

ВЛИЯНИЕ ТОКА КВАНТОВ НА КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
И РЕЛАКСАЦИЮ ЭНЕРГИИ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

В. К. Конюхов, В. Н. Файзулаев

УДК 539.196

Показано, что общей причиной неустойчивости восходящей ветви триноровского распределения ангармонических осцилляторов является ток квантов на верхние уровни, возбуждаемый VV -обменом. Установлено, что VV -ток может значительно ускорять колебательную релаксацию и диссоциацию двухатомных молекул.

Колебательная релаксация в системе ангармонических осцилляторов, начиная с работы /1/, изучалась многими авторами. Современное состояние этого раздела колебательной кинетики изложено в /2/.

В настоящей работе рассматривается однокомпонентный газ ангармонических осцилляторов с одноквантовым VV -обменом. Система уравнений баланса населенностей уровней N_v для этого случая приведена в /1/, а также в /2/ на стр. 127. Без членов, связанных с радиационными и VT -процессами, она имеет вид

$$dN_v/dt = I_v - \Gamma_{v+1}, \quad v = 1, 2, \dots, K, \quad (1)$$

$$I_v = N_{v-1} R_{v-1, v} - N_v R_{v, v-1}, \quad (2)$$

где

$$R_{v-1, v} = (Z/N) \sum_{m \geq 0} N_{m+1} Q_{v-1, v}^{m+1, m}, \quad R_{v, v-1} = (Z/N) \sum_{m \geq 0} N_m Q_{v, v-1}^{m, m+1}$$

$Q_{v-1, v}^{m+1, m}$ - вероятность VV -обмена (на одно столкновение), при котором один из взаимодействующих осцилляторов переходит из

состояния $n + 1$ в n , другой из $v - 1$ в v ; Z - частота столкновений, $N = \sum_{n>0} N_n$ - концентрация осцилляторов. Предполагается, что VT-процессы существенны для уровней $v \geq K + 1$

Стационарное триноровское распределение населенностей для группы уровней $v = 1, 2, \dots, K$ получается из (1), (2), если положить величину I_v , в соответствии с принципом детального равновесия, равной нулю /1,2/:

$$N_v^T = N_0 \exp \left(- \frac{vE_1}{T_1} + \frac{vE_1 - E_v}{T} \right), \quad (3)$$

где E_v - энергия v -того уровня, T_1 - колебательная температура нижнего уровня, T - газовая температура.

Это распределение в неравновесных условиях ($T_1 > T$) имеет минимум при $v = v_0 = 1/2 + E_1 T / (2T_1 \Delta E)$, ΔE - постоянная ангармонизма. При $v > v_0$ населенность уровней неограниченно возрастает с номером v . Такое поведение функции распределения нефизично. Считается, что правильное, ограниченное в области $v > v_0$ распределение можно получить, учитывая диссипативные (VT- и радиационные) процессы /2/.

В настоящей работе обращается внимание на существование более общей причины неустойчивости восходящей ветви триноровского распределения, связанной с появлением в неравновесных условиях тока квантов на верхние уровни ангармонических осцилляторов. Он возбуждается нерезонансным VV-обменом и затухает в области $v \geq K + 1$ при VT-процессах. Сила VV-тока определяется величиной I_v .

Найдем вид стационарного токового распределения. Для этого положим согласно (1)

$$I_1 = I_2 = \dots = I_K = I. \quad (4)$$

Это уравнение можно рассматривать как уравнение непрерывности для потока квантов по уровням ангармонических осцилляторов в области $1 \leq v \leq K$. Решение (4) хорошо известно из теории нуклеации /3/. Оно находится с помощью рекуррентного соотношения (2) и имеет вид:

$$N_{\nu}^{\Gamma} / N_{\nu}^{\Pi} = 1 - I / J_{\nu-1}, \quad \nu = 1, 2, \dots, K, \quad (5)$$

$$N_{\nu}^{\Gamma} = N_0 \prod_{m=1}^{\nu} R_{m-1, m} / R_{m, m-1}, \quad J_{\nu}^{-1} = \sum_{m=0}^{\nu} (N_{m, m+1}^{\Pi})^{-1}$$

$$I = J_K.$$

При выводе (5) предполагалось, что кванты, достигшие граничного уровня $K + 1$, быстро удаляются из системы и, следовательно, $N_{K+1} = 0$.

Из (5) следует, что стационарное распределение N_{ν} может переходить в триноровское лишь при $I = 0$, т.е. при нулевом $\nu\nu$ -токе. Именно в этом приближении и проведен анализ различных режимов колебательной неравновесности /2/.

Выясним, насколько сильно сказывается существование $\nu\nu$ -тока на колебательное распределение двухатомных молекул в режиме "слабой" неравновесности, когда в системе доминирует дальний $\nu\nu$ -обмен, протекающий с участием нижних уровней молекул:

$$R_{\nu-1, \nu} = Z Q_{\nu-1, \nu}^{10} N_1 / N, \quad R_{\nu, \nu-1} = Z Q_{\nu, \nu-1}^{01} N_0 / N. \quad (6)$$

Соотношение для вероятностей $\nu\nu$ -обмена примем в виде /2/:

$$Q_{\nu, \nu+1}^{m+1, m} = (m+1)(\nu+1) Q_1^{10} \exp[-\delta|\nu-m| + \lambda(\nu-m)], \quad (7)$$

где $\lambda = \Delta E / T$, δ - параметр адиабатичности $\nu\nu$ -обмена. В этом случае, согласно (5)

$$J_{\nu} = N_{\nu} R_{\nu, \nu+1} / F_{\nu},$$

$$F_{\nu} = \sum_{m=1}^{\nu} [(v_m + 1) / (m + 1)] \exp[-\delta|v_m - m| + \lambda(v_m - m) - \lambda(v_m - m)^2]. \quad (8)$$

Полагая предэкспоненциальный множитель в (8) равным единице и переходя от суммирования к интегрированию, для F_{ν} получим

$$F_v = e^{-\delta} \Phi(v_* - 1, z) + a \Phi(|v - v_* + 1|, z), \quad (9)$$

где $a = -e^{-\delta}$ при $v < v_*$; $a = 1$ при $v \geq v_*$;

$$\Phi(v, z) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \exp(\lambda z^2) \{ \operatorname{erf} [V\lambda(v - z)] + \operatorname{erf}(V\lambda z) \}, \quad (10)$$

$$z = -(\delta + \lambda)/2\lambda.$$

Тогда для токового распределения в области $1 \leq v \leq K$ имеем

$$N_{v+1}/N_{v+1}^{\text{тр}} = F_K^{-1} [\Phi(K - v_* + 1, z) - a \Phi(|v - v_* + 1|, z)]. \quad (11)$$

Из (11) видно, что v -ток слабо влияет на характер распределения молекул при $v < v_*$ и, наоборот, сильно при $v > v_*$. Физически это обусловлено тем, что в докритической области соотношение скоростей (6) всегда такое ($R_{v, v-1} > R_{v, v+1}$), что токовое распределение N_v формируется так же, как и триноровское $N_v^{\text{тр}}$, в процессах v -активации и дезактивации уровней $A_{v-1} \rightleftharpoons A_v$. При $v > v_*$ соотношение скоростей меняется на обратное, поэтому населенность уровней здесь уже определяется процессами ступенчатой v -активации $A_{v-1} \rightarrow A_v \rightarrow A_{v+1}$. В результате в закритической области токовое распределение существенно отклоняется от триноровского и стремится к распределению $C_v = I/R_{v, v+1}$, имеющему вид плато. Можно показать, что

$$N_v/C_v = 1 + e^{2\lambda z \Phi(K - v, z)}, \quad z = v_* - v - 1 + (\delta - \lambda)/2\lambda. \quad (12)$$

Оценки, проведенные для случая слабой неравновесности молекул азота по формуле (11) при $T = 200$ К, $T_I = 1600$ К, когда $v_* = 11$ ($\lambda = 0,1$, $\delta = 0,42$), показывают, что уже при $v = v_*$, $v_* + 1$, $v_* + 2$ отношение $N_v/N_v^{\text{тр}}$ составляет соответственно 0,606; 0,28; 0,1.

Силой v -тока определяются и кинетические характеристики колебательно-неравновесного газа: скорости диссоциации j_D и релаксации колебательной энергии двухатомных молекул j_T . Наиболее очевидна эта связь с процессом термической диссоциации. Если принять модель термической диссоциации (/2/, стр. 174), согласно которой колебательное распределение молекул в области

$\nu > K$ предполагается бoльшмановским с газовой температурой, то

$$j_D = I \exp \left(- \frac{E_D - E_K}{T} \right), \quad (13)$$

где E_D — энергия диссоциации.

Из этой формулы следует, что до уровня диссоциации $E_D > E_K$ доходит лишь незначительная доля потока квантов I . Подавляющая его часть уходит в тепло, вследствие быстрой νT -релаксации молекул в области $\nu > K$. Это и есть одна из причин потерь колебательной энергии молекул при $\nu\nu$ -токе. Скорость диссипации энергии по этому каналу релаксации равна $j_r^{(1)} = \omega_{K+1} I$, где $\omega_{K+1} = E_{K+1} - E_K$ — энергия граничного кванта. Однако основные энергетические потери в ангармонических осцилляторах при $\nu\nu$ -токе обусловлены непосредственно нерезонансным $\nu\nu$ -обменом:

$$j_r^{(2)} = \sum_{\nu=1}^K \Delta\omega_{\nu} I_{\nu} = \Delta E K^2 I, \quad (14)$$

где $\Delta\omega_{\nu} = \omega_1 - (\omega_{\nu} + \omega_{\nu+1})/2$ — среднее значение энергии, теряемой осцилляторами при дальнейшем $\nu\nu$ -обмене на переходе $\nu - 1 \rightarrow \nu$. Оценки показывают, что эффективность нерезонансного канала токовой релаксации энергии в случае двухатомных молекул может быть очень большой. Так, для молекул азота скорость релаксации колебательной энергии ϵ по нему $j_r^{(2)}/\epsilon$ при $T = 200$ К, $T_I = 2000$ К ($K = 40$, $Q_{10}^{01} = 10^{-3}$) на три порядка выше скорости νT -релаксации на нижних уровнях.

Поступила в редакцию
24 марта 1981 г.

Л и т е р а т у р а

1. С. Е. Treanor, J. W. Rich, R. G. Rehm, J. Chem. Phys., **48**, 1798 (1968).
2. Б. Ф. Гордица, А. И. Осипов, Л. А. Шелепин, Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры, "Наука", М., 1980 г.
3. R. Becker, W. Döring, Ann. Phys., **24**, 719 (1935).