

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И СКОРОСТЬ РЕЛАКСАЦИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ В СИСТЕМЕ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

Б. Ф. Гордиец, Ш. С. Мамедов

(Москва)

Получены аналитические выражения для колебательной функции распределения в системе ангармонических осцилляторов в условиях, когда запас колебательной энергии значительно превышает равновесное значение. Распределение найдено с учетом влияния колебательно-колебательного и колебательно-поступательного энергетического обмена, а также спонтанных радиационных переходов. Получены также аналитические выражения для скорости релаксации колебательной энергии. Показано, что при сильном отклонении от равновесия эта скорость может существенно превышать соответствующее значение для модели гармонических осцилляторов и определяться вероятностью колебательно-колебательного обмена в молекулах.

В последние годы уделяется значительное внимание исследованию колебательной релаксации молекул, моделируемых ангармоническими осцилляторами (см., например, [1]). Влияние ангармоничности на колебательную функцию распределения и скорость релаксации энергии может быть очень существенным, особенно в сильно неравновесных условиях, когда запас колебательной энергии значительно превышает равновесное значение. Такие условия реализуются при электрическом разряде, экзотермических химических реакциях, истечении газов из отверстий и сопл, воздействии на молекулы инфракрасного резонансного излучения и представляют практический интерес в связи с излучением возможностей целенаправленного воздействия на химические реакции и исследованием механизмов работы некоторых молекулярных лазеров (СО — лазер, лазеры на галогеноводородах).

Для неравновесных условий распределение заселенностей на колебательных уровнях в системе ангармонических осцилляторов было впервые найдено в [2]. Это распределение в реальных системах реализуется лишь для группы нижних уровней, ибо получено в предположении, что единственным молекулярным процессом является колебательно-колебательный энергетический обмен ($V-V$ -процессы). Однако для указанного выше круга физических задач представляет интерес знание функции распределения для высоковозбужденных состояний, где важную роль в заселении уровней начинает играть колебательно-поступательный обмен энергией ($V-T$ -процессы) и радиационные переходы (для излучающих молекул). В этом случае колебательная функция распределения должна находиться из решения нелинейной системы большого числа уравнений баланса заселенностей. Точное решение такой системы требует громоздких численных расчетов и в настоящее время проведено лишь для некоторых конкретных молекулярных газовых смесей с фиксированными значениями параметров [3-9]. Приближенные аналитические выражения для функции распределения были найдены в [10-14], однако также описывают лишь отдельные случаи. Так, найденная в [10-12] функция распределения описывает лишь случай сравнительно небольшого отклонения величины колебательной энергии от равновесного значения, когда среди $V-V$ -процессов

основную роль играет нерезонансный колебательно-колебательный обмен с нижними квантами (т. е. $V-V$ -процесс при столкновении высоковозбужденных молекул с молекулами, находящимися на нижних колебательных уровнях). В [13, 14] задача рассматривалась в диффузионном приближении и предположении о непрерывном колебательном энергетическом спектре. Полученные в этих работах уравнения и функции распределения, хотя и описывают режим, соответствующий большому запасу колебательной энергии, являются непригодными для практически важного случая низких газовых температур $T \ll E_1$ (E_1 — энергия нижнего колебательного кванта осциллятора в °К).

Конкретный вид функции распределения определяется отклонением от равновесного значения колебательной энергии молекул. В системе ангармонических осцилляторов скорость релаксации колебательной энергии может существенно отличаться от значения, даваемого теорией Ландау — Теллера для гармонической модели. Точный расчет скорости релаксации, так же как и функции распределения, является очень громоздким и к настоящему времени выполнен численно лишь для отдельных частных случаев [3, 4]. Аналитические же выражения, полученные в [15], носят чисто качественный характер и практически могут быть использованы лишь для случая слабого отклонения от равновесия.

1. Колебательная функция распределения. Для нахождения распределения заселенностей колебательных уровней в неравновесных условиях будем, следуя [13, 14], использовать диффузионное приближение и предполагать плавное изменение заселенностей при переходе от уровня к уровню. Однако при выводе уравнения для соответствующей колебательной функции распределения будем исходить из обычной системы уравнений баланса заселенностей N_n колебательных уровней n

$$(1.1) \quad \frac{dN_n}{dt} = \frac{1}{N} \sum_m (Q_{n+1,n}^{m,m+1} N_m N_{n+1} - Q_{n,n+1}^{m+1,m} N_{m+1} N_n) - \\ - \frac{1}{N} \sum_m (Q_{n,n-1}^{m,m+1} N_m N_n - Q_{n-1,n}^{m+1,m} N_{m+1} N_{n-1}) + (P_{n+1,n} N_{n+1} - \\ - P_{n,n+1} N_n) - (P_{n,n-1} N_n - P_{n-1,n} N_{n-1}) + \\ + A_{n+1,n} N_{n+1} - A_n N_n + F_n, \quad n = 0, 1, 2, \dots, k$$

Здесь N — плотность молекул, $Q_{i,j}^{p,q}$ — вероятность в сек^{-1} колебательно-колебательного обмена, когда в результате столкновения молекул, находящихся на уровнях p и i , происходит переход на уровни q и j ; $P_{i,j}$ и $A_{i,j}$ — вероятности в сек^{-1} столкновительного и спонтанного радиационного перехода $i \rightarrow j$; F_n — член, описывающий изменение заселенности n -го уровня за счет внешних воздействий; k — общее число колебательных уровней молекулы. При записи (1.1) учтены только одноквантовые переходы, играющие обычно основную роль в заселении уровней.

Переносим в (1.1) F_n в левую часть и суммируя по n от 0 до i , получим

$$(1.2) \quad \sum_{n=0}^i \left(\frac{dN_n}{dt} - F_n \right) = \frac{1}{N} \sum_m (Q_{i+1,i}^{m,m+1} N_m N_{i+1} - Q_{i,i+1}^{m+1,m} N_{m+1} N_i) + \\ + P_{i+1,i} N_{i+1} - P_{i,i+1} N_i + A_{i+1,i} N_{i+1}$$

Физический смысл соотношения (1.2) весьма прост: в пространстве энергии оно определяет общий поток молекул через произвольное сечение между энергетическими уровнями $i+1$ и i . Вероятности прямых и

обратных переходов в (1.1), (1.2) связаны обычными соотношениями

$$(1.3) \quad Q_{i, i+1}^{m+1, m} = Q_{i+1, i}^{m, m+1} \exp \{-2\Delta E (m - i) / T\}$$

$$(1.4) \quad P_{i, i+1} = P_{i+1, i} \exp \{-(E_1 - 2\Delta E i) / T\}$$

Здесь T — температура газа в $^{\circ}\text{K}$, E_1 и ΔE — величины соответственно нижнего колебательного кванта молекулы и ее ангармоничности в $^{\circ}\text{K}$.

В дальнейшем будем считать, что температура газа существенно меньше характеристической (т. е. $T \ll E_1$) и интересоваться заселенностями уровней i таких, что

$$(1.5) \quad E_1 - 2\Delta E i \gg T$$

Кроме того, будем предполагать, что обмен колебательными квантами может влиять на заселенности уровней лишь в случае, когда дефект резонанса $2\Delta E (m - i)$ таков что

$$(1.6) \quad 2\Delta E |m - i| \ll T$$

Если заселенности медленно меняются с изменением номера уровня, то при выполнении (1.5) членом $P_{i, i+1} N_i$ в (1.2) можно пренебречь. Отметим также, что условие (1.6) не является жестким и обычно выполняется в широком интервале температур.

Теперь от (1.2) удобно перейти к диффузионному приближению. Рассматривая для простоты квазистационарный режим и считая, что внешние возмущения имеют место только для самых нижних уровней, можно положить левую часть (1.2) равной нулю. Введем непрерывную колебательную функцию распределения $f(i)$ такую, что

$$(1.7) \quad N_i = N f(i), \quad N_{i+1} = N f(i) [1 + d \ln f(i) / di]$$

Запись (1.7) предполагает плавное изменение заселенностей при переходе от уровня к уровню, т. е. выполнение соотношения

$$(1.8) \quad d \ln f(i) / di \ll 1$$

Разлагая в ряд экспоненту в (1.3) и подставляя (1.3) и (1.7) в (1.2), после замены суммирования интегрированием

$$(1.9) \quad \int Q_{i+1, i}^{m, m+1} f(m) \left[\frac{d \ln f(i)}{di} - \frac{d \ln f(m)}{dm} + \frac{2\Delta E}{T} (m - i) \right] dm + P_{i+1, i} + A_{i+1, i} = 0$$

Соотношение (1.9) является интегродифференциальным уравнением для колебательной функции распределения $f(i)$ в квазистационарном режиме и справедливо при выполнении соотношений (1.5), (1.6), (1.8), т. е. в рассматриваемых условиях сильного отклонения от равновесия. Главное отличие (1.9) от аналогичных уравнений [13, 14] состоит в выражении для члена, описывающего колебательно-поступательную релаксацию, так как при его записи в (1.9) учитывались соотношения (1.4), (1.5), (1.8). Если в (1.9) положить $P_{i+1, i} = A_{i+1, i} = 0$, то его решением является, как и следовало ожидать, триноровская функция распределения [2]

$$(1.10) \quad f_{\text{Tr}} = f_0 \exp \{-i (E_1/T_1 - \Delta E (i - 1)/T)\}, \\ T_1 = E_1 / \ln (f_0/f_1)$$

где T_1 — колебательная температура первого уровня, определяемая из общего неравновесного запаса колебательной энергии системы.

Для решения (1.9) необходимо знать зависимость вероятностей от номера колебательного уровня. В дальнейшем для простоты будем в основ-

ном использовать вероятности, в которых ангармонические эффекты учитываются лишь при вычислении экспоненциальных множителей, дающих наиболее существенную зависимость от энергии, а следовательно, и от ангармоничности ΔE . В этом случае имеем

$$(1.11) \quad \begin{aligned} Q_{i+1,i}^{m,m+1} &\approx Q_{10}(i+1)(m+1)e^{-\delta_{VV}|i-m|} (3/2 - 1/2 e^{-\delta_{VV}|i-m|}) \\ P_{i+1,i} &\approx P_{10}(i+1)e^{\delta_{VT}i}, \quad A_{i+1,i} \approx A_{10}(i+1), \\ \delta_{VV} &= (0.427/\alpha) \sqrt{\mu/T} \Delta E \end{aligned}$$

где μ — приведенная масса сталкивающихся частиц в *ат. ед.*, α — постоянная в экспоненциальном потенциале межмолекулярного взаимодействия в $\text{\AA}^{-1}$. Для δ_{VT} выражение аналогичное, однако μ и α могут быть иными, если $V-T$ -процессы определяются столкновениями с примесным газом.

Получить аналитическое решение (1.9) с учетом последних двух слагаемых оказывается возможным лишь при некоторых приближениях. Рассмотрим эти приближения, преобразуя (1.9) к дифференциальной форме.

Предположим вначале, что для высоковозбужденных молекул главными из $V-V$ -процессов являются столкновения с молекулами в нижних колебательных состояниях. (Этот случай аналогичен рассмотренному в [10-12] в дискретном приближении.) При этом основной вклад в интеграл в (1.9) будут давать члены с малыми m . Подставляя поэтому в качестве нулевого приближения вместо $f(m)$ функцию (1.10) и приближенно интегрируя, получим для $f(i)$ дифференциальное уравнение

$$(1.12) \quad \begin{aligned} \frac{1}{f} \frac{df}{di} &\approx - \left[\frac{E_1}{T_1} - \frac{2\Delta E i}{T} + \frac{\Delta E}{T} \right] - \frac{2}{3f_0} \left(\frac{E_1}{T_1} - \delta_{VV} \right)^2 \times \\ &\times \left[\frac{P_{10}}{Q_{10}} e^{(\delta_{VV} + \delta_{VT})i} + \frac{A_{10}}{Q_{10}} e^{\delta_{VV}i} \right] \end{aligned}$$

Это уравнение имеет простое решение

$$(1.13) \quad \begin{aligned} f(i) &= f_0 \exp \left\{ -i \left(\frac{E_1}{T_1} - \frac{\Delta E (i-1)}{T} \right) - \frac{2}{3f_0} \left(\frac{E_1}{T_1} - \delta_{VV} \right)^2 \times \right. \\ &\times \left. \left[\frac{P_{10} (e^{(\delta_{VV} + \delta_{VT})i} - 1)}{Q_{10} (\delta_{VV} + \delta_{VT})} + \frac{A_{10}}{Q_{10} \delta_{VV}} (e^{\delta_{VV}i} - 1) \right] \right\} \end{aligned}$$

Можно показать, что в условиях применимости (1.12), (1.13) имеет место $f_0 \approx E_1 / T_1$. На нижних уровнях из-за малых значений P_{10} / Q_{10} и A_{10} / Q_{10} выражение (1.13) близко, как и следовало ожидать, к (1.10). Отметим, что в распределении (1.13) при некоторых значениях параметров T , T_1 , P_{10} , Q_{10} и A_{10} возможно наличие абсолютной инверсной заселенности колебательных уровней. Эта инверсия может существовать лишь для состояний выше уровня, соответствующего минимуму функции (1.10). Номер n^* этого уровня есть

$$(1.14) \quad n^* = \frac{E_1}{2\Delta E} \frac{T}{T_1} + \frac{1}{2}$$

Необходимо, однако, иметь в виду, что если при $i > n^*$ члены, содержащие P_{10} и A_{10} в (1.13), остаются значительно меньшими первого слагаемого в показателе экспоненты, то пользоваться (1.13) для расчета функции распределения нельзя. Действительно, в этом случае из-за значительной абсолютной инверсии заселенности на уровнях $i > n^*$ будут сравнимы с заселенностями нижних состояний и основную роль из $V-V$ и $V-T$ процессов будут играть не обмен с нижними колебательными кванте-м

(что предполагалось при выводе (1.13)), а столкновения двух высоко-возбужденных молекул с малым дефектом резонанса при обмене квантами. Такая ситуация обычно имеет место при наиболее сильных отклонениях колебательной энергии от равновесного значения, т. е. при низких газовых температурах и больших значениях T_1 .

Для указанного случая (1.12) несправедливо и преобразовать (1.9) к дифференциальной форме можно иначе, учитывая, что при малых температурах газа параметр δ_{VV} (см. (1.11)) таков, что вероятность обмена $Q_{i+1,i}^{m,m+1}$ имеет острый максимум при $m = i$. Это означает, что основной вклад в интеграл в (1.9) дает окрестность точки i , где функцию $f(m)$ можно выразить через $f(i)$ разложением по степеням $(m - i)$ [13]

$$(1.15) \quad f(m) \approx f(i) + \frac{df(i)}{di} (m - i) + \frac{1}{2} \frac{d^2 f(i)}{di^2} (m - i)^2 + \dots$$

Подставляя (1.14), (1.15) в (1.9) и интегрируя по m , получим еще одну форму дифференциального уравнения для колебательной функции распределения

$$(1.16) \quad \frac{3Q_{10}}{\delta_{VV}^3} \frac{d}{di} \left\{ (i+1)^2 f^2 \left(\frac{2\Delta E}{T} - \frac{d^2 \ln f}{di^2} \right) \right\} + P_{10}(i+1) e^{\delta_{VT} i} f + A_{10}(i+1) f = 0$$

Приближенное аналитическое решение уравнения (1.16) для уровней $i > n^*$ можно получить, полагая $d^2 \ln f / di^2 = \text{const}$. Сопоставление с точными численными расчетами показывает, что для широкого интервала параметров T , T_1 , Q_{10} , P_{10} , A_{10} в области $i > n^*$ наилучшие результаты получаются, если положить

$$(1.17) \quad d^2 \ln f / di^2 \approx \text{const} \approx -4\Delta E/T$$

При условии (1.17) решение уравнения (1.16) имеет вид

$$(1.18) \quad f(i) = \frac{C}{i+1} - \frac{P_{10}}{Q_{10}} \frac{T\delta_{VV}^3}{36\Delta E\delta_{VT}} \frac{e^{\delta_{VT} i}}{i+1} - \frac{A_{10}}{Q_{10}} \frac{T\delta_{VV}^3}{36\Delta E}, \quad i \geq n^*$$

Следуя [13], постоянную интегрирования C определяем из граничного условия в точке $i = n^*$

$$(1.19) \quad f(n^*) = e^{-1/2} f_0 \exp \left\{ -n^* \left[\frac{E_1}{T_1} - (n^* - 1) \frac{\Delta E}{T} \right] \right\} = f_0 \exp \left\{ - (n^*)^2 \frac{\Delta E}{T} - \frac{1}{2} \right\}$$

При этом с хорошей точностью можно считать, что на уровнях $i < n^*$ функция распределения имеет вид (1.10). Лишь в небольшой окрестности точки n^* при $i < n^*$ точное решение (1.16) будет отличаться от триноровского (1.10) и плавно переходить в (1.18).

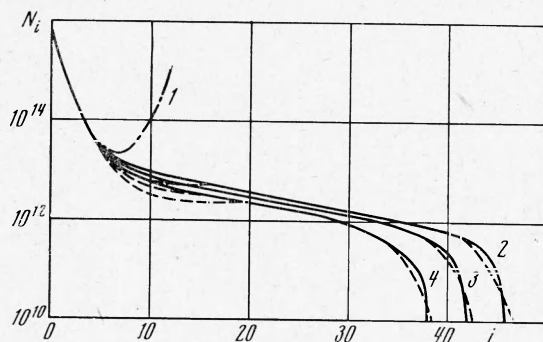
Часто при расчетах помимо (1.11) используют вероятности, в которых ангармонические эффекты приближенно учитываются и при вычислении предэкспоненциальных множителей. В этом случае вероятности $Q_{i+1,i}^{m,m+1}$, $P_{i+1,i}$ и $A_{i+1,i}$ в (1.11) необходимо домножить на множители соответственно

$$\left(1 - \frac{\Delta E}{E_1} i \right)^{-1} \left(1 - \frac{\Delta E}{E_1} m \right)^{-1}, \quad \left(1 - \frac{\Delta E}{E_1} i \right)^{-1}, \\ \left(1 - \frac{2\Delta E}{E_1} i \right)^3 \left(1 - \frac{\Delta E}{E_1} i \right)^{-1}$$

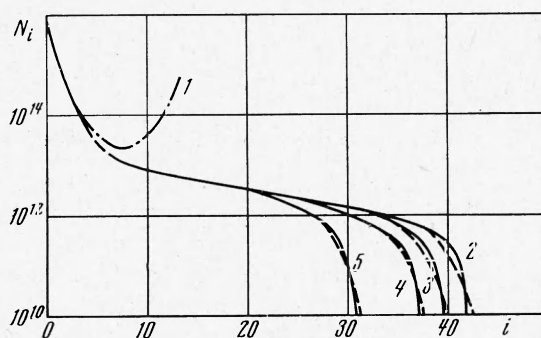
Соответствующим образом меняются и уравнения (1.12), (1.16), а решение вместо (1.18) принимает вид

$$(1.20) \quad f(i) = C \frac{1 - (\Delta E/E_1)i}{i+1} - \frac{P_{10}}{Q_{10}} \frac{T\delta_{VV}^3}{36\Delta E\delta_{VT}} \frac{e^{\delta_{VT}i}}{i+1} \left(1 - \frac{\Delta E}{E_1}i\right) + \\ + \frac{A_{10}}{Q_{10}} \frac{T\delta_{VV}^3}{36\Delta E} \frac{E_1}{8\Delta E} \left(1 - \frac{2\Delta E}{E_1}i\right)^4 \frac{1 - (\Delta E/E_1)i}{i+1}, \quad i \geq n^*$$

Из вида решений (1.18), (1.20) ясно, что они не имеют физического смысла для группы уровней, где $f(i) < 0$. Это ограничение на область



Фиг. 1



Фиг. 2

решения связано с использованием при выводе (1.18), (1.20) соотношения (1.17), а также с тем, что само уравнение (1.16) справедливо лишь для уровней, где выполняется (1.5). Заметим, однако, что заселенности уровней, для которых формулы (1.18), (1.20) дают отрицательное значение $f(i)$, весьма малы и не вносят вклад в общий запас неравновесной колебательной энергии.

На фиг. 1 и 2 проведено сопоставление функции распределения для CO, вычисленной по (1.10), (1.19), (1.20) (сплошные кривые), с точными расчетами, выполненными в [5] путем численного решения 80 уравнений баланса для смеси CO + He при концентрации электронов $2.5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$. Кривые 2, 3, 4 на фиг. 1 соответствуют функции распределения (0.2 мм рт. ст. CO + 6 мм рт. ст. He) при газовой температуре 150, 175 и 200° K, а кривая 1 — распределению Тринора [2] при $T_1 = 1950^\circ \text{ K}$, $T = 150^\circ \text{ K}$. Кривые 2, 3, 4, 5 на фиг. 2 соответствуют давлениям He 6, 10, 20, 50 мм рт. ст.

в смеси 0.2 мм рт. ст. CO + p мм рт. ст. Не при $T = 175^\circ \text{K}$, а кривая 1 — распределению Тринора при $T_1 = 2050^\circ \text{K}$, $T = 175^\circ \text{K}$.

Из этих фигур видно, что для большой группы уровней согласие хорошее. Для уровней $i < n^*$ распределение является триноровским (1.10), а при $i > n^*$ абсолютная инверсия колебательных уровней не возникает и распределение имеет вид пологого плато, что связано с главенствующей ролью первого слагаемого в (1.18), (1.20). С ростом i все большую роль начинает играть 2-е слагаемое в (1.18), (1.20), обуславливая в конечном счете резкое уменьшение заселенностей. Номер уровня n^{**} , соответствующий этому резкому перегибу в функции распределения, можно приближенно определить из условия $f(n^{**}) = 0$. Для неизлучающих осцилляторов имеем

$$(1.24) \quad e^{\delta_{VT} n^{**}} = C \frac{Q_{10}}{P_{10}} \frac{36 \Delta E \delta_{VT}}{T \delta_{VV}^3} \approx e^{\delta_{VT} n^*} + \frac{Q_{10}}{P_{10}} \frac{36 \Delta E \delta_{VT}}{T \delta_{VV}^3} \times \\ \times (n^* + 1) f_0 \exp \left\{ - (n^*)^2 \frac{\Delta E}{T} - \frac{1}{2} \right\}$$

Знание точки перегиба n^{**} является важным для определения скорости релаксации колебательной энергии в сильно неравновесных условиях.

2. Скорость релаксации колебательной энергии. Умножив (1.1) на n/N и просуммировав по всем n , получим уравнение для скорости изменения среднего запаса квантов ϵ , приходящегося на одну молекулу

$$(2.1) \quad \frac{d\epsilon}{dt} = - \frac{1}{N} \sum_{n=0}^k P_{n+1, n} N_{n+1} + \frac{1}{N} \sum_{n=0}^k P_{n, n+1} N_n - \\ - \frac{1}{N} \sum_{n=0}^k A_{n+1, n} N_{n+1} + \frac{1}{N} \sum_{n=0}^k n F_n, \quad \epsilon = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^k n N_n$$

В дальнейшем не будем интересоваться последним слагаемым в (2.1), описывающим накачку энергии в колебательную степень свободы внешними воздействиями, а будем рассматривать лишь изменение запаса квантов за счет колебательно-поступательного энергетического обмена (первые два слагаемых) и спонтанных радиационных переходов (третье слагаемое).

Для гармонического осциллятора соотношение (2.1) после суммирования принимает вид уравнения Ландау — Теллера. Для малых температур газа $T \ll E_1$ и больших отклонений от равновесия в этом случае имеем

$$(2.2) \quad d\epsilon / dt = - \epsilon / \tau_H - A_{10} \epsilon, \quad \tau_H = 1/P_{10}$$

Для ангармонического осциллятора при выборе вероятностей в виде (1.11) радиационная релаксация ϵ , как легко видеть из (2.1), не зависит от вида функции распределения и, как и в случае гармонической модели, описывается вторым слагаемым в (2.2). Однако скорость колебательно-поступательного энергетического обмена может существенно зависеть от вида колебательной функции распределения и значительно (до нескольких порядков величины) превышать значение, даваемое (2.2). Для нахождения этой скорости релаксации будем исходить из функции распределения (1.10), (1.18). Переходя в (2.1) от суммирования к интегрированию и учитывая соотношение (1.5), получим

$$(2.3) \quad \frac{d\epsilon}{dt} \approx - P_{10} \int_0^k i e^{\delta_{VT} i} f(i) di \approx - P_{10} \left[\int_0^{n^*} i e^{\delta_{VT} i} f_{Tr}(i) di + \right. \\ \left. + f(n^*) (n^* / \delta_{VT}) (e^{\delta_{VT} n^{**}} - e^{\delta_{VT} n^*}) \right]$$

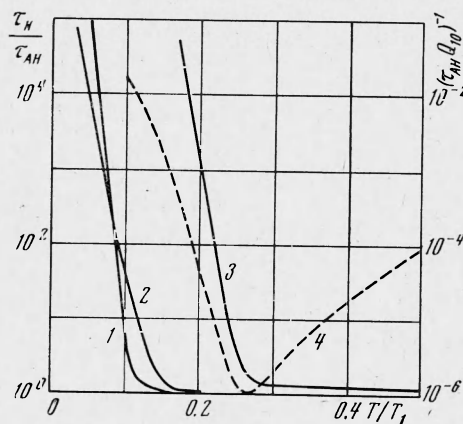
где $f_{Tr}(i)$, n^* , $f(n^*)$ и n^{**} определяются (1.10), (1.14), (1.19), (1.21). При записи (2.3) учитывалось, что согласно вышесказанному, заселенности на уровнях $i > n^{**}$ малы и не влияют на скорость релаксации.

Чтобы скорость релаксации ε представить в форме (2.2), вычислим также величину

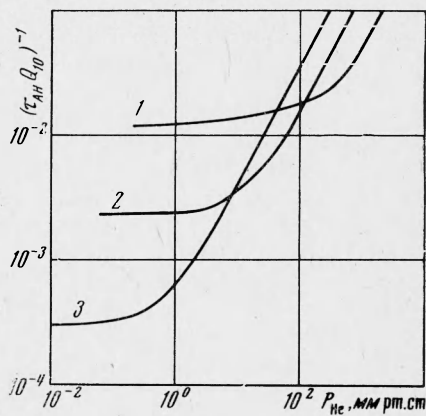
$$(2.4) \quad \varepsilon = \frac{i}{N} \sum_{n=0}^k n N_n \approx \int_0^{n^{**}} i f(i) di \approx \int_0^{n^*} i f_{Tr}(i) di + f(n^*) (n^{**} - n^*)$$

Дальнейшие преобразования, связанные с вычислением интегралов в (2.3), (2.4), удобно провести для различных значений параметра

$$\sqrt{\Delta E / T} |n^* - 1 + \delta_{VT} T / (2\Delta E)|$$



Фиг. 3



Фиг. 4

Обычно этот параметр больше единицы. В этом случае $f_0 \approx E_1/T_1$, а приближенное интегрирование в (2.4) дает

$$(2.5) \quad \varepsilon \approx (T_1^2 / E_1^2) f_0 + f(n^*) n^* (n^{**} - n^*)$$

Вычисляя теперь интеграл в (2.3) и используя (2.5), получим общее выражение для скорости релаксации

$$(2.6) \quad \frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{\varepsilon}{\tau_{AH}} \\ \frac{1}{\tau_{AH}} \approx P_{10} \left\{ \left(\frac{E_1}{T_1} - \delta_{VT} \right)^{-2} + \exp \left\{ - (n^*)^2 \frac{\Delta E}{T} - \frac{1}{2} \right\} \times \right. \\ \times \left[\frac{T}{2\Delta E} (1 + \delta_{VT} n^*) e^{\delta_{VT} n^{**+1/2}} + \frac{n^*}{\delta_{VT}} (e^{\delta_{VT} n^{**}} - e^{\delta_{VT} n^*}) \right] \Bigg\} \times \\ \times \left[\frac{T_1^2}{E_1^2} + n^* (n^{**} - n^*) \exp \left\{ - (n^*)^2 \frac{\Delta E}{T} - \frac{1}{2} \right\} \right]^{-1}$$

На фиг. 3 представлен расчет величины τ_H / τ_{AH} , выполненный по (2.6) для чистого газа СО (кривая 3) и смеси 3.2% СО + 96.8% Не (кривые 1, 2) при различных параметрах T_1 и T (кривая 1 — $T_1 = 1850^\circ \text{K}$, кривые 2, 3 — $T_1 = 3000^\circ \text{K}$). Видно, что с уменьшением T/T_1 скорость релаксации ε для ангармонической модели с некоторого момента начинает существенно превышать соответствующее значение для гармонической модели.

Выражение (2.6) можно значительно упростить, рассматривая различные соотношения между запасом колебательных квантов на уровнях $i \leq n^*$ и $n^* \leq i \leq n^{**}$. Если T_1 и T таковы, что в основном вся энергия сосредоточена на уровнях $n^* \leq i \leq n^{**}$ (случай наибольшего отклонения от равновесия), то первым слагаемым в (2.5) и в множителях в (2.6) можно пренебречь и для τ_{AH} имеем

$$(2.7) \quad \tau_{AH}^{-1} = P_{10} (e^{\delta_{VT} n^{**}} - e^{\delta_{VT} n^*}) [\delta_{VT} (n^{**} - n^*)]^{-1}$$

При $\delta_{VT} (n^{**} - n^*) \gg 1$, учитывая (1.14), (1.21) и полагая $f_0 \approx E_1 / T_1$, получаем

$$(2.8) \quad \frac{1}{\tau_{AH}} \approx P_{10} \frac{e^{\delta_{VT} n^{**}}}{\delta_{VT} (n^{**} - n^*)} \approx Q_{10} \frac{36 \Delta E}{T \delta_{VT}^3} \frac{E_1}{T_1} \times \\ \times \frac{n^*}{n^{**} - n^*} \exp \left\{ - (n^*)^2 \frac{\Delta E}{T} - \frac{1}{2} \right\}$$

где n^* и n^{**} определяются выражениями (1.14) и (1.21).

Формулы (2.7), (2.8) наглядно иллюстрируют тот факт, что при сильном отклонении от равновесия колебательно-поступательный энергетический обмен в системе ангармонических осцилляторов осуществляется в основном через уровни, близкие к уровню n^{**} , где заселенности еще сравнительно велики, а вероятности значительно (для уровня n^{**} в $\exp(\delta_{VT} n^{**})$ раз) превышают соответствующие значения для гармонической модели. Из (2.8) видно также, что в пределе скорость релаксации может определяться не значением P_{10} , а вероятностью колебательного обмена Q_{10} . Физически это объясняется тем, что при быстрой дезактивации на уровнях в окрестности n^{**} скорость перехода колебательной энергии на поступательные степени свободы лимитируется скоростью перехода молекул на эти уровни, которая обусловлена колебательным обменом. Интересно отметить, что в этом случае зависимость τ_{AH} от температуры газа T может резко отличаться от обычного закона $\tau \sim \exp\{A/T^{1/3}\}$ и носить немонокотонный характер. Этот факт иллюстрируется на фиг. 3 зависимостью $(\tau_{AH} Q_{10})^{-1}$ (кривая 4) от T / T_1 , вычисленной для чистого СО при $T_1 = 300^\circ \text{ К}$. Своеобразной может быть и зависимость от давления газа. Так, в смеси газов, когда вероятность P_{10} в исследуемом газе определяется столкновениями с примесным газом (например, в типичных лазерных смесях СО + Не), время τ_{AH} тем не менее может не следовать закону обратно пропорциональной зависимости от концентрации этой примеси и лишь очень слабо меняться (см. (2.8)). Зависимость τ_{AH} от давления примесного газа в сильно неравновесных условиях иллюстрируется на фиг. 4, где приведены зависимости $(\tau_{AH} Q_{10})^{-1}$ от давления Не в смеси 0.2 мм рт. ст. СО + p мм рт. ст. Не, вычисленные при $T_1 = 3000^\circ \text{ К}$ и различных температурах $T = 300^\circ \text{ К}$ (кривая 1), 400° К (кривая 2), 500° К (кривая 3). Выражение (2.6) упрощается также в случае, когда колебательная энергия сосредоточена на нижних уровнях $i < n^*$. Если при этом в релаксационном уравнении (2.3) основную роль играет второе слагаемое в правой части, то для τ_{AH} получаем

$$(2.9) \quad \frac{1}{\tau_{AH}} \approx P_{10} \frac{E_1^3}{T_1^3} \frac{T}{2 \Delta E} \frac{1}{\delta_{VT}} (e^{\delta_{VT} n^{**}} - e^{\delta_{VT} n^*}) \times \\ \times \exp \left\{ - (n^*)^2 \frac{\Delta E}{T} - \frac{1}{2} \right\}$$

Наконец, в случае, когда колебательно-поступательный энергетический обмен осуществляется на уровнях $i \leq n^*$, имеем

$$(2.10) \quad \frac{1}{\tau_{AH}} \approx P_{10} \left[\left(1 - \delta_{VT} \frac{T_1}{E_1} \right)^{-2} + (n^*)^2 \frac{2\Delta E}{T} \times \right. \\ \left. \times (1 + \delta_{VT} n^*) \exp \left\{ - (n^*)^2 \frac{\Delta E}{T} + \delta_{VT} n^* \right\} \right]$$

Во многих практических случаях вторым слагаемым в (2.10) можно пренебречь. При этом (2.10) будет совпадать с выражением, найденным в [15]. Соотношением (2.10) можно пользоваться для расчета скорости релаксации и в случае, когда функция распределения имеет вид (1.13).

В заключение отметим, что если параметр $\sqrt{\Delta E / T} |n^* - 1 - \delta_{VT} T / (2\Delta E)| < 1$, то практически вся колебательная энергия будет сосредоточена на уровнях $i > n^*$. Поэтому для расчета скорости релаксации в этом случае можно использовать (2.7), (2.8), помня, однако, что f_0 уже не равно E_1 / T_1 , а определяется из соотношения

$$f_0 \approx [n^* e^{-1/2} \ln(n^{**} / n^*)]^{-1}$$

Поступила 11 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Ступоченко Е. В., Шелепин Л. А. Колебательная релаксация в газах и молекулярные лазеры. Усп. физ. н., 1972, т. 108, вып. 4.
2. Treanor C. E., Rich J. W., Rehm R. J. Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange — dominated collisions. J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, No. 4.
3. Bray K. N. C. Vibrational relaxation of anharmonic oscillator molecules: relaxation under isothermal conditions. J. Phys., 1968, vol. B1, No. 4.
4. Bray K. N. C. Vibrational relaxation of anharmonic oscillator molecules: II — Non isothermal conditions. J. Phys., 1970, vol. B 3, No. 11.
5. Rich J. W. Kinetic modeling of the high-power carbon monoxide laser. J. Appl. Phys., 1971, vol. 42, No. 7.
6. Caledonia G. E., Center R. E. Vibrational distribution functions in anharmonic oscillators. J. Chem. Phys., 1971, vol. 55, No. 2.
7. Center R. E., Caledonia G. E. Anharmonic effects in the vibrational relaxation of diatomic molecules in expanding flows. Appl. Optics, 1971, vol. 10, No. 8.
8. Соболев Н. Н., Соколов В. В., Стрелец В. Н. Заселение молекулярных уровней молекул СО в газовом разряде. Краткие сообщения по физике, 1971, № 9.
9. Соболев Н. Н., Соколов В. В., Тараненко В. Г. Кинетическая модель образования инверсии заселенностей в газоразрядном лазере на окиси углерода. Препринт ФИАН СССР, 1973, № 34.
10. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетика колебательного обмена в молекулах. Усиление излучения в галогеноводородах при электрической и химической накачках. ЖЭТФ, 1970, т. 59, вып. 2.
11. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетика нерезонансного колебательного обмена и молекулярные лазеры. ЖЭТФ, 1971, т. 60, вып. 1.
12. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Процессы неравновесной диссоциации и молекулярные лазеры. ЖЭТФ, 1971, т. 61, вып. 2 (8).
13. Brau C. A. Classical theory of vibrational relaxation of anharmonic oscillators. Physica, 1972, vol. 58, No. 4.
14. Савва В. А. Заселенности колебательных уровней двухатомных молекул в условиях стационарной накачки. Ж. прикл. спектроскопии, 1973, т. 18, вып. 1.
15. Лосев С. А., Шаталов О. П., Яловик М. С. О влиянии ангармоничности на время релаксации при адиабатическом возбуждении и дезактивации колебаний молекул. Докл. АН СССР, 1970, т. 195, № 3.