

14. Трое Ю., Вайсер Х. Мономолекулярный распад небольших молекул. — В кн.: Физическая химия быстрых реакций. М.: Мир, 1976.
15. Snelling D. R. The ultraviolet flash photolysis of ozone and the reactions of $O(^1D)$ and $O_2(^1\Sigma_g^+)$. — Can. J. Chem., 1974, vol. 52, N 2.
16. McCrumb J. L., Kaufman F. Kinetics of the $O+O_3$ reaction. — J. Chem. Phys., 1972, vol. 57, N 3.
17. Westenberg A. A., Roscoe J. M., Dehaas N. Rate measurements on $N+O_2(^1\Delta_g) \rightarrow NO+O$ and $H+O_2(^1\Delta_g) \rightarrow OH+O$. — Chem. Phys. Lett., 1970, vol. 7, N 6.
18. Lipka W. H., Milks D., Matula R. A. Nitrous oxide decomposition and its reaction with atomic oxygen. — Combust. Sci. and Technol., 1973, vol. 6, N 5.

УДК 539.196.5

ОСОБЕННОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ СИСТЕМЫ НИЖНИХ УРОВНЕЙ МОЛЕКУЛЫ CO_2

Б. В. Егоров, В. Н. Комаров
(Жуковский)

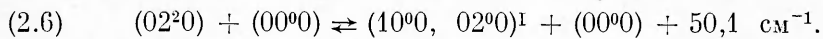
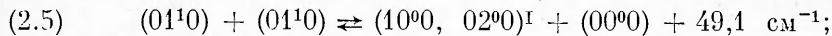
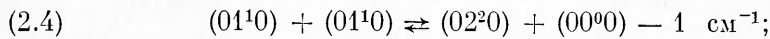
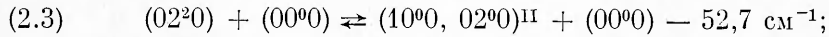
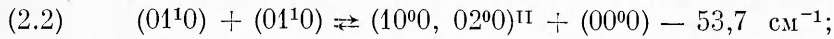
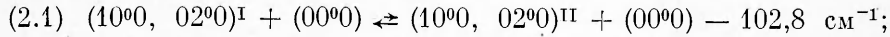
С помощью численных расчетов и аналитических решений изучается колебательная релаксация системы нижних уровней молекулы CO_2 . Рассмотрение ведется на основе поуровневой кинетики в диапазоне начальных давлений и поступательных температур, характерных для ряда экспериментальных работ, в которых определялась скорость энергообмена между симметричными продольными и деформационными колебаниями. Выявлена немонотонность поведения заселенностей колебательных уровней со временем и указаны области их изменения, в которых возможно определение констант скоростей энергообмена по отдельным каналам релаксации.

1. Ввиду сильного ферми-резонанса между симметричными и деформационными колебаниями молекул CO_2 оказывается нарушенной эквидистантность энергетического спектра уже для самых низших уровней. Это ведет к ангармоничности колебаний и является причиной большой скорости колебательного обмена между модами ν_1 и ν_2 , где ν_1 — обозначение симметричных валентных, ν_2 — симметричных деформационных колебаний. Экспериментальные исследования выявили существенный разброс (более чем на два порядка) величины константы скорости этого обмена, на что неоднократно указывалось в литературе (см., например, [1]). Теоретические расчеты скорости обмена на основе теории Шварца — Славского — Герцфельда [2, 3] приводят к большим ее значениям. Расчеты на основе учета дальнедействующих сил притяжения в борновском приближении [4] дают значение вероятности перехода колебательной энергии между модами ν_1 и ν_2 на порядок большее, чем в [2]. Большие теоретические значения вероятности обмена между модами ν_1 , ν_2 как будто бы позволяют предположить локальное равновесие между симметричными и деформационными колебаниями. Однако в ряде экспериментальных работ получены столь низкие значения вероятности этого обмена, что от предположения о локальном равновесии приходится отказаться.

В [5] на основании обработки целого ряда экспериментальных работ был предложен набор констант энергообмена для системы нижних уровней молекулы CO_2 . При этом, однако, были сделаны предположения, которые значительно упростили релаксационный процесс, например, заранее предполагалось, что процесс обмена между ферми-возмущенными уровнями протекает с наибольшей скоростью. С целью исключения ряда априорных предположений о кинетике процессов обмена между модами ν_1 и ν_2 в данной работе были проведены расчеты заселенностей отдельных колебательных уровней молекулы CO_2 на основе поуровневой кинетики с учетом всех основных каналов релаксации и при использовании теоретических значений вероятностей переходов, взятых из [3, 4].

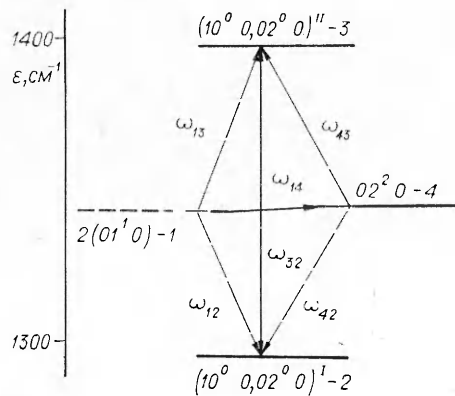
2. На фиг. 1 представлена схема колебательных уровней молекулы CO_2 , рассматриваемых в дальнейшем. Цифрой I обозначен энергетический уровень, отвечающий удвоенному значению энергии уровня 01^10 , т. е.

уровень с энергией $1334,9 \text{ см}^{-1}$; 2 — уровень со смешанными из-за ферми-резонанса волновыми функциями $(10^0, 02^0)^I$ (по терминологии работы [2]) и с энергией $1285,7 \text{ см}^{-1}$; 3 — уровень $(10^0, 02^0)^{II}$ с энергией $1388,5 \text{ см}^{-1}$; 4 — уровень $02^2 0$ с энергией $1335,8 \text{ см}^{-1}$. В дальнейшем будем рассматривать молекулы, находящиеся в каком-либо квантовом состоянии $v_1 v_2 v_3$, как отдельный сорт газа. Рассматриваемый газ CO_2 можно представить в виде смеси газов, между компонентами которой происходят следующие реакции:

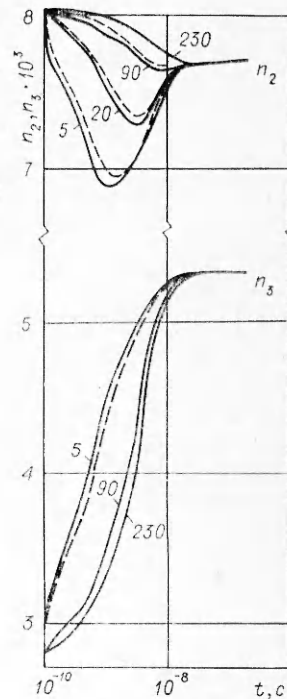


Рассмотрим в дальнейшем эксперименты, в которых фиксировалось изменение коэффициента усиления слабого сигнала с длиной волны $9,6 \text{ мкм}$ или $10,6 \text{ мкм}$ после насыщения одного из них. Например, в [6] через поглощающую ячейку, наполненную CO_2 и нагретую до 100°C , пропускался импульс с длиной волны $10,6 \text{ мкм}$, приводивший к насыщению перехода $00^0 1 - (10^0, 02^0)^{II}$. В результате этого уменьшалась заселенность уровня $(10^0, 02^0)^{II}$ и начинались процессы колебательной релаксации, которые затем фиксировали с помощью временного хода сигнала с длиной волны $9,6 \text{ мкм}$. Поскольку за время возмущающего излучения порядка $2 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ рассеивается небольшая энергия, то активные степени свободы остаются практически без изменения, а поскольку быстрая стадия колебательной релаксации носит квазирезонансный характер, то и в течение ее поступательная температура не изменяется. В этом эксперименте общий запас колебательных квантов CO_2 в начальный момент не изменяется, а в системе уровней фиг. 1 обедненным оказывается только уровень 3, причем обедненным на величину $\alpha = n_3^f/n_3$ ($t = 0$) $\leq 0,5$ (n_3^0 — бoльцмановская заселенность уровня $(10^0, 02^0)^{II}$ до включения возмущающего излучения, нормированная на числовую плотность газа CO_2).

Учитывая, что величина n_3^f при $T = 400 \text{ К}$ порядка $2,8 \cdot 10^{-3}$, можно ожидать, что общее возмущение заселенностей системы нижних уровней CO_2 на первой стадии до начала колебательно-



Фиг. 1



Фиг. 2

поступательной релаксации невелико, и искать решение системы кинетических уравнений, описывающих колебательно-колебательный обмен [5, 7] в линейной постановке.

Таким образом, эксперимент [6] можно описать с помощью следующей модели: в не возмущенной вначале системе нижних уровней молекулы CO_2 существует больцмановское распределение по колебательно-вращательным уровням, возмущение с длиной волны 10,6 мкм мгновенно обедняет уровень $(10^0, 02^0)^{\text{I}}$, вслед за чем начинается колебательно-колебательная релаксация, причем распределение по вращательным уровням уже опять больцмановское.

3. Система кинетических уравнений, описывающая процесс колебательной релаксации, имеет вид

$$(3.1) \quad \begin{aligned} \frac{dn_0}{d\bar{t}} &= -\omega_{12} - \omega_{13} - \omega_{14}, \quad \frac{dn_1}{d\bar{t}} = 2\omega_{12} + 2\omega_{13} + 2\omega_{14}, \\ \frac{dn_2}{d\bar{t}} &= -\omega_{12} - \omega_{42} - \omega_{32}, \quad \frac{dn_3}{d\bar{t}} = -\omega_{13} - \omega_{43} + \omega_{32}, \\ \frac{dn_4}{d\bar{t}} &= -\omega_{14} + \omega_{42} + \omega_{43}, \end{aligned}$$

где n_0 — нормированная числовая плотность уровня (00^0) , n_1 — уровня (01^0) , n_2 — уровня $(10^0, 02^0)^{\text{I}}$, n_3 — уровня $(10^0, 02^0)^{\text{II}}$, n_4 — уровня (02^0) соответственно;

$$\omega_{ij} = \frac{1}{Z_{ij}} \left[n_j n_k \frac{g_{M^i}}{g_j g_k} \exp\left(\frac{\Delta \epsilon_{ij}}{kT}\right) - n_i n_j \right];$$

g_i — степень вырождения уровня i ; $1/Z_{ij} = P_{ij}$ — вероятность перехода с уровня i на уровень j ; $\bar{t} = t/\tau_{\text{с.п}}$; $\tau_{\text{с.п}}$ — время свободного пробега.

Будем искать решение системы (3.1) в виде

$$n_i = n_i(t=0) + n'_i, \quad T = T_0 + T', \quad \rho = \rho_0 + \rho'.$$

При этом уравнение сохранения энергии преобразуется к виду

$$\frac{T'}{T_0} = -\frac{2}{5} \frac{(\Theta_2 - 2\Theta_1)}{T_0} n'_2 - \frac{2}{5} \frac{(\Theta_3 - 2\Theta_1)}{T_0} n'_3 - \frac{(\Theta_4 - 2\Theta_1)}{T_0} n'_4 \ll 1.$$

Поскольку $T_0 \sim 400$ К, $\Theta_2 - 2\Theta_1 = -70,6$ К, $\Theta_3 - 2\Theta_1 = +76,8$ К, $\Theta_4 - 2\Theta_1 = +1,4$ К, то в первом приближении изменением температуры можно пренебречь.

Используя два первых интеграла [7] системы (3.1), приведем ее к виду

$$(3.2) \quad \frac{dn'_i}{d\bar{t}} = \sum_{j=2}^4 A_{ij} n'_j + A_i \quad (i = 2, 3, 4),$$

где $A_{ij} = A_{ij}(n_k^0, \alpha, Z_{ij})$, $k = 0, 1, 2, 3, 4$.

Решение системы (3.2) следующее:

$$(3.3) \quad n'_i = \sum_{j=1}^3 C_{ij} \exp z_j \bar{t} + C_{i4},$$

где $C_{ij} = C_{ij}(n_0^0, n_i^0, \alpha, Z_{ij})$ ($i, j = 1 - 4$); $z_i = z_i(n_0^0, n_i^0, \alpha, Z_{ij})$.

На фиг. 2 штриховыми линиями представлено решение (3.3) для уровней $(10^0, 02^0)^{\text{I}}$ и $(10^0, 02^0)^{\text{II}}$, т. е. для заселенностей n_2 и n_3 . Цифрами обозначены значения столкновительного числа Z_{32} (обратная вероятность на столкновение перехода между уровнями $(10^0, 02^0)^{\text{II}}$ и $(10^0, 02^0)^{\text{I}}$). Остальные числа столкновений брались из [3] или из [6], где проводилось их уточнение. Начальная температура и давление принимались следующими: $T = 400$ К, $p = 10^5$ Па. Величина α принималась равной 0,5. Сплошными кривыми приведены результаты численных расчетов системы (3.1) с помощью неявной схемы по методу Ньютона. Видно хорошее согласие линеаризованного и численного решений в широком диапазоне чисел

столкновений, что позволило в дальнейшем использовать аналитическое решение при варьировании параметров задачи. Значение числа $Z_{32} = 90$ совпадает с рекомендуемым в [3] для $T = 400$ К, в то время как $Z_{32} = 5$ близко к значениям, приведенным в [4]. Из фиг. 2 видно различие в эволюции заселенности n_2 для этих двух случаев. В случае [4], когда обмен энергией между уровнями 2 и 3 протекает с очень большой вероятностью, кривая, описывающая заселенность n_2 , имеет глубокий минимум, а до него имеет приблизительно две области с различным наклоном, причем величина $W = (1/n_2)dn_2/dt$, отвечающая первому из них, на порядок больше такой же величины для второго участка. При $Z_{32} = 90$ [3] кривая, описывающая изменение $n_2(t)$, имеет небольшой минимум с постепенным нарастанием W при приближении к нему. При больших значениях Z_{32} величина минимума уменьшается.

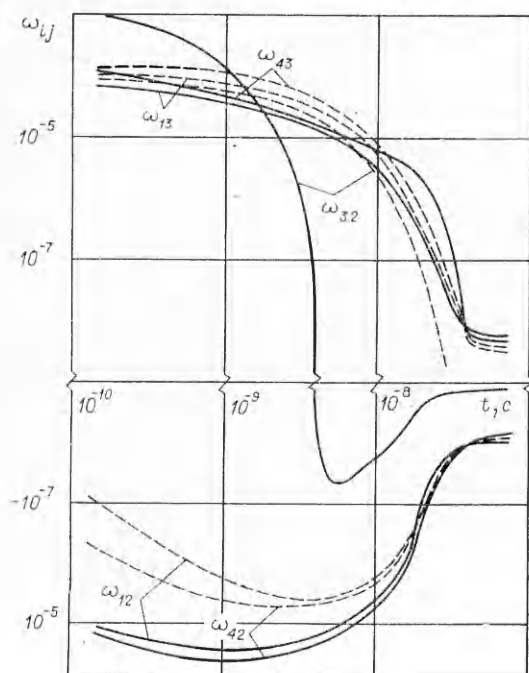
Поведение заселенности $n_3(t)$ носит монотонный характер. При $Z_{32} = 5$ в начальной области кривая n_3 имеет значение производной $dn_3/dt \approx -dn_2/dt$ (в дальнейшем это условие не выполняется). При $Z_{32} = 90$ эта область гораздо меньше. При увеличении Z_{32} вид кривых мало изменяется.

На фиг. 3 приведены результаты численных расчетов отдельных составляемых уравнений для n_2 и n_3 системы (3.1). Штриховые кривые соответствуют набору констант работы [3], сплошные — тем же константам, за исключением значения $Z_{32} = 5$. Как видно из фиг. 3, при $Z_{32} = 5$ $|\omega_{32}| \gg |\omega_{ij}|$ вплоть до $t \sim 10^{-9}$ с. Таким образом, в начальный момент $dn_2/dt \approx -\omega_{32} \approx -dn_3/dt$, в дальнейшем это равенство нарушается.

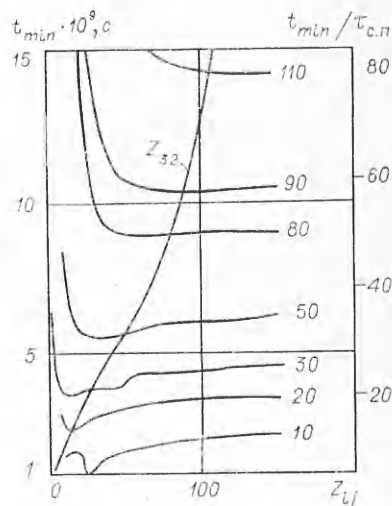
При $Z_{32} = 90$ $\omega_{32} \sim \omega_{13} \sim \omega_{43}$, т. е. релаксация уровня 3 зависит от каналов (2.1), (2.2), (2.3); релаксация же уровня 2 по-прежнему описывается уравнением $dn_2/dt \approx -\omega_{32}$, и число колебательных квантов в системе уровней 2, 3 уже не сохраняется, поскольку $\frac{d}{dt}(n_2 + n_3) \approx \omega_{13} + \omega_{43}$, но, вообще говоря, существует приближенное равенство $n_3 + n_2/3 \approx \text{const}$.

В [6] отмечалось наличие экстремума в поведении коэффициента усиления слабого сигнала с длиной волны 9,6 мкм, что как раз соответствует поведению заселенности уровня 2. Как было показано выше, поведение заселенности уровня $(10^{00}, 02^{00})^1$ имеет даже при малых значениях Z_{32} несколько резко отличных областей.

При этом константа скорости процесса (2.1) может быть определена только на начальном участке кривой n_2 и



Фиг. 3



Фиг. 4

процесс не описывается с помощью одноэкспоненциальной функции, как это предполагалось в [6], а имеет более сложный характер (3.3).

При больших значениях Z_{32} поведение кривой $n_2(t)$ зависит от многих параметров Z_{ij} и определение чисел столкновения Z_{32} возможно только косвенным образом по времени достижения минимума и по его глубине.

4. Рассмотрим теперь, как зависят глубина минимума кривой и время его достижения от набора чисел столкновения Z_{ij} . На фиг. 4 приведена зависимость t_{\min} от Z_{32} согласно аналитическому выражению (3.3). Как видно из фиг. 4, с ростом Z_{32} величина t_{\min} увеличивается, причем этот рост нелинеен. Например, согласно [6], характерное время затухания процесса (2.1) определено равным $4,4 \cdot 10^{-9}$ с при $p_0 = 10^5$ Па. Согласно фиг. 4, достижение минимума, что считалось в [6] окончанием процесса релаксации по каналу (2.1), происходит за время, равное $24 \tau_{с.п.}$. На кривой фиг. 4 это соответствует значению $Z_{32} \approx 32$, что совпадает с выводом, сделанным в [5]. На фиг. 4 приведены также значения t_{\min} при варьировании числа Z_{42} и при фиксированном значении всех остальных чисел столкновения Z_{ij} , взятых из [3]. Числа справа от кривых относятся к соответствующим значениям числа Z_{32} .

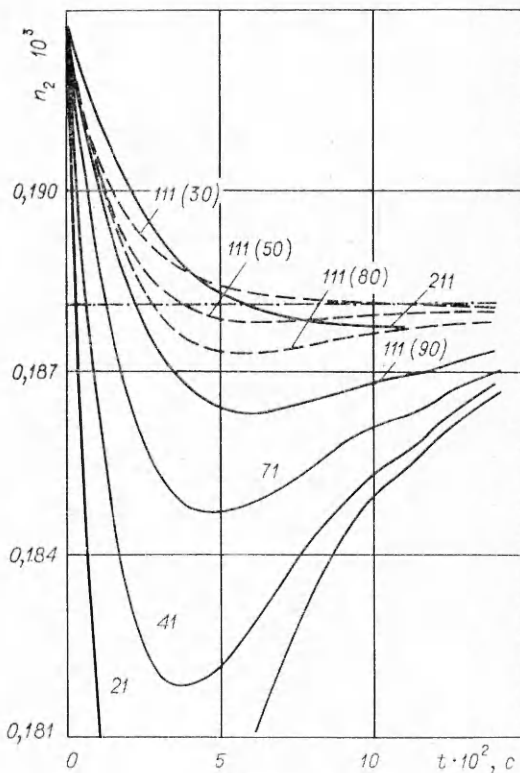
Варьирование чисел Z_{43} , Z_{12} , Z_{14} , Z_{13} показало, что наиболее сильная зависимость t_{\min} существует от Z_{42} , Z_{43} , Z_{12} при малых их значениях. От числа Z_{14} величина t_{\min} практически не зависит, от числа Z_{13} зависимость наблюдается только при очень малых его значениях.

На фиг. 5 приведена зависимость n_2 от t при $T = 300$ К, $p = 10^5$ Па, $\alpha = 0,5$ при различных значениях Z_{32} в виде сплошных кривых. Штриховые кривые соответствуют варьированию числа Z_{12} , значения которого указаны в скобках. Как и в случае $T = 400$ К, кривые, описывающие заселенность $n_2(t)$, обладают минимумом, но величина его меньше и абсолютная и относительная. С ростом Z_{32} увеличивается t_{\min} и уменьшается глубина минимума. С ростом же Z_{12} глубина минимума начинает увеличиваться.

Подобная тенденция сохраняется и при варьировании всех остальных чисел Z_{ij} , кроме Z_{32} , для которого, как уже указывалось, тенденция обратная.

Графики, приведенные на фиг. 4, 5, позволяют сделать некоторые выводы о поведении заселенности n_2 и времени достижения минимума при добавлении в CO_2 другого газа, например N_2 . Поскольку реакции (2.1), (2.3), (2.6) будут протекать приблизительно с той же эффективностью, а числовая плотность молекул CO_2 в состоянии 01^{10} упадет, это будет соответствовать сохранению чисел Z_{23} , Z_{43} , Z_{42} и увеличению чисел Z_{12} , Z_{13} , Z_{14} . Например, время достижения минимума при этом, если и будет изменяться, то только в основном за счет Z_{12} .

В заключение необходимо отметить, что, как видно из фиг. 2, большие теоретические значения вероятности перехода между уровнями $(10^0, 02^0)^I$ и $(10^0, 02^0)^{II}$, т. е. малые значения чисел Z_{32} , не означают



Фиг. 5

более быстрого установления локального равновесия между указанными уровнями. Скорее наоборот, в силу вовлечения в процесс обмена нескольких квантовых уровней процесс идет с большой амплитудой колебания. При больших же значениях $Z_{32} \sim 90$ заселенность уровня $(10^0, 02^0)^I$, скорее, перестает значительно отличаться от своего квазиравновесного значения. При еще больших значениях $Z_{32} \sim 200$ время установления квазиравновесного состояния близко к значению времени, отвечающему малым величинам Z_{32} . Если Z_{32} в действительности мало, то кривая заселенности уровня $(10^0, 02^0)^I$ должна иметь области с различным наклоном. Например, в экспериментах по срыву генерации в [8] были выявлены две области с различным наклоном. Константа скорости первого процесса при пересчете экспериментальных данных, согласно [5], соответствует $Z_{32} \sim 8$, что хорошо согласуется с теоретическими данными [4], а не соответствует вращательной релаксации, как это было предположено в [5], для которой величина числа $Z \sim 2$ [8]. Прделанное выше численное моделирование процесса колебательной релаксации газа CO_2 после прохождения через него мощного наносекундного импульса показывает немонотонный ход изменения заселенности смешанного в силу ферми-резонанса уровня $(10^0, 02^0)^I$. Каналу релаксации (2.1) отвечает только начальный участок кривой, описывающей изменение населенности этого уровня. Если принять за исходную систему константы [4], то последующая эволюция заселенности уровня $(10^0, 02^0)^I$ будет зависеть одновременно как от релаксации по каналу (2.1), так и релаксации по каналам (2.2), (2.3). Причем, если по каналу (2.1) происходит утечка колебательных квантов, то по каналам (2.2), (2.3) происходит пополнение уровня $(10^0, 02^0)^I$, что приводит в конечном счете к выравниванию этих противоположно направленных процессов и к достижению минимума на кривой $n_2(t)$.

Использованная в данной работе модель колебательной релаксации нуждается, конечно, в корректировке с целью более полного учета процессов в начальной стадии. Процесс опустошения уровня $(10^0, 02^0)^{II}$ за счет излучения, процесс вращательной релаксации, если он также носит затяжной характер, требуют одновременного рассмотрения их при изучении колебательной релаксации между уровнями $(10^0, 02^0)^I$ и $(10^0, 02^0)^{II}$.

Поступила 12 X 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. Murray E. R., Kruger C. H. and Mitchner M. Vibrational nonequilibrium in carbon dioxide electric discharge lasers. — J. Chem. Phys., 1975, vol. 62, N 2.
2. Herzfeld K. Deactivation of vibrations by collision in the presence of Fermi resonance. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, N 2.
3. Seeber K. N. Radiative and collisional transition between coupled vibrational modes of CO_2 . — J. Chem. Phys., 1971, vol. 55, N 10.
4. Sharma R. D. and Brau C. A. Energy transfer in near-resonant molecular collisions due the long-range forces with application to transfer of vibrational energy from ν_3 mode of CO_2 to N_2^* . — J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, N 2.
5. Карлов П. В., Конев Ю. Б., Кочетов И. В., Певцов В. Г. Кипетические процессы в системе нижних уровней молекулы CO_2 . Препринт № 183. М.: ФИАН, 1976.
6. Jacobs R. R., Pettipiece K. J., Thomas S. J. Rate constants for the CO_2 $02^0 - 10^0$ relaxation. — Phys. Rev., 1975, vol. 11A, N 1.
7. Егоров Б. В., Комаров В. П. Особенности колебательной релаксации смеси $\text{CO}_2 - \text{N}_2$, описываемой 4-х температурной кипетической моделью. — Труды ЦАГИ, 1982. № 2177.
8. De Temple T. A., Suhre D. R. and Coleman P. D. Relaxation rates of lower lasers levels in CO_2 . — Appl. Phys. Lett., 1973, vol. 22, N 8.