering and Applications (Washington, June 2-4, 1971). Digest of Technical Papers, 1971 IEEE/OSA, Washington, p. 32 (ref. 7.1).
4. H. Legay-Sommaire et al., C.R. Ac. Sci. B260, 3339 (1965).
5. R. M. Osgood, W. C. Eppers, Jr., Appl. Phys. Lett. 13, 409 (1968).
6. M. L. Bhaumik, ibid. 17, 188 (1970).
7. C. Freed, ibid. 18, 459 (1971).
8. A. P. Malinauskas et al., J. Chem. Phys. 53, 1317 (1970).
9. R. H. Krupenie, Nat. Bur. Stand. (US), NSRDS-5 (1966).
10. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов, Релаксационные процессы в ударных волнах, М., «Наука», 1965, гл. IV.
11. G. J. Schulz, Phys. Rev. A135, 988 (1964).
12. A. G. Engelhardt et al., ibid., p. 1566; R. D. Hake, A. V. Phelps, ibid. 158, 70 (1967).
13. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., Физматгиз, 1963, гл. XVIII.
14. W. E. Woodmansee, J. C. Decuis, J. Chem. Phys. 36, 1831 (1962).
15. R. C. Millican, ibid. 38, 2855 (1963).
16. M. Margottin-Maclou et al., Appl. Opt. 10, 1768 (1971).
17. W. J. Hooker, R. C. Millican, J. Chem. Phys. 38, 214 (1963).
18. J. G. Parker, ibid. 41, 1600 (1964).
19. D. J. Miller, R. C. Millican, ibid. 53, 3384 (1970).
20. R. C. Millican, ibid. 40, 2594 (1964).
21. J. T. Jardley, ibid. 52, 3983 (1970); Appl. Opt. 10, 1760 (1971).
22. R. M. Osgood et al., Appl. Phys. Lett. 15, 69 (1969).
23. W. Q. Jeffers, C. E. Wiswall, IEEE J. Quantum Electron. QE-7, 407 (1971).
24. G. Karl et al., J. Chem. Phys. 46, 224 (1970).
25. J. P. Kennealy et al., ibid. 64, 43 (1967).
26. C. E. Treanor et al., ibid. 48, 1798 (1968).
27. E. R. Fischer, R. H. Kummeler, ibid. 49, 1075 (1968); J. W. Rich, J. Appl. Phys. 42, 2719 (1971); R. E. Center, G. E. Caledonia, Appl. Opt. 10, 1795 (1971); Appl. Phys. Lett. 19, 211 (1971).
28. Б. Ф. Гордиец и др., ЖЭТФ 59, 615 (1970); 60, 106 (1971).
29. K. N. C. Bray, J. Phys. B1, 705 (1968); B3, 1515 (1970); K. N. C. Bray, N. H. Pratt, J. Chem. Phys. 53, 2987 (1970).
30. K. L. Bell, J. Phys. B3, 1426 (1970); J. K. Cashion, J. Mol. Spectr. 10, 182 (1963).
31. S. S. Penner, D. Weber, J. Chem. Phys. 44, 4195 (1966);
32. K. P. Horn, P. E. Oettinger, ibid. 54, 3040 (1971).
33. F. Legay et al., Canad. J. Phys. 48, 1949 (1970); J. W. Rich, H. M. Thompson, Appl. Phys. Lett. 19, 3 (1971).
34. G. Hancock, T. W. M. Smith, Appl. Opt. 10, 1827 (1971).
35. С. С. Пеннер, Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов, М., ИЛ, 1963.
36. F. Legay, C.R. Ac. Sci. B226, 554 (1968).
37. J. T. Jardley, J. Mol. Spectr. 35, 314 (1970).
38. R. M. Osgood et al., IEEE J. Quantum Electron. QE-6, 145 (1970).
39. C. K. N. Patel, Phys. Rev. 141, 71 (1966).
40. V. J. Corcoran, et al., IEEE J. Quantum. Electron QE-7, 246 (1971).
41. С. Браун, Элементарные процессы в плазме газового разряда, М., Госатомиздат, 1961, гл. VII.
42. Б. М. Смирнов, Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме, М., Атомиздат, 1968, § 10.5.
43. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, ЖТФ 40, 1682 (1970); Газовые лазеры, М., Атомиздат, 1971, § 5.2.
44. C. K. N. Patel, Phys. Rev. A136, 1787 (1964); P. O. Clark, J. Y. Wada, IEEE J. Quantum Electron. QE-4, 263 (1968); P. Bletzing, A. Garscadden, Appl. Phys. Lett. 12, 289 (1968); R. Paananen, Proc. IEEE 55, 2035 (1967).
45. G. Taieb, F. Legay, Canad. J. Phys. 48, 1956 (1970); N. Legay-Sommaire, F. Legay, ibid. 48, 1966 (1970).
46. В. Р. Конюхов, А. М. Прохоров, Письма ЖЭТФ 3, 436 (1966); Н. Г. Басов и др., ЖЭТФ 37, 339 (1967).
47. W. S. Watt, Appl. Phys. Lett. 18, 487 (1971).
48. C. W. von Rosenberg et al., J. Chem. Phys. 54, 1974 (1971).

49. A. L. Russo, J. Chem. Phys. **47**, 5201 (1967); J. R. Hurler et al., *ibid.* **40**, 2076 (1964).
50. E. T. Gerry, Laser Focus **12**, 27 (1970).
51. М. С. Джиджоев и др., УФН **100**, 641 (1970); Н. Г. Басов и др., — Квантовая электроника, № 32, 3 (1971).
52. В. Н. Веденеев, Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., Изд-во АН СССР, 1962.
53. G. Hancosck, J. W. M. Smith, Chem. Phys. Lett. **3**, 573 (1969); K. D. Foster, G. H. Kimbell, J. Chem. Phys. **53**, 2539 (1970).
54. S. J. Arnold, G. H. Kimbell, Appl. Phys. Lett. **15**, 351 (1969); R. D. Stuart et al., Chem. Phys. Lett. **5**, 519 (1970); T. V. Jacobson, G. H. Kimbell, J. Appl. Phys. **41**, 5210 (1970).
55. G. Wittig et al., Appl. Phys. Lett. **16**, 117 (1970); W. Q. Jeffers, C. E. Wiswall, *ibid.* **17**, 67 (1970).
56. D. W. Gregg, S. J. Thomas, J. Appl. Phys. **39**, 4399 (1968).
57. M. A. Pollack, Appl. Phys. Lett. **8**, 237 (1966).
58. J. D. Barey et al., *ibid.* **18**, 15 (1971); IEEE J. Quantum Electron. **QE-7**, 461 (1971).
59. C. Wittig et al., Nature **226**, 845 (1970).
60. M. C. Lin, S. Bauer, Chem. Phys. Lett. **7**, 223 (1970).
61. M. C. Lin, L. E. Brus, J. Chem. Phys. **54**, 5423 (1971).
62. S. Rosenwaks, S. Jatsiv, Chem. Phys. Lett. **9**, 266 (1970).
63. H. S. Pilloff et al., Appl. Phys. Lett. **19**, 9 (1971); N. Djeu et al., *ibid.* **18**, 538 (1971).
64. J. E. Brandelik et al., Appl. Phys. Lett. **19**, 141 (1971).
65. D. J. Spencer et al., *ibid.* **16**, 235 (1970).
66. H. J. Seguin et al., Canad. J. Phys. **49**, 2731 (1971).
67. J. W. Rich et al., Appl. Phys. Lett. **19**, 230 (1971).
68. C. Wittig et al., J. Chem. Phys. **55**, 5523 (1971).