

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ СИЛЬНО ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ

М. Б. Железняк, А. А. Ликальтер, Г. В. Найдис

(Москва)

Исследование колебательной релаксации двухатомных молекул при высокой колебательной температуре и низкой температуре газа связано с разработкой некоторых типов лазеров (в частности, СО-лазеров). Численные расчеты распределений молекул по колебательным уровням и скорости колебательной релаксации выполнены в целом ряде работ (обзор [1]). При сильном колебательном возбуждении в распределении по уровням имеется медленно убывающая часть (плато). Аналитическое описание распределения с плато, основанное на модели классического осциллятора, дано в [2]. Затем колебательная релаксация двухатомных молекул в условиях существования плато рассматривалась в [3,4], где получены аналитические выражения для скорости изменения числа квантов. Скорость диссипации колебательной энергии в [3,4] определялась суммированием вкладов от процессов колебательно-поступательного обмена ($V-T$ -процессы) на каждом колебательном уровне.

Основной вклад дают верхние колебательные уровни, где скорости колебательно-поступательного и колебательно-колебательного обменов ($V-V$ -процессы) становятся сравнимыми (конец плато). Таким образом, прямое суммирование требует достаточно точного вычисления распределения в области, где существенны $V-T$ -процессы, что представляет сложную задачу, не имеющую универсального решения. Однако именно в случае, когда скорость $V-T$ -релаксации определяется верхними колебательными уровнями, в явном вычислении колебательного распределения в этой области нет необходимости, так как скорость релаксации можно связать с величиной потока квантов вверх по колебательным уровням [2]. Таким способом в [5] выведена формула для скорости диссипации колебательной энергии в многоатомных молекулах. В данной работе для двухатомных молекул вычисляется поток квантов в дискретном пространстве колебательных чисел, что дает более точную формулу при резкой зависимости скорости $V-V$ -обмена от дефекта энергии. Приводится сравнение с ранее известными выражениями и экспериментом. Рассмотрен случай колебательной релаксации во времени. Аналитические результаты сравниваются с численным решением.

1. Уравнение колебательной энергии. Введем поток квантов в сечении k оси колебательных чисел, определяемый формулой

$$\Pi_k = \sum_{m \geq 1} \sum_{u=k}^{k+m-1} S_{um},$$

где число квантов, переданных с перехода $(u-m) \rightarrow (u-m+1)$ на переход $(u) \rightarrow (u+1)$,

$$S_{um} = \begin{cases} Q_{um}(N_u N_{u-m+1} - e^{-2bm} N_{u+1} N_{u-m}), & u \geq m. \\ 0, & u < m. \end{cases}$$

Здесь Q_{um} — константа скорости $V-V$ -процесса $(u) \rightarrow (u-m+1) \rightarrow (u+1) \rightarrow (u-m)$; $b = \Delta E/T$, ΔE — ангармонизм; T — температура газа; N_u — заселенность u -го уровня. Разность потоков квантов в соседних сечениях имеет вид

$$(1.1) \quad \Pi_k - \Pi_{k+1} = \sum_{m \geq 1} (S_{km} - S_{k+m,m}) = \sum_m S_{k,m}.$$

В последнем равенстве использовано, что

$$S_{k,-m} = -S_{k+m,m}$$

и суммирование распространено на отрицательные m . Выражение в правой части (1.4) представляет собой поток частиц между соседними уровнями (разность числа прямых и обратных переходов) за счет $V-V$ -процессов.

Рассмотрим случай стационарного возбуждения молекул электронами ($V-E$ -процессы) в электрическом разряде. В отсутствие диссоциации полный поток частиц между уровнями, складывающийся из $V-V$ -, $V-T$ - и $V-E$ -потоков, равен нулю. Тогда из (1.1) следует, что разность потоков квантов в соседних сечениях равна (с противоположным знаком) потоку частиц, обусловленному $V-E$ - и $V-T$ -процессами. Таким образом, $V-E$ - и $V-T$ -процессы являются источниками квантов.

Возбуждение электронами связано в основном с нижними колебательными уровнями. Тушение же при сильном колебательном возбуждении происходит на верхних уровнях, где велика скорость $V-T$ -процессов. Поэтому можно заменить распределенные источники эффективными, действующими на границе рассматриваемой области колебательных чисел. Тогда поток квантов будет постоянным. В этом случае уравнение колебательной энергии имеет вид

$$(1.2) \quad dE/dt = W - \omega\Pi,$$

где E — колебательная энергия; W — накачка; $\omega\Pi$ — поток колебательной энергии, связанный с потоком квантов.

Принимая в области плато распределение [2] (соответствующее постоянному потоку квантов)

$$N_k = N_0 \exp(-b\alpha^2 - 1/2)(\alpha/k),$$

где $\alpha = 1/2 + \omega T/2T_1\Delta E$ — номер уровня, соответствующего минимуму гриноровского распределения; ω — колебательный квант; T_1 — температура возбуждения первого уровня, найдем при больших k

$$(1.3) \quad \Pi = Q_{00}N_0^2\alpha^2 \sum_{m \geq 1} m(1 - e^{-2bm})f(m).$$

В (1.3) использовано представление константы $V-V$ -обмена в виде

$$(1.4) \quad Q_{um} = Q_{00}(u+1)(u-m+1)f(m), \quad 0 \leq m \leq u,$$

где Q_{00} — константа скорости бездефектного обмена $(0) + (1) \rightarrow (1) + (0)$.

Для обмена при короткодействующем взаимодействии фактор $f(m)$ имеет вид [1]

$$(1.5) \quad f(m) = e^{-\delta m}.$$

Иногда (1.5) может использоваться и для $V-V$ -обмена при далекодействующем взаимодействии. В частности, по экспериментальным данным [6, 7] для CO с достаточной точностью зависимость от дефекта энергии можно принять экспоненциальной в области, дающей основной вклад в сумму по m в (1.3). Используя (1.5), получим

$$(1.6) \quad \Pi = Q_{00}N_0^2\alpha^2 \left[\frac{e^\delta}{(e^\delta - 1)^2} - \frac{e^{\delta+2b}}{(e^{\delta+2b} - 1)^2} \right].$$

Формула (1.6) более универсальна, чем выражение из [4], описывающее колебательную релаксацию только в однокомпонентном газе двухатомных гомоядерных молекул. Как показывают расчеты, значения скорости колебательной релаксации, определяемые по (1.6) и по выражению

из [4], в пределах применимости последнего удовлетворительно согласуются. В пределе малых b и δ выражение для потока энергии переходит в

$$(1.7) \quad \omega\Pi = \omega Q_{00} N_{\alpha}^2 \alpha^2 \cdot 4b/\delta^3.$$

Отметим, что (1.7) имеет вид, аналогичный соответствующему выражению из [3], однако численный коэффициент в [3] в девять раз больше (это различие частично (на множитель 1,5) связано с тем, что в [3] используется несколько другая зависимость $f(m)$).

Согласно (1.6), величина потока квантов определяется заселенностью уровня, соответствующего минимуму Тринора. При наличии распределенного тушения (например, диффузии, излучения), приводящего к уменьшению потока квантов с ростом колебательного числа, наклон на плато увеличивается. Однако заселенность в триноровском минимуме при этом существенно не меняется. Поэтому формула (1.6) приближенно описывает величину потока квантов в окрестности триноровского минимума и в присутствии тушения на плато. Тушение в триноровской области должно учитываться в уравнении энергии непосредственно. В этом случае в (1.2) под W надо понимать разность накачки W_n и тушения в триноровской области W_t . Уравнение (1.2) дает возможность по величине колебательной накачки найти температуру T_1 , соответствующую колебательному распределению.

Имеющаяся информация позволяет провести сравнение с экспериментом. В [8] в широком диапазоне условий по коэффициентам усиления на колебательно-вращательных переходах измерено колебательное распределение в СО. При известной плотности и температуре электронов колебательная накачка находится по данным [9]. Плотность электронов на оси разряда определяется по току и константе упругого рассеяния электронов в гелии (принимается, что профиль плотности электронов по радиусу разрядной трубки бесселевский), а температура электронов — из баланса энергии. В условиях эксперимента [8] тушение в триноровской области существенно лишь при низких давлениях ($p = 3$ мм рт. ст.) и связано с диффузией возбужденных молекул к стенкам. Как следует из экспериментальных данных [10], в аналогичных условиях характерное время тушения, связанного с диффузией, не зависит от коэффициента accommodations и равно $R^2/6D$, где R — радиус трубки; D — коэффициент диффузии. Константы Q_{00} и δ определялись по экспериментальным данным [6].

Для 1 и 2 вариантов $Q_{00} = 3,4 \cdot 10^{-12}$ см³/с и $\delta^{-1} = 1,5$, а для 3 и 4 $Q_{00} = 9,1 \cdot 10^{-12}$ см³/с и $\delta^{-1} = 1,5$, что соответствует данным [6] для $T = 100$ и 250 К. Сравнение экспериментальных и вычисленных значений T_1 приведено в таблице.

Вариант	T , К	$T_1^{\text{эксп}}$, К	W_n , Вт/см ³	$T_1^{\text{расч}}$, К
1	149	2400	0,15	2400
2	132	2450	0,12	2700
3	230	3400 (4000)	0,18	4300
4	230	3300 (3900)	0,25	4200

В вариантах 3 и 4 в скобках указаны значения колебательной температуры, пересчитанные с учетом полной ширины спектральной линии (в [8] для этих вариантов учтена только ударная ширина). Принимая во внимание приближенный характер сравнения, в целом согласие можно считать удовлетворительным.

2. Колебательная релаксация. Случай релаксации колебательного распределения во времени требует специального рассмотрения, так как при этом возникает поток частиц вниз по колебательным уровням, вели-

чина которого пропорциональна скорости релаксации. Наличие потока частиц приводит (в отсутствие распределенного тушения) к изменению потока квантов вдоль плато, что обуславливает изменение скорости тушения на конце плато. Таким образом, возникает необходимость учета обратного влияния скорости релаксации распределения на самое себя, т. е. учета поправок к основному квазистационарному приближению.

На квазистационарной стадии плато релаксирует как целое. При этом

$$(2.1) \quad d \ln N_k / dt = -\gamma \quad (k > \alpha),$$

где

$$(2.2) \quad \gamma = -(d \ln N_k / d\alpha)(d\alpha/dQ)(dQ/dt) = \Pi / NQ^{(p)} (1 + a);$$

$$(2.3) \quad a = (dQ^{(t)} / d\alpha) / (dQ^{(p)} / d\alpha) \simeq Q^{(t)} / Q^{(p)} \alpha (1 - e^{-2b\alpha}).$$

Здесь $Q = Q^{(t)} + Q^{(p)}$, $Q^{(t)} \simeq (e^{2b\alpha} - 1)^{-1}$ и $Q^{(p)} \simeq \alpha N_\alpha (n - \alpha) / N$ — соответственно полное число квантов, число квантов в трипоровской области и на плато на одну молекулу; N — плотность молекул. В (2.2) использовано уравнение $NdQ/dt = -\Pi$. Координата конца плато $n = \delta_{V-T}^{-1} \ln(8bQ_{00}\alpha n_\alpha \delta_{V-T} / P_{10}\delta^3)$, где вероятность $V - T$ тушения

$$(2.4) \quad P_{k+1, k} = P_{10}(k + 1)e^{\delta_{V-T}k}.$$

При дифференцировании по α в (2.2) учитывается только основная экспоненциальная зависимость. Квазистационарность обусловлена тем, что время релаксации заселенности k -го уровня $\sim N_k / \Pi$ много меньше, чем γ^{-1} .

Из уравнения баланса

$$(2.5) \quad dN_k / dt = j_{k-1, k} - j_{k, k+1},$$

где $j_{k-1, k}$ — поток частиц в переходе $(k - 1) - k$, находим

$$(2.6) \quad j_{k-1, k} = -\gamma \sum_k^n N_k.$$

В (2.6) учтено, что вследствие быстрого спада распределения при $k > n$ поток $j_{n-1, n}$ мал. Представляя поток частиц в виде дивергенции потока квантов, получим

$$(2.7) \quad \Pi d/dk = \gamma \int_k^n N_k dk \quad (k > \alpha).$$

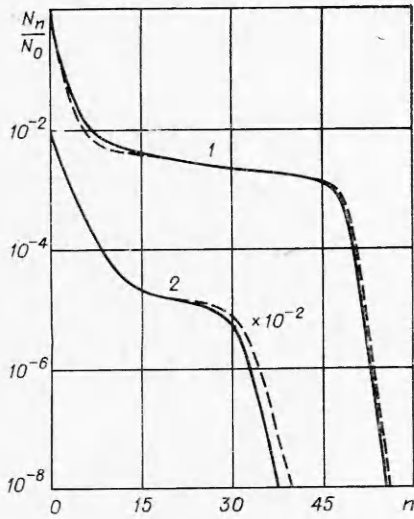
Величина потока при $k = \alpha$ определяется формулой (1.6). Как видно из (2.7), поток квантов возрастает к концу плато, что обуславливает ускорение релаксации. Основное изменение потока квантов происходит в некоторой окрестности трипоровского минимума. Интегрируя (2.7), получаем

$$(2.8) \quad \Pi_n = \Pi_\alpha + \gamma(NQ^{(p)} - \alpha N^{(p)}),$$

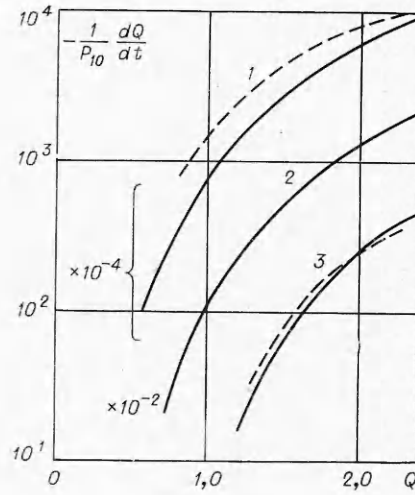
где

$$(2.9) \quad Q^{(p)} = (1/N) \int_\alpha^n k N_k dk; \quad N^{(p)} = \int_\alpha^n N_k dk.$$

Введем функцию $\varkappa_k = \Pi_k / \Pi_\alpha$. Поскольку на плато $\Pi_k \sim k^2 N_k^2$, то $N_k = (\alpha N_\alpha / k) \sqrt{\varkappa_k}$. Учет ускорения релаксации сводится к замене в (2.2)



Ф и г. 1



Ф и г. 2

П на $\kappa\Pi_\alpha$, где $\kappa = \kappa_n$. Подставляя (2.2) в (2.8), получим уравнение для κ , из которого следует

$$(2.10) \quad \kappa = (1 + a)/(\alpha N^{(p)} / NQ^{(p)} + a).$$

Основное изменение функции $\sqrt{\kappa_h}$ приходится на окрестность $k = \alpha$, дающую малый вклад в интегралы (2.9). Поэтому в выражениях для $Q^{(p)}$ и $N^{(p)}$ возникает поправочный (по сравнению со стационарным случаем) множитель $\sqrt{\kappa}$. С учетом этого при малых a из (2.10) следует

$$(2.11) \quad \kappa = (n/\alpha - 1)/\ln(n/\alpha).$$

Явный вид распределения можно получить, подставляя, в первом приближении, в интеграл в правой части уравнения (2.7) невозмущенное распределение. При малых a находим

$$(2.12) \quad N_h = (\alpha N_\alpha/k) \sqrt{[(k/\alpha)(\ln(n/k) + 1) - 1]/\ln(n/\alpha)}, \quad (\alpha < k < n).$$

Как видно из (2.10), κ заметно отличается от единицы лишь в случае малых a , когда изменение числа квантов во времени связано в основном с плато. При малых a поправочный множитель для потока квантов может достигать нескольких единиц, т. е. при данной колебательной температуре T_1 скорость диссипации колебательной энергии может в несколько раз возрастать по сравнению со стационарным случаем. С другой стороны, если поток квантов выразить через $Q^{(p)}$, то так как $\Pi \sim (Q^{(p)})^2$, поправочные множители к потоку и к числу квантов на плато взаимно компенсируются, т. е. скорость диссипации не изменяется по сравнению со стационарным случаем при том же числе квантов на плато.

3. Численный расчет релаксации. Приводятся результаты численного решения временной задачи о колебательной релаксации молекул азота при постоянной температуре газа. Решалась система уравнений для населенностей колебательных уровней с учетом одноквантовых $V - V$ и $V - T$ -процессов. Вероятности задавались в виде (1.4), (1.5), (2.4) при $\delta_{V-T} = \delta$. Молекула моделировалась осциллятором Морзе; величина ангармонизма определялась из выражения $\Delta E = \omega^2/4D_0$; куда подставлялись экспериментальные значения колебательного кванта ω и энергии

диссоциации D_0 . Расчеты проведены для двух значений T — 0,03 и 0,1 эВ. Начальное распределение по колебательным уровням задавалось больцмановским с температурой T_0 , величина которой варьировалась.

Получена зависимость распределения по уровням и скорости изменения среднего числа квантов dQ/dt от времени. На фиг. 1 штриховыми линиями представлены примеры распределений для двух вариантов расчета, соответствующие $T = 0,03$ эВ, $Q = 2,15$ (кривая 1) и $T = 0,1$ эВ, $Q = 1,45$ (кривая 2) (в обоих вариантах $T_0 = 0,8$ эВ). Здесь же сплошными линиями показаны стационарные распределения, рассчитанные для тех же T и Q , согласно формулам из [4]. Видно, что распределения, полученные в численном расчете, медленнее спадают в области плато, чем стационарные, что согласуется с результатами п. 2. Так, стационарная кривая 1 спадает от начала к концу плато в 1,5 раза сильнее, чем релаксационная, в то время как формула (2.12) дает для соответствующего отношения значение 1,6.

В расчетах с различными T_0 , но одинаковыми T и Q распределения и величины dQ/dt оказываются близкими. Это обстоятельство указывает на установление квазистационарного распределения по колебательным уровням. Время выхода на квазистационарное распределение мало по сравнению с характерным временем колебательной релаксации $Q(dQ/dt)^{-1}$, где Q и dQ/dt соответствуют стационарному распределению с числом квантов, равным начальному. За время выхода среднее число квантов меняется незначительно.

Зависимость скорости колебательной релаксации от среднего числа квантов, полученная в численном расчете для двух значений T при $T_0 = 0,8$ эВ, представлена на фиг. 2 (штрих). Здесь же сплошными линиями приводятся значения скорости релаксации, рассчитанные по выражению из [4] (в рассматриваемом интервале условий различие значений dQ/dt , определенных по выражению из [4] и по формуле (1.6), не превышает 30%). Кривые 1 соответствуют $T = 0,03$; 2 — 0,05; 3 — 0,1 эВ. Видно, что имеется удовлетворительное согласие.

Таким образом, аналитическое описание колебательной релаксации удовлетворительно согласуется с экспериментом и с численными расчетами.

Авторы благодарят А. Х. Мнацаканяна за полезное обсуждение работы.

Поступила 4 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиц 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. Brau C. A. Classical theory of vibrational relaxation of anharmonic oscillators. — «Physica», 1972, vol. 58, N 4.
3. Гордиц Б. Ф., Мамедов Ш. С. Функция распределения и скорость релаксации колебательной энергии в системе ангармонических осцилляторов. — ПМТФ, 1974, № 3.
4. Железняк М. Б., Найдис Г. В. Распределение по колебательным уровням, скорости колебательной релаксации и диссоциации двухатомных молекул в неравновесных условиях. — ПМТФ, 1976, № 1.
5. Ликальтер А. А. О колебательном распределении многоатомных молекул. — ПМТФ, 1976, № 4.
6. Wittig C., Smith I. W. H. Vibrational relaxation of carbon monoxide ($4 \leq v \leq 10$) at $T = 100$ K. — «Chem. Phys. Lett.», 1972, vol. 16, N 2.
7. Sharma R. D. Vibration-to-vibration energy transfer in CO—CO collisions. — «Chem. Phys. Lett.», 1975, vol. 30, N 2.
8. Brechignac P., Martin J. P., Taiieb G. Small signal gain measurements and vibrational distribution in CO. — «IEEE J. Quant. Electr.», 1974, vol. QE — 10, N 10.

9. Nighan W. L. Electron energy distributions and collision rates in electrically excited N_2 , CO and CO_2 .— «Phys. Rev. A», 1970, vol. 2, N 5.
 10. Margottin-Maclou M., Doyennette L., Henry L. Relaxation of vibrational energy in CO, HCl, CO_2 and N_2O .— «Appl. Optics», 1971, vol. 10, N 8.

УДК 536.48 + 539.194 + 539.196

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ С δ -ОБРАЗНЫМ ИСТОЧНИКОМ МОЛЕКУЛ

Т. З. Каланов

(Ташкент)

1. В связи с интенсивными исследованиями свойств молекулярных лазеров, механизма и кинетики газофазных реакций в настоящее время значительный интерес представляет изучение неравновесной функции распределения молекул по колебательным уровням энергии в системах с источниками частиц [1]. Колебательно-возбужденные молекулы могут возникать, например, при импульсном фотолизе газовых смесей, рекомбинации атомов и радикалов, в реакциях присоединения и обменных реакциях [2], при электрическом разряде, оптическом возбуждении и т.д.

Задача об определении населенностей уровней формулируется наиболее просто в случае, когда возникающие молекулы характеризуются колебательной энергией E_v (импульсный фотолиз) и, следовательно, источник является δ -образным. Такая ситуация изучалась в работах [3,4], где получена квазистационарная функция распределения, соответствующая моментам времени $\tau_1 \ll t \ll \tau_0$ (τ_1 — время колебательно-поступательной релаксации; τ_0 — время действия δ -образного источника постоянной мощности). Цель данной работы — проанализировать распределение молекул по колебательным уровням при произвольном соотношении времен τ_1 и τ_0 (нестационарная задача), а также поведение колебательной энергии. Рассмотрим малую примесь двухатомных молекул моделируемых гармоническими осцилляторами, в инертном газе (термостате). Колебательная релаксация описывается системой кинетических уравнений для населенностей x_n уровней

$$(1.1) \quad dx_n/dt = ZP_{10}\{(n+1)x_{n+1} - [(n+1)e^{-\theta} + n]x_n + \\ + ne^{-\theta}x_{n-1}\} + \eta\delta_{nv}, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

где P_{10} — вероятность колебательного перехода $1 \rightarrow 0$, рассчитанная на одно столкновение; Z — газкинетическое число столкновений в секунду молекулы с атомами резервуара; η — мощность источника, т. е. число колебательно-возбужденных молекул с энергией E_v , возникающих в единице объема в единицу времени; δ_{nv} — символ Кронекера; $\theta = \hbar\omega/kT$. Коэффициенты в (1.1) не зависят от времени. Уравнения для числа молекул

$$N(t) = \sum_{n=0}^{\infty} x_n(t) \quad \text{и колебательной энергии} \quad E(t) = \hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} nx_n(t)$$