

ЛИТЕРАТУРА

1. Marrone P. A. Temperature and density measurements in free jets and shock waves.— «Phys. Fluids», 1967, vol. 10, N 3. Marrone P. V. Rotational temperature and density measurement in free jets and shock waves using an electron beam probe. UTIAS Rep. 113, 1967.
2. Beylich A. E. Experimental investigation of carbon dioxide jet plumes.— «Phys. Fluids», 1971, vol. 14, N 5.
3. Williams W. D., Lewis I. W. L. Raman and Rayleigh scattering diagnostics of a two-phase hypersonic flow — field.— «AIAA. J.», 1975, vol. 13, N 6.
4. Борзенко Б. Н., Карелов Н. В., Ребров А. К., Шарафутдинов Р. Г. Экспериментальное исследование заселенности вращательных уровней молекул в свободной струе азота.— ПМТФ, 1976, № 5.
5. Бочкарев А. А., Великанов Е. Г., Ребров А. К., Шарафутдинов Р. Г., Ярыгин В. Н. Газодинамические установки низкой плотности.— В кн.: Экспериментальные методы в динамике разреженных газов. Новосибирск, изд. Ин-та теплофизики СО АН СССР, 1974.
6. Бочкарев А. А., Косинов В. А., Ребров А. К., Шарафутдинов Р. Г. Измерение параметров газового потока с помощью электронного пучка.— В кн.: Экспериментальные методы в динамике разреженных газов. Новосибирск, изд. Ин-та теплофизики СО АН СССР, 1974.
7. Falter H., Hagena O. F., Henkes W., von Wedel H. Einfluss der Elektronenenergie auf das Massenspektrum von Klustern in kondensierten Molekularstrahlen.— «Intern. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.», 1970, vol 4, N 2.
8. Карелов Н. В., Косов А. В., Ребров А. К., Шарафутдинов Р. Г. Исследование зоны смещения струи низкой плотности.— В кн.: Динамика разреженных газов. Новосибирск, изд. Ин-та теплофизики СО АН СССР, 1976.
9. Golomb D., Good R. E., Bailey A. B., Busby N. R., Dawbarn. Dimers, clusters, and condensation in free jets. II.— «Chem. Phys.», 1972, vol. 57, N 9.
10. Сковородко П. А. Влияние гомогенной конденсации в свободной струе на интенсивность молекулярного пучка.— В кн.: Некоторые задачи гидродинамики и теплообмена. Новосибирск, изд. Ин-та теплофизики СО АН СССР, 1976.
11. Hagena O. F., von Wedel H. Cluster beam from gas mixtures: effect of carried gas on cluster size and beam intensity.— In: Rarefied Gas Dynamics. Proc. 9th Intern. Symp. Vol. 2. Porz — Wahn, DFVLR — Press, 1974.
12. Варгин А. Н., Ганина Н. А., Конюхов В. К., Селяков В. И. Расчет вероятностей вращательных переходов двухатомных молекул при столкновениях с тяжелыми частицами.— ПМТФ, 1975, № 2.
13. Rabitz H., Lam S. H. Rotational energy relaxation in molecular hydrogen.— «Chem. Phys.», 1975, vol. 63, N 8.
14. Конюхов В. К., Файзулаев В. Н. Кинетическая модель конденсации пересыщенного газа. Препринт ФИ АН СССР, N 32, 1976.

УДК 539.196.3 : 539.196.5

РАСЧЕТ ВЕРОЯТНОСТЕЙ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ С ПОТЕНЦИАЛОМ МОРЗЕ

А. Н. Варгин, Н. А. Ганина, Э. К. Костюченко,
В. К. Конюхов, А. И. Луковников, В. И. Селяков

(Москва)

Данная работа является продолжением расчетов вероятностей возбуждения вращательных степеней свободы двухатомных молекул при столкновении, проведенных в [1]. В связи с большими вычислительными трудностями, возникающими при квантовомеханических расчетах [2], используется квазиклассический подход [3], позволяющий получить аналитические зависимости вероятности как от номеров вращательных уровней, характеризующих переход, так и от энергии сталкивающихся частиц. Последнее обстоятельство является немаловажным фактором для применения полученных вероятностей при описании по-

уровневой кинетики вращательной релаксации в различных условиях, например, при истечении газовых смесей из щели или сопла в вакуум [4].

В данной работе получены аналитические выражения для вероятностей вращательных переходов, при которых квантовые числа одной ($R \rightarrow T$ -переходы) и обеих ($R \rightarrow R$ -переходы) молекул изменяются на 1 или 2. При решении системы уравнений для амплитуд вероятностей соответствующих процессов используется мультипликативный интеграл. В отличие от [1, 3] в классическом уравнении движения учтено изменение энергии при неупругом столкновении, более корректно проведено усреднение вероятностей по полной энергии. При расчете вероятностей использованы экспоненциальный потенциал и потенциал в форме Морзе. Необходимость подобных расчетов обусловлена, в частности, существенным влиянием притяжения на величины вероятностей при малых энергиях сталкивающихся молекул.

Напомним, что, согласно описанному ранее методу, траектория молекулы рассчитывается классически с использованием сферически-симметричной части межмолекулярного потенциала, а вращательное движение рассматривается квантовомеханически. При этом анизотропная часть потенциала определяет вид оператора возмущения.

Рассмотрим систему, состоящую из двух сталкивающихся молекул. Вращательное движение системы определяется уравнением Шредингера

$$(1) \quad i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [\hat{H}_r^{(1)} + \hat{H}_r^{(2)} + \hat{H}_r + V_r] \psi,$$

где $\hat{H}_r$ — гамильтониан относительного вращения молекул; $\hat{H}_r^{(i)}$ — гамильтониан свободного вращения i -й молекулы; ψ — угловая часть волновой функции системы двух молекул; V_r — часть межмолекулярного потенциала, зависящая от ориентации молекул.

Угловую часть волновой функции, описывающей состояние системы двух молекул, можно представить в виде произведения угловых частей волновых функций, характеризующих свободное вращение молекул, и волновой функции, определяющей вращение системы в целом. Используя модель жесткого ротатора для описания вращения двухатомных молекул, угловую часть волновой функции можно разложить по сферическим гармоническим функциям Y [1]

$$(2) \quad \psi = \sum_{\substack{j_1 j_2 J \\ m_1 m_2 m}} C(j_1 m_1 j_2 m_2 J m | t) \exp \left\{ -\frac{it}{\hbar} [\varepsilon(j_1) + \varepsilon(j_2) + w(J)] \right\} \times \\ \times Y_{j_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{j_2 m_2}(\theta_2, \varphi_2) Y_{J m}(\theta, \varphi),$$

где j_i, m_i — квантовые числа, характеризующие собственный вращательный момент i -й молекулы и его проекцию; J, m — квантовые числа, характеризующие угловой момент относительного вращения молекул и его проекцию; $\varepsilon(j_i)$ — энергия свободного вращения i -й молекулы; $w(J)$ — энергия относительного вращения двух молекул; θ_i, φ_i — углы, характеризующие вращение i -й молекулы; θ, φ — углы, описывающие относительное вращение молекул; $C(j_1 m_1 j_2 m_2 J m | t)$ — коэффициенты разложения.

Заметим, что $\varepsilon(j) = B_0 j(j+1)$, где B_0 — вращательная постоянная молекулы.

Подставляя волновую функцию (2) в уравнение (1) и учитывая ортонормированность сферических гармоник, получаем для коэффициентов $C(j_1 m_1 j_2 m_2 J m | t)$ уравнение, которое можно записать в матричной форме [1, 3]

$$d\tilde{C}(t)/dt = \hat{A}\tilde{C}(t),$$

где $\hat{A}$ — эрмитова матрица с элементами

$$\begin{aligned} A(j_1 m_1 j_2 m_2 J m | t) &= \langle j_1' m_1' j_2' m_2' J' m' | V_r | j_1 m_1 j_2 m_2 J m \rangle \times \\ &\times \exp \left\{ -\frac{it}{\hbar} [\Delta \Sigma + \Delta w(J)] \right\}; \\ \Delta \Sigma &= \varepsilon(j_1) - \varepsilon(j_1') + \varepsilon(j_2) - \varepsilon(j_2'); \\ \Delta w(J) &= w(J) - w(J'). \end{aligned}$$

Решение такой системы с начальным условием при $t \rightarrow -\infty$

$$C(j_1 m_1 j_2 m_2 J m | t) \rightarrow \delta_{j_1 j_1'} \delta_{j_2 j_2'} \delta_{J J'} \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'} \delta_{m m'},$$

где δ — символ Кронекера, выражается через мультипликативный интеграл Вольтерра [5]

$$\tilde{C}(t) = \tilde{C}(-\infty) \oint_{-\infty}^t \hat{A}(\tau) d\tau.$$

Вероятность перехода системы из состояния с квантовыми числами $j_1^0 m_1^0 j_2^0 m_2^0 J^0 m^0$ в состояние $j_1' m_1' j_2' m_2' J' m'$ равна

$$P(j_1^0 \rightarrow j_1', j_2^0 \rightarrow j_2', J, E) = |C(j_1 m_1 j_2 m_2 J m | +\infty)|^2.$$

Для вычислений удобно использовать выражение мультипликативного интеграла, полученное Магнусом, в виде экспоненты от матричного ряда [5]

$$\begin{aligned} (3) \quad \tilde{C}(+\infty) &= \tilde{C}(-\infty) \exp \{ \hat{K}(+\infty) \}, \\ \hat{K}(+\infty) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{A}(\tau) d\tau - \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \int_{\tau_1}^{+\infty} d\tau_2 [\hat{A}(\tau_1) \hat{A}(\tau_2)] + \\ &+ \frac{1}{6} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \int_{\tau_1}^{+\infty} d\tau_2 \int_{\tau_2}^{+\infty} d\tau_3 [\hat{A}(\tau_1) [\hat{A}(\tau_2) \hat{A}(\tau_3)]] + \\ &+ [[\hat{A}(\tau_1) \hat{A}(\tau_2)] \hat{A}(\tau_3)] + \dots, \end{aligned}$$

где $[\hat{A}(\tau_1) \hat{A}(\tau_2)]$ — коммутатор операторов $\hat{A}(\tau_1)$ и $\hat{A}(\tau_2)$; $\exp \{ \hat{K}(+\infty) \} = I + \hat{K} + (1/2) \hat{K}^2 + \dots$, I — единичная матрица.

Выбор межмолекулярного потенциала V определяет величину вероятностей вращательных переходов и характер их зависимости от энергии и квантовых чисел. Величина вероятности перехода, определенная при какой-либо энергии, обусловлена значением потенциала на расстоянии наибольшего сближения [6]. При рассеянии быстрых нейтральных частиц атомами или молекулами основную роль играют малые расстояния и определяющими являются силы отталкивания. Быстрое изменение полного потенциала с расстоянием позволяет пренебречь влиянием слабых сил притяжения вблизи начального и конечного участков траектории. Однако, как будет показано ниже, дальнедействующие силы притяжения косвенно влияют на вероятность вращательных переходов при столкновениях с меньшими энергиями, ускоряя относительное движение сталкивающихся частиц. Для столкновения полярных молекул часто диполь-дипольную часть взаимодействия как составляющую дальне-

действующих сил учитывают вместе с обычными составляющими потенциала в форме Морзе или Ленарда — Джонса [7]. Было бы неверным (даже для полярных молекул) ограничиваться только диполь-дипольным взаимодействием [8], которое справедливо только на далеких расстояниях. В данной работе используется потенциал в форме Морзе, учитывающий в отличие от экспоненциального потенциала и притяжение. Причем для пары двухатомных молекул потенциал выражается в виде суммы потенциалов взаимодействия между отдельными атомами молекул

$$(4) \quad V = \sum_{k=3,4} \sum_{i=1,2} \{D'_{ik} \exp(-\alpha_{ik} r_{ik}) - D''_{ik} \exp(-\alpha_{ik} r_{ik}/2)\},$$

где D'_{ik} , D''_{ik} , α_{ik} — параметры межмолекулярного потенциала; r_{ik} — расстояние между двумя атомами сталкивающихся молекул.

Если межъядерные расстояния ξ_i малы по сравнению с межмолекулярным расстоянием R , то выражение (4) для межмолекулярного потенциала можно разложить в ряд по полиномам Лежандра $P_i(\cos \chi)$ [3]. Предполагая, что α_{ik} одинаковы для всех пар атомов, представим потенциал взаимодействия между двумя одинаковыми двухатомными молекулами, состоящими из атомов с массами μ_1 и μ_2 , в виде

$$(5) \quad V = e^{-\alpha R} \left\{ B' + \sum_{i=1}^4 B'_{i0} [P_i(\cos \chi_1) + P_i(\cos \chi_2)] + \sum_{i=1}^2 B'_{ii} P_i(\cos \chi_1) \times \right. \\ \left. \times P_i(\cos \chi_2) + \dots \right\} - e^{-\frac{\alpha R}{2}} \left\{ B'' + \sum_{i=1}^4 B''_{i0} [P_i(\cos \chi_1) + P_i(\cos \chi_2)] + \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^2 B''_{ii} P_i(\cos \chi_1) P_i(\cos \chi_2) + \dots \right\},$$

где $B' = a'_0 + \frac{2}{3} a'_2$; $B'_{10} = a'_1$; $B'_{20} = \frac{2}{3} a'_2$; $B'_{30} = \frac{2}{5} a'_3$; $B'_{40} = \frac{8}{35} a'_4$; $B'_{11} = b'_1$; $B'_{22} = \frac{4}{9} b'_2$;

$$a'_l = (\xi \alpha)^l \frac{\mu_1^l (D'_{12} + D'_{22}) + (-1)^l \mu_2^l (D'_{12} + D'_{11})}{l! (\mu_1 + \mu_2)^l}; \\ b'_l = (\xi \alpha)^{2l} \frac{\mu_1^{2l} D'_{22} + (-1)^l 2\mu_1^l \mu_2^l D'_{12} + \mu_2^{2l} D'_{11}}{l^2 (\mu_1 + \mu_2)^{2l}};$$

χ_i — угол между направлением межмолекулярного вектора и осью i -й молекулы.

Для коэффициентов B''_{ik} можно получить такие же соотношения, что и для коэффициентов B'_{ik} , с заменой D'_{ik} на D''_{ik} и α на $\alpha/2$. Заметим, что сходимость ряда (5) определяется малостью величины $\alpha \xi$.

Уравнение сохранения энергии для системы двух сталкивающихся молекул записывается в виде

$$(6) \quad \frac{1}{2} M \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 = E - V_0(R) - \frac{J^2 \hbar^2}{2MR^2},$$

где E — полная энергия системы двух молекул без учета энергии внутренних степеней свободы; $V_0(R)$ — сферическая часть межмолекулярного потенциала; $J\hbar$ — угловой момент относительного вращения молекул; M — приведенная масса двух частиц.

Величины E и J изменяются, когда имеют место неупругие столкновения, в частности вращательные переходы. Поэтому правая часть уравнения (6) для времени до и после столкновения отличается на малую величину $\Delta\Sigma$, равную по абсолютной величине изменению внутренней энергии системы при столкновении. Изменением J при столкновении можно пренебречь, так как при больших J ($\approx 30-40$) изменение на несколько единиц пренебрежимо мало, а при малых J величина энергии относительно вращения молекул значительно меньше кинетической энергии сталкивающихся молекул. Для упрощения уравнения (6) в члене, описывающем относительное вращение молекул, переменная величина R заменялась на константу R_c , характеризующую расстояние эффективного взаимодействия молекул [1].

Решение уравнения (6) с использованием сферически-симметричной части межмолекулярного потенциала $V_0(R) = B'e^{-\alpha R} - B''e^{-\alpha R/2}$ позволяет найти траекторию движения сталкивающихся молекул, а следовательно, и временную зависимость оператора возмущения, характеризующего взаимодействие молекул. В этом случае члены, входящие в выражение для потенциала, записываются в виде

$$B'e^{-\alpha R} = \frac{4B'}{B'^2} \left(E - \frac{J^2 \hbar^2}{2MR_c^2} \right)^2 \left\{ \sqrt{1 + \frac{4B'}{B'^2} \left(E - \frac{J^2 \hbar^2}{2MR_c^2} \right)} \times \right. \\ \left. \times \operatorname{ch} \sqrt{\frac{\alpha^2}{2M} \left(E - \frac{J^2 \hbar^2}{2MR_c^2} \right) t - 1} \right\}^{-2}, \\ B''e^{-\frac{\alpha R}{2}} = 2 \left(E - \frac{J^2 \hbar^2}{2MR_c^2} \right) \left\{ \sqrt{1 + \frac{4B'}{B'^2} \left(E - \frac{J^2 \hbar^2}{2MR_c^2} \right)} \times \right. \\ \left. \times \operatorname{ch} \sqrt{\frac{\alpha^2}{2M} \left(E - \frac{J^2 \hbar^2}{2MR_c^2} \right) t - 1} \right\}^{-1}.$$

Если коммутатор $\left[\hat{A}(t), \int_{t_0}^t \hat{A}(\tau) d\tau \right]$ стремится к нулю и взаимодействие «слабое» (т. е. матричные элементы $\hat{K}$ достаточно малы), можно оставить в представлениях (3) лишь первые члены. В этом случае вероятность вращательного перехода при столкновении двух молекул равна квадрату модуля матричного элемента от оператора возмущения при данном переходе.

Вычисляя матричный элемент от оператора возмущения и усредняя вероятности по проекциям начальных угловых моментов m_1 , m_2 и m , получим для вероятности вращательного перехода при столкновении молекул выражение

$$P(j_1 \rightarrow j'_1, j_2 \rightarrow j'_2, J, E) = \\ = \frac{2\pi^2 M B''^2}{\hbar^2 \alpha^2 B'} \Phi(j_1 \rightarrow j'_1, j_2 \rightarrow j'_2) f(J) \times \\ \times \left| \frac{1}{\operatorname{sh} \beta} \left[\frac{1}{2} \frac{B'_{ih}}{B'} (\operatorname{sh} \gamma + \kappa \operatorname{ch} \gamma) - \frac{B''_{ih}}{B''} \operatorname{sh} \gamma \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{\operatorname{sh} \beta'} \left[\frac{1}{2} \frac{B'_{ih}}{B'} (\operatorname{sh} \gamma' + \kappa \operatorname{ch} \gamma') - \frac{B''_{ih}}{B''} \operatorname{sh} \gamma' \right] \right|^2,$$

$$\text{где } \beta = \frac{\pi |\Delta \Sigma|}{\hbar \alpha} \sqrt{\frac{2M}{E - \frac{J^2 \hbar^2}{2MR_c^2}}}; \quad \kappa = \frac{|\Delta \Sigma| \sqrt{2M}}{\hbar \alpha} \sqrt{\frac{4B'}{B''^2}};$$

$$\gamma = \frac{\beta}{\pi} \arccos \left\{ - \left[1 + \frac{4B'}{B''^2} \left(E - \frac{J^2 \hbar^2}{2MR_c^2} \right) \right]^{-1/2} \right\}.$$

Заметим, что β' и γ' — такие же функции, как β и γ , но от E' и J' , где $E' = E + \Delta \Sigma$. Кроме того, в случае дезактивации одной из молекул для одноквантовых $R - T$ -переходов

$$\Phi(j_1 \rightarrow j_1 - 1, j_2) = \frac{j_1}{2j_1 + 1}, \quad f(J) = 1;$$

для двухквантовых $R - T$ -переходов

$$\Phi(j_1 \rightarrow j_1 - 2, j_2) = \frac{9}{40} \frac{j_1(j_1 - 1)}{(2j_1 - 1)(2j_1 + 1)},$$

$$f(J) = 4 \frac{J^2 + J - 1}{(2J + 1)(2J + 3)};$$

для одноквантовых $\bar{R} - R$ -переходов

$$\Phi(j_1 \rightarrow j_1 - 1, j_2 \rightarrow j_2 - 1) = \frac{197}{405} \frac{j_1 j_2}{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)}, \quad f(J) = 1.$$

В случае двухквантовых $R - R$ -переходов усреднение по проекциям проводилось на ЭМВ и полученная зависимость аппроксимирована удобной для дальнейших вычислений функцией. В результате для двухквантовых $R - R$ -переходов

$$\Phi(j_1 \rightarrow j_1 - 2, j_2 \rightarrow j_2 - 2) = \frac{81}{500} c \frac{j_1(j_1 - 1) j_2(j_2 - 1)}{(2j_1 - 1)(2j_1 + 1)(2j_2 - 1)(2j_2 + 1)},$$

$$f(J) = 1 + \frac{1}{c(aJ + b)},$$

где $a = 5,42$; $b = 7,82$; $c = 0,43$.

Если же одна или обе молекулы возбуждаются, следует заменить в выражениях для Φ вращательное квантовое число j на $(j + 1)$ везде, кроме статистического веса $(2j + 1)$ в знаменателе.

Определим теперь температурную зависимость вероятности перехода молекулы с j -го вращательного уровня при столкновении двух молекул. В предположении, что распределение по полной энергии сталкивающихся молекул подчиняется закону Гиббса, а распределение по квантовому числу J — Больцмановское, усредненная вероятность запишется следующим образом:

$$(7) \quad P(j_1 \rightarrow j'_1, j_2 \rightarrow j'_2) = \frac{\pi^2}{\alpha^2 R_c^2 T} \frac{B''^2}{B'} \Phi(j_1 \rightarrow j'_1, j_2 \rightarrow j'_2) \times$$

$$\times e^{\frac{\Delta \Sigma - |\Delta \Sigma|}{2T}} \int_0^\infty (2J + 1) f(J) e^{-\frac{J^2 \hbar^2}{MR_c^2 T}} dJ \times$$

$$\times \int_0^\infty \left| \frac{1}{\text{sh} \beta} \left[\frac{1}{2} \frac{B'_{ih}}{B'} (\text{sh} \gamma + \kappa \text{ch} \gamma) - \frac{B''_{ih}}{B''} \text{sh} \gamma \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{\text{sh} \beta'} \left[\frac{1}{2} \frac{B'_{ih}}{B'} (\text{sh} \gamma' + \kappa \text{ch} \gamma') - \frac{B''_{ih}}{B''} \text{sh} \gamma' \right] \right|^2 e^{-x} dx,$$

где $x = \frac{1}{T} \left(E - \frac{J^2 \hbar^2}{2MR_c^2} \right)$ при $\Delta \Sigma > 0$; $x = \frac{1}{T} \left(E' - \frac{J^2 \hbar^2}{2MR_c^2} \right)$ при $\Delta \Sigma < 0$;
 T — температура в энергетических единицах.

Используя метод перевала для вычисления интеграла в формуле (7), можно получить для $P(j_1 \rightarrow j'_1, j_2 \rightarrow j'_2)$ выражения

$$(8) \quad P(j_1 \rightarrow j'_1, j_2 \rightarrow j'_2) = \frac{4\pi^2 M}{\hbar^2 \alpha^2} \frac{B''^2}{B'} \Phi(j_1 \rightarrow j'_1, j_2 \rightarrow j'_2) e^{\frac{\Delta \Sigma - |\Delta \Sigma|}{2T}} \times \\ \times \left\{ (\zeta_1 + \zeta_2)^2 + \zeta_2(\zeta_1 + \zeta_2) \sqrt{\frac{\pi}{3}} \left(\frac{A}{\sqrt{T}} \right)^{1/3} e^{-3 \left(\frac{A}{\sqrt{T}} \right)^{2/3}} \left(1 + e^{\frac{|\Delta \Sigma|}{T}} \right) \right\};$$

$$(9) \quad P(j_1 \rightarrow j'_1, j_2 \rightarrow j'_2) = \frac{2\pi^2 M}{\hbar^2 \alpha^2} \frac{B''^2}{B'} \Phi(j_1 \rightarrow j'_1, j_2 \rightarrow j'_2) \left\{ \frac{1}{2} \frac{B'_{ih}}{B'} (1 + \kappa) - \right. \\ \left. - \frac{B''_{ih}}{B''} \right\}^2 \sqrt{\frac{\pi}{3}} \left(\frac{A}{2\sqrt{T}} \right)^{1/3} e^{-3 \left(\frac{A}{2\sqrt{T}} \right)^{2/3}} \left(1 + e^{\frac{\Delta \Sigma}{2T}} \right)^2,$$

где $\zeta_1 = \left(\frac{1}{2} \frac{B'_{ih}}{B'} - \frac{B''_{ih}}{B''} \right) \text{ch} \kappa - \frac{1}{2} \frac{B'_{ih}}{B'} \kappa \text{sh} \kappa$; $\zeta_2 = \frac{1}{2} \frac{B'_{ih}}{B'} \kappa \text{ch} \kappa - \left(\frac{1}{2} \frac{B'_{ih}}{B'} - \frac{B''_{ih}}{B''} \text{sh}(\kappa) \right)$; $A = \frac{\pi |\Delta \Sigma| \sqrt{2M}}{\hbar \alpha}$.

В силу использованных при вычислении приближений формула (8) справедлива при $T < \kappa^2 \pi^2 \varepsilon_0$, если $\kappa \pi < 1$, при $T < \frac{1}{\kappa \pi} \varepsilon_0$, если $\kappa \pi > 1$, а формула (9) при $\frac{2}{\kappa \pi} \varepsilon_0 < T < \frac{\pi^2 \kappa^2}{4} \varepsilon_0$, где $\varepsilon_0 = \frac{B''^2}{4B'}$ — глубина потенциальной ямы.

Если роль притяжения мала, можно перейти от потенциала Морзе к потенциалу экспоненциального вида [3]

$$(10) \quad P^{\text{exp}}(j_1 \rightarrow j'_1, j_2 \rightarrow j'_2) = \frac{4\pi^2 M^2 |\Delta \Sigma|^2}{\hbar^4 \alpha^4} \times \\ \times \left(\frac{B'_{ih}}{B'} \right)^2 \Phi(j_1 \rightarrow j'_1, j_2 \rightarrow j'_2) \sqrt{\frac{\pi}{3}} \left(\frac{A}{2\sqrt{T}} \right)^{1/3} e^{-3 \left(\frac{A}{2\sqrt{T}} \right)^{2/3}} \left(1 + e^{\frac{\Delta \Sigma}{2T}} \right)^2,$$

причем $T < \pi^2 |\Delta \Sigma|^2 M / 2\hbar^2 \alpha^2$.

При расчете вероятностей вращательных переходов при столкновении молекулы с атомом получаются аналогичные формулы [4].

Полученные формулы справедливы в случае, когда матричные элементы $\bar{K}$, а значит, и вероятности переходов малы. Если это условие не выполняется, то следует учитывать вклад в вероятности следующих членов разложения (3). Такой учет можно произвести с использованием ЭВМ.

Интервалы температур, в которых применимы выражения для вероятностей, определяются значением параметра $\kappa = \frac{|\Delta \Sigma|}{\hbar \alpha} \sqrt{\frac{2M}{\varepsilon_0}}$. Формула

(8) справедлива при температурах $T < \epsilon_0$, а формула (9) — при $T > \epsilon_0$ (для молекул $\text{HCl} - \text{HCl}$, например, при $T > 300 \text{ K}$).

С ростом температуры растет и вероятность перехода. При $\kappa < 1$, а также при $\kappa > 1$ на нижних уровнях вероятности с ростом номера уровня j увеличиваются, а при $\kappa > 1$ на более высоких уровнях экспоненциально уменьшаются. Причем чем больше вращательная постоянная молекулы B_0 и меньше α , тем быстрее убывает вероятность.

Хотя точные соотношения между коэффициентами в анизотропной части потенциала неизвестны, интересно провести сравнение вероятностей различных переходов на основании результатов данной работы. Оценки показывают, что вероятности одноквантовых $R - T$ - и $R - R$ -переходов в несколько раз больше вероятностей двухквантовых $R - T$ - и $R - R$ -переходов. Причем с увеличением j отношение вероятностей одноквантовых к двухквантовым возрастает. Заметим, однако, что при малых значениях κ , соответствующих, в частности, большому α , вероятности двухквантовых переходов могут быть сравнимы с вероятностями одноквантовых переходов. Но это наблюдается лишь при малых j . Объяснить такую зависимость вероятностей вращательных переходов от номера уровня j можно тем, что расстояние между нижними уровнями настолько мало, что кинетическая энергия оказывается достаточной, чтобы вызвать и многоквантовые переходы. При больших квантовых числах j расстояние между уровнями увеличивается и более эффективными оказываются одноквантовые процессы.

Вероятности $R - R$ -процессов меньше, чем вероятности $R - T$ -процессов в случае, когда обе сталкивающиеся молекулы одновременно возбуждаются или дезактивируются, но сравнимы и даже больше, если рассматриваются встречные $R - R$ -переходы (одна молекула возбуждается, другая дезактивируется).

Заметим, что экспоненциальный потенциал дает при низких температурах иную зависимость вероятностей от α , j и других параметров, чем потенциал Морзе. Вероятности (10), полученные с использованием межмолекулярного потенциала в экспоненциальном виде, отличаются от результатов работы [1, 2]. Это связано с иным способом усреднения по энергии, а также с более точным решением классического уравнения движения. Полученные в работе вероятности удовлетворяют принципу детального равновесия.

Поступила 15 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Варгин А. Н., Ганина Н. А., Конюхов В. К., Селяков В. И. Расчет вероятностей вращательных переходов двухатомных молекул при столкновении с тяжелыми частицами. — ПМТФ, 1975, № 2, с. 13—19.
2. Oka T. Collision-induced transitions between rotational levels. — In: Advances in Atomic and Molecular Physics. Vol. 9. N. Y. — L., 1973, p. 127—206.
3. Takayanagi K. Vibrational and rotational transitions in molecular collisions. — «Progr. theor. Phys.», 1963, Suppl. N 25, p. 1.
4. Варгин А. Н., Ганина Н. А., Конюхов В. К., Луковников А. И., Селяков В. И. Получение инверсии на вращательных уровнях двухатомных молекул при адиабатическом расширении газа. — «Квант. электроника», 1975, т. 2, № 3, с. 599—602.
5. Ростокин В. И., Колкунов В. А. Асимптотические решения задачи о взаимодействии атома с внешним полем. — В кн.: Физика газоразрядной плазмы. Вып. 2. М., Атомиздат, 1969.
6. Амдур И., Джордан Дж. Упругое рассеяние пучков высоких энергий. Межмолекулярные силы отталкивания. — В кн.: Исследования с молекулярными пучками. М., «Мир», 1969.

7. Shin H. K. Vibration-rotation-transition energy transfer in HF — HF and DF — DF. — «Chem. Phys. Lett.», 1971, vol. 10, N 1, p. 81—85.
8. Anderson P. W. Pressure broadening in the microwave and infra-red regions. — «Phys. rev.», 1949, vol. 76, N 5, p. 647—661. Tsao C. J., Curnutte B. Line-widths of pressure — broadened spectral lines. — «J. Quant. Spectr. and Radiat. Transfer», 1962, vol. 2, p. 41—91.

УДК 537.525

К ВОПРОСУ О НЕУСТОЙЧИВОСТИ НЕСАМОСТОЯТЕЛЬНОГО РАЗРЯДА, ИНИЦИИРУЕМОГО ИМПУЛЬСНОЙ ИОНИЗАЦИЕЙ

В. А. Феоктистов

(Москва)

Известно, что в несамостоятельных разрядах как стационарных, так и импульсных развивается неустойчивость, приводящая к искровому пробою. Обсуждению различных механизмов неустойчивости в стационарном разряде посвящены, например, работы [1—5]. В частности, в [2] рассмотрено влияние ступенчатой ионизации на временной рост концентрации электронов в разряде, поддерживаемом стационарным источником ионизации. В значительно меньшей степени рассмотрены вопросы неустойчивости в разряде, инициируемом импульсной ионизацией [6, 7]. Цель данной работы состоит в том, чтобы в рамках работы [2] выяснить возможность неустойчивого роста концентрации электронов после отключения ионизирующего источника.

Исходная система уравнений аналогична описанной в [2] и включает уравнение баланса электронов n_e и возбужденных частиц n . Однако в отличие от [2], где уравнение для электронов рассмотрено в квазистационарном приближении, здесь учитывается производная dn_e/dt . В балансе возбужденных частиц подобно [2] пренебрегается тушащими столкновениями и «выгоранием» возбужденных частиц за счет ступенчатой ионизации. Таким образом, имеем

$$(1) \quad \begin{aligned} \frac{dn_e}{dt} &= Q + k_2 n_e n - \beta n_e^2 - \gamma N n_e, \\ \frac{dn}{dt} &= k_1 N n_e, \end{aligned}$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей возбуждения молекул электронным ударом и ионизации возбужденных молекул; β и γ — коэффициенты рекомбинации и прилипания; Q — число ионов, создаваемых источником ионизации в единице объема газа за единицу времени. Если момент отключения ионизирующего источника принять за начало отсчета времени, то при рассмотрении переходного процесса после отключения источника в (1) следует положить $Q = 0$, при этом $n_e(0) \neq 0$ и $n(0) \neq 0$. В такой постановке решение системы (1) здесь рассмотрено отдельно для прилипательного ($\beta = 0$) и рекомбинационного ($\gamma = 0$) режимов. Поскольку в прилипательном случае условие роста n_e и n зависит от соотношения между начальными значениями $n_e(0)$ и $n(0)$, с целью проверки реализации этого соотношения в процессе действия источника ионизации система (1) для прилипательного режима рассмотрена и при $Q \neq 0$, причем в этом случае $n_e(0) = n(0) = 0$, так как начальный момент времени совпадает с моментом включения источника ионизации.