

УДК 539.196

ТОКОВАЯ МОДЕЛЬ РЕЛАКСАЦИИ СПАРЕННЫХ МОД МОЛЕКУЛ CO_2

В. Н. Файзулаев

В квазистационарном приближении исследовано влияние ферми-резонанса на колебательное распределение и релаксацию сильно возбужденных симметрической и деформационной мод молекул CO_2 .

Известно, что ангармонизм колебаний может оказывать существенное влияние на колебательное распределение и релаксацию молекул газа [1]. Обычно это отмечается при сильном возбуждении систем, в которых доминирует колебательный обмен между молекулами. Пример тому – триноровское распределение населенностей колебательных уровней двухатомных молекул [2] $N_V^0 = \exp(\gamma V - \frac{E_V}{T})$, которое из-за неэквидистантности спектра ангармонического осциллятора $E_V = VE_1 - \Delta(V-1)V$ становится немонокотонным, имея восходящую ветвь при $\gamma \neq 0$.

Аналогичная ситуация может иметь место и в случае многоатомных молекул, у которых ангармонизм колебаний выражен в ферми-резонансном расщеплении колебательных уровней как, например, в симметрической и деформационной (спаренных) модах CO_2 [3].

Вместе с распределением меняется и механизм колебательной релаксации. К колебательно-поступательной релаксации через нижние уровни добавляется канал VT-потерь энергии через сильно заселенные VV-обменом высокие уровни. Обычно VVT-канал релаксации рассматривается в квазиравновесном приближении в пренебрежении влиянием переноса возбуждения (VV-тока) на колебательное распределение [1, 4] или непосредственно, используя для CO_2 , например, метод поуровневой кинетики [5, 6].

Квазистационарное решение самосогласованной задачи в рамках триноровской модели кинетики для двухатомных молекул и спаренных мод CO_2 было дано в [7, 8]. При описании релаксации спаренных мод предполагалось, что VT-переходы внутри мультиплетов и одноквантовый VV-обмен протекают намного быстрее VT-переходов между

соседними мультиплетами. Это позволило учесть их наличие лишь как отрицательного источника квантов, действующего в области высоких уровней, где VT-переходы могут доминировать. Место положения точечного VT-источника определялось произвольно, так что расчеты токового эффекта носили скорее качественный характер. Для более адекватной оценки необходимо учесть возможность действия VT-процессов по всему спектру. Для двухатомных молекул это было сделано в [9]. Цель данной работы – провести аналогичное рассмотрение и для спаренных мод CO_2 .

При описании кинетики населенностей мультиплетов $n_V = \sum_{\mu \in V} n_{V\mu}$ будем считать, что распределение молекул по уровням ($V\mu$) внутри мультиплетов является равновесным:

$$n_{V\mu} = g_\mu x_V \exp\left(-\frac{\Delta_{V\mu}}{T}\right), \quad (1)$$

где $\Delta_{V\mu} = E_{V\mu} - V\theta$ – сдвиг уровня ($V\mu$) = ($V_1 V_2 l 0$) относительно центра мультиплета с колебательным числом $V = 2V_1 + V_2$; V_1, V_2 – колебательные числа симметрической и деформационной мод; l – колебательный момент; θ – энергия кванта деформационной моды ($\theta = 967 K$); g_μ – статистический вес состояния ($V\mu$); x_V – относительная населенность центров мультиплетов; T – газовая температура.

Тогда:

$$\frac{dn_V}{dt} = I_V - I_{V+1}; \quad I_V = x_{V-1} R_{V-1,V} - x_V R_{V,V-1},$$

где

$$R_{V,V'} = R_{VV'}^Q + R_{VV'}^P,$$

$$R_{VV'}^Q = \frac{Z}{F} \sum_{U,U',\lambda,\lambda',\mu,\mu'} g_\lambda g_{\mu'} g_\lambda g_\mu x_U Q_{V\mu,V'\mu'}^{U\lambda,U'\lambda'} \exp\left(-\frac{\Delta_{U\lambda} + \Delta_{V\mu}}{T}\right), \quad F = \sum_{U,\lambda} n_{U\lambda} \quad (2)$$

$$R_{VV'}^P = Z \sum_{\mu,\mu'} g_\mu g_{\mu'} P_{V\mu,V'\mu'} \exp\left(-\frac{\Delta_{V\mu}}{T}\right),$$

где $Q_{V\mu,V'\mu'}^{U\lambda,U'\lambda'}$ – вероятность VV'-обмена, при котором одна из молекул переходит из состояния $V\mu$ в $V'\mu'$, а другая – из $u\lambda$ в $u'\lambda'$, причем $u' - u = V - V' = \pm 1$; $P_{V\mu,V'\mu'}$ – вероятность VT-перехода $V\mu \rightarrow V'\mu'$; Z – частота столкновений. Эти уравнения

описывают перенос возбуждения по уровням. Величина I_V характеризует ток возбуждения через мультиплет с номером V и складывается из VV- и VT-составляющих: $I_V = I_V^Q + I_V^P$. В триноровской модели кинетики полагается, что имеется область спектра с $V = 1 \div K$, где VT-переходами между мультиплетами можно пренебречь. В этом случае в нулевом по VV-току (квазиравновесном) приближении $I_V = I_V^Q = 0$; $V = 1, 2, \dots, K$; для x_V имеем [3]:

$$x_V = X_V = \exp\left(-\frac{V\theta}{T_1}\right),$$

где $T_1 \neq T$ – колебательная температура. В квазистационарном приближении

$$I_V^Q = I \neq 0, \quad V = 1, 2, \dots, K. \quad (3)$$

Решение для x_V имеет вид [7, 8]:

$$\frac{x_V}{X_V} = 1 - \frac{I}{J_{V-1}},$$

$$X_V = \prod_{m=1}^V \frac{R_{m-1,m}^Q}{R_{m,m-1}^Q}, \quad J_V^{-1} = \sum_{K=0}^V (X_m R_{m,m+1}^Q)^{-1}, \quad I = J_K. \quad (4)$$

Здесь предполагается, что кванты, достигшие $K+1$ мультиплета, мгновенно удаляются из системы благодаря VT-обмену на переходе $K+1 \rightarrow K$ и, следовательно, $x_{K+1} = 0$.

Этим граничным условием определяется предельная величина тока квантов I , вызываемого нелокальным действием точечного отрицательного VT-источника при $R_{K+1,K}^P \gg R_{K+1,K}^Q$.

В общем случае описание токовой модели кинетики следует проводить на основе уравнения непрерывности для числа квантов

$$I_V = I_{V+1}^Q; \quad V = 1, 2, \dots, K, \quad (5)$$

которое учитывает наличие отрицательных VT-источников возбуждения на всех уровнях. Решение (5) может быть найдено методом прогонки, как это обычно делается для трехдиагональных матричных уравнений [10]. Тогда для распределения молекул по центрам мультиплетов имеем [9]:

$$x_V = \prod_{m=1}^V \eta_m,$$

$$\eta_{m-1} = \frac{R_{m-1,m}}{R_{m,m-1} + j_{m,m+1}}, \quad j_{m,m+1} = R_{m,m+1}^Q - \eta_m R_{m+1,m}^Q. \quad (6)$$

Соотношения (6) задают двойную рекурсивную процедуру расчета, при которой вначале сетка уровней проходится вниз по m , начиная от $m = K$ до $m = 1$, и находятся последовательно все значения η_m и удельных VV-токов $j_{m,m+1}$, а затем сетка проходится вверх от $m = 1$ до $m = K$ и находятся искомые значения x_V . При этом величина $j_{m,m+1}$ при $m = K$ полагается равной нулю в соответствии с граничным условием $I_{K+1} = 0$.

Расчет проводился согласно (6) методом итераций. В качестве исходных для η_m, j_m принимались значения скоростей $R_{mm'}^Q$, вычисленные в предположении доминирующей роли дальнего VV-обмена, протекающего с участием нижних состояний с $V = 0.1$. Затем в $R_{mm'}$ последовательно вносилась поправка, связанная с учетом вклада уровней с $V = 2 - K$. Вероятности VT- и VV-переходов рассчитывались по формулам:

$$Q_{V-1\mu, V\mu'}^{U\lambda, U-1\lambda'} = 16V_{V-1\mu, V\mu'}^2 V_{U\lambda, U-1\lambda'}^2 Q_{01}^{10} \exp\left(-\delta_Q |\Delta E_{\mu\mu'}^{\lambda\lambda'}| + \frac{\Delta E_{\mu\mu'}^{\lambda\lambda'}}{2T}\right),$$

$$P_{V\mu, V-1\mu'} = 4V_{V\mu, V-1\mu'}^2 P_{10} \exp\left(-\delta_P \Delta E_{\mu\mu'} + \frac{\Delta E_{\mu\mu'}}{2T}\right), \quad (7)$$

где

$$\Delta E_{\mu\mu'} = \Delta_\mu - \Delta_{\mu'}; \quad \Delta_{\mu\mu'}^{\lambda\lambda'} = \Delta E_{\lambda\lambda'} - \Delta E_{\mu\mu'};$$

$\delta_Q \delta_P$ – факторы адиабатичности для VV- и VT-переходов. Сдвиг уровней $\Delta_{V\beta}$ энергий и правильные волновые функции состояний $(V\mu) = \sum_{\beta \in V} c_{\mu\beta} |V\beta\rangle$ рассчитывались так же, как и в [3] – в первом порядке теории возмущений в пренебрежении ангармоническими членами, отличными от ферми-резонансных. Матричные элементы переходов

$$V_{V-1\mu, V\mu'} = \sum_{\beta\beta'} c_{\mu\beta} c_{\mu'\beta'} \langle V-1\beta | V | V\beta' \rangle$$

вычислялись в дипольном приближении. При этом члены

$$\langle V_1 V_2^l | V | V_1, (V_2 + 1)^{l\pm 1} \rangle = \sqrt{\frac{1}{8}} (V_2 \pm l + 2)$$

отличны от нуля.

Для дипольных переходов имеется корреляция, состоящая в том, что матричные элементы заметно отличны от нуля лишь между состояниями с одинаковым по знаку и

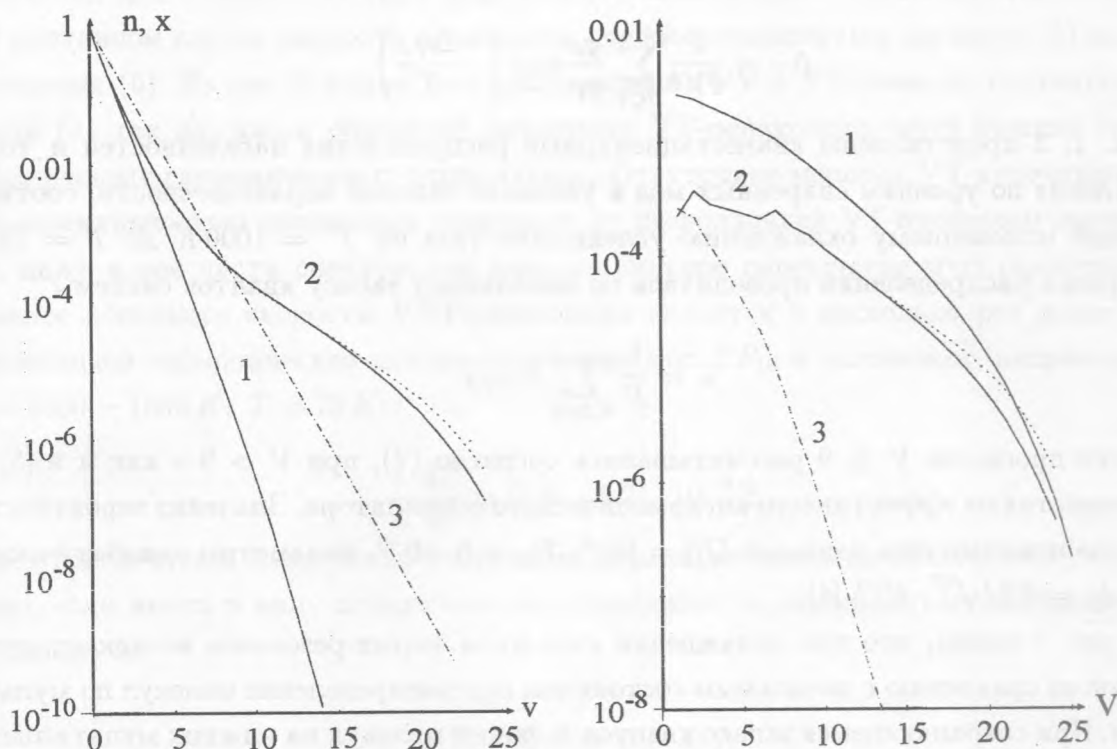


Рис. 1. Квазистационарные распределения населенностей уровней CO_2 при $T^* = 1000\text{ K}$, $T = 75\text{ K}$. Кривые 1, 2 – решение (6) для x_v и \bar{n}_v при $K = 26$; штриховая кривая – значения \bar{n}_v в квазиравновесном приближении, 3 – значения x_v , \bar{n}_v при $T = T^*$.

Рис. 2. Квазистационарные распределения VV- и VT-токов CO_2 при $T^* = 1000\text{ K}$, $T = 75\text{ K}$. Кривые 1, 2 – значения I_V^Q/ZQ_{1010}^{01} и $-I_V^P/ZQ_{1010}^{01}$, соответствующие (6) при $K = 26$; штриховая кривая – квазиравновесные значения этих величин, 3 – расчет в гармоническом приближении.

близким по величине смещением относительно центров своих мультиплетов. Учитывая это и то, что основной вклад в заселенность мультиплетов вносят нижние компоненты, расчет скоростей VT- и VV-процессов можно провести приближенно, используя для спаренных мод $\tilde{C}\tilde{O}_2$ модель ангармонического осциллятора с

$$E_V = \bar{E}_V = V\theta - \Delta_V V(V - 1)$$

и “постоянной” ангармонизма [5, 8]

$$\Delta_V = \frac{T}{\theta V^2} \sum_{\beta \in V} \frac{g_\beta}{g_V} \exp\left(-\frac{\Delta_{V\beta}}{T}\right).$$

На рис. 1, 2 представлены квазистационарные распределения населенностей и токов возбуждения по уровням спаренных мод в условиях сильной неравновесности, соответствующей мгновенному охлаждению углекислого газа от $T^* = 1000 \text{ K}$ до $T = 75 \text{ K}$. Нормировка распределений проводилась по начальному запасу квантов системы

$$L = \frac{1}{F} \sum_{V, \beta \in V} V n_{V\beta}.$$

Скорости процессов $V \leq 9$ рассчитывались согласно (7), при $V > 9$ – как и в [5] по характеристикам эффективного ангармонического осциллятора. Значения вероятностей переходов принимались равными $Q_{10}^{01} = 10^{-2}$, $P_{10} = 5 \cdot 10^{-6}$, параметры адиабатичности $-\delta_P = \delta_Q = 0.2/\sqrt{T}$, K^{-1} [4].

Из рис. 1 видно, что при охлаждении газа из-за ферми-резонанса возникает существенное по сравнению с начальным состоянием перераспределение молекул по мультиплетам. При сохраняющемся запасе квантов дефицит молекул на нижних мультиплетах компенсируется их избытком на верхних. При этом квазистационарное распределение для $\bar{n}_V = \frac{n_V}{g_V}$ остается монотонно убывающим и в отличие от триноровского \bar{N}_V^0 , соответствующего нулевому VV-току, нормируемым. Такое поведение функции распределения \bar{n}_V в верхней части спектра может быть связано как с локальным, так и нелокальным (токовым) эффектом VT-процессов, усиливающимся по мере приближения к граничному уровню $V = K + 1$. Это видно из сравнения с решением для \bar{n}_V , полученным с учетом VT-процессов в квазиравновесном приближении $I_V = 0$.

Увеличение доли сильно возбужденных молекул при охлаждении газа приводит к ускорению колебательной релаксации. Скорость этого процесса определяется соотношением

$$\frac{dL}{dt} = \sum_V I_V^P. \quad (8)$$

Предельной для токового механизма релаксации является скорость

$$\frac{dL}{dt} = -I, \quad (9)$$

оцениваемая по модели с точечной ловушкой квантов (3), (4). В этом случае основной вклад в (8) вносит VT-ток на переходе $K + 1 \rightarrow K$. Предполагается, что его мощность

достаточна для обеспечения (при заданном K) стационарного тока квантов величины I . В противном случае скорость релаксации должна определяться согласно (8) на основе решения (6). Из рис. 2 видно, что распределения VV и VT -токов не соответствуют модели (3) так же, как и обычному механизму VT -релаксации через нижние уровни, свойственному гармоническому осциллятору. Отсутствие мощных VT -источников связано селективностью дипольных переходов, не позволяющей VT -процессам доминировать даже в той части спектра, где имеется сильное перекрытие мультиплетов. Тем не менее константа скорости VVT -релаксации остается в несколько раз выше соответствующей гармонической модели спаренных мод ZP_{10} и составляет, например, при $T^* = 1000 - 1500 K$, $T = 75 K$:

$$\frac{1}{L} \frac{dL}{dt} = (2.6 - 5.2) \cdot 10^{-3} Z.$$

Нельзя исключать и более сильного влияния ферми-резонанса на колебательную релаксацию, если иметь в виду ограниченную применимость дипольного приближения для VT -процессов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М., Наука, 1980.
- [2] Тгеапог С. Е., Rich J. W., Rehm R. G. J. Chem. Phys., **48**, N 4, 1798 (1968).
- [3] Ликальтер А. А. ПМТФ, N 3, 8 (1975).
- [4] Ликальтер А. А. ТВТ, **20**, N 4, 614 (1982).
- [5] Исламов Р. Ш. ПМТФ, N 3, 16 (1986).
- [6] Одинцов А. И., Федосеев А. И., Фоменко Л. А. Вестник МГУ, сер. 3, физ., астр., **4**, 66 (1986).
- [7] Файзулаев В. Н. ПМТФ, N 6, 9 (1982).
- [8] Конюхов В. К., Файзулаев В. Н. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 8, 36 (1981).
- [9] Файзулаев В. Н. Труды ИОФАН, **12**, 53 (1988).
- [10] Поттер Д. Вычислительные методы в физике. М., Мир, 1975.

Институт общей физики
им. А. М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 2 июня 2005 г.