

КОЛЕБАТЕЛЬНО-ПОСТУПАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ  
АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ  
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Г. В. Найдис

(Москва)

Получено приближенное аналитическое решение задачи о колебательно-поступательной релаксации ангармонических осцилляторов при поступательных температурах, малых по сравнению с разностью энергий соседних уровней осциллятора. Проводится исследование отклонения полученного распределения от бoльцмановского в процессе релаксации. Исследуется поведение колебательной энергии вблизи от равновесия при таких температурах, когда влияние диссоциации на скорость колебательной релаксации мало.

Процесс колебательно-поступательной релаксации молекул, моделируемых гармоническими осцилляторами, хорошо изучен [1]. Известно, однако, что учет ангармоничности колебаний приводит к существенным изменениям в характере релаксации. Имеются численные решения [2, 3] системы кинетических уравнений, описывающих релаксацию малой примеси молекул — ангармонических осцилляторов в инертном газе. Классический расчет кинетики этого процесса проведен в [4,5], где получено диффузионное уравнение для функции распределения молекул по колебательной энергии и приведены результаты численного решения этого уравнения.

В данной работе колебательная релаксация ангармонических осцилляторов в инертном газе исследуется аналитически для случая, когда поступательная температура мала по сравнению с разностью энергий двух соседних уровней осциллятора. Отметим, что полученное решение описывает и релаксацию малой примеси молекул в среде молекул другого сорта с равновесным колебательным распределением. При этом иод вероятностями переходов между уровнями следует понимать суммарные вероятности колебательно-поступательного обмена и обмена квантами между молекулами примеси и молекулами окружающего газа. Рассматриваются условия, когда рекомбинация и диссоциация несущественны. Подобная совокупность условий реализуется при релаксации после окончания импульса возбуждения (фотолиз, электрический разряд, лазерная подсветка) малой примеси молекул в среде инертных атомов или молекул, если колебательные уровни последних не возбуждаются.

1. В системе уравнений для заселенностей  $N_k$  ( $k = 0, 1, \dots, m$  — номер колебательного уровня) учтем только одноквантовые переходы, поскольку при низких температурах многоквантовые переходы существенны лишь в небольшой группе верхних уровней [6]. При этом

$$(1.1) \quad \frac{dN_k}{dt} = P_{k+1,k} (N_{k+1} - e^{-\frac{E_{k+1}-E_k}{T}} N_k) - \\ - P_{k,k-1} (N_k - e^{-\frac{E_k-E_{k-1}}{T}} N_{k-1}),$$

где  $E_k$  — энергия  $k$ -го уровня ( $E_0 = 0$ );  $P_{k+1,k}$  — вероятность перехода  $k+1 \rightarrow k$  в единицу времени;  $T$  — температура газа. Решение линейной системы (1.1) можно представить в виде

$$(1.2) \quad N_k(t) = \sum_{l=0}^m a_k^l e^{-\mu_l t} \alpha_l,$$

где  $\mu_l$  —  $l$ -е собственное значение;  $a_k^l$  —  $k$ -я компонента  $l$ -го собственного вектора.

Так как матрица системы (1.1) симметризуется при переходе от  $N_k$  к новым переменным  $N_k \exp\{E_k/2T\}$  [7], то собственные векторы удовлетворяют следующему условию ортогональности:

$$(1.3) \quad \sum_{k=0}^m a_k^l a_k^n e^{E_k/T} = \lambda_l \delta_{ln},$$

где  $\lambda_l$  — нормировочный множитель;  $\delta_{ln}$  — символ Кронекера. Величины  $\alpha_l$  находятся из начальных условий

$$(1.4) \quad \alpha_l \lambda_l = \sum_{k=0}^m N_k(0) e^{E_k/T} a_k^l.$$

Таким образом, задача сводится к нахождению собственных значений и собственных векторов системы (1.1).

Поскольку переходы между уровнями не меняют полного числа молекул, из (1.2) следует, что  $\mu_0 = 0$ ,  $a_k^0 = \exp\{-E_k/T\}$ . Компоненты векторов с  $l \neq 0$  должны удовлетворять условию

$$(1.5) \quad S_m^l = 0,$$

где

$$S_k^l = \sum_{i=0}^k a_i^l.$$

Подставляя (1.2) в (1.1), получаем алгебраическую систему уравнений, из которой методом двойного суммирования выводится соотношение

$$(1.6) \quad a_k^l = e^{-\frac{E_k}{T}} \left\{ 1 - \mu_l \sum_{j=0}^{k-1} \frac{e^{E_{j+1}/T}}{P_{j+1,j}} S_j^l \right\}$$

(здесь принято  $a_0^l = 1$ ; выбор  $a_0^l$  определяет величину  $\lambda_l$ ).

Соотношение (1.6) является точным следствием системы (1.1). Из него могут быть получены собственные векторы и собственные значения в виде

ряда по величинам  $\varepsilon_l = e^{-\frac{E_l - E_{l-1}}{T}}$ . При низких температурах достаточно ограничиться старшими членами ряда. Ниже будут вычислены старшие члены  $\mu_l$  и  $a_k^l$ , а также поправки первого порядка по  $\varepsilon_l$  к  $\mu_l$ .

Для вычисления  $\mu_l$  в нулевом порядке по  $\varepsilon_l$  оставим в правой части (1.6) максимальный член. Так как  $a_k^l = S_k^l - S_{k-1}^l$ , (1.6) приводится к виду

$$(1.7) \quad S_k^l = \left( 1 - \frac{\mu_l}{P_{k,k-1}} \right) S_{k-1}^l.$$

Представляя решение рекуррентного соотношения (1.7) в виде

$$(1.8) \quad S_k^i = \prod_{i=1}^k \left( 1 - \frac{\mu_l}{P_{i,i-1}} \right)$$

и учитывая (1.5), получим собственные значения  $\mu_l = P_{l,l-1}$  ( $l=1, 2, \dots, m$ ). Из (1.8) определяются также компоненты  $a_k^l$  с  $k \leq l$

$$(1.9) \quad a_k^l = - \frac{P_{l,l-1}}{P_{k,k-1}} \chi_{l,k-1}^l; \quad \chi_{a,b}^c \equiv \prod_{i=a}^b \left( 1 - \frac{P_{c,c-1}}{P_{i,i-1}} \right),$$

которые имеют нулевой порядок по  $\varepsilon_l$ .

Старшие члены компонент  $a_{l+n}^l$  при  $n \geq 1$  имеют  $n$ -й порядок малости по  $\varepsilon_l$ , для их вычисления необходимо оставлять в (1.6)  $n+1$  член. Учитывая, что в  $k$ -м порядке  $S_{l+k}^l = 0$ , получим

$$(1.10) \quad a_{l+n}^l \left( 1 - \frac{P_{l,l-1}}{P_{l+n,l+n-1}} \right) = \sum_{i=0}^{n-1} e^{-\frac{E_{l+n}-E_{l+i}}{T}} \frac{P_{l,i-1}}{P_{l+i,l+i-1}} a_{l+i}^l$$

при  $n \geq 1$ . Разрешая рекуррентное соотношение (1.10), окончательно получим при  $k > l$

$$(1.11) \quad a_k^l = - e^{-\frac{E_k - E_l}{T}} \frac{\chi_{l,l-1}^l}{\chi_{l+1,k}^l}.$$

Таким образом, (1.9), (1.11) дают величины компонент  $l$ -го собственного вектора, соответствующего собственному значению  $\mu_l = P_{l,l-1}$ .

Нормировочный множитель  $\lambda_l$  также представляется в виде ряда по  $\varepsilon_l$ . Подставляя в (1.3) найденные компоненты собственных векторов и ограничиваясь старшим членом ряда, соответствующим вкладу  $a_l^l$ , получим

$$\lambda_l = e^{\frac{E_l}{T}} (\chi_{l,l-1}^l)^2.$$

Вычислим поправки  $\theta_l$  к собственным значениям  $\mu_l$  в первом порядке по  $\varepsilon_l$ , для чего представим их в виде  $\mu_l = P_{l,l-1}(1 + \theta_l)$ . Уравнение для  $\theta_l$  имеет вид

$$S_l^l + a_{l+1}^l = 0,$$

где в  $S_l^l$  нужно оставить члены первого порядка по  $\theta_l$ . Обращаясь снова к (1.6) и учитывая два члена в сумме, получим после ряда преобразований

$$(1.12) \quad \theta_l = \frac{e^{-\frac{E_l - E_{l-1}}{T}}}{1 - \frac{P_{l-1,l-2}}{P_{l,l-1}}} - \frac{e^{-\frac{E_{l+1} - E_l}{T}}}{1 - \frac{P_{l,l-1}}{P_{l+1,l}}}$$

(при вычислении  $\theta_l$  для  $l=1$  в (1.12) положим  $P_{l-1,l-2} = 0$ ). Из этого видно, что поправка  $\theta_l$  может стать достаточно заметной на верхних уровнях, где  $\varepsilon_l$  становится близкой к единице. Что касается компонент собственных векторов  $a_k^l$ , то при больших  $k$  или  $l$  также необхо-

димо учитывать следующие члены в их разложении. Пренебрежение этими членами приводит к неточности описания релаксации верхних уровней с номерами  $k$ , для которых  $\varepsilon_k \sim 1$ .

2. Приведенные выше значения  $\mu_l$ ,  $a_k^l$ ,  $\lambda_l$  позволяют с помощью формул (1.2), (1.4) выписать решение системы (1.1) для конкретных начальных условий. Рассмотрим несколько наиболее характерных частных случаев.

Пусть начальное распределение является больцмановским с температурой  $T_V > T$ . Из (1.4), ограничиваясь старшим членом ряда по  $\varepsilon_l$ , получим

$$(2.1) \quad \alpha_l = \begin{cases} N_M, & l = 0 \\ \frac{N_M}{\chi_{1, l-1}^l \sum_{k=0}^m e^{-E_k/T_V}} \sum_{k=l}^m \frac{e^{-E_k/T_V}}{\chi_{l+1, k}^l}, & l \geq 1, \end{cases}$$

где  $N_M = \sum_{k=0}^m N_k$  — полное число молекул. Подставляя в (1.2) найденные величины, получим решение системы (1.1). Наиболее простой вид решение имеет при условии  $T_V < E_1$ . Ограничиваясь в (2.1) и (1.2) старшими членами по  $e^{-\frac{E_k - E_{k-1}}{T_V}}$ , выпишем распределение в процессе релаксации

$$(2.2) \quad \frac{N_k(t)}{N_{0i}} = e^{-\frac{E_k}{T}} + \sum_{l=1}^k e^{-\mu_l t} \frac{e^{-\frac{E_l}{T_V} + \frac{E_l}{T} - \frac{E_k}{T}}}{\chi_{l+1, k}^l}.$$

Отметим, что (согласно (2.2)) вклад в  $N_k(t)$  дают лишь члены с  $l \leq k$ , поэтому ошибка в вычислении  $\mu_l$  при больших  $l$ , связанная с возрастанием  $\varepsilon_l$  на верхних уровнях, не скажется на описании релаксации нижних уровней. Кроме того, заселенности  $N_k(t)$  не зависят от выбора числа уровней  $m$  (если  $m \geq k$ ). При высоких  $T_V$  нельзя ограничиться вкладом в  $\alpha_l$  только одного члена суммы в (2.1). Заметим, однако, что величина  $\chi_{l+1, k}^l$ , вычисленная с обычно используемыми вероятностями переходов, с ростом  $k$  убывает медленно. Поэтому даже при высоких  $T_V$  неточность в значениях  $a_k^l$  для больших  $k$  ( $\varepsilon_k \sim 1$ ) не скажется заметно на величинах  $\alpha_l$  при  $\varepsilon_l \ll 1$ . Неверно могут быть вычислены лишь значения  $\alpha_l$  при больших  $l$ . Но это приведет к ошибке при вычислении распределения на нижних уровнях лишь на малых временах  $t \ll P_{10}^{-1}$  вследствие быстрого убывания временных экспонент в (1.2), соответствующих большим  $l$ . Аналогичные соображения позволяют установить влияние на заселенности выбора  $m$ . Если  $m$  достаточно велико, то зависимость от него распределения на нижних уровнях возможна лишь при  $t \ll P_{10}^{-1}$ .

Рассмотрим поведение решения (2.2) при временах  $t \gg \tau = P_{10}^{-1}$ , когда в сумме по  $l$  достаточно оставить член с  $l = 1$ . Вводя  $T_1(t)$  из соотношения  $N_1/N_0 = e^{-E_1/T_1}$ , получим

$$(2.3) \quad \frac{N_k(t)}{N_{0i}} = \begin{cases} 1, & k = 0 \\ \exp \left\{ -\frac{E_k}{T} + \frac{E_1 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1(t)} \right)}{\chi_{2, k}^1} \right\}, & k \geq 1. \end{cases}$$

Для гармонического осциллятора из (2.3) сразу вытекает  $\chi_{2, k}^1 = 1/k$

$$N_k(t)/N_m = \exp\{-E_k/T_1(t)\}.$$

Ангармонический осциллятор характеризуется более быстро растущей с номером уровня величиной  $P_{k, k-1}$ , которую можно представить в виде [8]

$$P_{k, k-1} = kP_{10}e^{(k-1)\delta},$$

где  $\delta > 0$ . При этом  $\chi_{2, k}^1 > 1/k$ , поэтому распределение на уровнях с номерами  $k > 1$  отклоняется вниз от больцмановского с  $T_1(t)$  (для ангармонического осциллятора, по сравнению с гармоническим, наряду с более быстрым ростом  $P_{k, k-1}$  наблюдается и более медленный рост  $E_k$  с ростом  $k$ , но последнее обстоятельство сказывается на характере релаксации при низких температурах значительно слабее).

Аналогичным образом можно рассмотреть релаксацию для случая, когда  $T_V < T$  (по-прежнему считаем  $e^{-E_1/T} \ll 1$ ). Для достаточно больших времен распределение также имеет форму (2.3) (но уже с другим  $T_1$ ); в этом случае разность  $1/T - 1/T_1$  имеет другой знак и распределение отклоняется вверх от больцмановского с  $T_1(t)$ . При временах  $t \leq \tau$  распределение не имеет простой формы (2.3), дающей возможность наглядно представить отклонение распределения от больцмановского, но характер отклонения при этих временах такой же, как и при  $t \gg \tau$ .

Из (2.3) видно, что с ростом  $\delta$  при уменьшении  $T$  [8] растет и отклонение распределения от больцмановского вверх при  $T_V < T$  или вниз при  $T_V > T$ .

Обсудим теперь релаксацию для случая  $\delta$ -образного начального распределения  $N_k(0) = N_m \delta_{nk}$ . Ограничиваясь старшими членами по  $\varepsilon_l$ , при вычислении  $N_k(t)$  в сумме по  $l$  в (1.2) достаточно оставить члены с  $l \leq \max\{n, k\}$ . Если номер уровня  $n$  таков, что  $\varepsilon_n \ll 1$ , то релаксация уровней с номерами  $k$ , для которых  $\varepsilon_k \ll 1$ , описывается правильно. Если же  $\varepsilon_n \sim 1$ , то все  $\alpha_l$ , пропорциональные, согласно (1.4), компоненте  $a_n^1$ , окажутся вычисленными неточно, что приведет к неудовлетворительному описанию релаксации для всех уровней.

Таким образом, можно сформулировать условие применимости полученных выше результатов для определения заселенностей нижних уровней. Оно состоит в том, что в начальный момент молекулы должны находиться преимущественно на уровнях с номерами  $k$  такими, что  $\varepsilon_k \ll 1$ .

3. Рассмотрим поведение колебательной энергии  $Q(t) = \sum_{k=0}^m E_k N_k(t)$

вблизи от равновесия при температурах газа, сравнимых с величиной  $E_1$  и превосходящих ее. При временах  $t \gg \tau$ , как следует из (1.2), имеет место уравнение

$$(3.1) \quad dQ/dt = (Q_p - Q)\mu_1,$$

где  $Q_p$  — равновесное значение  $Q$ . В связи с этим представляет интерес величина  $\mu_1$ . Выше были вычислены первые два члена в разложении  $\mu_1$  по  $e^{-E_1/T}$ . С ростом  $T$  необходимо учитывать большее число членов разложения. Вычислим поправку следующего порядка к  $\mu_1$ , учитывая ангармоничность лишь в вероятностях  $P_{k, k-1}$  и считая уровни осциллятора эквидистантными ( $E_k = kE_1$ ) [8, 9]:

$$(3.2) \quad \mu_1 = P_{10} \left( i - \frac{e^{-E_1/T}}{2e^\delta - 1} - \frac{2e^{-2E_1/T} e^\delta (e^\delta - 1)^2}{(2e^\delta - 1)^3 (3e^{2\delta} - 1)} \right).$$

С ростом температуры в разложении вместо  $e^{-E_1/T}$  появляется другой малый параметр  $e^\delta - 1$  ( $\delta \sim T^{-1/2}$  [8]). Отношение последнего члена к предыдущему в (3.2) принимает наибольшее значение при  $T \simeq E_1$ , которое, например для примеси молекул  $O_2$  в Ar, составляет  $\sim 10^{-2}$ . Очевидно, и следующие члены в разложении  $\mu_1$  будут давать малый вклад, так как все они содержат малый множитель  $e^\delta - 1$  (при  $\delta = 0$  первые два члена в (3.2) дают точное значение  $\mu_1$  для гармонического осциллятора  $\mu_1 = P_{i0} (t - e^{-E_1/T})$ ). Поэтому при любых температурах газа (таких, что диссоциация не оказывает еще заметного влияния на колебательную релаксацию) достаточно ограничиться двумя членами в (3.2).

В [9] было получено уравнение вида (3.1) с величиной  $\mu_1$ , зависящей от колебательной энергии, в предположении больцмановского распределения молекул по колебательным уровням. Принималась та же зависимость вероятностей переходов и колебательной энергии от номера уровня, что и при вычислении (3.2). Сопоставим (3.2) с пределом полученного в [9] значения  $\mu_1$  при стремлении колебательной температуры к поступательной. Как (3.2), так и [9] дают величину  $\mu_1$ , превосходящую соответствующее значение для гармонического осциллятора, но (3.2) дает несколько меньшее значение, чем [9]. Этот результат можно понять, если обратиться к формуле (2.3), описывающей релаксацию при  $t \gg \tau$ . Верхние уровни отклоняются от больцмановского распределения с  $T_1(t)$  в сторону равновесного и поэтому дают меньший вклад в скорость релаксации энергии, чем это следует из [9].

Автор благодарит М. Б. Железняк и А. Х. Мнацаканяна за полезное обсуждение работы.

Поступила 25 X 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Montroll E. W., Shuler K. E. Studies in nonequilibrium rate processes. I. The relaxation of a system of harmonic oscillators.—*J. Chem. Phys.*, 1957, vol. 26, N 3.
2. Генералов Н. А., Куксенко Б. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Одновременное рассмотрение процессов колебательной релаксации и термической диссоциации двухатомных молекул.—*Теор. и эксперим. химия*, 1968, т. 4, вып. 3.
3. Hsu C. T., Maillie F. H. Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with vibration-vibration and vibration-translation energy exchanges.—*J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 52, N 4.
4. Сафарян М. Н. Кинетика колебательно-поступательного обмена двухатомных молекул — ангармонических осцилляторов в среде инертного газа. I. Диффузионное приближение. Кинетическое уравнение. Препринт Ин-та проблем механики АН СССР, М., 1974, № 41.
5. Сафарян М. Н., Скребков О. В. Кинетика колебательно-поступательного обмена двухатомных молекул — ангармонических осцилляторов в среде инертного газа. II. Результаты расчета. Препринт Ин-та проблем механики АН СССР, М., 1974, № 42.
6. Никитин Е. Е. Современные теории термического распада и изомеризации молекул в газовой фазе. М., «Наука», 1964.
7. Kim S. K. Mean first passage time for a random walker and its application to chemical kinetics.—*J. Chem. Phys.*, 1958, vol. 28, N 6.
8. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Ступоченко Е. В., Шелепин Л. А. Колебательная релаксация в газах и молекулярные лазеры.—*Усп. физ. наук*, 1972, т. 108, вып. 4.
9. 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, вып. 3.