

**СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ
КЛАССИЧЕСКОГО ДИФФУЗИОННОГО И КВАНТОВОГО РАСЧЕТОВ
КОЛЕБАТЕЛЬНО-ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ**

М. Н. Сафарян, О. В. Скребок
(Москва)

В [1] на основе численного решения диффузионного уравнения из [2] было проведено исследование колебательной релаксации ангармонических осцилляторов в среде инертного газа, определено относительное влияние ангармоничности на кинетику функции распределения и средней энергии, выявлена зависимость релаксации средней энергии системы от степени отклонения ее от равновесия в каждый момент времени и т. д. Возникает вопрос, насколько результаты [1] применимы к квантовым системам, и в более общем виде, каковы границы применимости классического диффузионного расчета. Для количественного ответа на этот вопрос необходимо провести последовательное сравнение с соответствующим квантовомеханическим расчетом. Такое сравнение выполнено в данной работе (см. [3]).

Обозначения: ε — колебательная энергия; ε_i — энергия, соответствующая i -му колебательному уровню; $f(\varepsilon, t)$ — функция распределения; $f_i(t)$ — заселенность i -го уровня; f^0 и f_i^0 — равновесные (при температуре T) значения; T — температура термостата; T_0 — начальная колебательная температура; $\bar{\varepsilon}(t)$ — средняя энергия, ε_0 — энергия в начальный момент времени; τ_1 — время колебательной релаксации гармонических осцилляторов; ω_0, μ, D — основная частота, приведенная масса и энергия диссоциации осциллятора; N — число уровней квантового осциллятора; ξ_0 — параметр адиабатичности; $\xi_0 = (\omega_0 \pi / \alpha) \sqrt{M/2kT}$ (M — приведенная масса осциллятора и частицы термостата, α — параметр потенциала межмолекулярного взаимодействия); $F(t)$ — сила, действующая на осциллятор в результате столкновения; P_{ik} — вероятность перехода осциллятора с i -го на k -й уровень в единицу времени; $a = D/kT$, $a_0 = D/kT_0$, $\omega_{ik} = (1/\hbar) |\varepsilon_i - \varepsilon_k|$, $\tau = t/\tau_1$, $\varphi = f/f^0$, $\varphi_i = f_i/f_i^0$, $x = \varepsilon/D$, $\theta = \hbar\omega/kT$, $\theta_0 = \hbar\omega_0/kT_0$.

1. Постановка вопроса. Исходные уравнения. Классический и квантовый способы расчета, как известно, эквивалентны при условии

$$(1.1) \quad \theta_{\max} = \hbar\omega_0/kT_{\min} \ll 1$$

(T_{\min} — наименьшее из значений T и T_0). Это условие достаточное, но при определении ряда кинетических характеристик оно может быть и не необходимым. Фактически еще одной величиной, определяющей возможность применения классического метода расчета к квантовым системам, является момент времени кинетического процесса. Известно, что уравнение фоккер-планковского типа при сильно градиентной начальной функции распределения не описывает ранние (очень короткие по сравнению с временем релаксации) моменты времени, но, начиная с некоторого момента, для применимости этого уравнения величина начального градиента роли не играет. С другой стороны, если для начально сильно возбужденных осцилляторов не интересоваться околоравновесным состоянием системы, а при $T_0 \ll T$, напротив — ранними моментами времени, то вместо условия (1.1) можно принять

$$1.2) \quad \theta(t) \cong \hbar\omega_0/\bar{\varepsilon}(t) \ll 1, \quad \theta(t) < \theta_{\max},$$

где $\bar{\varepsilon}(t)$ — средняя энергия осциллятора в интересующие нас моменты времени; оценку моментов времени, для которых выполняется (1.2), можно получить с помощью приближенного соотношения $\bar{\varepsilon}(t) = \bar{\varepsilon}_p - (\bar{\varepsilon}_p - \bar{\varepsilon}_0) e^{-t/\tau_k}$ (τ_k — время колебательной релаксации осцилляторов, $\bar{\varepsilon}_p$ — равновесное значение $\bar{\varepsilon}(t)$, $\bar{\varepsilon}_p = \bar{\varepsilon}$ при $t \rightarrow \infty$). Это менее жесткое, чем (1.1), условие объясняется тем, что область существенного изменения кинетических характеристик $\bar{\varepsilon}$, $\bar{\varepsilon} \gg \bar{\varepsilon}(t)$, т. е. масштаб задачи, зависит от времени. Таковы качественные аргументы в пользу более широкой, чем следует из (1.1), области применения классического метода расчета.

Чтобы выяснить, до каких конкретно значений θ , для каких конкретно величин и моментов времени можно пользоваться результатами классического описания процесса, необходимо, как уже отмечалось, провести последовательное сравнение с соответствующим квантовомеханическим расчетом. При этом в основу сравниваемых классического и квантовомеханического расчетов кинетики процесса должны быть заложены эквивалентные допущения о характере взаимодействия осцилляторов с термостатом; ниже записаны исходные уравнения, удовлетворяющие этому требованию.

В классическом описании кинетики процесса использовалось уравнение диффузионного типа из [2], которое можно записать в виде (подробнее см. [1,2])

$$(1.3) \quad \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left\{ B f^0 \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} \right\}; \quad \frac{\partial f}{\partial t} = 2\eta_1 k T \mu \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left\{ \left[\sum_{n=1}^{\infty} (n\omega)^2 |r_n|^2 \mathcal{F}_n \right] f^0 \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} \right\},$$

где

$$(1.4) \quad \eta_1 = \frac{1}{2\tau_0} \frac{|F_{r.o}|^2}{\mu k T} \equiv (\tau_1)_{кл}^{-1}; \quad \mathcal{F}_n(\varepsilon, \xi_0) = \frac{\langle |F_n|^2 \rangle}{\langle |F_{r.o}|^2 \rangle};$$

F_n и $F_{r.o}$ — фурье-компоненты силы соответственно для частоты ω и ω_0 ; r_n — фурье-компоненты невозмущенного колебательного движения $r(t)$ осциллятора; угловые скобки означают усреднение по всем параметрам столкновения; τ_0 — время свободного пробега молекул.

Квантовомеханический вариант расчета состоит в решении системы балансных уравнений

$$(1.5) \quad \frac{df_i}{dt} = -f_i \left(\sum_{k=i-1}^0 P_{ik} + \sum_{k=i+1}^N P_{ik} \right) + \sum_{k=0}^{i-1} f_k P_{ki} + \\ + \sum_{k=i+1}^N f_k P_{ki}, \quad i = 1, 2, \dots$$

Соответственно рассматриваемой задаче для P_{ik} следует использовать полуклассические (поступательное движение рассматривается классически, колебательное — квантовомеханически) значения, полученные в первом порядке теории возмущения для линейного по r потенциала межмолекулярного взаимодействия (см. [4]), которые можно записать в виде

$$P_{ik} = \frac{1}{\tau_0} \langle p_{ik} \rangle, \quad \langle p_{ik} \rangle = |r_{ik}|^2 \frac{1}{\hbar^2} \langle |F_{ik}|^2 \rangle,$$

где r_{ik} — матричные элементы невозмущенного осциллятора; F_{ik} — фурье-компоненты силы для частоты ω_{ik} , а значение $F(t)$ то же, что в (1.4).

По аналогии с (1.3) запишем P_{ik} в виде

$$(1.6) \quad P_{ik} = \frac{1}{\tau_0} \langle P_{10} \rangle \frac{2\mu\omega_0}{\hbar} |r_{ik}|^2 \mathcal{F}_{ik}, \quad \mathcal{F}_{ik} = \frac{\langle |F_{ik}|^2 \rangle}{\langle |F_{10}|^2 \rangle}.$$

Система уравнений (1.5) с учетом (1.6) есть квантовомеханический аналог уравнения (1.3), (1.4): допущения, положенные в основу расчетов коэффициента диффузии B и вероятностей P_{ik} , полностью совпадают. Результаты расчета кинетики процесса, полученные в [1], следует сопоставить с решением (1.5), (1.6).

При слабом взаимодействии вклад членов, учитывающих переходы $i \rightarrow k$ с $k \neq i \pm 1$, не является определяющим, а при адиабатическом взаимодействии ($\xi_0 \gg 1$) ими можно полностью пренебречь. С другой стороны, именно в случае $\xi_0 \gg 1$ следует ожидать наибольшее отличие результатов классического расчета от квантового, поскольку при этом, как правило, реализуются значения $\theta \gtrsim 1$. Условие одноквантовости переходов для классического уравнения означает пренебрежение в коэффициенте диффузии B из (1.3) всеми членами с $n > 1$. При $\theta \ll 1$ система уравнений, которая следует из (1.5) с учетом (1.6) при $P_{ik} = 0$, если $i \neq k \pm 1$, должна переходить в соответствующее дифференциальное уравнение. Такой переход даст связь между P_{10} и η_1 . Из (1.5) при $k = i + 1$ с учетом $f_{i+1}^0/f_i^0 = P_{i+1,i}/P_{i,i+1}$ в приближении $\omega_{i+1,i} \simeq \omega_{i,i-1} = \omega_i$ имеем

$$(1.7) \quad \frac{1}{\omega_i} f_i^0 \frac{d\varphi_i}{dt} = \frac{\Delta_{i+1,i}}{\hbar\omega_{i+1}} \left\{ B(\varepsilon_i) \frac{f_i^0}{\omega_i} \frac{\Delta_{i,i-1}\varphi}{\hbar\omega_i} \right\}, \quad \Delta_{i+1,i} A_i = A_{i+1} - A_i;$$

$$(1.8) \quad B(\varepsilon_i) = P_{i,i-1} (\hbar\omega_i)^2.$$

При $\theta \ll 1$ имеем

$$\frac{\Delta_{i+1,i}}{\hbar\omega_{i+1}} \rightarrow \frac{\partial}{\partial \varepsilon}, \quad \frac{f_i^0}{\omega_i} \rightarrow f^0(\varepsilon_i) G$$

$$\left(G = \int \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{\omega(\varepsilon)} d\varepsilon / \sum_l e^{-\varepsilon_l/kT} \right),$$

и (1.7) переходит в уравнение

$$(1.9) \quad f^0 \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left\{ (\hbar\omega)^2 P_{i,i-1} f^0 \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} \right\} (\varepsilon = \varepsilon_i)$$

Из сравнения (1.9) с (1.3), где $n = 1$, следует

$$\eta_1 = \frac{\hbar\omega_0}{kT} P_{10} = \frac{\theta}{1 - \exp(-\theta)} \frac{1}{(\tau_1)_{\text{КВ}}},$$

где $(\tau_1)_{\text{КВ}}$ есть время колебательной релаксации квантовых гармонических осцилляторов.

Величина τ_1 в наших расчетах служит временным масштабом кинетического процесса, причем в классическом расчете она соответствует времени релаксации классических гармонических осцилляторов $(\tau_1)_{\text{КЛ}} = \eta_1^{-1}$, а в квантовомеханическом — квантовых $(\tau_1)_{\text{КВ}}$ (индексы кл и кв в дальнейшем опускаются). Величины $(\tau_1)_{\text{КЛ}}$ и $(\tau_1)_{\text{КВ}}$ совпадают, если выполняется условие $\theta/2 \ll 1$, что следует из $1 - (1 - \exp(-\theta))/\theta \ll 1$.

В [1] предметом исследования являлись величины, характеризующие относительное влияние ангармоничности колебаний. Последнее существенно в случае сравнительно высоких значений T и T_0 (или ϵ_0); в частности, в [1] рассматривались процессы, в которых $a = D/kT \leq 50$, здесь это условие в основном сохраняется. Отметим, что при температурах термостата, соответствующих значениям $a \leq 50$, для всех двухатомных молекул — $\theta \leq 4$, а для $O_2, N_2, NO, CO, Br_2, I_2, Cl_2, \theta \leq 1$.

2. Сравнение результатов расчета при условии одноквантовости переходов ($\xi_0 \gg 1$). Ниже приведены результаты конкретного сравнения решений уравнения (1.3) (в котором учтен лишь член с $n = 1$) и системы (1.5) при $k = i \pm 1$. Здесь и далее для F_n и $F(t)$ используются те же значения, что и в [1, 2]; молекула также моделируется осциллятором Морзе.

Релаксация функции распределения. Рассмотрим сначала процесс в случае начального бoльцмановского распределения с температурой T_0

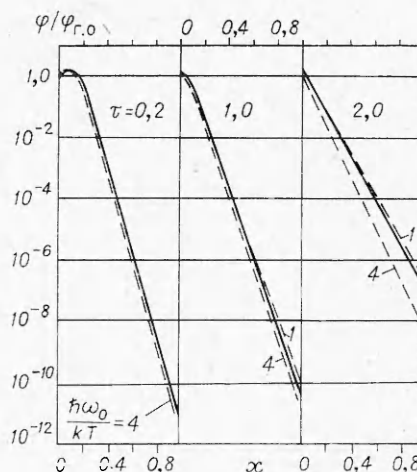
$$(2.1) \quad f(x, 0) = C \frac{\exp(-a_0 x)}{\sqrt{1-x}},$$

постоянная C определяется из условия нормировки.

Сравнение * величин φ (решение уравнения (1.3), $n = 1$) и φ_i (решение системы (1.4), $k = i \pm 1$) для процесса дезактивации ($a_0 = 7, a = 40$) при различных значениях θ показало, что для $\theta \leq 1$ практически (с погрешностью, не превышающей 10–20%) φ совпадает с φ_i . Для $\theta = 4$ наибольшее различие между φ и φ_i (~ 3 раза) имеет место в моменты времени, близкие к начальному ($\tau \leq 0,2$), но в моменты $\tau \geq 1$ отличие φ от φ_i становится несущественным.

Величины $(\varphi/\varphi_{г.о})_{кв}$ и $(\varphi/\varphi_{г.о})_{кл}$, $(\varphi/\varphi_{г.о}) \cong f/f_{г.о}$, характеризующие относительное влияние ангармоничности в квантовом ($\theta = 1$ и 4) и классическом случаях, приведены на фиг. 1 (процесс термической дезактивации: $a_0 = 7, a = 40, \xi_0 = 30$, сплошная линия — классический расчет, штриховая — квантовый расчет). Для систем, удовлетворяющих условию $\theta \leq 1$, результаты расчета величины $\varphi/\varphi_{г.о}$ ($\varphi_{г.о}$ — функция распределения гармонических осцилляторов, отнесенная к своему равновесному значению) практически совпадают с соответствующими результатами квантового рассмотрения. Для систем с большим колебательным квантом ($\theta = 4$) последнее относится только к моментам времени, меньшим времени релаксации ($\tau < 1$). При $\tau \geq 1$ значительное (до двух порядков на верхних уровнях при $\theta = 4$) различие между $(\varphi/\varphi_{г.о})_{кв}$ и $(\varphi/\varphi_{г.о})_{кл}$ обусловлено отличием $(\varphi_{г.о})_{кв}$ и $(\varphi_{г.о})_{кл}$; для последних, как известно, имеются аналитические решения.

Обобщая эти результаты, можно сказать, что в начальной стадии процесса дезактивации ($\tau < 1$) универсальной (т. е. мало чувствительной к значению $\hbar\omega_0/kT$) величиной является отношение $\varphi/\varphi_{г.о}$, полученное в результате классического расчета. В последующих (более близких

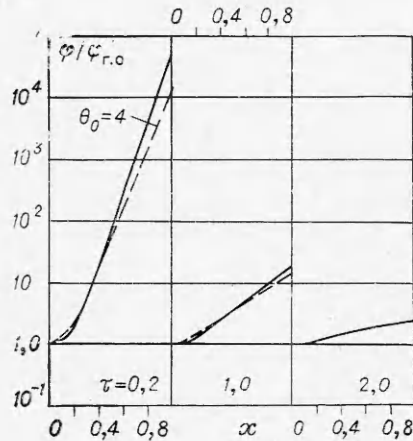


Фиг. 1

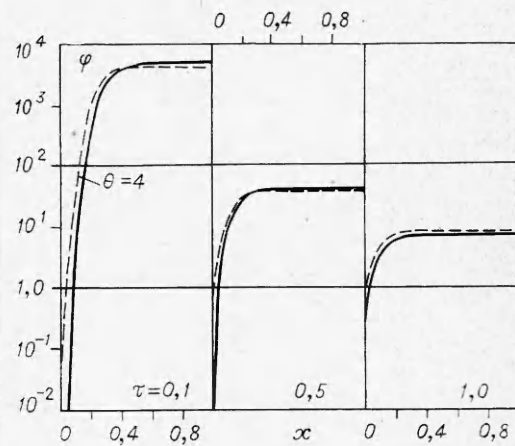
* Для функций распределения сравнение проводится при значениях $\epsilon = \epsilon_i = \hbar\omega_0 i(1 - i/2N)$.

к равновесию) стадиях процесса ($\tau \geq 1$) это относится к величине φ , являющейся классическим аналогом величины $\varphi_i = f_i/f_i^0$.

Как и при дезактивации, в случае возбуждения колебаний, т. е. при $T > T_0$, результаты классического расчета величин $\varphi/\varphi_{г.о}$ и φ совпадают в течение всего процесса релаксации с соответствующими результатами квантового расчета при выполнении условия $\theta_0 \leq 1$. На фиг. 2 приведены величины $(\varphi/\varphi_{г.о})_{кл}$ и $(\varphi/\varphi_{г.о})_{кв}$ процесса возбуждения колебаний ($a_0 =$



Фиг. 2



Фиг. 3

$= 40$, $a = 10$, $\xi_0 = 20$, сплошная линия — классический расчет и квантовый при $\theta_0 = 1$, штриховая — квантовый при $\theta_0 = 4$). Видно, что эти величины практически совпадают в течение всего процесса релаксации; их различие на верхних уровнях ($x > 0,6$) в начальной стадии процесса можно не принимать во внимание из-за слабой заселенности этих уровней в начале процесса возбуждения. Сравнение величин φ и φ_i для процесса возбуждения колебаний при $\theta_0 = 4$ показало, что они совпадают лишь для моментов времени $\tau \geq 1$.

В случае начального инверсного распределения вида

$$(2.2) \quad f(x, 0) = C \exp(-p(x - x_m)^2), \quad p \gg 1$$

классическое рассмотрение также достаточно точно описывает процесс релаксации функции распределения в областях энергии возбуждения, имеющих существенную заселенность (в начальной стадии процесса это $x \simeq x_m$) (фиг. 3. $\varphi(x, \tau)$ в процессе термической дезактивации начального инверсного распределения (2.2), $a = 40$, $x_m = 0,35$, $\xi_0 = 30$).

Релаксация средней колебательной энергии. Относительное влияние ангармоничности на характерное время релаксации средней энергии осцилляторов характеризуется величиной g [1], которая определяется из соотношения

$$g(\tau) = \tau / \ln [(\bar{\varepsilon}_0 - \bar{\varepsilon}_p)/(\bar{\varepsilon}(\tau) - \bar{\varepsilon}_p)].$$

Количественное сравнение величин $g_{кл}$ и $g_{кв}$ показало, что для систем, удовлетворяющих условию θ (или θ_0) ≤ 1 , классический результат для величины g с достаточной точностью согласуется с квантовым: $(g_{кл} - g_{кв})/g_{кв} < 0,1$. Для систем с большим колебательным квантом отли-

чие $g_{кл}$ от $g_{кв}$ может быть более значительным: при $\theta = 4$ оно достигает 1,5 раза в сторону усиления эффекта ангармоничности. Для процесса дезактивации колебаний последнее относится, однако, лишь к моментам $\tau > 1$; для начальной же стадии ($\tau \leq 0,5$) при $\theta = 4$ и при достаточно высоких значениях $T_0(a_0 \simeq 10)$ в качественном согласии с (1.2) имеет место близкое (с точностью $\simeq 10\%$) совпадение величин $g_{кл}$ и $g_{кв}$.

Практически интересной и измеряемой в экспериментах величиной является отношение характерных времен возбуждения колебаний τ_a и дезактивации τ_d . Сравнение классических результатов с квантовыми показывает, что величина τ_a/τ_d , определенная в классическом рассмотрении, отличается от соответствующей величины, определенной из квантового рассмотрения (θ или $\theta_0 = 4$), не более чем на 15–20%.

3. Диффузионное уравнение в конечных разностях. Учет влияния неодноквантовых переходов. Уравнение (1.7) является фактически для случая $\xi_0 \gg 1$ диффузионным уравнением в конечных разностях, не содержащим ограничения на величину θ ; оно эквивалентно системе квантовых уравнений (1.5) при условии $P_{ik} = 0$, если $n = |i - k| > 1$.

Это уравнение соответствует учету в коэффициенте B только члена с $n = 1$; из непосредственной аналогии r_{ik} с r_n и F_{ik} с F_n , (ср. (1.6) со слагаемыми суммы в (1.3)) можно видеть, что последующие члены соответствуют вкладу многоквантовых переходов в коэффициент B . Эти члены меньше первого, но их учет для не (и слабо) адиабатического (для случая $\xi_0 \leq 5$) взаимодействия заметно влияет на релаксацию функции распределения высоковозбужденных осцилляторов. С другой стороны, при определенных предположениях можно получить уравнение, подобное (1.7), учитывающее многоквантовые переходы. Приведем (1.5) к виду

$$(3.1) \quad f_i^0 \frac{d\varphi_i}{dt} = \sum_{n=1}^{N-i} P_{i+n,i} \omega_{i+n,i}^2 \frac{f_{i+n}^0}{\omega_{i+n,i}} \frac{\Delta_{i+n,i} \varphi}{\omega_{i+n,i}} - \\ - \sum_{n=1}^i P_{i,i-n} \omega_{i,i-n}^2 \frac{f_i^0}{\omega_{i,i-n}} \frac{\Delta_{i,i-n} \varphi}{\omega_{i,i-n}}, \\ \Delta_{sp} = \varphi_s - \varphi_p, \quad n = |i - k|,$$

используем допущения

$$(3.2) \quad n \ll N, \quad \omega_{i+n,i} \simeq n\omega_{i+1,i};$$

$$(3.3) \quad \frac{f_{i+n}^0}{\hbar\omega_{i+n,i}} \frac{\Delta_{i+n,i} \varphi}{\hbar\omega_{i+n,i}} \simeq \frac{f_{i+1}^0}{\hbar\omega_{i+1,i}} \frac{\Delta_{i+1,i} \varphi}{\hbar\omega_{i+1,i}}, \\ \frac{f_i^0}{\hbar\omega_{i,i-n}} \frac{\Delta_{i,i-n} \varphi}{\hbar\omega_{i,i-n}} \simeq \frac{f_i^0}{\hbar\omega_{i,i-1}} \frac{\Delta_{i,i-1} \varphi}{\hbar\omega_{i,i-1}}.$$

С учетом (3.3) (3.1) переходит в уравнение типа (1.7), в котором вместо (1.8) для коэффициента диффузии имеем

$$(3.4) \quad B(\varepsilon_i) \simeq (\hbar\omega_{i,i-1})^2 \sum_n n^2 P_{i,i-n}.$$

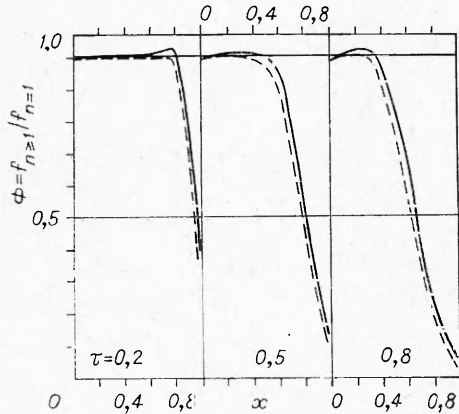
В пределе $\theta \ll 1$ (1.7) с учетом (3.4) переходит в уравнение (1.3). При любых значениях θ (1.7) с учетом (3.4) есть диффузионное уравнение в конечных разностях, приближенно учитывающее влияние многоквантовых переходов; насколько точен этот учет, зависит от величины θ , и, как показывают расчеты, для применимости (1.7) с учетом (3.4) следует к ограничениям (3.2) добавить условие $\theta \leq 1$.

Уравнение (1.7) с учетом (3.4) формально совпадает с системой (1.5) в случае $k = i \pm 1$, если за вероятность одноквантовых переходов принять некоторое эффективное значение

$$(3.5) \quad (P_{i,i-1})_{\text{эфф}} = \sum_n n^2 P_{i,i-n},$$

позволяющее приближенно учесть многоквантовые переходы в одноквантовой схеме расчета*.

Далее приведены результаты сравнения решений (1.5) и (1.7) с учетом (3.4) (или (1.5) и (1.5) с учетом (3.5)), а также оценка влияния многоквантовых переходов при различных значениях ξ_0 , следующая из точного решения системы (1.5).



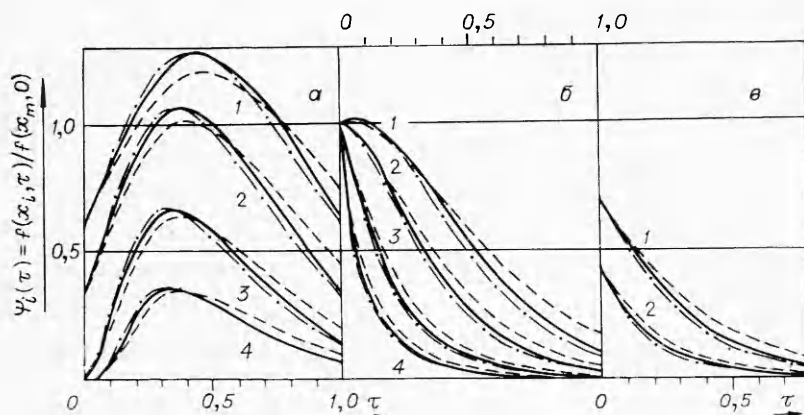
Фиг. 4

На фиг. 4 для процесса дезактивации распределения (2.1) приведена величина $\Phi(x, \tau)$ — отношение функции распределения, рассчитанной с учетом многоквантовых переходов ($f_{n>1}$), к функции распределения, рассчитанной в предположении только одноквантовых переходов ($f_{n=1}$) ($a_0 = 7, a = 40, \theta = 1 (N = 80), \xi_0 = 2$, сплошная линия — расчет по уравнениям (1.5), штриховая — по уравнениям (1.7) с учетом (3.4)). Для случая $\theta = 1$ учет влияния многоквантовых переходов приближенной моделью — (1.7) с учетом (3.4) (или (1.5), $|k - i| = 1$, с учетом (3.5))

— с хорошей точностью соответствует точному расчету по уравнениям (1.5) при $|k - i| \geq 1$. Аналогичный вывод имеет место для значений $\xi_0 = 0$ и 4 (соответствующие графики опущены).

Как показывают расчеты, результаты сравнения точного и приближенного способов учета влияния многоквантовых переходов при $\xi_0 \leq 1$ и $\theta \leq 1$, полученные в случае релаксации начального бальцовского распределения (см. фиг. 4), можно перенести и на случай релаксации начального инверсного распределения типа (2.2). При этом следует отметить слабую зависимость результатов такого сравнения от характерной ширины инверсного распределения $\delta = 1/\sqrt{2p}$ (исследовалась область изменения $\delta: 0,025 \leq \delta \leq 0,15$). На фиг. 5 приведены зависимости $\Psi_i(\tau) = f(x_i, \tau)/f(x_m, \tau)$ при $\xi_0 = 2$ и $\theta = 1$ для процесса дезактивации распределения (2.2) с $x_m = 0,506$ ($m = 24$), $a = 40$ и различных δ ($1 - \delta = 0,15, p = 22,2; 2 - \delta = 0,1, p = 50; 3 - \delta = 0,5 \cdot 10^{-1}, p = 200; 4 - \delta = 0,25 \cdot 10^{-1}, p = 800$); они характеризуют изменение во времени относительной заселенности для трех фиксированных значений $x_i: x_i < x_m, x_i = x_m, x_i > x_m$ ($16 \leq i \leq 32$) ($a - x_i = 0,358, i = 16; b - x_i = x_m = 0,506, i = m = 24; b - x_i = 0,635, i = 32$). В этой энергетической области влияние многоквантовых переходов сравнительно

* Способ приближенной оценки влияния многоквантовых переходов в одноквантовой схеме расчета путем замены $P_{i,i-1}$ на $(P_{i,i-1})_{\text{эфф}}$ использовался также в [5] при рассмотрении распределения атомов по возбужденным состояниям; в целом для кинетики низкотемпературной плазмы вопросы диффузионного описания рассматривались во многих работах (см. Биберман Л. М. и др. К теории неравновесной низкотемпературной плазмы. — В кн.: МГД-метод получения электроэнергии. М., «Энергия», 1968).

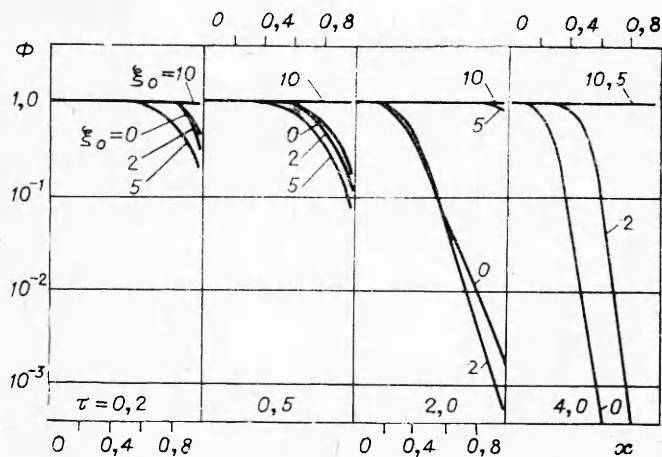


Фиг. 5

невелико (см. фиг. 4), и диффузионная модель — (1.7) с учетом (3.4) (штрихпунктирные кривые) — правильно учитывает это влияние (сплошные кривые соответствуют точному расчету, а штриховые — одноквантовому). Фиг. 5 иллюстрирует также зависимость кинетики процесса дезактивации инверсного распределения (2.2) от его ширины: для больших δ наблюдается сужение распределения и, следовательно, увеличение пика инверсности, а при малых δ пик просто размывается.

Отметим, что для $\xi_0 \leq 1$ существенно иная картина наблюдается при сравнении зависимостей $\Phi(x, \tau)$ и $\Psi_i(\tau)$, найденных из точного (система (1.5)) и приближенного (уравнение (1.7) с учетом (3.4)) расчетов, если $\theta = 4$ ($a = 40, N = 20$). В этом случае ($\theta = 4$) влияние многоквантовых переходов учитывается диффузионной моделью ((1.7) с учетом (3.4)) приближенно правильно только при высоких степенях возбуждения осцилляторов ($x_i \geq 0,7$); в остальной же области энергий возбуждения величины ($f_{n \geq 1} - f_{n=1}$), полученные в точном и приближенном расчетах, имеют разные знаки.

Фиг. 6 иллюстрирует влияние многоквантовых переходов на релаксацию функции распределения в процессе дезактивации для $\theta = 1$,



Фиг. 6

$N = 80$, $a_0 = 7$, $a = 40$ при различных значениях параметра адиабатичности ξ_0 (расчет по диффузионному уравнению (1.7) с учетом (3.4)); даны результаты численного решения системы (1.5) при $k = i \pm 1$ с вероятностями (3.5) (или (1.7) с учетом (3.4), что однозначно), приведена величина $\Phi_i(\tau)$. Как показывают расчеты, соответствующая величина $\Phi(x, \tau)$, полученная в классическом приближении, т. е. отношение $f(x, \tau)$, рассчитанной с $B = \sum_n B_n$, к $f(x, \tau)$, рассчитанной с $B = B_1$, практически совпадает с результатами, приведенными на фиг. 6.

Из фиг. 6 можно видеть, что влияние многоквантовых переходов сводится к уменьшению $f_i(\tau)$ (ускорению процесса дезактивации) в области высоких энергий возбуждения. Как и следовало ожидать, влияние многоквантовых переходов в целом увеличивается с уменьшением ξ_0 , при этом расширяется и энергетическая область этого влияния. Но максимальный эффект многоквантовых переходов при малых ξ_0 (до нескольких порядков по величине для f_i на верхних уровнях) наблюдается при $\tau \gg 1$, т. е. в моменты времени, при которых населенности возбужденных колебательных состояний малы. В результате переходы $i \rightarrow i \pm n$ ($n > 1$) слабо сказываются на релаксации средней энергии. Следует отметить, что оценка влияния многоквантовых переходов, данная выше, справедлива в рамках модельного расчета, а именно, расчета в первом порядке теории возмущений по взаимодействию. Как известно, такой расчет дает несколько заниженные значения вероятностей многоквантовых переходов, поэтому и наши результаты представляют по величине некоторую оценку снизу.

Физическим параметром, определяющим колебательную кинетику, является параметр адиабатичности ξ_0 , а условия применимости диффузионного описания зависят от параметра θ . Для реальных систем в области $\theta \leq 1$ характер взаимодействия может меняться от адиабатического ($\xi_0 \gg 1$) до неадиабатического ($\xi_0 \ll 1$).

В результате проведенных расчетов отметим, что для оценки применимости диффузионного описания колебательной кинетики ангармонических осцилляторов в (1.1) следует условие «много меньше» заменить на «меньше и порядка единицы». При адиабатическом взаимодействии ($\xi_0 > 5$) для относительных значений функции распределения (по отношению к значению для гармонических осцилляторов для моментов $t < \tau_1$ и к равновесному значению для $t > \tau_1$) результаты классического расчета можно переносить на квантовые системы практически без ограничения на величину $\hbar\omega_0/kT$. Перенесение результатов классического расчета кинетики на квантовые системы следует производить во временном масштабе τ_1 , $(\tau_1)_{кл} \neq (\tau_1)_{кв}$ (энергию ϵ_i отсчитывать от нулевого уровня). При $\xi_0 \leq 5$ диффузионный расчет позволяет с достаточной точностью учесть влияние многоквантовых переходов во всей области ϵ , если $\hbar\omega_0/kT \leq 1$.

Поступила 23 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Сафарян М. Н., Скребков О. В. Кинетика колебательно-поступательного обмена двухатомных молекул — ангармонических осцилляторов в среде инертного газа. — ФГВ, 1975, № 4.
2. 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. Кинетическое уравнение. Препринт Ин-та проблем механики АН СССР, 1974, № 41.

3. Сафарян М. Н., Скребков О. В. О классическом (диффузионном) и квантовомеханическом методах расчета кинетики $V - T$ -обмена и радиационной дезактивации двухатомных молекул. Препринт Ин-та проблем механики АН СССР, 1975, № 56.
4. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., «Наука», 1965.
5. Воробьев В. С. О распределении атомов по возбужденным состояниям в отсутствие равновесия.— ЖЭТФ, 1966, т. 51, № 1.

УДК 533.6.011.8

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИСТЕЧЕНИЯ ГЕЛИЯ, НЕОНА И АРГОНА В ВАКУУМ ЧЕРЕЗ ДЛИННЫЙ ОДИНОЧНЫЙ КАПИЛЛЯР ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 295—490 К

Б. Т. Породнов, А. Г. Флягин
(Свердловск)

Теоретические и экспериментальные данные, имеющиеся в настоящее время, свидетельствуют о том, что диффузно-зеркальная схема отражения стенок падающих на нее молекул, предложенная в работе [1], вполне применима для описания течения разреженных газов в различных капиллярных системах. Поэтому определенный интерес представляют исследования течения разреженных газов в широком интервале температур. Такие исследования позволяют получить дополнительную информацию о характере взаимодействия газа с твердым телом. Изучение зависимости проводимости капиллярных систем от температуры и рода газа, проведенное в области температур 77,2—293 К [2], показывает систематическое уменьшение проводимости капиллярных систем с ростом температуры. Результаты экспериментов при температурах 0—50°C [3] не позволяют обнаружить определенную тенденцию в поведении проводимостей капилляров и пористых образцов при различных температурах, что обусловлено как малым диапазоном использованных температур, так и значительной погрешностью эксперимента. В данной работе приведены результаты исследования истечения газов He, Ne и Ar в вакуум через длинный стеклянный капилляр методом стационарного потока при температурах 295; 395; 440 и 490 К в диапазоне чисел Кнудсена 4—200.

Исследование истечения газов в вакуум проводилось на экспериментальной установке, принципиальная схема которой изображена на фиг. 1. В качестве рабочего канала использовался стеклянный капилляр 11 с плавными стенками диаметром $(3,40 \pm 0,01)10^{-2}$ см и длиной $\sim 16,6$ см. Капилляр со стеклянной колбой 9 образует рабочую ячейку, помещенную в термостат 12, представляющий собой медный цилиндр с нагревателем, который включен в систему термостабилизации 13.

Расход газа в стационарном режиме определялся путем измерения величины перемещения калиброванного штока 4 за некоторый промежуток времени при постоянном давлении газа в системе измерения расхода. Для контроля постоянного значения давления газа в системе измерения расхода и измерения абсолютного давления в колбе использовались емкостные дифференциальные микроанометры с цифровым отсчетом 7 и 8 с датчиками давления 6 и 10 (чувствительность $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст./Гц). Принцип действия и конструкция микроанометров описаны в [4].

Исследуемый газ из баллона 3 напускался в систему измерения расхода, узлы которой находятся в термостатируемой масляной ванне, и через капилляр-натекатель 5 в рабочую ячейку. Давление газа в системе