

УРАВНЕНИЕ ЧИСЛА КВАНТОВ И СКОРОСТЬ ДИССОЦИАЦИИ  
В ГАЗЕ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ*М. Б. Железняк, А. Х. Мнацаканян**(Москва)*

Рассматривается колебательная релаксация в однокомпонентном газе двухатомных молекул, моделируемых осциллятором Морзе. Получено выражение для среднего числа квантов молекулы при условии существования резкой границы, разделяющей колебательные уровни на две группы, в каждой из которых преобладают процессы обмена квантами или процессы обмена энергией между колебательными и поступательными степенями свободы. В результате численного решения системы уравнений для числа квантов и скорости диссоциации для времен, больших времени колебательной релаксации, получена зависимость константы скорости диссоциации от числа квантов.

При рассмотрении термической диссоциации в однокомпонентном двухатомном газе можно выделить несколько характерных времен [1]. Это, во-первых, время формирования распределения по колебательным уровням —  $\tau^*$ , далее время релаксации колебательной энергии (или числа квантов) —  $\tau_{VT}$  и время диссоциации —  $\tau_D$ . В условиях интенсивного обмена квантами на нижних колебательных уровнях, что реализуется при не очень высоких температурах газа, между характерными временами существует соотношение  $\tau^* \ll \tau_{VT} \ll \tau_D$ . В этом случае по истечению времени  $\tau^*$  в системе молекул имеется квазистационарное распределение по колебательным уровням [1], определяемое медленно меняющимся во времени числом квантов, скоростью диссоциации и температурой газа.

Для определения числа квантов системы ангармонических осцилляторов проводилось численное решение системы уравнений баланса частиц на колебательных уровнях [2,3] или использовалось уравнение для гармонического осциллятора [4,5]. Применимость уравнения энергии в гармоническом приближении к системе ангармонических осцилляторов в [4, 5] не обсуждается.

При временах  $t > \tau_{VT}$  число квантов системы, а также квазистационарное распределение определяются только скоростью диссоциации. Диссоциация вызывает отклонение распределения от равновесного, соответствующего температуре газа, что сказывается на величине константы скорости диссоциации. Исследованию этого явления посвящены работы [4-8]. В [6, 7] записаны общие выражения для кинетики колебательной релаксации и диссоциации и в приближении гармонического осциллятора получены уравнения для колебательной энергии и константы скорости диссоциации. В [8] также в приближении гармонического осциллятора показано, что диссоциация приводит к заметному уменьшению колебательной температуры и замедлению скорости диссоциации.

Аналогичное рассмотрение для системы ангармонических осцилляторов проведено в [5]. При этом полагалось, что на нижних колеба-

тельных уровнях, где преобладают процессы обмена квантами, реализуется распределение Гринора [9]. На верхних уровнях, где имеет место обмен энергией между поступательными и колебательными степенями свободы, имеется бoльцмановское распределение с температурой газа. В [5] не учитывалось искажающее влияние диссоциации на распределение и использовалось уравнение колебательной энергии в приближении гармонического осциллятора.

В данной работе записано выражение для скорости изменения числа квантов в квазистационарном режиме ( $t \gg \tau^*$ ) для системы ангармонических осцилляторов. Полученное выражение преобразуется к простому виду при условии существования достаточно резкой границы, разделяющей колебательные уровни на две группы, в каждой из которых преобладают процессы обмена квантами или процессы обмена энергией между колебательными и поступательными степенями свободы. В результате численного решения системы уравнений для числа колебательных квантов и скорости диссоциации при временах  $t > \tau_{VT}$  получена зависимость константы скорости диссоциации от числа квантов системы. Показано, что использование уравнения для гармонического осциллятора приводит к существенному завышению влияния диссоциации на запас числа квантов системы и, следовательно, на константу скорости диссоциации.

Для описания неравновесной диссоциации двухатомных молекул используется кинетическая схема, представляющая процесс диссоциации как движение молекул в энергетическом пространстве. В кинетике переходов между колебательными уровнями принимаются во внимание только одноквантовые переходы. Заселенность колебательных уровней и скорость распада молекул определяется вероятностями колебательно-поступательного обмена  $P_{k+1,k}(V-T)$ -процессы) и обмена колебательными квантами  $Q_{k+1,k}^{m,m+1}(V-V)$ -процессы).

Предполагается, что диссоциация может происходить только с верхнего колебательного уровня  $N$  с вероятностью  $P_{NC}$ . Будем рассматривать начальную стадию диссоциации при внезапном повышении поступательной температуры газа  $T$ . В этом случае число квантов на одну молекулу  $q$  меньше равновесного  $q^0$  по температуре газа и, кроме того, можно пренебречь процессами рекомбинации атомов.

Система уравнений определяющая заселенность колебательных уровней  $n_k$ , имеет вид

$$(1) \quad \frac{1}{n_m} \frac{dn_k}{dt} = \Delta j_k^{(VT)} + \Delta j_k^{(VV)}; \quad \frac{1}{n_m} \frac{dn_N}{dt} = j_{N-1}^{(VT)} + j_{N-1}^{(VV)} - \lambda,$$

где  $j_k^{(VT, VV)}$  — потоки частиц между уровнями  $k-1$  и  $k$  за счет  $V-T$  и  $V-V$ -процессов;  $\Delta j_k = j_k - j_{k+1}$ ;  $n_m$  — концентрация молекул;  $\lambda n_m = -dn_m/dt$  — скорость диссоциации молекул.

Выражение для потоков запишем в виде

$$(2) \quad \begin{aligned} j_k^{(VT)} &= P_{k-1,k} \bar{x}_{k-1} - P_{k,k-1} x_k; \\ j_k^{(VV)} &= x_{k-1} \sum_0^{N-1} n_{m+1} Q_{k-1,k}^{m+1,m} - x_k \sum_0^{N-1} n_m Q_{k,k-1}^{m,m+1}; \\ x_k &= n_k/n_m; \quad \sum_0^N x_k = 1. \end{aligned}$$

Поскольку рассматриваются условия, когда  $q < q^0$ , суммы в (2) линеаризуются и решение системы (1) при временах  $t > \tau^*$  получается в виде [1, 10]

$$(3) \quad \begin{aligned} x_k &= x_k^0 (1 + \lambda \chi_k); \\ x_k^0 &= x_0 \exp \left[ -\frac{E_1}{T_1} (k+1) + \frac{(k+1)E_1 - E_{k+1}}{T} \right] \cdot \prod_0^k \varphi_{i+1}; \\ \varphi_{i+1} &= \left[ \beta Q_{i+1,i}^{01} + P_{i+1,i} \exp \left( \frac{E_1}{T_1} - \frac{E_1}{T} \right) \right] / (\beta Q_{i+1,i}^{01} + P_{i+1,i}); \\ \chi_k &= \chi_0 - \sum_0^{k-1} \frac{\sum_0^m x_i^0}{x_{m+1} (\beta Q_{m+1,m}^{01} + P_{m+1,m})}, \end{aligned}$$

где  $x_k^0$  — квазистационарное распределение в отсутствие диссоциации;  $E_k$  — энергия  $k$ -го уровня;  $T_1$  — температура заселения 1-го возбужденного состояния;  $\beta$  — множитель, эффективно учитывающий вклад всех возбужденных состояний в вероятность перехода (явный вид  $\beta$  приведен в [10]), величина  $\chi_0$  находится из условия нормировки.

Как видно, распределение (3) зависит от параметра  $T_1$  или однозначно связанного с ним запаса квантов на одну молекулу  $q$ . Связь между  $q$  и  $T_1$  определяется соотношением

$$(4) \quad q = \sum_0^N k x_k.$$

Запишем уравнение для числа квантов. Умножая каждое уравнение из (1) на  $k$  и суммируя, получим

$$(5) \quad \frac{dq}{dt} = \sum_0^{N-1} j_k^{(VT)} - \lambda (N - q).$$

Подставляя (3) в (5), получим выражение для скорости изменения числа квантов в квазистационарном режиме

$$(6) \quad \begin{aligned} \frac{dq}{dt} &= \sum_0^N \left\{ P_{k+1,k} x_{k+1}^0 \left[ \frac{\exp \left( \frac{E_1}{T_1} - \frac{E_1}{T} \right)}{\varphi_{k+1}} - 1 \right] - \right. \\ &\quad \left. - \lambda \left[ N - q + \sum_0^N P_{k+1,k} x_{k+1}^0 \left[ \frac{\exp \left( \frac{E_1}{T_1} - \frac{E_1}{T} \right)}{\varphi_{k+1}} \chi_k - \chi_{k+1} \right] \right] \right\}. \end{aligned}$$

Уравнения (4), (6) составляют систему для определения  $T_1$  в зависимости от времени. Условием применимости (4), (6) при временах  $t > \tau^*$  является  $\tau^*/\tau_D \ll 1$ .

Уравнение (6) существенно упрощается, если имеется достаточно резкая граница  $n^*$ , разделяющая колебательный спектр на две части. В области нижних колебательных уровней  $k < n^*$  преобладают V—V-процессы; в верхней части  $k > n^*$  наиболее существенны V—T-процессы.

В этом приближении имеем

$$(7) \quad \frac{\exp \left( \frac{E_1}{T_1} - \frac{E_1}{T} \right)}{\varphi_{k+1}} = \begin{cases} \exp \left( \frac{E_1}{T_1} - \frac{E_1}{T} \right), & k < n^* \\ 1, & k > n^*. \end{cases}$$

Следствием (7) является слабая зависимость уравнения (6) от вида вероятностей на верхних уровнях даже при достаточно высоких температурах, когда возможны многоквантовые переходы.

С учетом (7) и с точностью до членов порядка  $P_{\kappa+1,\kappa}/Q_{\kappa+1,\kappa}^{n,m+1}$  ( $\kappa < n^*$ ) уравнение (6) преобразуется к виду

$$\frac{dq}{dt} \frac{\tilde{q}(T) - \tilde{q}(T_1)}{\tau_{\text{анг}}} - \lambda(n^* - q);$$

$$\tau_{\text{анг}}^{-1} = \sum_0^{n^*} P_{\kappa+1,\kappa} x_{\kappa+1} / \tilde{q}(T_1) Q(T).$$

Здесь  $\tilde{q}(T) = (e^{E_1/T} - 1)^{-1}$ ;  $Q(T) = (1 - e^{-E_1/T})^{-1}$  — число квантов и статистическая сумма гармонического осциллятора.

В общем виде (4) зависимость  $q(T_1, T)$  является достаточно сложной. Однако, если рассматривать условия преимущественного возбуждения колебательных степеней свободы ( $T_1 < T$ ), величины  $q$ , вычисленные для гармонического и ангармонического осцилляторов, близки друг другу [1]. Тогда получим

$$(8) \quad \frac{dq}{dt} \approx \frac{q^n}{\tau_{\text{анг}}} - \lambda(n^* - q).$$

Рассмотрим далее в качестве модели молекулы осциллятор Морзе, который характеризуется следующими соотношениями:  $D = E_1 N/2$ ;  $N = 1/2x_e$ , где  $D$  и  $x_e$  — потенциал диссоциации и параметр ангармоничности. Вероятности переходов примем в виде [1, 11]

$$(9) \quad P_{\kappa+1,\kappa} = \frac{\kappa+1}{1-\kappa/2N} P_{10} \exp\left(\frac{\kappa\delta}{N}\right) \cdot \frac{3 - \exp[-\delta(1-\kappa/N)]}{3 - \exp(-\delta)};$$

$$Q_{\kappa+1,\kappa}^{01} = \frac{\kappa+1}{1-\kappa/2N} Q_{10}^{01} \exp\left(-\frac{\kappa\delta}{N} - \frac{E_1\kappa}{TN}\right) \cdot \frac{3 - \exp\left(-\frac{\kappa\delta}{N}\right)}{2};$$

$$\delta = 2V\sqrt{\gamma D/T}; \quad \gamma = \frac{M}{m} \left(\frac{\alpha}{3} \alpha L\right)^2,$$

где  $M, m$  — приведенные массы сталкивающихся частиц и осциллятора;  $\alpha$  — параметр потенциала Морзе;  $L$  — характерная длина потенциала взаимодействия сталкивающихся частиц.

Используя (9), найдем уровень  $n^*$  из условия  $P_{\kappa+1,\kappa} = \beta Q_{\kappa+1,\kappa}^{01}$

$$(10) \quad n^* = \frac{N}{2} \left[ 1 + \frac{\ln(\beta Y_{10}^2)}{\delta} \right],$$

где  $Y_{10}^2$  — квадрат матричного элемента перехода  $1 \rightarrow 0$ .

Умножая уравнение (8) на  $E_1$  и подставляя в него (10), получим

$$(11) \quad \frac{d\varepsilon(T_1)}{dt} = \frac{\varepsilon(T) - \varepsilon(T_1)}{\tau_{\text{анг}}} + \frac{dn_M}{dt} [D - \varepsilon(T_1) + E^*]; \quad E^* = D \frac{\ln \beta Y_{10}^2}{\delta},$$

где  $\varepsilon = E_1 q$ . Для  $\tau_{\text{анг}}$  можно принять приближенное выражение из [9].

Уравнение (11) аналогично уравнению колебательной энергии для гармонического осциллятора. Отличие заключается в величине времени релаксации и в дополнительном слагаемом  $E^*$  при  $dn_M/dt$ . Величина  $E^*$

отрицательна, что приводит к уменьшению влияния диссоциации на распределение нижних колебательных уровней в случае осциллятора Морзе. Последнее отражает факт слабого обмена колебательными квантами нижних уровней с верхними, где наиболее существенно искажение распределения за счет диссоциативного потока.

Скорость диссоциации молекул определяется уравнением

$$(12) \quad \frac{1}{n_m} \frac{dn_m}{dt} = -\eta(T_1, T) k_D(T),$$

где  $k_D(T)$  — константа диссоциации молекул в инертном газе, полученная при тех же вероятностях переходов между уровнями, что и в собственном газе [10].

Множитель  $\eta(T_1, T)$  учитывает изменение скорости диссоциации за счет отклонения  $T_1$  от  $T$ , являющегося следствием действия  $V-V$ -процессов. Температура  $T_1$  должна находиться из совместного решения уравнения (12) с (6) или (11). Величина  $\eta$  может быть приближенно представлена в виде

$$(13) \quad \eta(T_1, T) \approx \frac{Q(T)}{Q(T_1)} \prod_{k=0}^{N-1} \left[ \varphi_{k+1} \exp\left(\frac{E_1}{T} - \frac{E_1}{T_1}\right) \right].$$

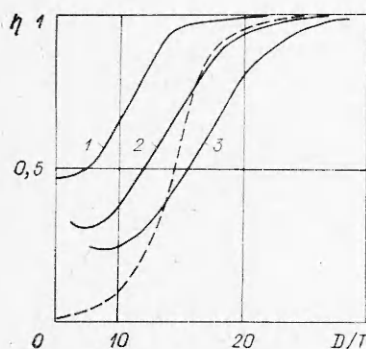
Выражение для  $k_D$  примем из [11]

$$(14) \quad k_D = ze^{-D/T} (1 - e^{-E_1/T}) (2NT/\pi E_1)^{1/2} G;$$

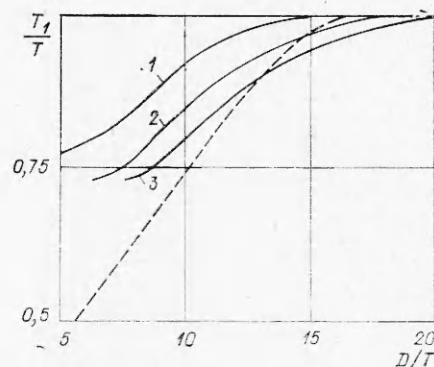
$$G = \frac{M}{m} \frac{1 - \sqrt{\gamma T/D}}{1 + \sqrt{\gamma T/D}} \frac{3 - \exp(-2\gamma)}{\operatorname{erf}(\sqrt{2\gamma})} e^{-\gamma},$$

где  $z$  — число столкновений в единицу времени.

Рассмотрим решение системы (6), (12) при временах  $t \gg \tau_{VT}$ , когда  $dg/dt \approx 0$ . Подставляя (12)–(14) в (6) и используя вероятности переходов (9), в результате численного решения находим  $T_1$  и  $\eta$  при заданной температуре газа. Зависимость  $\eta(T)$  и  $T_1(T)$  для квазистационарных условий представлена на фиг. 1, 2 для  $\gamma = 1, 2, 3$  и  $N = 50$ . Изменение  $N$  от 25 до 100 не сказывается существенным образом на результатах. Для сравнения на фиг. 1, 2 представлены также результаты работы [5] (штрих). Как следует из сопоставления кривых, применение уравнения колебательной энергии в приближении гармонического осциллятора [5] завышает влияние диссоциации на температуру заселения нижних уровней



Фиг. 1



Фиг. 2

$T_1$  и соответственно приводит к существенному уменьшению величины  $\eta$ . Отметим, что в пределе достаточно больших температур, когда  $V-T$ -процессы будут определяющими, величина  $\eta$  должна выйти на единицу. Однако расчет при этих температурах не представляется возможным вследствие неприменимости квазистационарного распределения.

Поступила 22 VII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Ступоченко Е. В., Шелепин Л. А. Колебательная релаксация в газах и молекулярные лазеры. — «Усп. физ. наук», 1972, т. 108, вып. 4.
2. Bray K. N. C. Vibrational relaxation of anharmonic oscillator molecules: relaxation under isothermal conditions. — «J. Phys., B.», 1968, vol. 1, N 4.
3. Bray K. N. C. Vibrational relaxation of anharmonic oscillator molecules. II Non-isothermal conditions. — «J. Phys., B.», 1970, vol. 3, N 11.
4. Kiefer J. H. Effect of VV transfer on the rate of diatomic dissociation. — «J. Chem. Phys.», 1972, vol. 57, N 5.
5. Кузнецов Н. М. Кинетика диссоциации молекул в молекулярном газе. ТЭХ, 1971, т. 7, вып. 1.
6. Treanore C. E., Marrone P. V. Effect of dissociation on the rate of vibrational relaxation. — «Phys. Fluids», 1962, vol. 5, N 9.
7. Marrone P. V., Treanore C. E. Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels. — «Phys. Fluids», 1963, vol. 6, N 9.
8. Кузнецов Н. М. Взаимосвязь процессов колебательной релаксации и диссоциации двухатомных молекул. — «Докл. АН СССР», 1965, т. 164, вып. 5.
9. Treanore C. E., Rich J. W., Rehm R. G. Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange-dominated collisions. — «J. Chem. Phys.», 1968, vol. 48, N 4.
10. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Процессы неравновесной диссоциации и молекулярные лазеры. — ЖЭТФ, 1971, т. 61, вып. 8.
11. Keck J., Carrier G. Diffusion theory of nonequilibrium dissociation and recombination. — «J. Chem. Phys.», 1965, vol. 43, N 7.

УДК 539.496.5

### О РЕЛАКСАЦИИ СИММЕТРИЧНОЙ МОДЫ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ $\text{CO}_2$

А. А. Ликальтер

(Москва)

Проверяется применимость уравнения релаксации энергии гармонического осциллятора Ландау — Теллера для симметричной моды  $\text{CO}_2$ , в которой имеется ферми-резонанс. Показывается, что распределение по расщепленным уровням симметричной моды, формирующееся процессами колебательного обмена и переходами внутри мультиплетов, аналогично распределению Тринора для одномодового ангармонического осциллятора.

**1. Введение.** Описание кинетики колебательно-поступательного обмена ( $V-T$ ) для симметричных продольных и изгибных колебаний молекулы  $\text{CO}_2$  представляет значительный интерес для  $\text{CO}_2$ -лазеров (так как к этим модам принадлежат нижние лазерные уровни  $10^0$  и  $02^0$ ) и для других задач, в которых существенна колебательная релаксация  $\text{CO}_2$ .