

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ — АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ В БОЛЬЦМАНОВСКОМ ТЕРМОСТАТЕ. ДВУХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА

В. М. Волохов, О. В. Скребок

(Черноголовка)

В общем случае бинарной смеси двухатомных молекул релаксация начального неравновесного по колебательной энергии распределения осуществляется за счет протекания элементарных процессов (см., например, [1]): колебательно-колебательного  $V - V$ -обмена между молекулами одного сорта, колебательно-колебательного  $V - V'$ -обмена между молекулами разных сортов и колебательно-поступательного  $V - T$ -обмена. Решение такой кинетической задачи, сформулированной в рамках квантовой статистики, чрезвычайно затруднительно даже при наличии современных мощных вычислительных средств из-за необходимости учета неодноквантовых переходов, которые в случае смесей молекул с различными основными колебательными частотами могут играть определяющую роль.

В [2] дано диффузионное описание колебательной релаксации в двухкомпонентной системе ангармонических осцилляторов при произвольном соотношении между основными колебательными частотами компонентов смеси; решение же кинетических уравнений, т. е. собственно кинетическое исследование, не входило в задачу [2].

Кинетическая задача значительно упрощается (при сохранении всех основных черт процесса) в случае релаксации малой примеси неравновесных молекул одного сорта 1 в термостате из молекул другого сорта 2. Такая система является удобным объектом для исследования сравнительной роли процессов  $V - V$ -,  $V - V'$ - и  $V - T$ -обменов при различных значениях отношения основных колебательных частот  $W = \omega_{02}/\omega_{01}$  и параметра адиабатичности  $\xi_2 = \omega_{01}\tau_{вз}$  ( $\omega_{01}$ ,  $\omega_{02}$  — основные колебательные частоты молекул примеси и термостата;  $\tau_{вз}$  — характерное время взаимодействия молекул). Такого рода неравновесные системы на практике реализуются либо при действии источника возбужденных молекул (оптическая или химическая накачка), либо при смешении малых количеств нагретого (холодного) газа с холодным (нагретым) газом, являющимся термостатом.

В данной работе, являющейся продолжением [2, 3], исследована роль параметров  $W$  и  $\xi_2$  с точки зрения сравнительной роли процессов  $V - V'$ - и  $V - T$ -обмена. Рассмотрены кинетические закономерности процесса колебательной релаксации в системе: малая примесь неравновесного газа в больцмановском термостате при  $W \neq 1$  (двухкомпонентная система) в широком диапазоне значений  $W$ .

**1. Кинетические уравнения.** Процесс колебательной релаксации в двухкомпонентной системе классических осцилляторов описывается системой двух уравнений [2]:

$$(1.1) \quad \frac{\partial f_i}{\partial t} = \int d\varepsilon' \left[ \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left( f_i^0(\varepsilon) f_1^0(\varepsilon') B_{11}^{i1} \frac{\partial \varphi_{i1}}{\partial \varepsilon} + f_i^0(\varepsilon) f_1^0(\varepsilon') B_{12}^{i1} \frac{\partial \varphi_{i1}}{\partial \varepsilon'} \right) + \right. \\ \left. + \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left( f_i^0(\varepsilon) f_2^0(\varepsilon') B_{11}^{i2} \frac{\partial \varphi_{i2}}{\partial \varepsilon} + f_i^0(\varepsilon) f_2^0(\varepsilon') B_{12}^{i2} \frac{\partial \varphi_{i2}}{\partial \varepsilon'} \right) \right] \quad (i = 1, 2),$$

где  $t$  — время;  $\varepsilon$  — колебательная энергия;  $f_i^0$  — равновесная функция

распределения;  $\varphi_{ij}(\varepsilon, \varepsilon', t) = f_i(\varepsilon, t) f_j(\varepsilon', t) / f_i^0(\varepsilon) f_j^0(\varepsilon')$ ;  $B_{11}^{ij} = \frac{\langle \Delta^2 \rangle}{2\tau_{п}}$ ;  $B_{12}^{ij} =$

$= \frac{\langle \Delta \Delta' \rangle}{2\tau_{п}}$ ;  $\Delta, \Delta'$  — изменения колебательных энергий  $\varepsilon$  и  $\varepsilon'$  первого и вто-

рого партнеров по столкновению;  $\langle . . . \rangle$  — усреднение по всем параметрам столкновения;  $\tau_{п}$  — время свободного пробега молекул сорта  $i$  в атмосфере молекул сорта  $j$ . Уравнения (1.1) должны быть дополнены следующими из постоянства числа частиц граничными условиями

$$\left[ f_i^0(\varepsilon) f_j^0(\varepsilon') B_{11}^{ij} \frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial \varepsilon} + f_i^0(\varepsilon) f_j^0(\varepsilon') B_{12}^{ij} \frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial \varepsilon'} \right] \Bigg|_{\substack{\varepsilon=\varepsilon'=0, \\ \varepsilon=D_1(D_2), \\ \varepsilon'=D_2(D_1)}} = 0$$

( $D_i$  — энергия диссоциации  $i$ -го компонента) и начальными условиями  $f_i(\varepsilon, 0) = \Psi_i(\varepsilon)$ .

В системе (1.1) члены с  $i = j$  описывают взаимодействие молекул одного сорта друг с другом ( $V - V$ - и  $V - T$ -обмены), члены с  $i \neq j$  — взаимодействие между молекулами разных сортов ( $V - V'$ - и  $V - T$ -обмены).

Если молекулы сорта 1 неравновесны по колебательной энергии и составляют малую примесь в термостате молекул сорта 2 ( $f_2(\varepsilon', t) \equiv f^0(\varepsilon')$ ), то второе уравнение превращается в тождество, а первое после интегрирования по  $\varepsilon'$  принимает вид

$$(1.2) \quad \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[ B(\varepsilon) f^0(\varepsilon) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (f/f^0) \right]$$

(индекс 1 опущен). Здесь через  $B(\varepsilon)$  обозначен усредненный по неравновесному распределению термостата коэффициент  $B_{11}^{12}(\varepsilon, \varepsilon')$ :

$$(1.3) \quad B(\varepsilon) = \int_0^{D_2} B_{11}^{12}(\varepsilon, \varepsilon') f_2^0(\varepsilon') d\varepsilon'.$$

Граничные условия принимают вид

$$(1.4) \quad \left[ B(\varepsilon) f^0(\varepsilon) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (f/f^0) \right] \Bigg|_{\substack{\varepsilon=0, \\ \varepsilon=D_1}} = 0.$$

Начальные условия: больцмановское распределение с температурой  $T_0$ ; сильно инверсное распределение вида  $f(\varepsilon, 0) = C \exp[-p(\varepsilon - \varepsilon_{\max})^2]$ , где  $\varepsilon_{\max}$  — координата максимума распределения;  $p$  и  $C$  — постоянные.

**2. Система гармонических осцилляторов.** В двухкомпонентной системе гармонических осцилляторов необходимо учитывать процессы неаддитивного  $V - V'$ -обмена, которые при  $W \neq 1$  могут играть главную роль. Можно показать [4], что в системе гармонических осцилляторов при наличии многоквантовых переходов кинетический коэффициент  $B$  имеет вид

$$(2.1) \quad B(x) = D_1^2 \sum_{n \geq 1} \frac{x^n}{\tau_n} \quad (x = \varepsilon/D_1).$$

Здесь через  $\tau_n$  обозначено характерное время процесса  $n$  — квантового колебательного обмена, так что при  $n = 1$   $1/\tau_1 = 1/\tau_1^{VT} + 1/\tau_1^{VV}$ , где характерные времена процессов одноквантового  $V - T$ -обмена и  $n$ -квантового  $V - V'$ -обмена определены следующими соотношениями:

$$\frac{1}{\tau_1^{VT}} = \frac{2M\Lambda_1\Phi(\xi_0)}{a\mu_1\tau_{\Pi}\sqrt{2\pi}(4\sqrt{2/e}-1)},$$

$$\frac{1}{\tau_n^{VV'}} = \sum_{m \geq 1} \frac{V^{2\pi m} 16M\beta_1^2 \left(\frac{m}{ea}\right)^m}{a^2\mu_1\alpha^2\tau_{\Pi}f(n, m)} \left(\frac{\Lambda_1\alpha^2}{4\beta_1^2}\right)^n \left(\frac{\Lambda_2\alpha^2}{4\beta_2^2}\right)^m \frac{nm}{(n!m!)^2} \Phi(\xi_0 | n - mW |),$$

$$f(n, m) = 2\pi m^{m+1/2} e^{-m} [(n+1)^{n+3/2} e^{-(n+1)} - n^{n+3/2} e^{-n}],$$

где  $n$  и  $m$  — количества квантов, полученных или переданных молекулами примеси и термостата. Используются следующие обозначения:  $\tau_{\Pi}$  — характерное время свободного пробега молекул примеси;  $M$  — приведенная масса сталкивающихся молекул;  $\mu_i$  — приведенная масса молекул  $i$ -го сорта;  $a = D_2/kT$ ;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — равновесная тем-

пература;  $\bar{\rho}_i = \omega_{0i} \sqrt{\mu_i/2D_i}$ ;  $m_{1i}, m_{2i}$  — массы атомов в молекуле сорта  $i$ ;  $\Lambda_i = (m_{1i}^2 + m_{2i}^2)/(m_{1i} + m_{2i})^2$ ;  $1/\alpha$  — характерный радиус действия межмолекулярного потенциала;

$$\Phi(y) = y^2 \int_0^\infty e^{-z} \operatorname{csch}^2(y/\sqrt{z}) dz \simeq \begin{cases} 8 \sqrt{\frac{\pi}{3}} y^{7/3} \exp(-3y^{2/3}), & y \gg 1, \\ \frac{1}{2} (3 - e^{-2y/3}) e^{-2y/3}, & 0 \leq y \leq 20. \end{cases}$$

Уравнение (1.2) с коэффициентом  $B$ , определенным (2.1), из-за наличия в (2.1) нелинейных по  $x$  членов, обусловленных процессами неодноквантового  $V - V'$ -обмена, не обладает свойством канонической инвариантности. Процесс релаксации средней энергии не описывается одним характерным временем. Можно показать, однако, что в околоравновесной стадии процесса, т. е. при  $t \rightarrow \infty$ , система релаксирует по экспоненциальному закону с характерным временем, определяемым следующим соотношением [4]:

$$\frac{1}{\tau_r} = \sum_{n \geq 1} \frac{n!}{a^{n-2} \tau_n}.$$

Соотношение между характерными временами различных процессов колебательного обмена ( $V - T$ - и  $n$ -квантового  $V - V'$ ) определяется величинами  $W$  и  $\xi_0$ . С увеличением  $\xi_0$  возрастает роль  $V - V'$ -обмена и расширяется область значений  $W$ , при которых доминирует  $V - V'$ -обмен. В зависимости от значений  $W$  и  $\xi_0$  с точки зрения сравнительной роли тех или иных элементарных процессов реализуются следующие случаи: для любых  $W$  при  $\xi_0 < 5$ , а также для  $W < 1/3$  и  $W > 3$  при любых  $\xi_0$  доминирующим по скорости является процесс  $V - T$ -обмена, т. е.  $\tau^{VT} < \tau_n^{VV'}$  и  $\tau_r \simeq \tau^{VT}$ ; для  $1/3 \leq W \leq 3$  при  $\xi_0 \geq 10$  доминирует процесс  $V - V'$ -обмена, причем для  $1/3 \leq W \leq 3/2$  самым быстрым из процессов  $V - V'$ -обмена является одноквантовый, т. е.  $\tau_1^{VV'} < \tau^{VT}$ ,  $\tau_n^{VV'}$  и  $\tau_r \simeq \tau_1^{VV'}$ .

### 3. Система ангармонических осцилляторов. Зависимость $B(x)$ .

В [2] приведены формулы для кинетических коэффициентов  $B_{12}^{ij}$ , в общем случае произвольных межмолекулярного и внутримолекулярного потенциалов. В случае межмолекулярного экспоненциального потенциала отталкивания и внутримолекулярного потенциала Морзе после интегрирования по формуле (1.3) и усреднения по различным ориентациям коллинеарного столкновения имеем

$$(3.1) \quad B(x, \xi_0, W) = B_{VT}(x, \xi_0) + B_{VV'}(x, \xi_0, W) \cong \\ \cong 16D_1^2/\tau_r \sigma (1-x) \left[ 2 \left( \frac{\beta_2}{\alpha} \right)^2 \frac{1}{\Lambda_2} \sum_{n \geq 1} \left( \frac{1 - \sqrt{1-x}}{\sqrt{x}} \right)^{2n} \Phi(n\xi_0 \sqrt{1-x}) + \right. \\ \left. + \sum_{n, m \geq 1} \left( \frac{1 - \sqrt{1-x}}{\sqrt{x}} \right)^{2n} F_{n,m}(x, \xi_0, W), \right]$$

где

$$F_{n,m} = \frac{A(T)}{m^2} \int_0^1 \Phi(\xi_0 | n \sqrt{1-x} - mW \sqrt{1-x'} |) \left( \frac{1 - \sqrt{1-x'}}{\sqrt{x'}} \right)^{2m} dx';$$

$$x' = \frac{\varepsilon}{D_2}, \quad \xi = \xi_0 \sqrt{1-x}; \quad A(T) = \left( \int_0^1 \frac{e^{-D_2 x'/kT} dx'}{\sqrt{1-x'}} \right)^{-1}; \quad \sigma = \frac{\tau_r}{\tau^{VV'}};$$

$\tau^{VV'} = \frac{\mu_1 \tau_{12} D_2 \beta_2^2}{\Lambda_1 \Lambda_2 M k T \alpha^2}$  — величина порядка характерного времени  $V - V'$ -обмена осцилляторов примеси. В случае однокомпонентной системы имеем

$W = 1$ ,  $\tau_r = \tau_1$ ,  $\tau^{VV} = \tau_1^{VV}$ ,  $\sigma = \frac{\tau_1^{VT}}{\tau_1^{V'V} + \tau_1^{VV}}$ ; и формула (3.1) переходит в соответствующую формулу из [3].

В (3.1) первые и вторые слагаемые описывают процессы  $V - T$ - и  $V - V'$ -обменов. Индексы  $n$  и  $m$  равны количеству квантов, полученных или переданных в результате столкновения соответственно осцилляторами примеси и термостата. При  $D_2/kT \gg 1$  наличие быстроубывающего с ростом  $x$  множителя  $\exp(-D_2 x'/kT)$  позволяет ограничиться при вычислении функции  $F_{nm}$  значениями  $x' \ll 1$ . Разлагая  $\sqrt{1-x'}$  в ряд по степеням  $x'$  и ограничиваясь первым членом, а также, используя для  $\Phi$  приближенное выражение, после интегрирования получаем

$$(3.2) \quad F_{nm} \simeq \frac{D_2}{kT} \sqrt{\frac{\pi}{2}} m^{-3/2} \left(\frac{m}{4e}\right)^m \left[ \frac{3}{(m\xi_0 W/3 + a)^{m+1}} - \frac{\exp\left(-\frac{2}{3}\xi_0 |n\sqrt{1-x} - mW|\right)}{(2m\xi_0 W/3 + a)^{m+1}} \right] \exp\left(-\frac{2}{3}\xi_0 |n\sqrt{1-x} - mW|\right)$$

при  $0 \leq \frac{2}{3}\xi_0 |n\sqrt{1-x} - mW| \leq 20$  и

$$(3.3) \quad F_{nm} \simeq (D_2/kT) 8 \sqrt{\frac{2}{3}} \pi m^{-3/2} (\xi_0 |n - mW|)^{7/3} \left(\frac{m}{4e}\right)^m \times \frac{\exp[-3(\xi_0 |n - mW|)^{2/3}]}{[a + m\xi_0 W/(\xi_0 |n - mW|)^{1/3}]^{m+1}}$$

при  $\xi_0 |n\sqrt{1-x} - mW| \gg 1$ .

Исследование зависимости коэффициента  $B(x, \xi_0, W)$  позволяет сделать некоторые качественные выводы о влиянии ангармоничности на кинетику колебательной релаксации не решая уравнения (1.2).

Характер взаимодействия молекул примеси и термостата в основном определяется параметром адиабатичности  $\xi_0$  и величиной  $W$ . Между  $\xi_0$  и  $a$  существует связь  $\xi_0 = \xi_0^0 \sqrt{a}$ ,  $\xi_0^0 = \frac{\tilde{\omega}_1^0}{\omega} \sqrt{M/\mu_1}$ . Величины  $W$  и  $\xi_0^0$  зависят от конкретной системы; их значения для ряда конкретных смесей приведены в таблице.

Эффективность  $V - T$ -обмена слабо зависит от природы термостата и определяется в основном величиной  $\xi_0$ . С увеличением  $\xi_0$  эффективность  $V - T$ -обмена быстро падает, при фиксированном  $\xi_0$  эффективность  $V - T$ -обмена растет (и тем сильнее, чем больше  $\xi_0$ ) с увеличением степени возбуждения молекул  $x$ .

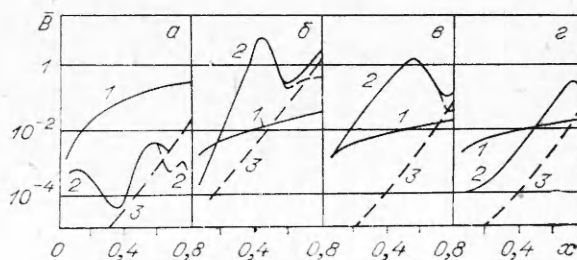
Как следует из (3.2),  $V - V'$ -обмен становится точно резонансным при выполнении условия

$$(3.4) \quad n\sqrt{1-x} - mW = 0,$$

которое определяет, в каких областях энергий играют роль те или иные

$X_1 - X_2$	$\frac{\omega_{02}}{\omega_{01}}$ $W =$	$\xi_0^0$	$X_1 - X_2$	$\frac{\omega_{02}}{\omega_{01}}$ $W =$	$\xi_0^0$
$I_2 - N_2$	11	0,60	$N_2 - HF$	1,75	1,75
$Cl_2 - N_2$	4,175	1,39	$F_2 - O_2$	1,71	2,6
$O_2 - HF$	2,62	1,47	$NO - HCl$	1,57	2,41
$F_2 - N_2$	2,55	1,86	$O_2 - N_2$	1,49	2,12
$NO - HF$	2,17	1,63	$NO - N_2$	1,24	2,25
$O_2 - HCl$	1,9	2,19	$CO - N_2$	1,09	2,13
$CO - HF$	1,9	1,57	$HF - N_2$	0,57	5,00

резонансные  $V - V'$ -переходы. Из (3.4) следует, что при достаточно низких температурах термостата ( $D_2/kT \gg 1$ ) ангармоничность колебаний молекул термостата не играет существенной роли. Можно показать, что  $V - V'$ -обмен  $n$  квантов молекулы примеси на  $m$  квантов молекулы термостата



Ф и г. 1

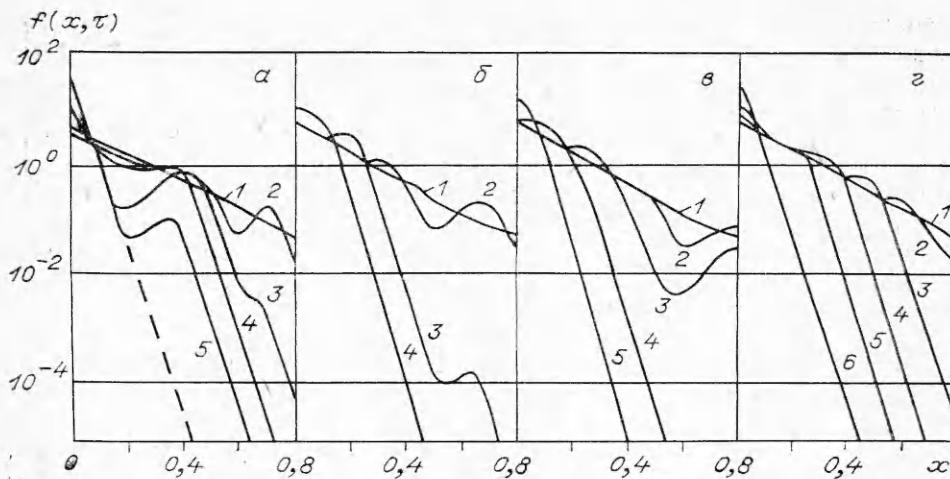
носит околорезонансный характер в некоторой окрестности точки  $x_{\max} = 1 - (mW/n)^2$  и ширина этой окрестности определяется формулой  $\delta = 6mW/n^2\xi_0$ , из которой следует, что ширина резонансного пика функции  $B_{VV'}$  обратно пропорциональна квадрату количества квантов, переданных молекулой примеси, и прямо пропорциональна изменению числа квантов молекулы термостата; чем больше  $\xi_0$ , тем уже резонансные пики  $B_{VV'}$ . Как следует из (3.1) — (3.3), эффективность  $V - V'$ -перехода, сопровождающегося обменом  $n$  квантов примеси на  $m$  квантов термостата, падает с увеличением числа  $m$  гораздо быстрее, чем с увеличением  $n$ .

Роль ангармоничности в процессе  $V - V'$ -обмена возрастает с увеличением  $\xi_0$  и сильно зависит от  $W$ . На фиг. 1, а—г приведены зависимости  $\bar{B}(x) = B(x)\tau_1/D_1^2$  при  $\xi_0 = 30$  для  $W = 2; 3/2; 2/3; 1/2$  соответственно; кривые 1 соответствуют гармоническим осцилляторам, кривые 2 ( $\bar{B}_{VV'}$ ), 3 ( $\bar{B}_{VT}$ ) — ангармоническим. При целочисленных значениях  $W = 1, 2, \dots$  обмен гармонических осцилляторов является точно резонансным, так как соотношение (3.4) для гармонических осцилляторов ( $x \ll 1$ ) удовлетворяется при  $m = 1$  и  $n = 1, 2, \dots$ . Ангармоничность молекулярных колебаний в этом случае приводит к нарушению условия резонанса (3.4) и снижению эффективности  $V - V'$ -обмена, тем более значительному, чем хуже выполняется условие (3.4) (ср. кривые 1 и 2 на фиг. 1, а). При нецелых значениях  $W$   $V - V'$ -обмен гармонических осцилляторов может быть сильно нерезонансным. Ангармоничность в этом случае приводит к тому, что найдутся области  $x$ , где условие резонанса будет выполнено, и  $V - V'$ -обмен ангармонических осцилляторов эффективнее  $V - V'$ -обмена гармонических осцилляторов (ср. кривые 1 и 2 на фиг. 1, б—г).

С точки зрения сравнительной роли процессов  $V - T$ - и  $V - V'$ -обменов в системе ангармонических осцилляторов в зависимости от конкретных значений  $W$  и  $\xi_0$  реализуются случаи: 1) для любых  $W$  при  $\xi_0 \gg 10$ , а также для  $W < 1/3$  и  $W > 3$  при любых  $\xi_0$  доминирующим по скорости является процесс  $V - T$ -обмена; 2) при  $1/3 \leq W \leq 3$  и  $\xi_0 \gg 10$  всегда можно выделить области энергий, где доминирует либо  $V - T$ -, либо  $V - V'$ -обмен. При  $1/3 \leq W < 1$  (см. фиг. 1, в, г) одноквантовый  $V - V'$ -обмен доминирует практически при всех  $x$ . При  $W > 1$   $V - T$ -обмен доминирует либо одного порядка с  $V - V'$ -обменом в области высоких колебательных возбуждений (см. фиг. 1, а, б). С увеличением  $\xi_0$  роль  $V - V'$ -обмена возрастает и область его влияния расширяется в сторону все более высоких значений энергии возбуждения.

Отметим также, что в случае малой примеси неравновесного газа роль неодноквантовых  $V - V'$ -обменов становится определяющей при  $W > 1$ . Так, при  $W = 2$  (см. фиг. 1, а) следует учитывать обмены 2—1 (2 кванта примеси на 1 квант термостата) и 3—1. При  $W < 1$  среди  $V - V'$ -обменов доминирует обмен 1—1.

*Релаксация функции распределения.* Кинетическое уравнение (1.2) с граничными условиями (1.4) решалось численно в широком диапазоне значений  $W$  и  $\xi_0$ . Основное внимание при этом уделялось области  $1/3 \leq W \leq 3$ ,  $\xi_0 \geq 10$ , т. е. области существенного или преобладающего влияния процессов  $V - V'$ -обмена; случай  $V - V$ -обмена ( $W = 1$ , одно-



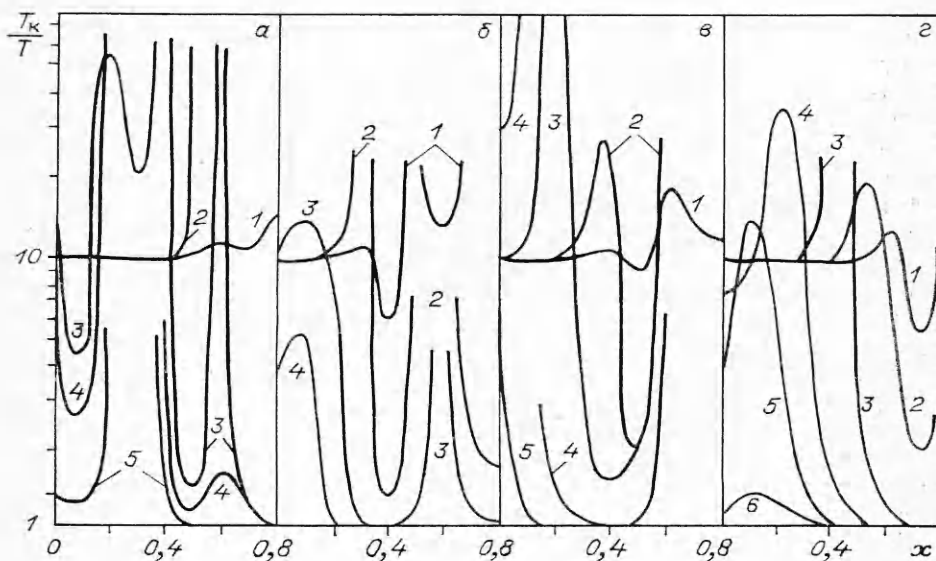
Ф и г. 2

компонентная система) подробно исследован в [3], а случай  $V - T$ -обмена — в [5]. В качестве временного масштаба процесса использована величина  $\tau_r$  (характерное время релаксации средней энергии  $E(t)$  в системе гармонических осцилляторов). Применение такого масштаба наиболее предпочтительно при исследовании влияния ангармоничности на кинетику процесса. В соответствующих предельных случаях  $\tau_r$  переходит в величину  $\tau_1$ , использованную в [3, 5].

На фиг. 2,3 приведены соответственно функции распределения молекул по колебательной энергии  $f(x, \tau)$ , где  $\tau = t/\tau_r$ , и колебательные температуры

$$T_K(x, \tau) = -D_1/k[\partial \ln f(x, \tau)/\partial x]^{-1}$$

при  $\xi_0 = 30$ ,  $D_1/kT_0 = 7$  и  $D_1/kT = 40$  в различные моменты времени в процессе дезактивации начального бoльцмановского распределения:  $a - W = 2$ ,  $\tau = 2,3 \cdot 10^{-3}$ ;  $2,4 \cdot 10^{-2}$ ;  $4,8$ ;  $2,4 \cdot 10^1$ ;  $1,25 \cdot 10^2$  (линии 1-5 соответственно);  $b - W = 3/2$ ,  $\tau = 10^{-4}$ ;  $10^{-3}$ ;  $10^{-2}$ ; 2 (линии 1-4 соответственно);  $v - W = 2/3$ ,  $\tau = 3 \cdot 10^{-4}$ ;  $3 \cdot 10^{-3}$ ;  $3 \cdot 10^{-2}$ ;  $3 \cdot 10^{-1}$  (линии 1-4 соответственно);  $z - W = 1/2$ ,  $\tau = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $2,5 \cdot 10^{-2}$ ;  $2,5$ ;  $1,25 \cdot 10^1$ ;  $6,25 \cdot 10^1$ ;  $6,5 \cdot 10^1$  (линии 1-6 соответственно).



Ф и г. 3

Процессы релаксации функции распределения при различных  $W$  имеют некоторые общие черты: в областях наиболее эффективного колебательного обмена (околорезонансные  $V - V'$ -обмены,  $V - T$ -обмен в области больших  $x$ ) за времена порядка характерных времен этих процессов устанавливается квазибольцмановское распределение с  $T_K \simeq T$ , но с заселенностью, превышающей равновесную.

Так, при  $W = 2$  (см. фиг. 2, а, 3, а) процессы колебательного обмена можно расположить следующим образом по степени убывания их скоростей. При  $x \geq 0,7$  самым быстрым процессом является  $V - T$ -обмен, в результате которого за времена  $\tau \sim 2 \cdot 10^{-2}$  устанавливается квазибольцмановское распределение с  $T_K \simeq T$  (кривые 2—5). Следующим по скорости протекания является околорезонансный  $V - V'$ -обмен 3—1 (3 кванта примеси на один квант термостата), в результате которого при  $0,5 \leq x \leq 0,6$  формируется квазибольцмановское распределение с  $T_K \simeq T$  за времена  $\tau \sim 2 \cdot 10^{-1}$ . Затем следуют два близких по скорости процесса: нерезонансный  $V - V'$ -обмен 3—1 и  $V - T$ -обмен при  $0,6 \leq x \leq 0,7$ , за счет которых избыток молекул с верхних перезаселенных уровней «диффундирует» в область более низких энергий с характерным временем  $\tau \sim 20$  (кривые 4). В течение примерно тех же времен  $\tau \sim 25$  за счет околорезонансного  $V - V'$ -обмена 2—1 устанавливается квазибольцмановское распределение в области низких энергий ( $x < 0,15$ ). Самые медленные процессы — нерезонансные  $V - V'$ -обмены 3—1 и 2—1 при  $0,15 \leq x \leq 0,35$  определяют время установления полного равновесия  $\tau > 10^2$  (кривые 5).

При  $W = 3/2$  (см. фиг. 2, б, 3, б) самыми быстрыми являются  $V - T$ -обмен при  $x > 0,7$  и околорезонансный  $V - V'$ -обмен 2—1 при  $0,3 \leq x \leq 0,5$ , в результате которых в указанных областях энергий формируются квазибольцмановские распределения за время  $\tau \sim 10^{-2}$ . Далее по мере уменьшения скорости следуют процессы околорезонансного  $V - V'$ -обмена (2—1 и 3—1) и  $V - T$ -обмена,  $0,5 \leq x \leq 0,7$  с характерными временами  $\tau \sim 2 \cdot 10^{-1}$ . Самым медленным является процесс сильно нерезонансного  $V - V'$ -обмена 2—1 при  $x \leq 0,2$  с характерным временем  $\tau > 2$ .

При значениях  $1/3 \leq W < 1$  из процессов  $V - V'$ -обмена главным является одноквантовый обмен 1—1; наряду с ним большую или меньшую роль (в зависимости от конкретных значений  $W$  и  $\xi_0$ ) играет  $V - T$ -обмен. Так, при  $W = 2/3$  (см. фиг. 2, в, 3, в) за времена  $\tau \leq 3 \cdot 10^{-2}$  в областях  $0,4 \leq x \leq 0,6$  (околорезонансный  $V - V'$ -обмен 1—1) и  $x \geq 0,8$  ( $V - T$ -обмен) устанавливаются квазибольцмановские распределения с температурой  $T$ ; время установления полного равновесия ( $\sim 3 \cdot 10^{-1}$ ) определяется процессами нерезонансного  $V - V'$ -обмена при малых  $x$ , а также  $V - T$ -обменом при  $x \simeq 0,6$ . С уменьшением  $W$  область влияния одноквантового  $V - V'$ -обмена сдвигается в сторону больших  $x$ . Так, в случае  $W = 1/2$  (см. фиг. 2, г, 3, г) одноквантовый  $V - V'$ -обмен формирует квазибольцмановское распределение с температурой  $T$  при  $x > 0,5$  за времена  $\tau \sim 2,5$ ; с течением времени эта область расширяется в сторону все более низких энергий.

Процесс релаксации функции распределения в случае начального инверсного распределения при  $W = 1$  (однокомпонентная система) описан в [3]. При  $W \neq 1$  этот процесс протекает аналогично; закономерности его протекания определяются главным образом значениями координаты минимума (минимумов)  $B(x)$ ,  $x_{\min}$  и координаты максимума начального распределения  $x_{\max} = \varepsilon_{\max}/D$ .

Применение полученных выше результатов к случаю полностью неравновесной бинарной смеси, т. е. когда неравновесную компоненту уже нельзя считать малой примесью, позволяет сделать некоторые оценки. В такой системе в зависимости от конкретных значений  $W$  и  $\xi_0$  могут реализоваться случаи: 1)  $\tau_{VV}^1, \tau_{VV}^2 \ll \tau_{VV} \ll \tau_{VT}$  ( $\tau_{VV}^i$  — характерное время одноквантового  $V - V$ -обмена в  $i$ -м компоненте). При таком соотношении характерных времен различных процессов, протекающих в об-

ласти низких энергий, за времена  $\tau \leq 10$  [3] в каждом из компонентов устанавливаются триноровские распределения. Затем за времена  $\tau_{VV}$  происходит «перемешивание» квантов между компонентами [1]. При  $W = 3/2$ ,  $\xi_0 = 30$  в области низких энергий ( $\tau_{VV} \sim \tau_{VT}$ ) «перемешивание» осуществляется настолько медленно, что вплоть до установления полного равновесия в каждом из компонентов существует свое триноровское распределение; 2)  $\tau_{VV}^1 \sim \tau_{VV}^2 \sim \tau_{VV}$ . В общем случае многоквантового  $V - V'$ -обмена триноровское распределение в каждом из компонентов будет отсутствовать вследствие несохранения числа квантов. Так, при  $W = 2$  в области низких энергий в результате совместного действия этих трех процессов в каждом из компонентов в области низких энергий за времена  $\tau \sim 25$  устанавливаются квазибольцмановские распределения с  $T_K \simeq T$ .

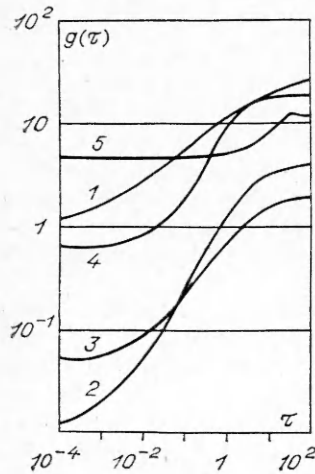
*Релаксация средней энергии.* Как и в случае однокомпонентной системы [3] (см. также [5]), определим текущее характерное время релаксации средней энергии  $E(t)$  формулой

$$\tau_e = -\{d \ln [E(t) - E(\infty)]/dt\}^{-1}.$$

Для описания влияния ангармоничности молекулярных колебаний на процесс релаксации  $E(t)$  используем величину  $g(t) = \tau_e(t)/\tau_r$ .

Если доминирующим по скорости является процесс  $V - T$ -обмена ( $\xi_0 < 10$  при любых  $W$ ,  $W < 1/3$  или  $W > 3$  при любых  $\xi_0$ ), поведение  $g(t)$  качественно характеризуется теми же закономерностями, что и в случае малой примеси двухатомных молекул в среде инертного газа, подробно исследованном в [5].

При  $1/3 \leq W \leq 3$  и  $\xi_0 \geq 10$ , т. е. когда важную роль играет процесс колебательно-колебательного обмена, наличие минимума (минимумов)  $B(x)$  приводит к радикальному усложнению поведения  $g(t)$  в зависимости от  $\xi_0$ ,  $W$  и начальных условий. В частности, величина  $g$  зависит от начальных условий (начальной заселенности области  $x \geq x_{\min}$ ) на протяжении практически всего процесса релаксации. На фиг. 4 приведены зависимости  $g$  от  $\tau = t/\tau_r$  при фиксированных начальных условиях (больцмановское начальное распределение при  $D_1/kT_0 = 7$ ,  $\xi_0 = 30$ ,  $D_1/kT = 40$ ) для различных значений  $W$  из интервала  $1/3 \leq W \leq 3$  ( $W = 2; 3/2; 2/3; 1/2$ ; 1 — линии 1—5 соответственно). Влияние ангармоничности выражается в сильной зависимости  $g$  от  $\tau$ ; во всех рассмотренных случаях  $g$  монотонно возрастает, изменяясь в процессе релаксации на 1—2 порядка. Из фиг. 4 видно, что в зависимости от  $W$  и степени отклонения системы от равновесия реализуются как случай  $\tau_e < \tau_r$  (ангармоничность приводит к ускорению процесса), так и случай  $\tau_e > \tau_r$  (ангармоничность приводит к замедлению процесса). Так, при целочисленных значениях  $W$ , равных 2



Ф и г. 4

(кривая 1) и 1 (кривая 5),  $\tau_e > \tau_r$  на протяжении всего процесса. При значениях  $W$ , равных  $3/2; 2/3$  и  $1/2$  (кривые 2—4 соответственно),  $\tau_e < \tau_r$  в начальные моменты времени, когда значительно заселена область высоких энергий, где  $B > B_r$ ; с течением времени, когда основная часть молекул уже находится в области низких энергий, где  $B < B_r$ , процесс релаксации замедляется и  $\tau_e > \tau_r$ .

Оценим характерное время релаксации средней энергии при  $\tau \rightarrow \infty$ . Так как релаксирующая система близка к равновесию, приближенно можно положить

$$(3.5)f(\epsilon, t) = [1/E(t)] \exp [-\epsilon/E(t)].$$

Подставляя (3.5) в (1.2), получим уравнение, описывающее релаксацию средней колебательной энергии неравновесной примеси при  $\tau \rightarrow \infty$ :



$$dE(t)/dt = (kT - E(t))/\tau_e(\infty),$$

где

$$(3.6) \quad \tau_e(\infty) = (kT)^2 \int_0^{D_1} B(\varepsilon) f^0(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Формула (3.6) правильно описывает поведение  $\tau_e(\infty)$  в зависимости от  $W$  и  $\xi_0$ .

Отметим в заключение основные особенности влияния ангармоничности на кинетику процесса колебательной релаксации в бинарной смеси двухатомных молекул. Это влияние определяется главным образом значениями параметра адиабатичности  $\xi_0$  и отношением основных частот  $W$ . Для любых  $W$  при  $\xi_0 \leq 10$ , а также для  $W < 1/3$  и  $W > 3$  при любых  $\xi_0$  доминирующим по скорости является процесс  $V - T$ -обмена. При  $1/3 \leq W \leq 3$  и  $\xi_0 \geq 10$  важную роль (в зависимости от энергий возбуждения) играет процесс колебательно-колебательного обмена, при этом роль ангармоничности возрастает с увеличением  $\xi_0$  и зависит от  $W$  (при целочисленных значениях  $W$  ангармоничность приводит к уменьшению эффективности колебательно-колебательного обмена, при дробных — к его увеличению). Текущее характерное время релаксации средней энергии  $\tau_e$  может изменяться в процессе релаксации на 1—2 порядка.

Поступила 23 IX 1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин Е. Е., Осипов А. И. Колебательная релаксация в газах.— Итоги науки и техники ВИНТИ. Кинетика и катализ, 1977, т. 4.
2. Волохов В. М., Сафарян М. Н., Скребков О. В. Диффузионное описание колебательной релаксации ангармонических осцилляторов. Двухкомпонентная система.— ТЭХ, 1978, т. 14, № 4.
3. Волохов В. М., Скребков О. В. Колебательная релаксация двухатомных молекул — ангармонических осцилляторов в больдмановском термостате. Однокомпонентная система.— ФГВ, 1981, т. 17, № 4.
4. Волохов В. М., Скребков О. В. Диффузионное описание колебательной релаксации в бинарной смеси двухатомных молекул — гармонических осцилляторов. Предпринят Т-10812. Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1981.
5. Сафарян М. Н., Скребков О. В. Кинетика колебательно-поступательного обмена двухатомных молекул — ангармонических осцилляторов в среде инертного газа.— ФГВ, 1975, т. 11, № 4.

УДК 532.525.2

### О ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕЗОНАТОРА $\text{CO}_2$ -ГДЛ ОТ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОЙ СМЕСИ

Г. Я. Дынникова  
(Москва)

Газодинамические лазеры на двуокиси углерода являются в настоящее время наиболее полно изученными [1]. Разработаны многочисленные методы расчета характеристик ГДЛ, начиная от приближенных аналитических формул, позволяющих делать некоторые оценки, до численных методов решения сложных систем дифференциальных уравнений, описывающих многообразные физические процессы. Тем не менее усовершенствование аналитических формул остается актуальным. Это связано с непрерывно продолжающимся поиском повышения эффективности ГДЛ, применением и разработкой новых способов получения активной среды, что, в свою очередь, связано с необходимостью оптимизации многих параметров.

В данной работе получена аналитическая зависимость предельного значения эффективности резонатора (под эффективностью резонатора здесь понимается отношение числа вышедших из резонатора квантов излучения к числу колебательных квантов, накопленных на верхнем лазерном уровне и в молекулах азота) от характеристик активной среды на входе в резонатор с учетом релаксационных потерь в его полости и отсутствия термо-