

4. Каланов Т. З., Осипов А. И., Панченко В. Я. О распределении колебательной энергии в бинарной реагирующей смеси молекулярных газов в поле резонансного лазерного излучения. — ПМТФ, 1977, № 4.
5. Кубо Р. Статистическая механика. М., «Мир», 1967.
6. Петерсон Э., Уайтмер Р. Химия в атомной технологии. М., Атомиздат, 1967.
7. Кудрин Л. П., Михайлова Ю. В. Кинетика возбуждения молекулярных газов лазерным излучением. — ЖЭТФ, 1975, т. 68, вып. 6, с. 2095.

УДК 539.196.5

## УСЛОВИЯ ПРИМЕНИМОСТИ ДИФFUЗИОННОГО ОПИСАНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

М. Н. Сафарян

(Москва)

Описание колебательной релаксации методами классической статистики и механики имеет ряд преимуществ, главное из которых, по-видимому, состоит в возможности использования вместо большого числа уравнений баланса на отдельных уровнях одного кинетического уравнения для функции распределения по колебательной энергии, а в ряде случаев и в возможности более общего и наглядного учета различных факторов, характеризующих внутри- и межмолекулярное взаимодействие. Вариантом классической теории колебательной релаксации при слабом взаимодействии молекул с газом является диффузионная теория, в которой кинетическим уравнением служит диффузионное уравнение фоккер-планковского типа. В частности, в рамках этой теории на основе решения диффузионного уравнения из [1] было проведено детальное исследование влияния ангармоничности при различных значениях параметра адабатичности  $\xi_0$  на кинетические характеристики процесса [2]; ранее [3] в диффузионном приближении рассматривалась колебательная релаксация в среде легкого инертного газа (для гармонических и ангармонических осцилляторов), что, как показано в [1], соответствует релаксации при неадиабатическом взаимодействии с термостатом ( $\xi_0 \rightarrow 0$ ).

Возможность описания колебательной кинетики в рамках диффузионной теории содержит в себе два принципиальных вопроса: 1) о возможности аппроксимации кинетического уравнения для классических осцилляторов уравнением фоккер-планковского типа, 2) о возможности описания классическими методами релаксации квантовых осцилляторов либо соответствия результатов классической и квантовой теории релаксации при слабом взаимодействии молекул со средой. В данной работе рассматривается первый из этих вопросов.

**1. Общий вид условий.** Согласно [4], линейное интегро-дифференциальное уравнение, которое принимается за исходное в теории релаксации молекул в среде частиц термостата, в пренебрежении влиянием границ приводится к дифференциальному уравнению  $2n$ -го порядка в дивергентной форме

$$(1.1) \quad \partial f / \partial t = -\operatorname{div} j;$$

$$(1.2) \quad -j = \frac{1}{2} B_2 f^0 \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} + \sum_{n=2} \left\{ \frac{1}{(2n)!} B_{2n} f^0 \frac{\partial^{2n-1} \varphi}{\partial \varepsilon^{2n-1}} + \sum_{m=1}^{n-1} D_{n,2m} \times \right. \\ \left. \times \left( \frac{d^{2m-1}}{d\varepsilon^{2m-1}} (B_{2n} f^0) \frac{\partial^{2n-2m} \varphi}{\partial \varepsilon^{2n-2m}} - \frac{d^{2m}}{d\varepsilon^{2m}} (B_{2m} f^0) \frac{\partial^{2n-2m-1} \varphi}{\partial \varepsilon^{2n-2m-1}} \right) \right\} \equiv \sum_{n=1} j_n,$$

где  $f(\varepsilon, t)$  — функция распределения по колебательной энергии  $\varepsilon$ ;  $f^0(\varepsilon)$  — ее равновесное значение при  $t \rightarrow \infty$ ;  $\varphi = f/f^0$ ;  $B_{2n}$  — моменты перехода

2n-го порядка, для которых здесь принимаем

$$(1.3) \quad B_{2n} = \frac{\langle (\Delta \varepsilon)^{2n} \rangle}{\tau} \approx \frac{\langle (\Delta \varepsilon)^{2n} \rangle}{\tau_0},$$

$\Delta \varepsilon$  — изменение  $\varepsilon$  за столкновение; угловые скобки — усреднение по всем параметрам столкновения;  $\tau_0$  — время свободного пробега молекул;  $D_{n,2m}$  — некоторые коэффициенты [4], из которых здесь используются  $D_{22} = 1/4!$ ,  $D_{32} = 2/6!$ ,  $D_{34} = -3/6!$  и  $|D_{n,2n-2}/D_{n+1,2n}| \approx 10$ .

Если в (1.2) сохранить только первый член, то (1.1) перейдет в уравнение фоккер-планковского типа, использованное в [1—3]:

$$(1.4) \quad \frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \varepsilon} j_1, \quad \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left\{ B f^0 \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} \right\}, \quad B = \frac{1}{2} B_2.$$

Условия аппроксимации (1.2) фоккер-планковским членом\* в общем виде кратко рассматривались в [4].

В данной работе ограничимся рассмотрением в (1.2) первых трех членов  $j \approx j_1 + j_2 + j_3$  и за искомые условия аппроксимации примем

$$(1.5) \quad |j_1| \gg |j_2|, \quad |j_1| \gg |j_3|.$$

В некоторых случаях отклонения системы от равновесия условия, при которых первый член в (1.2) много больше следующего за ним, можно свести к соотношениям для моментов перехода.

В околоравновесной стадии процесса,  $t > \tau_r$  ( $\tau_r$  — время релаксации), а также для систем с незначительным отклонением от равновесия в предположении справедливости неравенств

$$(1.6) \quad \left| \frac{\partial^l \bar{\varphi}}{\partial \varepsilon^l} \frac{d^{2n-l}}{d\varepsilon^{2n-l}} (B_{2n} f^0) \right| \gg \left| \frac{\partial^{l+1} \bar{\varphi}}{\partial \varepsilon^{l+1}} \frac{d^{2n-l-1}}{d\varepsilon^{2n-l-1}} (B_{2n} f^0) \right|$$

в (1.2) можно пренебречь членами  $\partial^l \bar{\varphi} / \partial \varepsilon^l$ ,  $l \geq 2$ , и первое соотношение в (1.5) запишется в виде

$$(1.7) \quad B_2 f^0 \gg \frac{1}{12} \left| \frac{d^2}{d\varepsilon^2} (B_4 f^0) \right|.$$

Соотношения (1.6) реализуются, в частности, для начального больцмановского распределения с температурой  $T_0$  в моменты времени  $t$  такие, что  $\left| 1 - \frac{T_0}{T} \right| e^{-t/\tau_r} \ll 1$ .

С учетом  $f^0 \sim e^{\varepsilon/kT}$  (1.7) примет вид

$$(1.8) \quad \bar{B}_2 \gg \frac{1}{12} \left[ \bar{B}_4 - 2 \frac{d\bar{B}_4}{dy} + \frac{d^2 \bar{B}_4}{dy^2} \right]; \quad \bar{B}_{2n} = \frac{B_{2n}}{(kT)^{2n}} \frac{\omega_0}{\omega(\varepsilon)}, \quad y = \frac{\varepsilon}{kT},$$

где  $\omega(\varepsilon)$  — частота колебаний молекулы-осциллятора, имеющего энергию  $\varepsilon$ ;  $T$  — температура термостата.

В существенно неравновесной стадии ( $t \ll \tau_r$ ) релаксации распределения такого, что можно положить  $\frac{\partial^l \bar{\varphi}}{\partial y^l} \approx \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial y}$  (это, в частности, выполняется для начального больцмановского распределения с  $T_0 \gg T$ ), условие, эквивалентное (1.8), запишется в виде

$$(1.9) \quad \bar{B}_2 \gg \frac{1}{12} \left[ \bar{B}_4 - 3 \frac{d\bar{B}_4}{dy} + \frac{d^2 \bar{B}_4}{dy^2} \right].$$

\* Отметим, что здесь под фоккер-планковским понимается член с  $B_2$ ; фактически он включает в себя два члена ( $\langle \Delta \rangle$  и  $\langle \Delta^2 \rangle$ ), которые фигурируют в обычном фоккер-планковском уравнении.

Условие (1.9), как и (1.8), не зависит от ширины (и свойств) начального распределения, но лишь от свойств моментов перехода при заданной температуре термостата  $T$ ; это следствие того, что (1.9) фактически получено для достаточно широкого распределения.

Пусть начальное распределение по форме подобно гауссову

$$(1.10) \quad f(\varepsilon, 0) = A \exp\left\{-\frac{p}{(kT)^2}(\varepsilon - \varepsilon_0)^2\right\}, \quad \int f(\varepsilon, 0) d\varepsilon = 1,$$

при  $p \gg 1$ ,  $p|y - y_0| < 1$  для  $t \ll \tau_r$  искомое условие соответствует (1.9). При  $p \gg 1$  требуется дополнительное рассмотрение, поскольку, как известно, уравнение фоккер-планковского типа не описывает начальные моменты времени для релаксации распределения с предельно малой дисперсией. Очень быстрое за  $t \simeq t_0$ ,  $t_0 \sim 5\tau_0$  ( $\overline{B}\tau p > 1$ ) «размывание» начального распределения позволяет пользоваться этим уравнением с момента  $t \geq t_0$  [5]. Для моментов  $t \geq t_0$ ,  $t \ll \tau_r$  ( $t_0 \ll \tau_r$ ) должны выполняться условия аппроксимации типа (1.9). Разложение (1.2) позволяет также оценить верхнее значение параметра  $p$  (или нижнее значение  $T_0$ ,  $T_0 \ll T$ , для бальцмановского распределения), т. е. минимальную ширину начального распределения, при которой приемлемо диффузионное приближение и для моментов  $0 \leq t < t_0$ ; некоторые такие оценки даны ниже.

Дальнейшая конкретизация условий (1.5), (1.8), (1.9) требует знания моментов перехода  $B_{2n}$ .

2. Расчет моментов перехода  $B_{2n}$ . Расчет величины  $\Delta\varepsilon$  выполняется здесь в рамках модели «осциллятора с внешней силой», т. е. предполагается, что изменение колебательной энергии молекулы за столкновение эквивалентно изменению энергии осциллятора под действием внешней силы  $F(t)$ , возникающей в результате взаимодействия сталкивающихся частиц.

Имеем

$$(2.1) \quad \Delta\varepsilon = \int_{-\infty}^{\infty} F(t) \dot{r}(t) dt,$$

где  $\dot{r}(t) = dr/dt$ ,  $r(t)$  — траектория колебательного движения осциллятора;  $F(t)$  — составляющая силы вдоль оси молекулы; ниже  $F(t)$  считается четной функцией от  $t$ .

Обозначим:  $\omega_0$  и  $\mu$  — основная частота колебаний и приведенная масса осциллятора,  $r_*(t) = r(t)$  в отсутствие внешней силы,  $r_e$  — равновесное значение  $r_*(t)$ .

Рассмотрим сначала случай гармонического осциллятора

$$(2.2) \quad r_* - r_e = r_0 \sin(\omega_0 t + \varphi_0), \quad r_0 = \frac{1}{\omega_0} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu}}.$$

Для этой модели, как известно [6],  $\dot{r}(t)$  можно представить в виде

$$(2.3) \quad \dot{r}(t) = \operatorname{Re} \left\{ e^{i\omega_0 t} \left[ \int_{-\infty}^t \frac{1}{i\omega_0} F(t) e^{i\omega_0 t} dt + \omega_0 r_0 \cos \varphi_0 + i\omega_0 r_0 \sin \varphi_0 \right] \right\}.$$

Из (2.1) с учетом (2.3) имеем

$$(2.4) \quad \Delta\varepsilon = \frac{1}{\mu} \int_{-\infty}^{\infty} F(t) e^{i\omega_0 t} dt \int_{-\infty}^t F(z) e^{-i\omega_0 z} dz + \omega_0 r_0 \cos \varphi_0 \int_{-\infty}^{\infty} F(t) e^{i\omega_0 t} dt =$$

$$(2.5) \quad \begin{aligned} &= \frac{1}{2\mu} |F_1|^2 + \omega_0 r_0 \cos \varphi_0 F_1; \\ F_1 &= \int_{-\infty}^{\infty} F(t) e^{i\omega_0 t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} F(t) \cos \omega_0 t dt. \end{aligned}$$

Выражение (2.4), (2.5) совпадает со значением  $\Delta\varepsilon$ , полученным несколько другим путем в [6] при тех же условиях.

С учетом (2.4) имеем

$$(2.6) \quad (\Delta\varepsilon)^{2n} = \sum_{s=0}^{2n} \binom{2n}{s} (\omega_0 r_0)^s \cos^s \varphi_0 \left( \frac{1}{2\mu} |F_1|^2 \right)^{2n-s} F_1^s.$$

Из (2.6) с учетом (2.2) после усреднения по всем случайным значениям начальной фазы колебаний  $\varphi_0$  осцилляторов и по столкновениям получаем

$$(2.7) \quad \bar{B}_{2n} = \sum_{s=0}^n \frac{(2n)! 2^s}{[(2s)!! (2n-2s)! s!]} y^s \left( \frac{1}{2\mu kT} |F_1|^2 \right)^{2n-s},$$

здесь и ниже угловые скобки (как и в (1.3)) — усреднение по всем параметрам столкновения, но в единицу времени.

За параметр, характеризующий слабое взаимодействие осцилляторов со средой, принимается величина

$$(2.8) \quad \zeta_1 = \frac{\left\langle \left( \frac{1}{2\mu kT} |F_1|^2 \right)^2 \right\rangle}{\left\langle \frac{1}{2\mu kT} |F_1|^2 \right\rangle} \ll 1$$

и также

$$(2.9) \quad \zeta_k = \frac{\left\langle \left( \frac{1}{2\mu kT} |F_1|^2 \right)^{k+1} \right\rangle}{\left\langle \left( \frac{1}{2\mu kT} |F_1|^2 \right)^k \right\rangle}, \quad k > 1, \quad \zeta_0 = \tau \left\langle \frac{1}{2\mu kT} |F_1|^2 \right\rangle.$$

С учетом (2.8), (2.9) выражение (2.7) можно записать в виде

$$(2.10) \quad \begin{aligned} \bar{B}_{2n} &= \frac{2^n (2n-1)!!}{n!} \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right)^n \left\langle \left( \frac{1}{2\mu kT} |F_1|^2 \right)^n \right\rangle \left[ 1 + \sum_{h=1}^n \frac{(2n)!! n!}{(2n-2h)!! (n-h)! 2^h k!} \times \right. \\ &\quad \left. \times \left( \frac{kT}{2\varepsilon} \right)^h \prod_{s=0}^{h-1} \zeta_{n+s} \right], \end{aligned}$$

следовательно, с точностью до членов порядка  $\zeta_n/y$  момент перехода  $2n$ -го порядка для гармонических осцилляторов равен

$$(2.11) \quad \bar{B}_{2n} \cong \frac{2^n (2n-1)!!}{n!} y^n \left\langle \left( \frac{1}{2\mu kT} |F_1|^2 \right)^n \right\rangle = \frac{1}{\tau} \frac{2^n (2n-1)!!}{n!} y^n \prod_{k=0}^{n-1} \zeta_k.$$

Формулу (2.11) можно также получить, если вместо (2.1) принять

$$(2.12) \quad \Delta\varepsilon = \int_{-\infty}^{\infty} F(t) r_*(t) dt,$$

что соответствует выражению для  $\Delta\varepsilon$ , использованному в [1] при расчете коэффициента диффузии осцилляторов  $B = (1/2)B_2$  [7].

Получим далее  $B_{2n}$  для ангармонических осцилляторов; пусть

$$(2.13) \quad r_*(t) = r(\varepsilon, \cos(\omega t + \varphi_0)), \quad \omega = \omega(\varepsilon),$$

тогда в приближении (2.12) с учетом (2.13) имеем (см. также [1])

$$(\Delta\varepsilon)^{2n} = \left[ \sum_{k=1}^{\infty} k\omega F_{k\omega} r_k \sin k\varphi_0 \right]^{2n},$$

$$F_{k\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} F(t) \cos k\omega t dt, \quad r_k = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} r_*(z) \cos kz dz, \quad z = \omega t + \varphi_0.$$

Полагая

$$(2.14) \quad r_m r_k \left\langle \frac{1}{2\mu} F_{m\omega} F_{k\omega} \right\rangle \ll r_1^2 \left\langle \frac{1}{2\mu} |F_1|^2 \right\rangle \quad (m, k > 1),$$

с точностью до членов порядка \*

$$(2.15) \quad \zeta_{\omega n} = \frac{\left\langle \left( \frac{1}{2\mu k T} |F_{1\omega}|^2 \right)^{n+1} \right\rangle}{\left\langle \left( \frac{1}{2\mu k T} |F_{1\omega}|^2 \right)^n \right\rangle} \quad (\zeta_{\omega 1} \ll 1)$$

получаем для ангармонических осцилляторов

$$(2.16) \quad \bar{B}_{2n} \simeq \frac{(2n-1)!!}{n!} \frac{\omega_0}{\omega} \left( \frac{\mu\omega^2 r_1^2}{kT} \right)^n \left\langle \left( \frac{1}{2\mu k T} |F_{1\omega}|^2 \right)^n \right\rangle.$$

Выражение (2.16) можно получить из (2.12) с учетом (2.2), если в (2.2) заменить  $\omega_0$  на  $\omega(\varepsilon)$  и  $r_0$  на  $r_1$ . Выражение (2.16) соответствует расчету  $B_{2n}$ , в котором ангармоничность учитывается в приближении (2.14), а взаимодействие со средой — в приближении  $y \gg \zeta_{\omega 1}$ , позволяющем использовать формулу (2.12).

**3. Условие применимости диффузионного приближения.** С учетом (2.11) из (1.8) получаем искомые условия для процесса (или стадии процесса) со слабым отклонением от равновесия

$$(3.1) \quad \zeta_1 \ll 2y \ll 8/\zeta_1.$$

В ограниченной области энергии вместо (3.1) могут быть справедливы несколько более слабые условия, в частности, при  $y \geq 1/8$  достаточно  $\zeta_1 \ll 4y$ , при  $y \leq 10$   $\zeta_1 \ll 8/y$ .

Из (1.10) соответственно получаем условия для существенно неравновесной стадии процесса релаксации достаточно широкого начального распределения:

$$(3.2) \quad \zeta_1 \ll y \ll 1/\zeta_1$$

и  $\zeta_1 \ll 2y$  при  $y \leq 2/3$ ;  $y \ll 8/\zeta_1$  при  $4 \leq y \leq 15$ ;  $y \ll 4/\zeta_1$  при  $y \gg 1$  ( $y \geq 20$ ).

\* Следует учесть, что при  $\omega = \omega_0$   $\zeta_{\omega k}$  и  $F_{1\omega}$  переходят соответственно в  $\zeta^k$  и  $F_1$ .

Для сравнительно узкого начального распределения оценку условия типа (3.2) при  $t \ll t_0$  можно получить, подставляя в (1.2) начальное значение  $\varphi$ ; в результате получаем, что для Больцмановского распределения с  $T_0 \ll T$  в (3.2) правое неравенство следует заменить на  $yT/T_0 = \varepsilon/kT_0 \ll 1/\zeta_1$ , а для распределения вида (1.10) с  $p \gg 1$  в области  $|y - y_0| \leq 1/p$  соответственно на  $-y_0 p \ll 1/\zeta_1$ ,  $y_0 > 1$ . Следовательно, чем слабее взаимодействие ( $\zeta_1 \ll 1$ ), тем лучше диффузионное приближение описывает релаксацию распределения с малой дисперсией.

Условия (3.1), (3.2) следуют из первого соотношения в (1.5). Можно показать, что при этом второе неравенство в (1.5) выполняется автоматически: с учетом выражения для  $j_3$  в приближении  $\zeta_1 \ll 1$ ,  $\zeta_n \sim \zeta_1$  получаем  $|j_2| > |j_3|$  за исключением значений  $y$ , где правая часть (1.8), (1.9) обращается в нуль. Для таких значений  $y$  ( $y = 2 \pm \sqrt{2}$  для (1.8) и  $y = 3 \pm \sqrt{7}$  для (1.9)) из  $|j_1| \gg |j_3|$  вместо (3.1), (3.2) следуют более слабые условия  $\zeta_1^2 \ll y^2 \ll 1/\zeta_1^2$ .

Использование вместо (2.11) точного значения  $\bar{B}_{2n}$  (2.10) при  $\zeta_1 \ll 1$  ( $\zeta_n \sim \zeta_1$ ) не приводит к заметному изменению условий (3.1), (3.2). Это означает, что в рамках диффузионного приближения коэффициент  $B = (1/2)B_2$  достаточно рассчитывать с помощью простой формулы (2.12). Отметим также, что уравнение (1.1) с (1.2), строго говоря, справедливо в области  $\varepsilon \gg |\Delta\varepsilon|$  или (в среднем)  $y \gg \langle \Delta/kT \rangle 1/\tau \sim \zeta_0$ , поэтому условие  $y > \zeta_1 \geq \zeta_0$  здесь является необходимым.

Вышеизложенные условия получены для гармонических осцилляторов. Для ангармонических осцилляторов аналогичное рассмотрение с учетом (2.16) приводит в целом к замене в данных выше условиях параметра  $\zeta_1$  на  $\zeta_{\omega 1}(\omega/\omega_0)^2 \simeq \zeta_{\omega 1} (d \ln \zeta_{\omega 0} \zeta_{\omega 1} / dy \leq 1)$ . Некоторое отличие имеется в области энергии, близкой к энергии диссоциации, но это отличие принципиальное, кроме того, область такой энергии требует особого рассмотрения; в частности, коэффициенты  $B_{2n}$  нужно рассчитать с точностью, аналогичной точности расчета  $B_2$  в [1]. Результатом будет физически отличаться от (2.16) учетом влияния неэлектронных переходов.

Рассмотрим, чем обеспечивается при колебательно-поступательном обмене условие слабого взаимодействия:  $\zeta_1 \ll 1$ ,  $\zeta_{\omega 1} \ll 1$ . Для этого в качестве примера аналогично [1] для  $F(t)$  воспользуемся известным выражением

$$(3.3) \quad F(t) = -\frac{1}{4} \alpha M v^2 \operatorname{sch}^2 \frac{avt}{2},$$

где  $\alpha$  — параметр межмолекулярного потенциала экспоненциального вида;  $M = 2m\mu/(4\mu + m)$ ;  $m$  и  $v$  — соответственно масса и относительная скорость частицы термостата. Выражение (3.3) для  $F$  предполагает: 1) изменение энергии  $\Delta\varepsilon$  осциллятора в результате столкновения не влияет на траекторию движения частицы термостата; 2) потенциал межмолекулярного взаимодействия линейно зависит от колебательной координаты  $r(t)$ ; 3) основной вклад в  $\Delta\varepsilon$  дают коллинеарные столкновения. Последние два допущения в приближении (2.12), (2.14) не являются существенными, а первое можно записать в виде (ср. (3.1), (3.2))

$$\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle \simeq \tau B_2 \ll (kT)^2, \text{ т. е. } y \zeta_{\omega 0} \ll 1$$

((3.3) дает завышенное значение  $\zeta$  в случае слабоадиабатического взаимодействия).

С учетом (3.3), (2.5) после усреднения величины  $(|F_1|^2)^k$  по  $\nu$  имеем

$$(3.4) \quad \left\langle \left( \frac{1}{2\mu k T} |F_1|^2 \right)^k \right\rangle \cong \frac{1}{\tau_0} \frac{M}{\mu} I_k(\xi_0), \quad \zeta_k = \frac{M}{\mu} \frac{I_{k+1}}{I_k};$$

$$(3.5) \quad I_k(\xi_0) = \xi_0^{2k} \int_0^\infty e^{-y} \operatorname{csch}^{2k} \left( \frac{\xi_0}{\sqrt{y}} \right) dy, \quad \xi_0 = \frac{\pi \omega_0}{\alpha} \left( \frac{M}{2kT} \right)^{1/2},$$

где  $\xi_0$  — параметр адиабатичности, а  $I_k$  при  $k = 1$  переходит в фактор адиабатичности  $\Phi(\xi_0)$  [1].

Интеграл  $I_k(\xi_0)$  рассчитывается в явном виде в предельных случаях:  $\xi_0 \ll 1$  и  $\xi_0 \gg 1$ . Для случая неадиабатического взаимодействия  $\xi_0 \ll 1$  получаем

$$(3.6) \quad I_k(\xi_0) \simeq k! \left( 1 - \frac{\xi_0^2}{3} + \dots \right) \simeq k!$$

В противоположном случае адиабатического взаимодействия,  $\xi_0 \gg 1$ , используя для расчета метод перевала, получаем\*

$$(3.7) \quad I_k(\xi_0) \simeq 2(2\xi_0)^{2k} (k\xi_0)^{1/3} \exp(-3(k\xi_0)^{2/3})$$

(практически (3.7) обеспечивает достаточную для оценок точность при условии  $4k \exp\left(-2\left(\frac{\xi_0^2}{k}\right)^{1/3}\right) < 1$ ). При  $2 \leq k\xi_0 \leq 20$  для  $I_k(\xi_0)$  можно принять аппроксимацию

$$(3.8) \quad I_k(\xi_0) \simeq \frac{3}{2} \frac{1}{k^2} (2\xi_0)^{2k-2} \exp\left(-\frac{2}{3} k\xi_0\right).$$

Заменяя в (3.4) — (3.8)  $\omega_0$  на  $\omega$  и  $\xi_0$  на  $\xi$  ( $\xi = \xi_0 \omega / \omega_0$ ), получим значения  $\left\langle \left( \frac{1}{2\mu k T} |F_{1\omega}|^2 \right)^k \right\rangle$  и  $\zeta_{\omega k}$  для ангармонических осцилляторов.

Из (3.4) — (3.8) имеем

$$(3.9) \quad \zeta_1 \simeq \zeta_{\omega 1} = 2M/\mu, \quad \zeta_n \cong \zeta_{\omega n} = (n+1)M/\mu;$$

$$(3.10) \quad \zeta_{\omega 1} \cong 5(M/\mu)\xi^2 \exp(-1,8\xi^{2/3}),$$

$$\zeta_{\omega n} \cong \frac{M}{\mu} (2\xi)^2 \exp\left(-2\left(\frac{\xi^2}{n}\right)^{1/3}\right), \quad \xi = \xi_0 \frac{\omega}{\omega_0} \gg 1;$$

$$(3.11) \quad \zeta_{\omega n} \cong \frac{M}{\mu} \left(\frac{2n}{n+1}\right)^2 \xi^2 \exp\left(-\frac{2}{3} \xi\right), \quad 2 \leq n\xi \leq 20.$$

Полагая в (3.10), (3.11)  $\omega = \omega_0$ ,  $\xi = \xi_0$ , получим  $\zeta_n$ .

Из (3.9) — (3.11) следует, что условие слабого взаимодействия  $\zeta_1 < 1$ ,  $\zeta_{\omega 1} < 1$  выполняется, если реализуется хотя бы одно из соотношений:  $\xi = \xi_0 \omega / \omega_0 \gg 1$ ,  $M/\mu$  — любое;  $\xi_0 \omega / \omega_0 \geq 2$ ,  $M/\mu \sim 1$ ;  $2M/\mu < 1$ ,  $\xi_0 \geq 0$ ; (3.10), (3.11) позволяют при  $\xi \gg 1$  несколько более, чем (3.1), (3.2), детализировать условия (1.8), (1.9); отличие не принципиальное.

Таким образом, для оценки возможности использования классического диффузионного уравнения (1.4) нужно проводить сравнение коэф-

\* В (3.7) отношение масс атомов осцилляторов принято равным единице, для гетерогенной молекулы нужно ввести соответствующий множитель.

коэффициента диффузии с моментом перехода четвертого порядка, т. е.  $B_2$  с  $B_4$ . Для применимости (1.4) в случае осциллятора, возбуждаемого силой  $F(t)$ , необходимо, чтобы параметр  $\zeta_{\omega_1}$  (2.15) был мал по сравнению с единицей; энергетическая область применимости ограничена условиями  $\zeta_{\omega_1} < \varepsilon/kT < 1/\zeta_{\omega_1}$ . Условие малости  $\zeta_{\omega_1}$  реализуется, если взаимодействие адиабатично или соотношение масс молекулы и среды такое же, как для броуновской частицы. Расчет  $\langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle$  с помощью формулы (2.12) и применимость уравнения (1.4) имеют одинаковую степень приближения.

Поступила 6 XII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сафарян М. Н. Учет ангармоничности колебаний в диффузионной теории колебательной релаксации двухатомных молекул. — «Докл. АН СССР», 1974, т. 217, № 6; Сафарян М. Н. Кинетика колебательно-поступательного обмена двухатомных молекул — ангармонических осцилляторов в среде инертного газа. I. Диффузионное приближение. Препринт Ин-та проблем механики АН СССР, 1974, № 41.
2. Сафарян М. Н., Скребков О. В. Кинетика колебательно-поступательного обмена двухатомных молекул — ангармонических осцилляторов в среде инертного газа. — ФГВ, 1975, № 4.
3. Сафарян М. Н., Стуноченко Е. В. К теории колебательной релаксации двухатомных молекул. — ПМТФ, 1965, № 1; Сафарян М. Н., Пручкина Н. М. К колебательной релаксации ангармонических осцилляторов. — «Теор. и эксперим. химия», 1970, т. 6, № 3.
4. Сафарян М. Н. Об аппроксимации интегро-дифференциального уравнения уравнением фоккер-планковского типа. — ПМТФ, 1977, № 5.
5. Keilson J., Storer J. On brownian motion, Boltzmann's equation, and the Fokker — Planck equation. — «Quart. Appl. Math.», 1952, vol. 10, N 3; Berman P. R. Brownian motion of atomic systems: Fokker — Planck limit of the transport equation. — «Phys. Rev.», 1974, vol. 9, N 5.
6. Takayanagi R. Vibrational and rotational transitions in molecular collisions. — «Progress of Theor. Phys.», 1963, Suppl. N 25.
7. Brau C. A. Classical theory of vibrational relaxation of anharmonic oscillators. — «Physica», 1972, vol. 58, N 4.

УДК 537.521

### ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПАДА ПЛАЗМЫ, СОЗДАВАЕМОЙ ИМПУЛЬСНЫМ ПУЧКОМ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В СМЕСИ He — Ne ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Ю. Д. Королев, А. П. Хузеев

(Томск)

К низкотемпературной плазме, образованной при воздействии электронных пучков на плотные газы, проявляется в последнее время повышенный интерес. Он обусловлен возможностью изучения плазмохимических реакций в условиях глубокой неравновесности [1], а также перспективностью реализации новых методов накачки газовых лазеров: при рекомбинации [2], перезарядке [3], образовании сложных комплексов [4, 5] и др. Рассматриваемая плазма характеризуется высокими скоростями реакций с участием заряженных и нейтральных частиц, что в значительной степени определяет сложность ее экспериментального