

УДК 539.196

КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ РЕЛАКСАЦИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ В СМЕСИ МНОГОАТОМНЫХ ГАЗОВ

*А. С. Бирюков, Б. Ф. Гордиец*

(*Москва*)

Получены кинетические уравнения, описывающие релаксацию колебательной энергии в смеси газов многоатомных молекул, моделируемых гармоническими осцилляторами. Рассмотрен наиболее общий случай, когда релаксация энергии осуществляется как вследствие колебательно-поступательных переходов, так и многоквантового колебательного обмена с участием произвольного числа колебательных мод. Анализ проведен с учетом возможного вырождения каждой моды для случаев столкновения одинаковых и различных молекул. Получено выражение, обобщающее результаты работ [1–6] и устанавливающее связь между колебательными температурами в случае квазиравновесия. Приведены уравнения колебательной релаксации для конкретной смеси газов  $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ .

В последние годы появился ряд работ [7–14], посвященных теоретическому исследованию колебательной релаксации в газе многоатомных молекул. Так, в [7–11, 13] для конкретных условий создания неравновесности (возбуждение колебаний электронным ударом, быстрое охлаждение газа при истечении через щель, сопло) рассмотрена колебательная релаксация в  $\text{CO}_2$  или смесях  $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2 - \text{N}_2 - \text{He}$ ,  $\text{CO}_2 - \text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . При этом в [7, 8, 10, 13] использованы приближенные кинетические уравнения, не учитывающие вклад переходов между высоковозбужденными состояниями в общую скорость релаксации.

В работах [9, 12, 14] для различных частных случаев с учетом переходов между верхними уровнями получены уравнения, описывающие релаксацию колебательной энергии молекул, моделируемых совокупностью гармонических осцилляторов. Тем не менее использование этих уравнений приводит к ошибкам, так как при их выводе либо не рассматривался, либо рассматривался неверно часто встречаемый случай вырожденных колебательных мод. Кроме того, в [9, 12, 14] не учитывались (или учитывались ошибочно) некоторые особенности релаксации в газе одинаковых молекул.

Другим аспектом в теории колебательной релаксации многокомпонентных молекулярных газовых смесей является исследование распределения энергии между различными колебательными модами в случае квазиравновесия, когда скорость обмена энергией между этими модами существенно превышает скорость колебательно-поступательной релаксации. Впервые соотношение, связывающее средний запас колебательных квантов и колебательные температуры при быстром одноквантовом обмене в бинарной смеси двухатомных газов, было получено в работах [1, 2]. Позже оно было обобщено на частный случай многокомпонентной смеси [3] и для бинарной смеси двухатомных газов с двумя каналами быстрого обмена [4, 6] и с одним каналом многоквантового обмена [5]. Отметим, однако, что выражения, найденные в [1–6], связывают температуры лишь двух колебательных мод и не отражают положения, которое может существовать при быстром колебательном обмене в смеси газов многоатомных молекул.

Цель данной работы — получение для наиболее общего случая кинетических уравнений, описывающих релаксацию энергии колебательной моды

многоатомной молекулы, моделируемой совокупностью гармонических осцилляторов, и нахождение общего соотношения между колебательными температурами при быстром колебательном обмене между модами.

**1. Уравнение релаксации энергии колебательной моды в бинарной смеси многоатомных газов.** Рассмотрим колебательную релаксацию в бинарной смеси многоатомных газов А и В. Будем учитывать лишь переходы, обусловленные столкновениями А и В (это соответствует случаю, когда газ А является малой примесью к В). Релаксация в однокомпонентном газе будет рассмотрена в п. 2. Пусть молекулы А и В имеют в общей сложности  $L$  типов колебаний, моделируемых гармоническими осцилляторами. В этом случае произвольное колебательное состояние системы А + В можно описать набором колебательных квантовых чисел  $(v_1, v_2, \dots, v_L)$ . Один из возможных каналов релаксации заселенностей колебательных уровней при столкновении А и В можно записать в виде

$$(v_1, \dots, v_k; v_{k+1}, \dots, v_L) \rightarrow (v_1 \pm l_1, \dots, v_k \pm l_k; \\ v_{k+1} \mp l_{k+1}, \dots, v_L \mp l_L) \equiv \{v_i \pm l_i; v_j \mp l_j\} \quad (i = 1 \dots k, j = k+1 \dots L) \quad (1.1)$$

Эта запись означает, что из некоторого начального состояния  $\{v_i; v_j\}$  система А + В в результате столкновения перешла в новое состояние такое, что в модах, занумерованных индексом  $i$ , произошел скачок на  $l_i$  квантов вверх (вниз), а в остальных модах, занумерованных индексом  $j$ , — на  $l_j$  квантов вниз (вверх). Среди обеих групп мод  $i$  и  $j$  могут быть моды, принадлежащие различным молекулам. Выделим в молекуле А произвольную моду  $\xi$ , принадлежащую, например, группе мод  $i$ , и будем интересоваться изменением среднего запаса колебательных квантов  $\varepsilon_\xi$  данного колебания. Выпишем вначале уравнения баланса, описывающие изменение заселенностей  $N_A(v_\xi)$  уровней  $v_\xi$  в результате процесса (1.1) при столкновении А и В

$$\frac{dN_A(v_\xi)}{dt} = \frac{Z_{AB}}{N_B} \sum_{v_i \neq v_\xi} \left[ P_{AB} \begin{Bmatrix} v_i - l_i \rightarrow v_i \\ v_j + l_j \rightarrow v_j \end{Bmatrix} N_A \{v_{iA} - l_{iA}; \\ v_{jA} + l_{jA}\} N_B \{v_{iB} - l_{iB}; v_{jB} + l_{jB}\} - P_{AB} \begin{Bmatrix} v_i \rightarrow v_i - l_i \\ v_j \rightarrow v_j + l_j \end{Bmatrix} \times \right. \\ \times N_A \{v_{iA}; v_{jA}\} N_B \{v_{iB}; v_{jB}\} + P_{AB} \begin{Bmatrix} v_i + l_i \rightarrow v_i \\ v_j - l_j \rightarrow v_j \end{Bmatrix} N_A \{v_{iA} + l_{iA}; v_{jA} - l_{jA}\} \times \\ \times N_B \{v_{iB} + l_{iB}; v_{jB} - l_{jB}\} - P_{AB} \left. \begin{Bmatrix} v_i \rightarrow v_i + l_i \\ v_j \rightarrow v_j - l_j \end{Bmatrix} N_A \{v_{iA}; v_{jA}\} N_B \{v_{iB}; v_{jB}\} \right] \\ N_A(v_\xi) = \sum_{v_{iA} \neq v_\xi} N_A \{v_{iA}; v_{jA}\}$$
(1.2)

Здесь  $N_A(v_{iA}; v_{jA})$ ,  $N_B(v_{iB}; v_{jB})$  — заселенности колебательных состояний  $\{v_{iA}; v_{jA}\}$ ,  $\{v_{iB}; v_{jB}\}$  соответственно в молекулах А и В;  $N_A$ ,  $N_B$  — полное число молекул А и В в единице объема;  $Z_{AB}$  — число столкновений частицы А с молекулами В в единицу времени;  $P_{AB}$  — вероятность комплексного колебательного перехода в системе А + В при одном столкновении. Суммирование в (1.2) ведется по всем уровням всех мод в обеих молекулах, за исключением выделенной моды  $\xi$  в А.

Предположим, что каждая колебательная мода  $i$  (или  $j$ ) может быть  $r_i$  (или  $r_j$ )-кратно вырождена. Тогда согласно принципу детального равновесия вероятности прямого и обратного процессов связаны

соотношениями типа

$$P_{AB} \begin{Bmatrix} v_i - l_i \rightarrow v_i \\ v_j + l_j \rightarrow v_j \end{Bmatrix} = \frac{g\{v_i; v_j\}}{g\{v_i - l_i; v_j + l_j\}} P_{AB} \begin{Bmatrix} v_i \rightarrow v_i - l_i \\ v_j \rightarrow v_j + l_j \end{Bmatrix} \prod_{i=1}^k \beta_i^{l_i} \prod_{j=k+1}^L \beta_j^{-l_j} \quad (1.3)$$

$$\beta_s = \exp \left( -\frac{hv_s}{kT} \right), \quad \begin{cases} s = i = 1 \div k \\ s = j = k + 1 \div L \end{cases}$$

Здесь  $v_s$  — частота нормальных колебаний  $s$ -й моды,  $T$  — температура газа;  $g\{v_i; v_j\}$  — статистический вес колебательного состояния  $\{v_i; v_j\}$  системы А + В

$$g\{v_i; v_j\} = g(v_1) \dots g(v_k) g(v_{k+1}) \dots g(v_L) = \prod_{i=1}^k \frac{(v_i + r_i - 1)!}{v_i! (r_i - 1)!} \times$$

$$\times \prod_{j=k+1}^L \frac{(v_j + r_j - 1)!}{v_j! (r_j - 1)!} = \prod_{i=1}^k \binom{v_i + r_i - 1}{v_i} \prod_{j=k+1}^L \binom{v_j + r_j - 1}{v_j} \quad (1.4)$$

Чтобы из системы (1.2) получить искомое уравнение для колебательной энергии  $\xi$ -й моды, выразим вероятности комплексных переходов  $P_{AB}$  между произвольными верхними состояниями через соответствующие вероятности для переходов между самыми нижними уровнями, участвующими в переходе. В этом случае [15]

$$P_{AB} \begin{Bmatrix} v_i + l_i \rightarrow v_i \\ v_j - l_j \rightarrow v_j \end{Bmatrix} = \frac{g\{v_j\}}{g\{v_j - l_j\} g\{l_j\}} P_{AB} \begin{Bmatrix} l_i \rightarrow 0 \\ 0 \rightarrow l_j \end{Bmatrix} \prod_{i=1}^k \binom{v_i + l_i}{v_i} \prod_{j=k+1}^L \binom{v_j}{v_j - l_j} \quad (1.5)$$

Далее для каждого типа нормального колебания (моды) введем колебательную температуру  $T_s$ , характеризующую запас колебательной энергии в данной моде. Возможность введения обусловлена тем, что, как и в случае двухатомных молекул, процессы обмена колебательными квантами внутри каждого типа колебания осуществляются за времена, много меньшие времен перехода энергии на поступательные степени свободы и обмена ее между разными колебательными модами. Температуры  $T_s$  будут в общем случае отличаться друг от друга и от температуры газа  $T$ . При этом заселенности, входящие в (1.2), можно записать в виде

$$N_A \{v_{iA}; v_{jA}\} = N_A g\{v_{iA}; v_{jA}\} \prod_{iA} x_{iA}^{v_{iA}} (1 - x_{iA})^{r_{iA}} \prod_{jA} x_{jA}^{v_{jA}} (1 - x_{jA})^{r_{jA}} \quad (1.6)$$

или более компактно, опуская индексы А и В

$$N_A \{v_{iA}; v_{jA}\} N_B \{v_{iB}; v_{jB}\} = N_A N_B g\{v_i; v_j\} \prod_{i=1}^k x_i^{v_i} (1 - x_i)^{r_i} \prod_{j=k+1}^L x_j^{v_j} (1 - x_j)^{r_j} \quad (1.7)$$

$$x_s = \exp \left( -\frac{hv_s}{kT_s} \right) \quad \begin{cases} s = i = 1 \div k \\ s = j = k + 1 \div L \end{cases} \quad (1.8)$$

Если некоторая мода  $s$  принадлежит, например, молекуле А, то средний запас колебательных квантов  $\epsilon_s$  в этой моде, приходящийся на одну молекулу, можно выразить через  $x_s$ . Для этого нужно (1.6) умножить на  $v_s$  и просуммировать по всем  $\{v_{iA}; v_{jA}\}$ , включая  $v_s$ , от 0 до  $\infty$ . Суммируя

с учетом (1.4) и (1.8) и опуская индекс А, получим

$$\varepsilon_s = r_s x_s / (1 - x_s) \quad (1.9)$$

Отметим, что с помощью суммирования по всем  $\{v_{iA}; v_{jA}\}$  в (1.9) учтен вклад комбинационных уровней в общий запас колебательных квантов  $\varepsilon_s$  в моде  $s$ .

Обратимся теперь непосредственно к выводу кинетического уравнения, описывающего изменение колебательной энергии в выделенной моде  $\xi$ . Умножая обе части (1.2) на  $v_\xi$ , суммируя затем по всем  $\{v_i; v_j\}$ , включая  $v_\xi$ , от 0 до  $\infty$  и используя соотношения (1.3) — (1.9), после преобразований найдем

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon_\xi}{dt} &= Z_{AB} P_{AB} \left\{ \begin{matrix} l_i \rightarrow 0 \\ 0 \rightarrow l_j \end{matrix} \right\} \frac{l_\xi}{g \{l_j\}} \left( \prod_{i=1}^k \beta_i^{l_i} \prod_{j=k+1}^L \beta_j^{-l_j} x_j^{l_j} - \prod_{i=1}^k x_i^{l_i} \right) \times \\ &\times \prod_{i=1}^k (1 - x_i)^{r_i} \sum_{v_i=0}^{\infty} \frac{(v_i + l_i + r_i - 1)!}{v_i! l_i! (r_i - 1)!} x_i^{v_i} \prod_{j=k+1}^L (1 - x_j)^{r_j} \times \\ &\times \sum_{v_j=0}^{\infty} \frac{(v_j + l_j + r_j - 1)!}{v_j! l_j! (r_j - 1)!} x_j^{v_j} = Z_{AB} l_\xi g \{l_i\} P_{AB} \left\{ \begin{matrix} l_i \rightarrow 0 \\ 0 \rightarrow l_j \end{matrix} \right\} \times \\ &\times \left( \prod_{i=1}^k \beta_i^{l_i} \prod_{j=k+1}^L \beta_j^{-l_j} x_j^{l_j} - \prod_{i=1}^k x_i^{l_i} \right) \prod_{i=1}^k (1 - x_i)^{r_i} F(l_i + r_i, 1; 1; x_i) \times \\ &\times \prod_{j=k+1}^L (1 - x_j)^{r_j} F(l_j + r_j, 1; 1; x_j) \end{aligned} \quad (1.10)$$

Из соотношений (1.10), используя явный вид гипергеометрических функций, найдем окончательный вид уравнения

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon_\xi}{dt} &= Z_{AB} P_{AB} \left\{ \begin{matrix} l_i \rightarrow 0 \\ 0 \rightarrow l_j \end{matrix} \right\} l_\xi \left( \prod_{i=1}^k \beta_i^{l_i} \prod_{j=k+1}^L \beta_j^{-l_j} x_j^{l_j} - \prod_{i=1}^k x_i^{l_i} \right) \times \\ &\times \prod_{i=1}^k \binom{l_i + r_i - 1}{l_i} (1 - x_i)^{-l_i} \prod_{j=k+1}^L (1 - x_j)^{-l_j} \end{aligned} \quad (1.11)$$

Воспользовавшись соотношением (1.9) и равновесным значением  $\varepsilon_{0s}$  при температуре газа  $T$

$$\varepsilon_{0s} = r_s \beta_s / (1 - \beta_s)$$

перепишем (1.11) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon_\xi}{dt} &= Z_{AB} P_{AB} \left\{ \begin{matrix} l_i \rightarrow 0 \\ 0 \rightarrow l_j \end{matrix} \right\} l_\xi \prod_{i=1}^k \binom{l_i + r_i - 1}{l_i} [r_i (r_i + \varepsilon_{0i})]^{-l_i} \times \\ &\times \prod_{j=k+1}^L (r_j \varepsilon_{0j})^{-l_j} \left\{ \prod_{i=1}^k [\varepsilon_{0i} (r_i + \varepsilon_{0i})]^{l_i} \prod_{j=k+1}^L [\varepsilon_j (r_j + \varepsilon_{0j})]^{l_j} - \right. \\ &\left. - \prod_{i=1}^k [\varepsilon_i (r_i + \varepsilon_{0i})]^{l_i} \prod_{j=k+1}^L [\varepsilon_{0j} (r_j + \varepsilon_{0j})]^{l_j} \right\} \end{aligned} \quad (1.12)$$

Вероятность  $P_{AB} \left\{ \begin{matrix} l_i \rightarrow 0 \\ 0 \rightarrow l_j \end{matrix} \right\}$ , входящая в (1.11), (1.12), зависит от кратностей вырождения мод  $i$  и  $j$ , участвующих в переходе. Как показано в [15]

$$P_{AB} \left\{ \begin{matrix} l_i \rightarrow 0 \\ 0 \rightarrow l_j \end{matrix} \right\} = P_{AB}^{SSH} \left\{ \begin{matrix} l_i \rightarrow 0 \\ 0 \rightarrow l_j \end{matrix} \right\} \prod_{i=1}^k r_i^{l_i} \prod_{j=k+1}^L r_j^{l_j} \left[ \prod_{i=1}^k \binom{l_i + r_i - 1}{l_i} \right]^{-1} \quad (1.13)$$

где  $P_{AB}^{SSH}$  есть вероятность перехода, вычисляемая без учета вырождения по обычной методике Шварца, Славского, Герфельда (*SSH*) [16, 17]. Подставляя (1.13) в (1.12), получим еще один вид искомого кинетического уравнения

$$\frac{d\varepsilon_\xi}{dt} = Z_{AB} P_{AB}^{SSH} \left\{ \begin{matrix} l_i \rightarrow 0 \\ 0 \rightarrow l_j \end{matrix} \right\} l_\xi \prod_{i=1}^k (r_i + \varepsilon_{0i})^{-l_i} \prod_{j=k+1}^L \varepsilon_{0j}^{-l_j} \left\{ \prod_{i=1}^k [\varepsilon_{0i} (r_i + \varepsilon_i)]^{l_i} \times \right. \\ \left. \times \prod_{j=k+1}^L [\varepsilon_j (r_j + \varepsilon_{0j})]^{l_j} - \prod_{i=1}^k [\varepsilon_i (r_i + \varepsilon_{0i})]^{l_i} \prod_{j=k+1}^L [\varepsilon_{0j} (r_j + \varepsilon_j)]^{l_j} \right\} \quad (1.14)$$

Уравнения (1.11), (1.12), (1.14) описывают релаксацию запаса колебательных квантов (или энергии) в некоторой произвольной моде  $\xi$  по одному каналу, который определяется заданием чисел  $\{l_i; l_j\}$ . При наличии нескольких каналов вычисленные по формулам (1.11), (1.12), (1.14) скорости релаксации по каждому из них необходимо сложить. Естественно, что найденное таким образом уравнение для  $\varepsilon_\xi$  в общем случае должно решаться совместно с другими уравнениями, описывающими релаксацию энергии остальных мод.

Выражения (1.11), (1.12), (1.14) являются наиболее общим видом уравнений для колебательной энергии (или запаса квантов) в смеси гармонических осцилляторов, описывающих релаксацию при столкновениях различных молекул. При  $l_i = l_j = 0$  (для  $i \neq \xi$ ),  $l_\xi = 1$  формулы (1.11), (1.12), (1.14) переходят в обычное выражение Ландау — Теллера для колебательно-поступательной релаксации. При  $L=2$ ,  $l_\xi=1$ ,  $l_j=1$ ,  $r_\xi=1$ ,  $r_j=1$  они соответствуют одноквантовому обмену в бинарной смеси двухатомных молекул. В частном случае  $\{l_i; l_j\} \leq 1$  (1.11), (1.12), (1.14) переходят в формулу, полученную в [12] при  $\{r_i; r_j\} = 1$  и описывающую одноквантовый обмен с участием многих мод. Однако в [12], а также в [9, 14] неправильно проведено рассмотрение случая вырожденных осцилляторов. Кроме того, в [9, 12, 14] не учитываются или учитываются ошибочно некоторые особенности релаксации при столкновениях одинаковых молекул.

**2. Релаксация энергии колебательной моды в однокомпонентном многоатомном газе.** Особенности релаксации при столкновении одинаковых молекул  $A + A$  обусловлены тем, что в отличие от случая  $A + B$  в системе  $A + A$  произвольное энергетическое состояние не определяется однозначно единственным набором квантовых чисел  $\{v_i; v_j\}$  обеих молекул и является одним и тем же, если, например, в одной молекуле в какой-то моде рассматривать вместо уровня  $v_i$  уровень  $v_i + k$ , а в другой молекуле в той же моде вместо  $w_i$  — уровень  $w_i - k$ . Фактически это означает, что при столкновении  $A + A$  часть энергии (или квантов), теряемой модой  $\xi$  в одной из молекул  $A$ , может по-разному распределиться в обеих молекулах. Формально же этот случай соответствует удвоению кратности вырождения каждой моды. Поэтому уравнение для релаксации запаса колебательных квантов в моде  $\xi$  в однокомпонентном многоатомном газе можно получить, используя результаты предыдущего раздела. В этом случае

вместо (1.12) имеем

$$\begin{aligned} \frac{d\epsilon_{\xi}}{dt} = & \frac{1}{2} Z_{AA} P_{AA} \left| \begin{array}{c} l_i \rightarrow 0 \\ 0 \rightarrow l_j \end{array} \right\} l_{\xi} \prod_{i=1}^k \binom{l_i + 2r_i - 1}{l_i} [r_i(r_i + \epsilon_{0i})]^{-l_i} \prod_{j=k+1}^L (r_j \epsilon_{0j})^{-l_j} \times \\ & \times \left\{ \prod_{i=1}^k [\epsilon_{0i}(r_i + \epsilon_i)]^{l_i} \prod_{j=k+1}^L [\epsilon_j(r_j + \epsilon_{0j})]^{l_j} - \prod_{i=1}^k [\epsilon_i(r_i + \epsilon_{0i})]^{l_i} \prod_{j=k+1}^L [\epsilon_{0j}(r_j + \epsilon_j)]^{l_j} \right\} \end{aligned} \quad (2.1)$$

Обозначения здесь те же, что и в п. 1, а вероятности определяются выражением [15]

$$P_{AA} \left| \begin{array}{c} l_i \rightarrow 0 \\ 0 \rightarrow l_j \end{array} \right\} = P_{AA}^{SSH} \left| \begin{array}{c} l_i \rightarrow 0 \\ 0 \rightarrow l_j \end{array} \right\} \prod_{i=1}^k (2r_i)^{l_i} \prod_{j=k+1}^L (2r_j)^{l_j} \left[ \prod_{i=1}^k \binom{l_i + 2r_i - 1}{l_i} \right]^{-1} \quad (2.2)$$

Подставляя (2.2) в (2.1), получим уравнение, аналогичное (1.14)

$$\begin{aligned} \frac{d\epsilon_{\xi}}{dt} = & \frac{1}{2} \prod_{i=1}^k 2^{l_i} \prod_{j=k+1}^L 2^{l_j} Z_{AA} P_{AA}^{SSH} \left| \begin{array}{c} l_i \rightarrow 0 \\ 0 \rightarrow l_j \end{array} \right\} l_{\xi} \prod_{i=1}^k (r_i + \epsilon_{0i})^{-l_i} \prod_{j=k+1}^L \epsilon_{0j}^{-l_j} \times \\ & \times \left\{ \prod_{i=1}^k [\epsilon_{0i}(r_i + \epsilon_i)]^{l_i} \prod_{j=k+1}^L [\epsilon_j(r_j + \epsilon_{0j})]^{l_j} - \right. \\ & \left. - \prod_{i=1}^k [\epsilon_i(r_i + \epsilon_{0i})]^{l_i} \prod_{j=k+1}^L [\epsilon_{0j}(r_j + \epsilon_j)]^{l_j} \right\} \end{aligned} \quad (2.3)$$

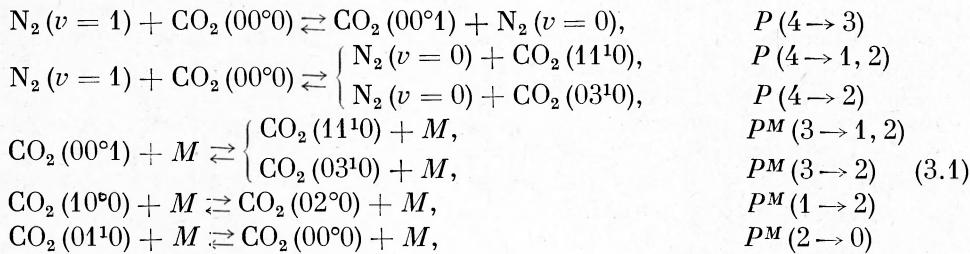
Из сравнения (1.14) и (2.3) видно, что уравнения релаксации для  $\epsilon_{\xi}$  в бинарной смеси газов А + В имеют тот же вид, что и для однокомпонентного газа. В последнем случае, однако, при прочих равных условиях появляется дополнительный множитель  $2^{l_1+l_2+\dots+l_k+l_{k+1}+\dots+l_{L-1}}$ , увеличивающий скорость релаксации. Наличие его как раз и связано с появлением при столкновении А + А дополнительных каналов релаксации энергии моды  $\xi$  за счет различных возможных способов перераспределения колебательной энергии между одинаковыми молекулами до и после столкновения. Поэтому (2.3) можно получить непосредственно, просуммировав уравнения (1.14), записанные для каждого возможного канала релаксации с участием двух одинаковых мод из групп  $i$  и  $j$ , принадлежащих различным молекулам. Каналы эти отличаются тем, что при переходах в одинаковых модах скачки могут быть различны, меняясь в пределах от 0 до  $l_i$  (или  $l_j$ ), однако сумма скачков в этих модах всегда должна быть равна  $l_i$  (или  $l_j$ ) для данного энергетического перехода.

**3. Уравнения колебательной релаксации для смеси CO<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>.** Используем для примера полученные в п. 1,2 общие выражения при описании колебательной релаксации в смеси CO<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>. В последние годы релаксационные процессы в CO<sub>2</sub> и в смесях CO<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>—He и т. п. исследовались весьма детально [7–14]. Связано это с получением мощной генерации инфракрасного излучения (длина волны  $\lambda = 10,6 \mu$ ) на переходе 00°1–10°0 в молекуле CO<sub>2</sub>.

Занумеруем от 1 до 4 симметрическую, деформационную и асимметрическую моды CO<sub>2</sub>, а также колебание N<sub>2</sub>:

$$\begin{aligned} (hv_1/k) &= 2000^\circ \text{ K}, \quad (hv_2/k) = 960^\circ \text{ K}, \\ (hv_3/k) &= 3380^\circ \text{ K}, \quad (hv_4/k) = 3353^\circ \text{ K}. \end{aligned}$$

При этом  $r_1 = r_3 = r_4 = 1$ ,  $r_2 = 2$  (деформационный тип колебания дважды вырожден). Основные каналы релаксации энергии в модах 1—4 обусловлены следующими процессами (справа указаны обозначения соответствующих вероятностей):



Здесь  $M = CO_2$ ,  $N_2$ . Отметим, что в (3.1) для наглядности выписаны переходы только между самыми нижними уровнями. Примем также ряд упрощающих предположений

$$hv_3 = hv_4, \quad hv_1 = 2hv_2, \quad x_2 \ll 1, \quad T_2 = T_1$$

(последнее предположение в большинстве случаев оправдано ввиду быстрого обмена симметрической и деформационной мод колебательными квантами, так как  $P^M(1 \rightarrow 2)$  значительно превышает другие вероятности). В таких предположениях, рассматривая процессы (3.1) и используя (1.12), (2.1), уравнения релаксации для  $CO_2 - N_2$  можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{d\epsilon_4}{dt} &= Z_{N_2, CO_2} \left\{ P(4 \rightarrow 3)(\epsilon_3 - \epsilon_4) + P(4 \rightarrow \Sigma) \times \right. \\ &\quad \times \left[ \exp\left(-\frac{500}{T}\right) \left(\frac{\epsilon_2}{2}\right)^3 (1 + \epsilon_4) - \epsilon_4 \left(1 + \frac{\epsilon_2}{2}\right)^3 \right] \} \\ \frac{d\epsilon_3}{dt} &= \left\{ -Z_{CO_2, N_2} P(4 \rightarrow 3)(\epsilon_3 - \epsilon_4) + [Z_{CO_2, CO_2} P^{CO_2}(3 \rightarrow \Sigma) + \right. \\ &\quad \left. + Z_{CO_2, N_2} P^{N_2}(3 \rightarrow \Sigma)] \left[ \exp\left(-\frac{500}{T}\right) \left(\frac{\epsilon_2}{2}\right)^3 (1 + \epsilon_3) - \epsilon_3 \left(1 + \frac{\epsilon_2}{2}\right)^3 \right] \right\} \quad (3.2) \\ \frac{d(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)}{dt} &= \left\{ -3 [Z_{CO_2, CO_2} P^{CO_2}(3 \rightarrow \Sigma) + Z_{CO_2, N_2} P^{N_2}(3 \rightarrow \Sigma)] \times \right. \\ &\quad \times \left[ \exp\left(-\frac{500}{T}\right) \left(\frac{\epsilon_2}{2}\right)^3 (1 + \epsilon_3) - \epsilon_3 \left(1 + \frac{\epsilon_2}{2}\right)^3 \right] - 3Z_{CO_2, N_2} P(4 \rightarrow \Sigma) \times \\ &\quad \times \left[ \exp\left(-\frac{500}{T}\right) \left(\frac{\epsilon_2}{2}\right)^3 (1 + \epsilon_4) - \epsilon_4 \left(1 + \frac{\epsilon_2}{2}\right)^3 \right] + [Z_{CO_2, CO_2} P^{CO_2}(2 \rightarrow 0) + \\ &\quad \left. + Z_{CO_2, N_2} P^{N_2}(2 \rightarrow 0)] (1 - \beta_2) (\epsilon_{02} - \epsilon_2) \right\} \end{aligned}$$

Здесь для простоты записи введены обозначения

$$\begin{aligned} P(4 \rightarrow \Sigma) &= P(4 \rightarrow 2) + P(4 \rightarrow 1, 2) \\ P^M(3 \rightarrow \Sigma) &= P^M(3 \rightarrow 2) + P^M(3 \rightarrow 1, 2) \end{aligned}$$

Решение (3.2) дает довольно точные результаты с использованием экспериментально найденных вероятностей. Можно записать также уравнения, подобные (3.2), пользуясь (1.14), (2.3). Однако при этом требуется знать расчетные вероятности, которые в настоящее время определяются с точностью, меньшей чем в экспериментах.

**4. О квазистационарном распределении энергии в смеси многоатомных газов.** Квазистационарное неравновесное распределение в смеси молекулярных газов может возникнуть, когда скорости обмена колебательной энергией между различными модами существенно превышают скорости

колебательно-поступательной релаксации. В этом случае при общем неравновесном запасе колебательной энергии системы колебательные температуры  $T_s$  отдельных мод «жестко» связаны между собой и их значения определяются только этим общим неравновесным запасом и температурой газа  $T$ . Согласно [1-6] связь между колебательными температурами при квазистационарном распределении можно найти, рассматривая стационарные ( $d\epsilon_\xi / dt = 0$ ) уравнения релаксации для среднего запаса колебательных квантов различных мод и исключая из них члены, описывающие канал колебательно-поступательной релаксации. Исходя из этого и ограничиваясь рассмотрением колебательного обмена, протекающего для каждой моды только по одному каналу, из (1.14), (2.3) найдем, что при квазистационарном распределении

$$\prod_{i=1}^k [\epsilon_{0i}(r_i + \epsilon_i)]^{l_i} \prod_{j=k+1}^L [\epsilon_j(r_j + \epsilon_{0j})]^{l_j} = \prod_{i=1}^k [\epsilon_i(r_i + \epsilon_{0i})]^{l_i} \prod_{j=k+1}^L [\epsilon_{0j}(r_j + \epsilon_j)]^{l_j} \quad (4.1)$$

Отсюда получаем соотношение, связывающее колебательные температуры

$$\sum_{i=1}^k \frac{l_i h v_i}{T_i} - \sum_{j=k+1}^L \frac{l_j h v_j}{T_j} = \left( \sum_{i=1}^k l_i h v_i - \sum_{j=k+1}^L l_j h v_j \right) T^{-1} \quad (4.2)$$

Выражение (4.2) для быстрого многоквантового колебательного обмена, протекающего по одному каналу, обобщает результаты [1-6] на случай произвольного числа участвующих в обмене мод. Отметим, что (4.2) получено из условия  $d\epsilon_\xi / dt = 0$  для одной произвольно выделенной моды  $\xi$ . Аналогичные выражения (конечно, с другими  $l_i$  и  $l_j$ ) имеют место и для всех остальных мод в рассматриваемой системе. Полученные таким образом  $L$  уравнений типа (4.2) можно рассматривать как систему  $L$  линейных уравнений относительно  $L$  неизвестных  $T_i^{-1}, T_j^{-1}$ . В случае, если детерминант этой системы отличен от нуля, она имеет единственное тривиальное решение  $T_i = T_j = T$ . Это означает невозможность установления неравновесного квазистационарного распределения.

Если же число независимых уравнений  $Q$  меньше  $L$ , то решение с  $T_i, T_j \neq T$  всегда существует. Этот случай соответствует квазистационарному распределению, причем значение  $Q$  определяет жесткость связи между колебательными температурами. Так, при  $Q = L - 1$  температуры всех мод можно выразить через температуру одной моды, причем значение этой температуры будет определяться общим неравновесным запасом колебательной энергии системы. При  $Q = L - 2$  жесткость системы уменьшается и независимыми будут уже температуры двух мод. Таким образом, при  $Q \leq L - 2$  можно говорить лишь о частичном квазиравновесии.

В заключение авторы благодарят Л. А. Шелепина за полезные дискуссии и обсуждение результатов.

Поступила 17 VI 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Осипов А. И. Релаксация колебательной энергии в бинарной смеси двухатомных газов. ПМТФ, 1964, № 1.
2. T r e a n o g C. E., R i c h J. W., R e h m R. J. Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange-dominated collisions. J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, No. 4.
3. Кузнецов Н. М. К колебательной релаксации многоатомных газов и газовых смесей. Докл. АН СССР, 1969, т. 185, № 4.

4. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетика нерезонансного колебательного обмена и молекулярные лазеры. ЖЭТФ, 1971, т. 60, вып. 1.
5. Кузнецов Н. М. Колебательное квазиравновесие при быстром обмене квантами. ЖЭТФ, 1971, т. 61, вып. 3.
6. Гордиец Б. Ф., Мамедов Ш. С. О., Осипов А. И., Шелепин Л. А. О распределении колебательной энергии в газовых смесях. Роль концентраций. Препринт Физ. ин-та им. Лебедева, 1972, № 31.
7. Гордиец Б. Ф., Соболев Н. Н., Шелепин Л. А. Кинетика физических процессов в ОКГ на CO<sub>2</sub>. ЖЭТФ, 1967, т. 53, вып. 5.
8. Gordietz B. F., Sobolev N. N., Sokovikov V. V., Shlepin L. A. G-15 population inversion of the vibrational levels in CO<sub>2</sub> lasers. IEEE J. Quant. Electronics, 1968, vol. 4, No. 11.
9. Басов Н. Г., Михайлов В. Г., Ораевский А. Н., Щеглов В. А. Получение инверсной населенности молекул в сверхзвуковом потоке бинарного газа в сопле Лаваля. Ж. техн. физ., 1968, т. 38, вып. 12.
10. Бирюков А. С., Гордиец Б. Ф., Шелепин Л. А. Колебательная релаксация и инверсная заселенность уровней молекулы CO<sub>2</sub> в нестационарных условиях. ЖЭТФ, 1969, т. 57, вып. 2.
11. Ющенко Н. И., Каленов Ю. А. Химическая и колебательная релаксация в сверхзвуковых потоках двуокиси углерода. Ж. прикл. спектроскопии, 1969, т. 11, вып. 3.
12. Каленов Ю. А., Ющенко Н. И. К вопросу о кинетике колебательной релаксации многоатомных молекул. Докл. АН СССР, 1969, т. 189, № 5.
13. Генералов Н. А., Козлов Г. И., Селезнева И. К. Об инверсной заселенности молекул CO<sub>2</sub> в расширяющихся потоках газа. Препринт Ин-та проблем механики АН СССР, 1971, № 2.
14. Sato Y., Tsuchiya S. Vibrational relaxation equation for polyatomic gases and its applications to CO<sub>2</sub>. J. Phys. Soc. Japan, 1971, vol. 30, No. 5.
15. Бирюков А. С., Гордиец Б. Ф. Кинетические уравнения релаксации колебательной энергии в смеси многоатомных газов. Препринт Физ. ин-та им. Лебедева, 1972, № 32.
16. Schwartz R. N., Slawsky Z. I., Herzfeld K. F. Calculation of vibrational time in gases. J. Chem. Phys., 1952, vol. 20, No. 10, pp. 1591—1599.
17. Schwartz R. N., Herzfeld K. F. Vibrational relaxation time in gases. (Three-dimensional treatment.) J. Chem. Phys., 1954, vol. 22, No. 5.