

**О КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ  
В НЕБОЛЬЦМАНОВСКОМ ТЕРМОСТАТЕ**

*А. А. Горошков, А. И. Осипов*

(Москва)

Воздействие резонансного ИК лазерного излучения на молекулярный газ приводит при большой мощности поглощаемого излучения к нарушению равновесного (больцмановского) распределения энергии по внутренним степеням свободы [1]. Молекулярные газы в реальных случаях (за счет малых примесей или изотопических компонентов) являются, как правило, многокомпонентными системами. При этом резонансное ИК лазерное излучение (или другие способы селективного воздействия), возмущая функцию распределения основного газа, непосредственно не взаимодействуют с примесью. Таким образом, возникает задача определения функции распределения примесного газа, взаимодействующего с неравновесным (небольцмановским) термостатом. Решению этой задачи и посвящена данная работа, в которой изучена функция распределения гармонических осцилляторов *A*, составляющих малую примесь в системе гармонических осцилляторов *B* с заданной неравновесной функцией распределения колебательной энергии.

Впервые вопрос о поведении системы в неравновесном термостате поставлен в работах [2, 3], в них, а также в [4, 5] показано, что в немаксвелловском термостате с малой примесью гармонических осцилляторов устанавливается в стационарных условиях больцмановское распределение колебательной энергии гармонических осцилляторов с температурой, отличной от газокинетической температуры термостата, определяемой через среднеквадратичную скорость. Дальнейшее исследование поведения малой примеси (тяжелых одноатомных частиц и гармонических осцилляторов) в немаксвелловском термостате легкого газа проведено в работах [6—8].

В отличие от перечисленных работ в данной работе исследуется поведение малой примеси гармонических осцилляторов в термостате с максвелловским распределением по скоростям и с неравновесным (небольцмановским) распределением по колебательной энергии.

**1. Основные уравнения. Стационарное решение.** Кинетические уравнения, описывающие процесс колебательной релаксации малой примеси двухатомных молекул *A* в термостате двухатомных молекул *B*, имеют вид [1]

$$(1.1) \quad \frac{dx_n}{dt} = Z_{AB} \sum_{l,m,s} (Q_{mn}^{sl} x_m y_s - Q_{nm}^{ls} x_n y_l),$$

где  $x_n$  — число молекул *A* на *n*-м колебательном уровне в единице объема ( $\sum_{n=0}^{\infty} x_n = N_A$ );  $y_n$  — число молекул *B* на *n*-м колебательном уровне ( $\sum_{n=0}^{\infty} y_n = N_B$ ), функции  $y_n$  считаются известными;  $Z_{AB}$  — число столкновений одной молекулы *A* с молекулами *B* в единицу времени при  $N_B=1$ ;  $Q_{mn}^{sl}$  — вероятность обмена колебаниями при одном столкновении молекул *A* и *B*,

в результате которого молекулы  $A$  и  $B$  из состояний  $m$  и  $s$  переходят соответственно в состояния  $n$  и  $l$ .

В уравнениях (1.1) учитываются только столкновения молекул  $A$  и  $B$ , столкновениями молекул  $A$  друг с другом пренебрегается.

Для модели гармонического осциллятора в предположении, что при столкновении молекул  $A$  и  $B$   $q$  квантов  $B$  переходит в  $p$  квантов  $A$ , система (1.1) распадается на  $p$  не связанных между собой систем уравнений

$$(1.2) \quad \frac{dx_{r+pl}}{dt} = Z_{AB} \frac{Q_{p0}}{p!} \left\{ \frac{[r+p(l+1)]!}{(r+pl)!} x_{r+p(l+1)} - \left[ \frac{[r+p(l+1)]!}{(r+pl)!} \frac{Q_{0p}}{Q_{p0}} + \frac{(r+pl)!}{[r+p(l-1)]!} \right] x_{r+pl} + \frac{(r+pl)!}{[r+p(l-1)]!} \frac{Q_{0p}}{Q_{p0}} x_{r+p(l-1)} \right\},$$

$$r = 0, 1, 2, \dots, p-1, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

При выводе (1.2) из (1.1) считалось, что

$$(1.3) \quad Q_{n+p,n}^{s,s+q} \equiv \frac{Q_{n+p,n}^{s,s+q}}{Q_{p0}^{0q}} Q_{p0}^{0q} = \frac{\langle \psi_s^B | y^q | \psi_{s+q}^B \rangle^2 \langle \psi_{n+p}^A | x^p | \psi_n^A \rangle^2}{\langle \psi_0^B | y^q | \psi_q^B \rangle^2 \langle \psi_p^A | x^p | \psi_0^A \rangle^2} Q_{p0}^{0q},$$

где  $\psi_s^B(y)$  и  $\psi_n^A(x)$  — волновые функции гармонических осцилляторов  $B$  и  $A$  в состояниях  $s$  и  $n$  соответственно.

После подстановки в (1.3) известных значений матричных элементов [9] получаем

$$(1.4) \quad Q_{n+p,n}^{s,s+q} = \frac{(s+q)!}{s! q!} \frac{(n+p)!}{n! p!} Q_{p0}^{0q}.$$

В уравнениях (1.2)

$$(1.5) \quad Q_{p0} = \frac{Q_{p0}^{0q}}{q!} \sum_{s=0}^{q-1} \frac{(s+q)!}{s!} y_s;$$

$$(1.6) \quad Q_{0p} = \frac{Q_{0p}^{q0}}{q!} \sum_{s=q}^{\infty} \frac{s!}{(s-q)!} y_s.$$

Расцепление системы (1.1) и превращение ее в  $p$  независимых систем уравнений (1.2) при многоквантовых ( $p$ -квантовых) переходах соответствует тому физически очевидному факту, что  $p$ -квантовые переходы не перемешивают состояния  $m$  и  $n$ , разность которых  $|m-n|$  не кратна  $p$ . Многоквантовые переходы на  $p$  квантов происходят между уровнями  $m$  и  $n$ , удовлетворяющими условию  $|m-n| = p$ , т. е. связывают состояния с номерами  $r+lp$ , где  $r$  фиксировано ( $r = 0, 1, 2, \dots, p-1$ ), а  $l = 0, 1, 2, \dots$ .

Система уравнений (1.2) обладает интересной особенностью, заключающейся в том, что в стационарных условиях ее решением являются больцмановские функции распределения

$$x_{r+lp} = C_r e^{-\frac{\epsilon_{r+lp}^A}{kT^A}}$$

с температурой, определяемой соотношением

$$(1.7) \quad p \frac{\hbar \omega_A}{kT^A} = \ln \frac{Q_{p0}}{Q_{0p}},$$

где  $\omega_A$  — частота осциллятора  $A$ .

Нормировочные постоянные  $C_r$  определяются из условия сохранения числа частиц

$$\sum_{l=0}^{\infty} x_{r+lp} = \sum_{l=0}^{\infty} x_{r+lp}(0).$$

При  $p = 1$  (одноквантовые переходы в компоненте  $A$ ) единственный нормировочный коэффициент  $C_0 = N_A[1 - \exp(-\hbar\omega_A/kT_v^A)]$ . Кроме того, при  $p = 1$  система (1.2) обладает свойством канонической инвариантности, т. е. сохраняет в процессе релаксации больцмановский вид функции распределения [1]. Если в уравнениях (1.1) учесть одноквантовый обмен колебательной энергией при столкновении молекул  $A$  друг с другом, то это приведет к выравниванию всех  $C_r$ .

Таким образом, в системе гармонических осцилляторов, составляющих малую примесь в небольцмановском термостате гармонических осцилляторов другого сорта, устанавливается больцмановское распределение для всех уровней (в случае одноквантовых переходов  $p = 1$ ) или для групп уровней (при многоквантовых переходах  $p \neq 1$ ) с колебательной температурой  $T_v^A$ , определяемой соотношением (1.7).

В случае максвелловского распределения по скоростям вероятности обмена энергией связаны соотношением детального равновесия:

$$(1.8) \quad Q_{0p}^{q0} e^{-q\frac{\hbar\omega_B}{kT}} = Q_{p0}^{0q} e^{-p\frac{\hbar\omega_A}{kT}},$$

где  $T$  — температура поступательных степеней свободы (газовая температура);  $\omega_B$  — частота осциллятора  $B$ .

С учетом (1.8) соотношение (1.7) принимает вид

$$(1.9) \quad p\frac{\hbar\omega_A}{kT_v^A} - q\frac{\hbar\omega_B}{kT_v^{B*}} = \frac{p\hbar\omega_A - q\hbar\omega_B}{kT},$$

где эффективная колебательная температура термостата  $T_v^{B*}$  определена следующим образом:

$$(1.10) \quad q\frac{\hbar\omega_B}{kT_v^{B*}} \equiv \ln \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+q)!}{n!} y_n}{\sum_{n=q}^{\infty} \frac{n!}{(n-q)!} y_n}.$$

Для больцмановского термостата с колебательной температурой  $T_v^B$  ( $y_n = y_0 \exp(-\varepsilon_n^B/kT_v^B)$ ) выполняется очевидное равенство

$$T_v^{B*} = T_v^B,$$

а (1.9) переходит в известное соотношение Тринора [1], связывающее  $T_v^A$ ,  $T_v^B$  и  $T$ . Таким образом, равенство (1.9) можно рассматривать как обобщение соотношения Тринора на случай небольцмановского термостата.

При почти резонансном колебательном обмене

$$(1.11) \quad q\hbar\omega_B = (1 + \gamma) p\hbar\omega_A, \quad |\gamma| < 1$$

соотношение (1.9) можно записать в виде

$$(1.12) \quad T_v^A = \frac{1}{1 + \gamma - \gamma T_v^{B*}/T} T_v^{B*}.$$

Особенность (1.12) состоит в том, что при  $\gamma > 0$  и  $T_v^{B*} \sim T/\gamma$  колебательная температура малой примеси неограниченно возрастает. Этот эффект реально ограничен колебательно-поступательным обменом энергии и ангармонизмом молекул.

Факт существования больцмановского распределения малой примеси в неравновесном термостате позволяет, например, экспериментально определять характеристики неравновесного термостата путем измерения только колебательной температуры примеси.

**2. Эффективная колебательная температура не больцмановского термостата.** Эффективная колебательная температура неравновесного термостата зависит, как видно из соотношения (1.10), не только от неравновесной функции распределения термостата, но и от конкретного вида резонансного обмена энергией, определяемого (1.11). При  $q = 1$  температура  $T_v^{B*}$  определяется средним запасом колебательных квантов на одну молекулу по формуле

$$\frac{\hbar\omega_B}{kT_v^{B*}} = \ln \frac{1 + \alpha}{\alpha},$$

$$\text{где } \alpha = \frac{1}{N_B} \sum_{n=0}^{\infty} n y_n.$$

При  $q > 1$  температура  $T_v^{B*}$  уже не выражается через  $\alpha$ , что позволяет в принципе изменять  $T_v^{B*}$  без существенного изменения средней колебательной энергии.

Рассмотрим, как влияет конкретный вид неравновесного распределения по колебательным уровням  $y_n$  в термостате на температуру  $T_v^{B*}$ . Температура  $T_v^{B*}$  определяется соотношением (1.10), которое имеет две особенности. Во-первых, молекулы термостата, находящиеся на первых  $q$  уровнях, не участвуют в активации молекул  $A$ , так как их энергии недостаточно. Однако эти молекулы принимают участие в процессе дезактивации молекул  $A$  (формально это выражается в том, что суммирование в формулах (1.5), (1.6), а следовательно, и (1.10) начинается с разных значений колебательных уровней).

Вторая важная особенность (1.10) (см. также (1.8)) состоит в том, что вероятности обмена  $Q_{n \pm p, n}^{s, s \pm q}$ , определяемые (1.4), растут с ростом  $z$  примерно, как  $z^q$ , что повышает активную роль колебательно-возбужденных молекул термостата, имеющих большой запас колебательной энергии, в теплообмене с исследуемой системой. Эти две особенности обуславливают два противоположных эффекта: понижение и повышение  $\bar{T}_v^{R*}$  относительно кинетической колебательной температуры неравновесного термостата  $\bar{T}_v^R$ , определяемой соотношением

$$(2.1) \quad \frac{\hbar\omega_B}{k\bar{T}_v^R} = \ln \frac{1 + \alpha}{\alpha},$$

при постепенном повышении среднего запаса колебательной энергии термостата  $\alpha$ .

Проиллюстрируем сказанное на примерах. Предположим, что в неравновесном термостате существует больцмановское распределение, обогащенное малым количеством колебательно-возбужденных молекул:

$$(2.2) \quad y_n = (1 - x) (1 - e^{-\theta}) e^{-\theta n} + x \delta_{nn_0}$$

где  $\vartheta = \frac{\hbar\omega_B}{kT_v^{B*}}$ , а  $x \ll 1$ .

В этом случае при  $n_0 \geq q$

$$q \frac{\hbar\omega_B}{kT_v^{B*}} = \ln \frac{q! (1-x) (1+\alpha_0)^q + x \frac{(n_0+q)!}{n_0!}}{q! (1-x) \alpha_0^q + x \frac{n_0!}{(n_0-q)!}}$$

где  $\alpha_0 = (e^{\vartheta} - 1)^{-1}$ , суммирование в (1.10) для  $y_n$  в виде (2.2) осуществляется с помощью очевидного соотношения

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+q)!}{n!} (1-e^{-\vartheta}) e^{-\vartheta n} = (1-e^{-\vartheta}) \frac{d^q}{dz^q} \sum_{n=0}^{\infty} z^{n+q} \Big|_{z=e^{-\vartheta}}$$

где

$$\sum_{n=0}^{\infty} z^{n+q} = z^q \frac{1}{1-z}$$

Если выбрать такие  $x$  и  $n_0$ , что

$$(1-x) (1+\alpha_0)^q \ll x(n_0+q)/n_0!,$$

$$(1-x) \alpha_0^q \ll x n_0! / (n_0-q)!,$$

то  $T_v^{B*}$  будет полностью определяться малой примесью колебательно-возбужденных молекул

$$q \frac{\hbar\omega_B}{kT_v^{B*}} = \ln \frac{(n_0+q)!}{n_0!} \frac{(n_0-q)!}{n_0!}$$

а  $\overline{T}_v^E$  будет мало отличаться от колебательной температуры невозмущенного термостата  $T_v^B$ , причем  $T_v^{B*}$  может значительно превосходить  $\overline{T}_v^B$ . Рассмотрим пример, где реализуется второй случай — понижение

$T_v^{B*}$  относительно  $\overline{T}_v^R$  при нагревании термостата.

Пусть в равновесии почти все молекулы находятся на нулевом уровне, т. е.  $\alpha_0 \ll 1$ . Если теперь перевести их на уровень  $q - 1$ , то поток энергии от системы  $A$  в термостат  $B$  увеличится, так как вероятности перехода растут с номером уровня. При этом, однако, обратный поток энергии от термостата  $B$  в систему  $A$  не изменится, так как не изменятся заселенности уровней, участвующих в передаче энергии системе  $A$ . Это приведет к понижению  $\overline{T}_v^{B*}$ , хотя запас квантов, а следовательно, и кинетическая колебательная температура  $\overline{T}_v^R$  возрастут.

Оценим этот эффект. В условиях равновесия

$$T_n^{B*} = T_n^B$$

где

$$q \frac{\hbar\omega_B}{kT_v^B} = \ln \frac{(1+\alpha_0)^q}{\alpha_0^q}$$

После перевода молекул  $B$  с нулевого уровня на уровень  $q - 1$  эффективная температура  $\bar{T}_v^{B*}$  определяется приблизительно уравнением

$$q \frac{\hbar\omega_B}{kT_v^{B*}} = \ln \frac{(2q-1)!}{(q-1)! q! \alpha_0^q},$$

причем

$$T_v^B - T_v^{B*} = \frac{\hbar\omega_B}{k} \frac{\ln \frac{(2q-1)!}{q! (q-1)! (1+\alpha_0)^q}}{\ln \frac{1+\alpha_0}{\alpha_0} \ln \frac{(2q-1)!}{q! (q-1)! \alpha_0^q}}.$$

Кинетическая колебательная температура  $\bar{T}_v^B$  после возбуждения молекул на уровень  $q - 1$  определяется соотношением (2.1) с  $\alpha = q - 1$ , т. е.

$$\frac{\hbar\omega_B}{k\bar{T}_v^B} = \ln \frac{q}{q-1},$$

причем

$$\frac{\bar{T}_v^B}{T_v^B} = \frac{\ln \frac{1+\alpha_0}{\alpha_0}}{\ln \frac{q}{q-1}} \gg 1.$$

Численные оценки при  $\alpha_0 \sim 10^{-1}$ ,  $T_v^{B*} \approx 420$  и  $q = 3$  дают  $T_v^B - T_v^{B*} \sim 90\text{K}$ ,  $\bar{T}_v^B/T_v^B \sim 6$ . Таким образом, значительное увеличение средней колебательной энергии ( $\alpha/\alpha_0 \sim 20$ ) в данном случае сопровождается уменьшением  $T_v^{B*}$ .

Рассмотренные до сих пор неравновесные распределения носили иллюстративный характер главным образом потому, что их трудно реализовать в стационарном режиме. Реальные распределения, которые формируются под действием электронной и лазерной накачки, имеют более сложный вид. Можно, однако, считать, что в простейшем случае достаточно интенсивной лазерной накачки, идущей по схеме последовательного одноступенчатого возбуждения  $0 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow \dots \rightarrow l$ , первые  $l + 1$  уровней будут иметь почти одинаковую заселенность, которая экспоненциально спадает на более высоких уровнях, начиная с уровня  $l$  [1]. В связи с этим рассмотрим распределение вида

$$(2.3) \quad y_n = \begin{cases} A, & n \leq l, \\ A \exp^{\theta}[-\theta(n-l)], & n \geq l+1 \end{cases}$$

$$A = \frac{1 - \exp(-\theta)}{1 + l[1 - \exp(-\theta)]\theta}.$$

При достаточно низких температурах ( $\theta \gg 1$ ) можно пренебречь экспоненциальным хвостом в распределении (2.3). В этом приближении распределению (2.3) соответствует кинетическая колебательная температура

$$(2.4) \quad \bar{T}_v^B = \frac{\hbar\omega_B}{k} \left[ \ln \left( 1 + \frac{2}{l} \right) \right]^{-1}.$$

Выражение (2.4) получается из (2.1) после подстановки  $\alpha = l/2$ .

В соответствии с (1.10) эффективная колебательная температура термостата равна

$$(2.5) \quad T_v^{B*} = \frac{\hbar\omega_D}{k} \left[ \frac{1}{q} \ln \frac{\sum_{n=0}^l \frac{(n+q)!}{n!}}{\sum_{n=0}^{l-q} \frac{(n+q)!}{n!}} \right]^{-1}$$

Непосредственное сравнение (2.4) и (2.5) показывает, что при значениях  $q = 2$  и  $3$

$$(2.6) \quad T_v^{B*} < \overline{T_v^B}$$

По-видимому, (2.6) справедливо при любых  $q$  ( $q \leq l$ ) для распределений, мало отличающихся от (2.3), т. е. для распределений, формируемых лазерной или электронной накачкой.

Заметный отрыв  $T_v^{B*}$  от  $\overline{T_v^B}$  можно ожидать, видимо, лишь для распределений типа (2.2), которые характерны для систем с источниками колебательно-возбужденных молекул [1].

Анализ стационарных состояний в системе гармонических осцилляторов, помещенных в небыльцмановский термостат гармонических осцилляторов другого сорта, приводит к следующим основным результатам:

1. В системе гармонических осцилляторов устанавливается больцмановское распределение с температурой  $T_v^A$ , определяемой соотношением (1.11), которое является обобщением известного соотношения Тринора на случай неравновесного термостата.

2. Температура  $T_v^A$  зависит от некоторой интегральной характеристики термостата  $T_v^{R*}$ , названной эффективной колебательной температурой термостата, которая отличается от кинетической колебательной температуры термостата  $\overline{T_v^R}$ , определяемой через средний запас колебательной энергии термостата.

3. Температура  $T_v^{B*}$  существенно зависит от характера распределения колебательной энергии в термостате и от способа обмена колебательной энергией между молекулами термостата и релаксирующей системы и может заметно отличаться от кинетической температуры  $\overline{T_v^R}$ . Последнее открывает принципиальную возможность значительного изменения  $T_v^A$  путем небольшого возмущения функции распределения колебательной энергии термостата, что позволит, например, управлять химическими или другими процессами, протекающими в системе.

Поступила 23 IX 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин Е. Е., Осипов А. И. Колебательная релаксация в газах. — «Кинетика и катализ», 1977, № 4.
2. Ступоченко Е. В., Осипов А. И. К вопросу о стационарных состояниях газовой системы, устанавливающихся под воздействием источников быстрых частиц. — В кн.: Элементарные процессы химии высоких энергий. М., «Наука», 1965.

3. Осипов А. И., Ступоченко Е. В. Неравновесное распределение энергии по колебательным степеням свободы молекул при нарушении максвелловского распределения.— ПМТФ, 1963, № 3, с. 41—44.
4. Осипов А. И., Хмелевский А. Н., Хохлов Р. В. О разрыве колебательной и поступательной температур в системах с источниками быстрых частиц.— ЖЭТФ, 1973, т. 65, № 2.
5. Осипов А. И., Хмелевский А. Н., Хохлов Р. В. О сохранении формы максвелловского распределения колебательной энергии релаксирующей примеси в среде с немасвелловским распределением по скоростям.— «Вестн. Моск. ун-та. Физика и астрономия», 1974, № 1.
6. Ступоченко Е. В. О кинетике рэлеевского газа с произвольной функцией распределения легких частиц.— «Вестн. Моск. ун-та. Физика и астрономия», 1974, № 2.
7. Ступоченко Е. В. О возможном обобщении термодинамических потенциалов для некоторых систем при существенном нарушении статистического равновесия в термостате.— «Вестн. Моск. ун-та. Физика и астрономия», 1976, № 2.
8. Ступоченко Е. В. О кинетике и термодинамике смеси тяжелого и легкого газов с произвольной (квази) стационарной функцией распределения одного из компонентов.— «Вестн. Моск. ун-та. Физика и астрономия», 1977, № 1.
9. Reid C. E., Brändas E. J. Integrals of harmonic oscillator eigenfunctions over powers of  $X$ .— «Int. J. Quantum chemistry», 1975, vol. 9, p. 189.

УДК 621.378.33

## НАСЫЩЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЩНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СИСТЕМОЙ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

*С. А. Жданок, А. П. Напартович, А. Н. Старостин*

(Москва)

В последнее время значительное развитие получила теория неравновесных систем, моделируемых набором ангармонических осцилляторов. Исследование подобного рода систем особенно важно при изучении вопросов, связанных со стимулированием химических реакций и разработкой эффективных молекулярных лазеров. Последовательный анализ кинетики ангармонических осцилляторов предполагает совместное решение большого числа нелинейных уравнений, описывающих баланс заселенностей колебательных уровней. Реализация данного подхода связана с громоздкими численными расчетами и не позволяет получить качественную картину поведения системы в зависимости от различных параметров (давления, температуры и т. д.).

В работах [1, 2] построена приближенная аналитическая теория, позволяющая находить функцию распределения по колебательным состояниям с учетом эффектов ангармонизма. Подход, развитый в этих работах, используется для описания системы ангармонических осцилляторов в условиях мощной оптической накачки. Эта задача рассматривалась в работе [3], где найдено, что такая система при высоких уровнях накачки переходит в режим насыщения. Существование этого режима объясняется тем, что максимальная скорость ввода энергии в колебательную степень свободы определяется скоростью распределения этой энергии по всем колебательным уровням, т. е. константой  $V-V$ -обмена. При достаточно больших накачках приближение функции распределения максвелловской, принятое в [3] при вычислении параметров насыщения, является слишком грубым. Цель данной работы — получить в явном виде выражения для запаса колебательной энергии, поглощаемой мощностью и т. п. в условиях насыщения без использования указанного выше приближения [3].

Систему уравнений для функции распределения по колебательным состояниям в приближении одноквантового обмена запишем в следующем виде: