

ВЛИЯНИЕ ДВУХКВАНТОВОГО  $v-v$  ОБМЕНА НА СКОРОСТЬ  
ДИССОЦИАЦИИ НЕРАВНОВЕСНОГО ДВУХАТОМНОГО ГАЗА

А. Н. Ораевский, А. Ф. Сучков, Ю. Н. Шебеко

УДК 539.196

На примере молекулярного азота показано, что двухквантовый колебательный обмен определяет населенности верхних колебательных уровней двухатомных молекул, и, как следствие, их скорость диссоциации в неравновесных условиях.

1. Известно, что вероятность перехода при  $v-v$  обмене из состояния  $(m, n)$  в состояние  $(p, q)$  описывается соотношением /1/

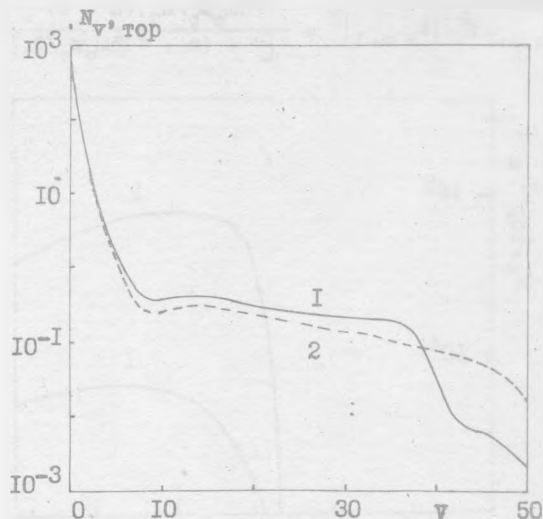
$$P_{mp}^{nq} = |Y_{mp}|^2 |Y_{nq}|^2 R(\Delta E), \quad (1)$$

где

$$Y_{mp} = \int \psi_m^* e^{\alpha \lambda x} \psi_p dx, \quad (2)$$

а  $\psi_m, \psi_p$  - волновые функции свободной молекулы в состояниях  $m$  и  $p$  соответственно,  $\alpha$  - параметр потенциала межмолекулярного взаимодействия,  $\lambda$  - константа, зависящая от соотношения масс атомов, составляющих молекулу,  $R(\Delta E)$  - функция от дефекта кванта, имеющая максимум при  $\Delta E = 0$ . Величины  $|Y_{mp}|$  быстро убывает с уменьшением  $|m - p|$ , поэтому в теоретических исследованиях кинетики колебательной релаксации в неравновесных двухатомных газах учитывается обычно лишь одноквантовый  $v-v$  обмен ( $m - p = q - n = \pm 1$ ). Однако когда вероятность одноквантовых переходов вследствие большого дефекта кванта  $\Delta E$  становится малой, начинают играть роль двухквантовые процессы вида  $(m, n) \rightarrow (m + 2, n - 1)$ . В работе /2/ показано, что именно такие процессы определяют колебательные температуры переходов молекул CO в диапазоне  $m =$

Следовательно, для расчета скорости диссоциации двухатомных молекул, определяемой населенностями верхних уровней, необходимо учесть двухквантовый  $v-v$  обмен. Исследованию влияния двухквантовых процессов на скорость диссоциации молекулярного азота



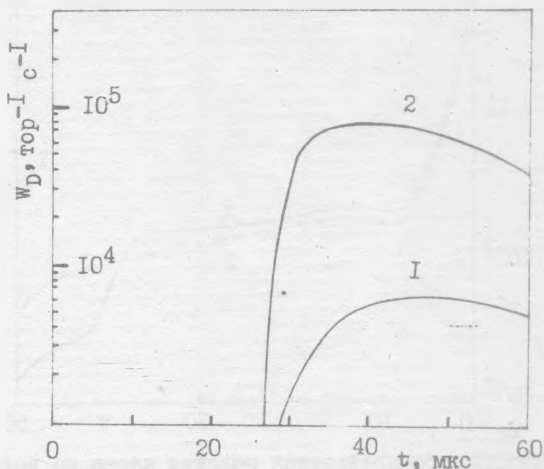
Р и с. 1. Функция распределения молекул азота по колебательным уровням, рассчитанная с учетом (кривая 1) и без учета (кривая 2) двухквантового  $v-v$  обмена;  $Q = 0,8$  Дж/см<sup>3</sup>,  $T = 100$  К,  $\tau = 1$  мкс,  $t = 60$  мкс. Величина  $I$  тор соответствует концентрации  $3,54 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>

и посвящена данная работа. Функция распределения и скорость диссоциации молекулярного азота рассчитывались для случая импульсной накачки электронным ударом в диапазоне энергий импульса  $Q = 0,1 - 1$  Дж/см<sup>3</sup>.

2. Функция распределения молекул  $N_2$  по колебательным уровням находилась численным интегрированием системы скоростных уравнений, описывающих динамику населенностей колебательных уровней [3]. Учитывались одноквантовые и двухквантовые  $v-v$  процессы, одноквантовый  $v-t$  обмен и  $e-v$  процессы. Методика вычислений и константы скоростей  $e-v$ ,  $v-t$  и одноквантовых  $v-v$  процессов

приведены в /3/. Константы скоростей двухквантового V-V обмена вычислялись с учетом соотношения /I/

$$\left| \frac{y_{m, m+2}}{y_{m, m+1}} \right|^2 = \frac{(\hbar\omega_e x_e / E_1)(m+2)}{4[1 + (m+1)\hbar\omega_e x_e / E_1]}, \quad (3)$$

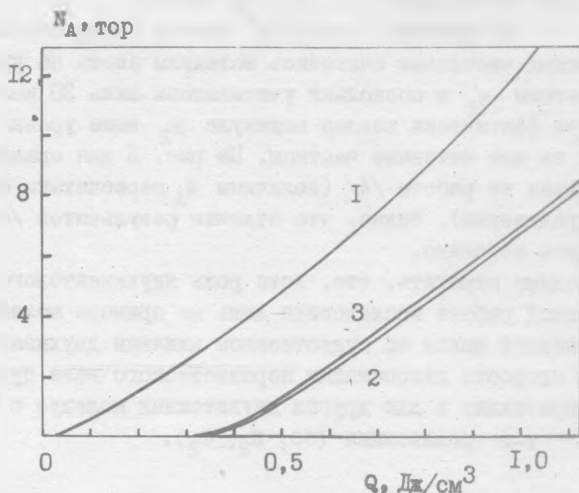


Р и с. 2. Зависимость скорости диссоциации молекулярного азота в процессах V-V обмена от времени, рассчитанная с учетом (кривая I) и без учета (кривая 2) двухквантовых процессов;  $q = 0,8$  Дж/см<sup>3</sup>,  $T = 100$  K,  $\tau = 1$  мкс. Величина I топ соответствует концентрации  $3,54 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>

где  $E_1$  - энергия перехода  $1 \rightarrow 0$ ,  $\hbar\omega_e x_e$  - ангармоничность молекулы. Рассматривались только двухквантовые процессы вида  $(m, n) \rightarrow (m+2, n-1)$ , дефект кванта которых при  $n = 1$  достаточно мал для  $m \sim 40$ , то есть в расчетах необходимо было учесть  $\sim 50$  колебательных уровней, что и сделано в нашей работе.

3. На рис. I представлены графики функций распределения молекул азота по колебательным уровням, рассчитанных как с учетом, так и без учета двухквантовых процессов. Видно, что распределение молекул на верхних уровнях ( $m = 38 - 46$ ) в общем повторяет распре-

деление молекул на нижних уровнях ( $m = 0 - 8$ ). Заметно также увеличение на 20 - 50% населенностей уровней, соответствующих плато функции распределения, по сравнению с расчетом, где были учтены только одноквантовые процессы.



Р и с. 3. Зависимость максимальных по времени значений концентраций "активных" частиц  $N_A$  от энергии импульса накачки  $Q$ ,  $\tau = 1$  мкс; 1 -  $T = 100$  К, 2 -  $T = 300$  К, 3 -  $T = 300$  К (расчет /4/). Величина 1 тор соответствует концентрации  $3,54 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$

Падение населенностей верхних ( $m = 38 - 46$ ) уровней под влиянием двухквантового обмена (рис. 1) должно привести к уменьшению скорости диссоциации. На рис. 2 приведены графики зависимости скорости диссоциации  $w_D$  от времени  $t$ , рассчитанной с учетом и без учета двухквантовых процессов. Видно, что значения  $w_D$  оказываются уменьшенными в 12 - 15 раз.

Следуя работе /4/, для характеристики химической активности колебательно-возбужденного азота определим понятие "активных" частиц, считая такими частицами молекулы  $N_2$  на уровнях выше 14-го. Вычисления концентрации этих частиц  $N_A$ , проведенные в нашей работе, показали, что учет двухквантовых процессов практически не

приводит к изменению максимального по времени значения  $\beta_A$  по сравнению с расчетом, где учтен только одноквантовый обмен. Зависимость величины  $\beta_A$  от энергии импульса накачки  $Q$  приведена на рис. 3 для температур  $T = 100$  К и 300 К.

В работе /4/ понятие "активных" частиц вводилось несколько иначе: такими частицами считались молекулы азота на уровнях  $n \geq 14$  и атомы  $N_1$ , и поскольку учитывалось лишь 30 колебательных уровней, то фактически каждая молекула  $N_2$  выше уровня  $n = 30$  считалась за две активные частицы. На рис. 3 для сравнения приведена кривая из работы /4/ (величины  $\beta_A$  пересчитаны согласно нашему определению). Видно, что отличие результатов /4/ от найденных здесь невелико.

Необходимо отметить, что, хотя роль двухквантового  $v-v$  обмена в данной работе исследована лишь на примере молекулярного азота, основной вывод об существенном влиянии двухквантовых процессов на скорость диссоциации неравновесного газа будет, по-видимому, справедлив и для других двухатомных молекул с большими временами  $v-v$  релаксации ( $CO, N_2, O_2$ ).

Поступила в редакцию  
25 ноября 1977 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. Н. Н. Соболев, В. В. Соколов, сб. "Электронная техника", сер. Газоразрядные приборы, вып. 4, стр. 3, М., "Наука", 1970 г.
2. Б. Ф. Гордиенко, А. П. Осипов, Л. А. Шелепин, ЭТФ, 60, 102 (1971).
3. Н. Г. Басов, В. И. Долинкина, А. Ф. Сучков, Б. М. Урин, Препринт ФИАН №1, 1976 г.; А. Н. Ораевский, А. Ф. Сучков, Ю. Н. Шебеко, Химия высоких энергий, 12, № 2 (1978).
4. Н. Г. Басов, В. А. Данильчев, В. И. Пантелеев, В. И. Поповичев, В. В. Рагульский, А. Ф. Сучков, Ф. С. Файзуллин, Ю. Н. Шебеко, А. М. Алексеев, Э. В. Горожанкин, В. В. Куренков, В. Т. Пендраковский, Докл. АН СССР, 233, 839 (1977).