

$T_1$  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  $\text{CO}_2$ .

Обычно используется уравнение релаксации энергии гармонического осциллятора в форме Ландау — Теллера [1]. Для вывода этого уравнения существенно, что спектр гармонического осциллятора эквидистантный и поэтому экспоненциальные множители в вероятностях переходов, возникающие из-за адиабатичности колебательно-поступательного обмена, одинаковы для всех переходов между соседними уровнями. Зависимость вероятностей одноквантовых переходов от колебательного числа дается в этом случае квадратом матричного элемента осцилляторной координаты. Однако уже относительно небольшое отклонение спектра от эквидистантного приводит к тому, что адиабатические факторы для различных одноквантовых переходов сильно отличаются. Это обстоятельство хорошо известно и должно учитываться для двухатомных молекул, если колебательная температура достаточно велика, чтобы были заселены уровни с заметной ангармоничностью [2]. Для молекулы  $\text{CO}_2$ , однако, ангармоничность существенна на самых низлежащих колебательных уровнях (ферми-резонанс) и, казалось бы, должна учитываться, если только достаточно заселены уровни  $10^0$ ,  $02^0$ ,  $02^2$ . Все же в ряде случаев уравнение релаксации энергии в форме Ландау — Теллера может оставаться удовлетворительным.

Герцфельд [3] и Сибер [4] вычислили вероятности ряда колебательных переходов при столкновениях  $\text{CO}_2$  с  $\text{CO}_2$  на основе теории Шварца, Славского, Герцфельда с учетом ферми-резонанса. Однако влияние ферми-резонанса на вид квазистационарного колебательного распределения и на уравнение релаксации энергии симметричных колебаний в литературе не обсуждалось. Рассмотрение этих вопросов является целью данной работы.

**2. Колебательные состояния симметричной моды  $\text{CO}_2$ .** Симметричные колебания молекулы  $\text{CO}_2$  состоят из продольных (мода 1) и изгибных (мода 2). Последним соответствует в колебательном спектре  $\text{CO}_2$  двумерный осциллятор. Его состояниям с определенным моментом импульса соответствуют волновые функции [5]

$$\Psi_{vl} = \Phi_l(\varphi) R_{vl}(\rho)$$

с угловой частью

$$\Phi_l = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{il\varphi}$$

и радиальной частью

$$R_{vl} = \left(\frac{m_2\omega_2}{\hbar}\right)^{1/2} \sqrt{\frac{2v!}{(v+|l|)!}} e^{-\frac{\rho^2}{2}} \rho^{|l|} L_v^{(|l|)}(\rho^2),$$

где  $\varphi$  — угол поворота относительно оси молекулы;  $\rho = \sqrt{\frac{m_2\omega_2}{\hbar}} r$  — безразмерный радиус ( $r$  — поперечный размер изогнутой молекулы);  $m_2 = \frac{2m_0m_c}{m_{\text{CO}_2}}$  — приведенная масса осциллятора;  $\omega_2$  — частота;  $L_v^{(|l|)}(\rho^2)$  — полиномы Лагерра от квадрата безразмерного радиуса. Параметр  $v$  связан с колебательным числом  $v_2$  соотношением  $2v = v_2 - l$ . Колебательный момент  $l$  принимает значения  $-v_2, -v_2+2, \dots, v_2$ .

Отличные от нуля матричные элементы возмущения вида  $\rho \cos \varphi$  равны

$$(2.1) \quad \langle v_2^{ii} | \rho \cos \varphi | (v_2 + 1)^{|l|+1} \rangle = \sqrt{\frac{v_2 + |l| + 2}{8}},$$

$$\langle v_2^{ii} | \rho \cos \varphi | (v_2 + 1)^{|l|-1} \rangle = \sqrt{\frac{v_2 - |l| + 2}{8}}.$$

Специфика колебательного спектра  $\text{CO}_2$  состоит в том, что квант симметричных продольных колебаний кратен кванту изгибных колебаний ( $\hbar\omega_1 = 2\hbar\omega_2$ ). Вследствие этого симметричные колебания фактически образуют одну моду. Уровни симметричной моды характеризуются колебательным числом  $v = 2v_1 + v_2$  и в гармоническом приближении вырождены с кратностью

$$g_v = \begin{cases} (v+2)^2/4, & \text{если } v - \text{четное;} \\ (v+1)(v+3)/4, & \text{если } v - \text{нечетное.} \end{cases}$$

Ангармонический член в колебательном гамильтониане молекулы  $V_\Phi = Az_1\rho^2$ , где  $z_1$  — безразмерная нормальная координата продольных симметричных колебаний, приводит к расщеплению уровней симметричной моды (ферми-резонанс) [3]. Согласно теории возмущений для вырожденного уровня, его расщепившимся компонентам соответствуют линейные комбинации тех исходных волновых функций, для которых отличны от нуля недиагональные матричные элементы ангармонического возмущения. Поскольку возмущение, имеющее симметрию молекулы, не зависит от угла  $\varphi$ , то комбинируются волновые функции состояний с одинаковым колебательным моментом. Отличные от нуля матричные элементы равны

$$(2.2) \quad \langle v_1 v_2 v_3 | Az_1 \rho^2 | (v_1 - 1), (v_2 + 2)^l, v_3 \rangle = \frac{W_0}{2} \sqrt{v_1 [(v_2 + 2)^2 - l^2]},$$

где  $W_0 \simeq 51 \text{ см}^{-1}$  — постоянная ферми-резонанса. Из теории возмущений выводятся сдвиги уровней и коэффициенты в линейных комбинациях исходных волновых функций, выражающиеся через матричные элементы (2.2).

Колебательные состояния, соответствующие компонентам первых четырех мультиплетов, приведены в табл. 1. Угловыми скобками обозначены исходные, а круглыми — правильные состояния. Табл. 1 составлена в пренебрежении членами второго порядка теории возмущений и ангармоническими членами, отличными от ферми-резонансного. В рассматриваемой области спектра это дает достаточную для наших целей точность. Из табл. 1 видно, что между всеми компонентами соседних мультиплетов с отличающимся на единицу колебательным моментом возможны переходы под действием возмущающего при столкновении возмущения, пропорционального координате плоскополяризованного изгибного колебания ( $\rho \cos \varphi$ ). Это относится и к уровням  $10^00, 20^00$ , которые по традиции относят к продольным симметричным колебаниям. Между компонентами одного и того же мультиплета возможны переходы под действием возмущения, пропорционального  $\rho^2 \cos^2 \varphi$ . При этом, согласно [4], скорости переходов между ферми-резонансными уровнями такого же порядка, как и между уровнями, не связанными ферми-резонансом.

**3. Квазистационарное колебательное распределение.** Выясним вид распределения по уровням в случае, когда частоты  $V$ — $T$ -переходов между соседними мультиплетами малы по сравнению с частотами колебательного обмена и переходов между компонентами одного и того же мультиплета. Это распределение есть решение кинетической задачи, включающей  $V$ — $V$ -переходы между компонентами соседних мультиплетов и переходы между компонентами одного мультиплета и содержащей поэтому большое число различных констант скоростей. Покажем, что существует универсальное распределение, не зависящее от констант скоростей (распределение типа Тринора.)

Т а б л и ц а 1

$v$	Сдвиг энергии	Состояние
0	0	$(00^0v_3) =  00^0v_3\rangle$
1	0	$(01^1v_3) =  01^1v_3\rangle$
2	$ \langle 10^0v_3   V_{\Phi}   02^0v_3 \rangle $	$(10^0v_3) = \frac{1}{\sqrt{2}} ( 10^0v_3\rangle +  02^0v_3\rangle)$
	$-\langle 10^0v_3   V_{\Phi}   02^0v_3 \rangle$	$(02^0v_3) = \frac{1}{\sqrt{2}} ( 10^0v_3\rangle -  02^0v_3\rangle)$
	0	$(02^0v_3) =  02^2v_3\rangle$
3	$ \langle 11^1v_3   V_{\Phi}   03^1v_3 \rangle $	$(11^1v_3) = \frac{1}{\sqrt{2}} ( 11^1v_3\rangle +  03^1v_3\rangle)$
	$-\langle 11^1v_3   V_{\Phi}   03^1v_3 \rangle$	$(03^1v_3) = \frac{1}{\sqrt{2}} ( 11^1v_3\rangle -  03^1v_3\rangle)$
	0	$(0^3v_3) =  03^3v_3\rangle$
4	$\sqrt{ \langle 20^0v_3   V_{\Phi}   12^0v_3 \rangle ^2 +  \langle 12^0v_3   V_{\Phi}   04^0v_3 \rangle ^2}$	$(20^0v_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} ( 20^0v_3\rangle + \sqrt{3} 12^0v_3\rangle + \sqrt{2} 04^0v_3\rangle)$
	0	$(12^0v_3) = \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{2} 20^0v_3\rangle -  04^0v_3\rangle)$
	$-\sqrt{ \langle 20^0v_3   V_{\Phi}   12^0v_3 \rangle ^2 +  \langle 12^0v_3   V_{\Phi}   04^0v_3 \rangle ^2}$	$(04^0v_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} ( 20^0v_3\rangle - \sqrt{3} 12^0v_3\rangle + \sqrt{2} 04^0v_3\rangle)$
	0	$(12^2v_3) = \frac{1}{\sqrt{2}} ( 12^2v_3\rangle +  04^2v_3\rangle)$
	$ \langle 12^0v_3   V_{\Phi}   04^2v_3 \rangle $	$(04^2v_3) = \frac{1}{\sqrt{2}} ( 12^2v_3\rangle -  04^2v_3\rangle)$
	$-\langle 12^2v_3   V_{\Phi}   04^2v_3 \rangle$	$(04^4v_3) =  04^4v_3\rangle$
	0	

Искомое распределение должно занулять полный  $V-V$ -ток (т. е. разность числа прямых и обратных переходов в единице объема в единицу времени) между соседними мультиплетами. Поэтому будем искать распределение, зануляющее все элементарные  $V-V$ -токи. Введем двухиндексное обозначение для заселенностей отдельных компонент  $n_{v\beta}$ , где первый индекс — колебательное число мультиплета, к которому принадлежит уровень, а второй — формальный индекс, конкретизирующий уровень внутри мультиплета. Условие равенства нулю элементарного  $V-V$ -тока имеет вид

$$(3.4) \quad Q_{(v\beta), (v'\beta')}^{(v+1, \lambda), (v'-1, \lambda')} \left( n_{v\beta} n_{v'\beta'} - n_{v+1, \lambda} n_{v'-1, \lambda'} - \lambda v e^{-\frac{\Delta E}{T}} \frac{g_{v\beta} g_{v'\beta'}}{s_{v+1, \lambda} s_{v'-1, \lambda'}} \right) = 0,$$

где  $Q_{(v\beta), (v'\beta')}^{(v+1, \lambda), (v'-1, \lambda')}$  — константа скорости процесса, при котором одна из сталкивающихся молекул переходит из состояния  $v\beta$  в  $v+1, \lambda$ , а другая — из состояния  $v'\beta'$  в  $v'-1, \lambda'$ ;  $\Delta E$  — дефект колебательной энергии пе-

перехода. Поскольку (3.1) есть уравнение детального баланса для элементарного процесса, оно удовлетворяется для бoльцмановского распределения  $n_{v\beta} \sim g_{v\beta} e^{-\frac{E_{v\beta}}{T}}$ . Вследствие наличия интеграла  $V-V$ -столкновения — суммы колебательных чисел мультиплетов существует более общее решение (3.1) вида

$$(3.2) \quad n_{v\beta} \sim g_{v\beta} e^{\gamma v - \frac{E_{v\beta}}{T}},$$

соответствующее энергии моды, отличающейся от равновесного значения при температуре газа. Заметим теперь, что распределение (3.2) зануляет не только все  $V-V$ -токи (в том числе и двухквантовые), но также и все токи внутри мультиплетов (так как внутри одного мультиплета  $v$  фиксировано и (3.2) сводится к бoльцмановскому распределению с температурой газа). Поэтому распределение (3.2) квазистационарно, т. е. стационарно с точностью до учета  $V-T$ -обмена, приводящего к медленному изменению параметра  $\gamma$ . Это распределение вполне аналогично распределению Тринора для одномодового ангармонического осциллятора [6].

Применяя  $H$ -теорему Больцмана, можно показать, что для рассматриваемой совокупности процессов ( $V-V$ -процессы и переходы между компонентами мультиплетов) с течением времени токи в системе затухают, а произвольное начальное распределение переходит в распределение типа Тринора (3.2) (см. приложение).

Параметр  $\gamma$  определяет эффективную колебательную температуру  $T_V$ , т. е. температуру, возникающую при переходе к эквидистантному спектру:

$$\frac{1}{T_V} = \frac{1}{T} - \frac{\gamma}{\hbar\omega}.$$

Интересно заметить, что при достаточно высокой колебательной температуре и низкой температуре газа распределение по уровням симметричной моды имеет пилообразный вид, т. е. возможно возникновение инверсии заселенностей между компонентами соседних мультиплетов. В частности, заселенности уровней (отнесенные к статвесам)  $v\beta$  и  $v+1, \lambda$ , принадлежащих соседним мультиплетам, сравниваются при

$$\frac{T_V}{T} = \frac{1}{1 - \frac{E_{v+1, \lambda} - E_{v\beta}}{\hbar\omega}}$$

(для уровней  $10^0$  и  $03^10$ , например, это происходит при  $T_V/T \approx 5$ ).

Если температура газа велика по сравнению с расщеплением в мультиплетных и отклонением их центров от эквидистантности, то распределение типа Тринора превращается в распределение Больцмана с колебательной температурой, определяемой параметром  $\gamma$ . При этом заселенность мультиплета распределяется по его компонентам пропорционально их статвесам.

Подчеркнем, что суммы чисел  $v_1$  и  $v_2$  по отдельности при  $V-V$ -столкновениях не сохраняются, а распределение вида

$$n_{v_1 v_2 0} \sim g_{l 0} e^{\gamma_1 v_1 + \gamma_2 v_2 - \frac{E_{v_1 v_2 0}}{T}}$$

с  $\gamma_1 \neq \gamma_2$  уже не будет квазистационарным. Поэтому лишено смысла введение различных колебательных температур продольной симметричной и изгибной мод: если эти температуры существуют, то они одинаковы.

Квазистационарное колебательное распределение для обеих мод  $\text{CO}_2$ , существующее, если частоты переходов между симметричной и антисимметричной модами и частоты  $V-T$ -переходов малы по сравнению с частотами  $V-V$ -переходов в модах, имеет вид

$$(3.3) \quad n_{v_1 v_2 v_3}^l = n_{00}^0 g_l e^{\gamma_c(2v_1+v_2)+\gamma_a v_3 - \frac{E v_1 v_2 v_3}{T}},$$

где  $g_l = 1$ , если  $l = 0$ , и  $g_l = 2$ , если  $l \neq 0$ ;  $\gamma_c$  и  $\gamma_a$  связаны с колебательными температурами симметричной и антисимметричной мод.

На плоскости  $vv_3$  колебательные уровни образуют квадратную решетку. Распределение (3.3) существует только в некоторой окрестности основного уровня, в которой преобладают  $V-V$ -процессы. С ростом колебательных чисел возрастает роль междумодовых переходов ( $VV'$ ), изображающихся в решетке диагоналями. При этом в области, прилегающей к оси  $v_3$ , основную роль, по-видимому, играют переходы  $vv_3 \rightarrow \rightarrow v+4, v_3-1$ , а в области, прилегающей к оси  $v$ , — переходы  $vv_3 \rightarrow v+3, v_3-1$  (это связано с наступлением резонансов в соответствующих переходах, возникающих из-за того, что квант антисимметричной моды уменьшается при увеличении колебательного числа симметричной моды). При  $V-V'$ -столкновениях первого типа сохраняется сумма  $4v_3+v$ , а второго типа — сумма  $3v_3+v$ . Поэтому в области, где  $V-V'$ -процессы преобладают над всеми другими, квазистационарное распределение имеет вид

$$n_{v_1 v_2 v_3}^l \sim e^{\gamma_r(2v_1+v_2+rv_3) - \frac{E v_1 v_2 v_3}{T}},$$

где  $r=4$  вблизи оси  $v_3$  и  $r=3$  вблизи оси  $v$ . Наконец, в области, где преобладают  $V-T$ -процессы, распределение, очевидно, бoльцмановское с температурой газа.

**4. Уравнение релаксации энергии.** Поскольку получить компактное уравнение для релаксации энергии с учетом расщепления в симметричной моде и возникающего из-за этого различия адиабатических факторов не удастся, выясним возможность применения обычного релаксационного уравнения с помощью численной проверки. Установим с этой целью зависимость вероятности перехода между соседними мультиплетами от колебательного числа мультиплета в рамках теории Ландау—Теллера. Вероятность перехода между мультиплетами получается суммированием по конечным и усреднением по начальным состояниям вероятностей переходов между отдельными компонентами, каждая из которых пропорциональна квадрату модуля матричного элемента возмущения и адиабатическому фактору, зависящему от энергии перехода. Квадраты модулей матричных элементов возмущения, пропорционального  $\rho \cos \phi$ , вычисленные для состояний, представленных в табл. 1, с использованием формул (2.1), и относительные величины адиабатических факторов

$$f_{mn} \sim \exp \left[ -3 \left( \frac{\pi^2 \mu \omega_{mn}^2}{2\alpha^2 T} \right)^{1/3} \right],$$

Таблица 2

Переход	$ (m \rho \cos \varphi n) ^2$		$\sum_{m,n}  (m \rho \cos \varphi n) ^2$		He		CO <sub>2</sub>	
	$ (m \rho \cos \varphi n) ^2$	4/2	4/2	$\sum_{m,n}  (m \rho \cos \varphi n) ^2$	$\frac{f_{mn}}{f_{01}}$	$\sum_{m,n} \frac{f_{mn}}{f_{01}}$	$\frac{f_{mn}}{f_{01}}$	$\sum_{m,n} \frac{f_{mn}}{f_{01}}$
0-1		4/2	4/2		1	1/2	1	4/2
1-2	01 <sup>0</sup> -02 <sup>0</sup>	1/4	3/2		4,8	1,7	3	2
	01 <sup>0</sup> -02 <sup>2</sup>	1			4,1		1,2	
	01 <sup>0</sup> -10 <sup>0</sup>	1/4			0,55		0,33	
	02 <sup>0</sup> -03 <sup>0</sup>	$(\sqrt{2}+1)^2/8$			1,2		1,5	
	02 <sup>0</sup> -03 <sup>2</sup>	0			0,55		0,33	
2-3	02 <sup>0</sup> -11 <sup>0</sup>	$(\sqrt{2}-1)^2/8$	7/2		0,27	3,6	0,1	4
	02 <sup>0</sup> -03 <sup>0</sup>	1/4			2		3,7	
	02 <sup>0</sup> -03 <sup>2</sup>	3/2			0,9		0,82	
	02 <sup>2</sup> -11 <sup>0</sup>	1/4			0,45		0,22	
	10 <sup>0</sup> -03 <sup>0</sup>	$(\sqrt{2}-1)^2/8$			3,7		11	
	10 <sup>0</sup> -03 <sup>2</sup>	0			1,5		2	
	$(\sqrt{2}+1)^2/8$				0,82			0,74

(где  $\mu$  — приведенная масса сталкивающихся молекул;  $\omega_{mn}$  — частота перехода;  $1/\alpha$  — характерная длина изменения потенциала) даны в табл. 2. Рассмотрены представляющие практический интерес случаи тушения гелием и молекулами CO<sub>2</sub> при сравнительно низкой температуре  $T=300$  К, когда эффект ангармоничности должен быть большим. При вычислении адиабатического фактора учитывался только основной экспоненциальный множитель Ландау — Теллера, что достаточно для качественного описания. Характерная длина изменения потенциала принята равной  $0,2 \cdot 10^{-8}$  см [3]. Для упрощения принимается, что заселенности компонент мультиплета относятся, как их статвеса.

Из табл. 2 видно, что относительное изменение адиабатических факторов достигает 3 в случае тушения гелием и 10 в случае тушения молекулами CO<sub>2</sub>. В то же время суммы квадратов матричных элементов с весом  $f_{mn}/f_{01}$  совпадают с суммами квадратов с точностью ~15% для тушения гелием и с точностью ~30% для тушения молекулами CO<sub>2</sub>. Это объясняется частично тем, что центры мультиплетов почти эквидистантны, а переходам между ними соответствуют наибольшие матричные элементы, и частично компенсацией, возникающей при суммировании. Компенсация улучшается при увеличении числа  $\nu$  вследствие увеличения числа компонент в мультиплетах. Если пренебречь отклонением суммы взвешенных квадратов матричных элементов от суммы квадратов, то

можно прийти к уравнению релаксации энергии в форме Ландау — Теллера. Проще всего это сделать, заметив, что сумма квадратов модулей матричных элементов перехода между двумя наборами состояний не меняется при замене исходных состояний в каждом наборе на их линейные комбинации. Используем для суммы квадратов представление, возникающее при выборе в качестве базовых состояний с плоской поляризацией изгибных колебаний. Приравнявая производную по времени от энергии симметричной моды, равной сумме энергий 1 и 2 мод, энергии, передаваемой в единицу времени в поступательные степени свободы при переходах между соседними мультиплетами, получаем

$$\frac{d}{dt} (E_1 + E_2) = -\hbar\omega_2 \sum_v (n_v P_v^{v+1} - n_{v+1} P_{v+1}^v),$$

где  $P_v^{v+1}$  — частота переходов из мультиплета  $v$  в  $v+1$ ;  $n_v$  — заселенность мультиплета ( $n_v = \sum_{v_3} n_{vv_3}$ ).

Используя представление

$$P_{v+1}^v = P_1^v \frac{2}{g_{v+1}} \sum_{\substack{v_1, v_{2x}, v_{2y} \\ 2v_1 + v_{2x} + v_{2y} = v}} (v_{2x} + 1),$$

где  $g_{v+1}$  — статвес мультиплета;  $v_{2x}$  и  $v_{2y}$  — колебательные числа изгибных колебаний, поляризованных в плоскостях  $xz$  и  $yz$ , можно получить обычно используемое уравнение

$$\frac{d}{dt} (E_1 + E_2) = -P_1^0 (1 - \alpha) (E_2 - E_2(T)),$$

где  $\alpha = e^{-\frac{\hbar\omega_2}{T}}$ .

Автор благодарит за обсуждение работы Л. М. Бибермана, С. Я. Бронина, М. Б. Железняк и А. Х. Мнацаканяна.

**Приложение. Доказательство единственности и сходимости к распределению типа Тринора.**

Введем потенциал относительно бальмановского распределения с температурой газа

$$\varphi_{v\beta} = \frac{n_{v\beta}}{G_{v\beta}},$$

где

$$G_{v\beta} = g_{v\beta} n_{00} e^{-E_{v\beta}/T}.$$

Согласно определению, потенциал основного состояния  $\varphi_{00} = 1$ . Выражение для  $V - \bar{V}$ -тока  $v\beta + v'\beta' \rightarrow v + k_1\lambda + v' - k_1\lambda'$  ( $k = 0, 1, 2$ ) в новых обозначениях имеет вид

$$(П.1) \quad \sigma_{(v\beta), (v'\beta')}^{(v+k_1\lambda), (v'-k_1\lambda')} (\varphi_{v\beta} \varphi_{v'\beta'} - \varphi_{v+k_1\lambda} \varphi_{v'-k_1\lambda'}),$$

где проводимость равна

$$\sigma_{(v\beta), (v'\beta')}^{(v+k_1\lambda), (v'-k_1\lambda')} = Q_{(v\beta), (v'\beta')}^{(v+k_1\lambda), (v'-k_1\lambda')} G_{v\beta} G_{v'\beta'}.$$

Ток между компонентами мультиплета имеет вид

$$(П.2) \quad \sigma_{(v\beta)}^{(v\lambda)} (\varphi_{v\beta} - \varphi_{v\lambda}),$$

где проводимость

$$\sigma_{(v\beta)}^{(v\lambda)} = P_{(v\beta)}^{(v\lambda)} G_{v\beta}$$

( $P_{(v\beta)}^{(v\lambda)}$  — частота переходов  $v\beta \rightarrow v\lambda$ ).

Проводимости инвариантны относительно замены начальных состояний на конечные и относительно перестановки партнеров по столкновению в начальных и конечных состояниях. Заметим, что ток (П.2) может быть записан в виде (П.1) при  $k = 0$  и замене индексов со штрихами на нули (так как  $\varphi_{00} = 1$ ).

В дальнейшем для краткости будем обозначать уровни одним индексом. Уравнения баланса заселенностей уровней запишутся в виде

$$(П.3) \quad \frac{dn_k}{dt} = - \sum_{l,m,n} \sigma_{kl}^{mn} (\varphi_k \varphi_l - \varphi_m \varphi_n),$$

где  $k, l, m, n$  принимают все значения из одной и той же совокупности. Система (П.3) аналогична кинетическому уравнению Больцмана, поэтому для нее может быть доказана  $H$ -теорема [7].

Введем функционал

$$H = \sum_k n_k \ln \varphi_k$$

и вычислим производную по времени

$$(П.4) \quad \frac{dH}{dt} = \sum_k (1 + \ln \varphi_k) \frac{dn_k}{dt}.$$

Из последнего уравнения следует, что необходимым условием стационарности заселенностей  $\frac{dn_k}{dt} = 0$  является обращение в нуль производной  $\frac{dH}{dt}$ . Подставляя (П.3) в (П.4) и симметризуя по индексам, получаем

$$(П.5) \quad \frac{dH}{dt} = - \frac{1}{4} \sum_{k,l,m,n} \ln \frac{\varphi_k \varphi_l}{\varphi_m \varphi_n} \sigma_{kl}^{mn} (\varphi_k \varphi_l - \varphi_m \varphi_n).$$

Так как члены суммы в (П.5) неотрицательны, то

$$(П.6) \quad \frac{dH}{dt} \leq 0.$$

Равенство в (П.6) возможно лишь в случае

$$(П.7) \quad \varphi_k \varphi_l - \varphi_m \varphi_n = 0$$

при  $\sigma_{kl}^{mn} \neq 0$ . Система (П.7) совпадает с условием обращения в нуль всех элементарных токов. Таким образом, для рассматриваемой системы запуление всех элементарных токов является необходимым и достаточным условием стационарности заселенностей. Поскольку  $H$  ограничено, то из (П.6) следует, что с течением времени токи затухают, а произвольное начальное распределение стремится к стационарному.

Переходя снова к двухиндексным обозначениям уровней в (П.7) и вспоминая, что во всех рассматриваемых процессах сохраняется сумма колебательных чисел мультиплетов, находим

$$\alpha_{v\beta} = e^{\gamma v}$$

(мы учли также нормировку  $\varphi_{00}=1$ ). Для заселенностей получаем

$$n_{v\beta} = G_{v\beta} \varphi_{v\beta} = n_{00} g_{v\beta} e^{\gamma v - \frac{E_{v\beta}}{T}},$$

что совпадает с (3.2). Это распределение можно рассматривать как частичное равновесие, возможное, если малы скорости  $V-T$ -процессов (в том же смысле, что и состояние газа с неравновесным химическим составом, если малы скорости химических реакций). Подчеркнем в заключение, что приведенное доказательство относится к некоторой окрестности основного уровня, в которой влияние  $V-T$ -процессов (как прямое, так и косвенное, связанное с учетом граничных условий при больших колебательных числах) пренебрежимо мало.

Поступила 24 VII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Теллер Е. К теории дисперсии звука. — Собрание трудов Л. Д. Ландау. Т. I. М., «Наука», 1969.
2. 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, № 4.
3. Herzfeld K. Deactivation of vibrations by collision in the presence of fermu resonance. — «J. Chem. Phys.», 1967, vol. 47, N 2, p. 743.
4. Seeber K. N. Radiative and collisional transition between coupled vibrational modes of CO<sub>2</sub>. — «J. Chem. Phys.», 1971, vol. 55, N 10, p. 5077.
5. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., ИЛ, 1949.
6. Treanore C. E., Rich T. W., Rehm R. G. Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange-dominated collisions. — «J. Chem. Phys.», 1968, vol. 48, N 4, p. 1798.
7. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М., ИЛ, 1960.