

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ С БОЛЬШИМИ ВРЕМЕНАМИ V-T РЕЛАКСАЦИИ

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

УДК 539.196

Используя некоторые особенности функции распределения однокомпонентного неравновесного двухатомного газа по колебательным уровням, аналитически исследован изотопный состав молекул с большими временами V-T релаксации.

1. Теоретические исследования изотопного состава колебательно-возбужденных молекул в неравновесных газах, проведенные к настоящему времени, сводились либо к аппроксимации реальных функций распределения бoльцмановским или триноровским распределением и использованию соотношения

$$\nu_1/T_1 - \nu_2/T_2 = (\nu_1 - \nu_2)/T, \quad (I)$$

где ν_1, ν_2 - частоты колебательных переходов $1 \rightarrow 0$, T_1, T_2 - колебательные температуры этих переходов для основных и примесных (изотопных) молекул соответственно, T - поступательная температура /1-3/, либо к численному интегрированию большой системы кинетических уравнений /4/. Первый метод не учитывает отличий реальной функции распределения от триноровской или бoльцмановской, а второй метод связан с большими затратами машинного времени.

В данной работе особенности функции распределения однокомпонентного газа, найденные в работах /5,6/, используются для анализа распределения примесных молекул. Получена приближенная формула для величины коэффициента обогащения верхних колебательных уровней изотопными частицами.

2. Наибольший интерес представляет исследование молекул с малыми вероятностями V-T-процессов (типа N_2 и CO), для которых колебательная неравновесность может быть осуществлена в течение

достаточно большого промежутка времени. Расчеты функций распределения однокомпонентного газа для двух молекул такого типа (CO и N_2) были проведены численно с использованием ЭВМ для условий импульсной накачки электронным ударом с длительностью и энергией импульса соответственно $\tau = 1$ мкс и $Q_0 = 0,1 - 1$ Дж/см³-ати при начальных поступательных температурах $T = 100$ К и 300 К /5,6/. Было показано существование временного диапазона, в котором общий запас колебательной энергии газа, n , как следствие, его функция распределения, изменяется незначительно. Если $\tau_{\text{уст}}$ - время установления квазистационарного распределения, то величина этой временной области составляет $\sim (10 + 100) \tau_{\text{уст}} /5,6/$. В данном диапазоне времен разумным приближением является предположение о стационарности распределений как основного, так и примесного газа.

Будем также предполагать, что в силу своей малости примесь слабо влияет на населенности колебательных уровней основных молекул.

Для функции распределения основного газа примем следующую аналитическую аппроксимацию, основанную на результатах /5,6/. Населенности нижних уровней будем описывать триноровской функцией

$$N_1 = N_0 \exp \left[- E_1/kT_1 + i(i-1)2\hbar\omega_e x_e/2kT \right], \quad 0 < i < i_{\min} \quad (2)$$

$$i_{\min} = (E_1/kT_1)(kT/2\hbar\omega_e x_e) - 0,5,$$

где i_{\min} - номер уровня, соответствующего минимуму функции (2), а населенности верхних уровней ($i > i_{\min}$) - бoльцмановской функцией с эффективной температурой, определяемой величинами T и Q_0 (за исключением самых верхних уровней, для которых велико влияние V-T-процессов).

Известно /1/, что поскольку распределение основных молекул по нижним уровням триноровское, то распределение частиц примеси по нижним уровням также будет триноровским с колебательной температурой T_2 , удовлетворяющей соотношению (I). Населенности верхних уровней молекул малой добавки будем находить следующим образом: Пренебрегая v-v обменом в примеси и v-T-процессами с участием примесных молекул, приравняем потоки частиц малой добавки с уровня i на уровень $(i+1)$ и обратно (используя квазистационарность

распределений) и получим уравнения для населенностей верхних уровней примеси

$$\sum_{j=0}^{V^*-1} Q_{1+1}^{j j+1} S_{1+1} N_j - \sum_{j=0}^{V^*-1} Q_{1+1}^{j j+1} S_1 N_{j+1} \exp[\Delta E/kT + \Delta_0(1-j)/kT] = 0, \quad (3)$$

в которых $Q_{1+1}^{j j+1}$ - константы скоростей соответствующих $v-v'$ -процессов между основными и примесными молекулами, N_1, S_1 - населенности колебательных уровней основного газа и малой добавки соответственно, $0,5 \Delta_0 = \hbar \omega_0 x_0$ - ангармоничность, для простоты предполагаемая одинаковой для обоих сортов частиц, $\Delta E = E_1 - E_2$ - дефект кванта переходов $1 \rightarrow 0$.

Приближенно заменяя в (3) суммы интегралами, получаем уравнение

$$S(1+1) \int_0^{\infty} Q(1-j+c_0) N(j) dj - \exp(\Delta E/kT) S(1) \int_0^{\infty} Q(1-j+c_0) N(j+1) \times \\ \times \exp[\Delta_0(1-j)/kT] dj = 0, \quad (4)$$

где $c_0 = \Delta E/\Delta_0$. Для простоты принято, что $Q_{1+1}^{j j+1}$ зависит только от дефекта кванта.

3. Решение (4) зависит от конкретных особенностей $Q(x)$, из-за чего оно вряд ли может быть получено в общем виде. Пусть γ - эффективная ширина функции $Q(x)$, $T_{\text{эфф}}$ - эффективная колебательная температура верхних уровней основного газа. Тогда, в двух предельных случаях

$$\gamma^{-1} \gg E_1/kT_{\text{эфф}}, \quad \gamma^{-1} \gg (\Delta_0/kT) \exp(\Delta_0 \gamma/kT), \quad (a)$$

$$E_1/kT_{\text{эфф}} \gg \gamma^{-1} > (\Delta_0/kT) \exp[(\Delta_0/kT)(E_1/kT_{\text{эфф}})] \quad (б)$$

характер функции распределения примеси может быть проанализирован на основании (4) достаточно просто.

В случае (а) уравнение (4) сводится к соотношению

$$S(i+1)N(i+c_0) = S(i)N(i+c_0+1) \quad (5)$$

и, поскольку $N(i)$ — Больцмановская функция, то $S(i)$ — также Больцмановская функция с той же колебательной температурой.

В случае (б) из (4) легко получить

$$S(i+1)/S(i) = [Q(i+c_0+1-i^*)/Q(i+c_0-i^*)] \exp \{ [\Delta E + \Delta_0(1-i^*)] / kT \}, \quad (6)$$

где величина i^* близка к i_{\min} . Из (6) следует, что при выполнении (б) колебательная температура переходов между верхними уровнями примеси падает с увеличением i .

Величина γ определяется потенциалом межмолекулярного взаимодействия, а $T_{\text{эфф}}$ — величинами Q_0 и T (чем выше Q_0 и ниже T , тем больше $T_{\text{эфф}}$). Известно, что малые значения γ реализуются в случае дипольных молекул типа CO, и для них условие (а) выполнимо при сравнительно низких значениях Q_0 (при $T = 100$ К и $Q_0 \geq 0,2$ Дл/см³·атм /5/). Для гомоядерных молекул типа N₂ более характерен случай (б), хотя, конечно, для них условие (а) может выполняться при достаточно больших значениях энергии накачки Q_0 .

4. С практической точки зрения представляет интерес вычисление коэффициента обогащения верхних колебательных уровней примесными частицами, определяемого соотношением (без учета диссоциации)

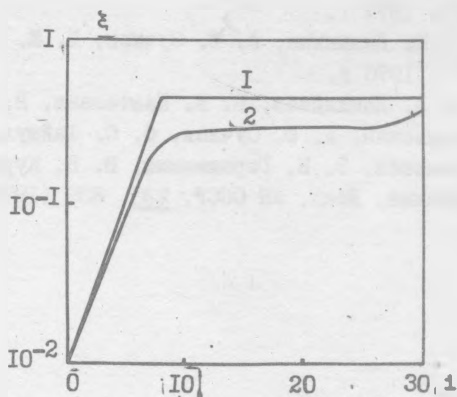
$$K = \left(\sum_{i>i_0} S_i \right) / \left(K_0 \sum_{i>i_0} N_i \right) \quad (7)$$

где i_0 — номер уровня, начиная с которого молекулы могут вступать в химическую реакцию, а K_0 — естественная концентрация примесных молекул. Если $i_0 \leq i_{\min}$, то величина K может быть легко найдена с помощью (I) /I/. Для $i_0 > i_{\min}$ величина K может быть найдена в явном виде в случае (а). При выполнении (а) K при $i_0 > i_{\min}$ не зависит от i_0 и описывается соотношением

$$K = (S_0/N_0 K_0) \exp [(\Delta E/\Delta_0)(E_1/kT_1) + \Delta E/2kT]. \quad (8)$$

5. Сделаем оценки для смеси $C^{12}O^{16} + C^{13}O^{16}$ при следующих условиях: $\Delta E = 48$ см⁻¹, $E_1 = 3,12 \cdot 10^3$ К, $T = 100$ К, $T_1 = 1600$ К

(что соответствует значению $Q_0 = 0,3 \text{ Дж/см}^3 \cdot \text{атм}$) и $(S_0/N_0 K_0) = 1$. При этом $K \approx 45$. Для сравнения укажем, что величина K , полученная для этой смеси путем численного интегрирования системы скоростных



Р и с. 1. Зависимость величины ξ от номера уровня: 1 - аналитическая аппроксимация данной работы; 2 - результаты численного расчета

уравнений, составляет ≈ 30 . Следует также отметить неплохое согласие зависимости величины $\xi = S_1/N_1$ от номера уровня i с результатами численного расчета (см. рис. 1).

Поступила в редакцию
25 ноября 1977 г.

Л и т е р а т у р а

1. Н. Г. Басов, Э. М. Беленов, В. А. Исаков, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, Н. Б. Ферапонтов, *ЭТФ*, **68**, 2032 (1975).
2. Э. И. Беленов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко, *Письма в ЭТФ*, **18**, 196 (1973).

3. Э. М. Беленов, В. А. Исаков, Е. П. Маркин, В. И. Романенко, Краткие сообщения по физике ФИАН, № 6, 17 (1976).
4. Н. Г. Басов, В. И. Долнина, А. Ф. Сучков, Б. М. Урин, Препринт ФИАН, № 9, 1977 г.
5. Н. Г. Басов, В. И. Долнина, А. Ф. Сучков, Б. М. Урин, Препринт ФИАН, № 1, 1976 г.
6. Н. Г. Басов, В. А. Данилычев, В. И. Пантелеев, В. И. Поповичев, В. В. Рагульский, А. Ф. Сучков, Ф. С. Файзуллоев, Ю. Н. Шибeko, А. М. Алексеев, Э. В. Горюханкин, В. В. Куренков, В. Т. Пендраковский, Докл. АН СССР, 233, 839 (1977).