

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ УРОВНЯМ,
СКОРОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ
И ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ
В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

М. Б. Железняк, Г. В. Найдис

(Москва)

Влияние ангармоничности колебаний на распределение молекул в неравновесных условиях исследовалось в ряде работ [1, 2—4]. Неравновесность обусловливалась превышением запаса колебательной энергии молекул над равновесным значением, соответствующим температуре газа. Для стационарных условий в [5, 6] были выяснены основные детали распределения. В нижней группе уровней реализуется распределение Тринора [7]. Далее следует группа уровней, концентрация которых меняется достаточно медленно, и распределение имеет вид плато. В этой группе уровней, как и в области распределения Тринора, преобладают процессы обмена квантами. В верхней части колебательных уровней становится существенным колебательно-поступательный обмен. Это вызывает спад заселенностей и в конечном счете приводит к больцмановскому распределению. Все три характерные области распределения реализуются только в случае сильной неравновесности (критерий существования трех областей получен в [3, 4]). Распределение по уровням в триноровской области и на плато описывается аналитически в работе [2], где для получения соответствующего выражения применялось диффузионное приближение. В [3, 4] с использованием этого же приближения найдено распределение на плато, совпадающее с результатами [2], и в области перехода от плато к больцмановскому распределению. Однако это приближение, а также использование ряда допущений, сделанных в [3, 4], не позволяет достаточно точно описать всю область перехода.

В данной работе с использованием системы уравнений баланса частиц на колебательных уровнях получено для стационарных условий приближенное аналитическое выражение для распределения в переходной области. Рассмотрен случай сильной неравновесности в однокомпонентном газе двухатомных неизлучающих молекул. Распределение, соответствующее аналитическому выражению, согласуется с результатами численного расчета. Получены также релаксационное уравнение числа колебательных квантов и константа скорости неравновесной диссоциации.

1. В качестве модели молекулы принят осциллятор Морзе (энергия k -го уровня $E_k = \omega k - \lambda k^2$). Колебательная релаксация неизлучающих молекул описывается системой уравнений баланса

$$(1.1) \quad \frac{dN_n}{dt} = j_{n+1} - j_n,$$

$$j_{n+1} = P_{n+1,n}^* N_{n+1} - P_{n,n+1}^* N_n,$$

где N_n — концентрация молекул на n -м колебательном уровне; $P_{n+1,n}^*$ — вероятность перехода $n+1 \rightarrow n$ в единицу времени, она определяется вероятностями колебательно-поступательного и колебательно-колебательного обменов ($V-T$ - и $V-V$ -процессы соответственно):

$$(1.2) \quad P_{n+1,n}^* = P_{n+1,n} + \frac{1}{N_n} \sum_m Q_{n+1,n}^{m,n+1} N_m,$$

где $N_m = \sum_n \bar{N}_n$ — концентрация молекул. Вероятности $V-T$ - и $V-V$ -процессов задаем в виде [1]

$$(1.3) \quad P_{n+1,n} = (n+1) P_{10} e^{\delta n}, \quad Q_{n+1,n}^{m,m+1} = \\ = (n+1)(m+1) Q_{10}^{01} e^{-\delta|n-m| - \frac{\lambda}{T}(n-m+|n-m|)},$$

где δ зависит от температуры газа T и параметров молекулы.

В стационарном режиме производные по времени в (1.1) равны нулю, при этом (1.1) без учета диссоциации ($j_n=0$) можно переписать в виде [1]

$$(1.4) \quad N_n = N_k \prod_{i=k}^{n-1} \varphi_i, \quad \varphi_i = \frac{P_{i,i+1}^*}{P_{i+1,i}^*}.$$

Система уравнений (1.4) для заселенностей нелинейна, в одном из возможных способов ее решения является метод итераций. В качестве нулевого приближения примем распределение, полученное без явного учета $V-T$ -процессов в [2],

$$(1.5) \quad N_n^{(0)} = \begin{cases} N_0^{(0)} \exp \left\{ -n \left(\frac{E_1}{T_1} - \frac{\lambda(n-1)}{T} \right) \right\}, & n \leq n^*, \\ N_{n^*}^{(0)} \frac{n^*}{n} e^{-1/2}, & n > n^*. \end{cases}$$

Здесь $n^* = \frac{E_1 T}{2\lambda T_1} + \frac{1}{2}$ — номер уровня, соответствующего минимуму распределения Тринора с температурой заселения первого уровня T_1 . Распределение (1.5) описывает правильно лишь области триноровского распределения и плато.

В рассматриваемом случае сильного отклонения от равновесия $V-V$ -обмен в верхней группе уровней ($n > n^*$) осуществляется преимущественно с соседями, а вклад $V-T$ -процессов в $P_{n+1,n}^*$ становится значительным лишь при $n - n^* \gg 1$. Эти два условия приводят к тому, что учет $V-T$ -процессов не изменяет распределения при $n \leq n^*$, поэтому при итерациях триноровскую часть распределения будем оставлять неизменной. Эти же условия дают возможность приближенно вычислить обменные суммы в (1.2)

$$(1.6) \quad P_{n,n+1}^* = P_{n,n+1} + (n+1)S, \quad P_{n+1,n}^* = P_{n+1,n} + \frac{(n+1)^2}{n}S, \\ S = Q_{01}^{10} \frac{n^* N_{n^*}^{(0)} e^{-1/2}}{N_m} F, \quad F = (e^\alpha - 1)^{-1} + (e^\delta - 1)^{-1}, \quad \alpha = \delta + \frac{2\lambda}{T}.$$

Вычислим с этими вероятностями в первом приближении отношение φ_n заселенностей двух последующих уровней

$$(1.7) \quad \varphi_n = \frac{Re^{\alpha n} + CF}{e^{\delta n} + CF \frac{n+1}{n}}, \quad \bar{R} = e^{-\frac{E_1}{T}}, \quad C = \frac{Q_{01}^{10} n^* N_{n^*}^{(0)} e^{-1/2}}{P_{10} N_m}.$$

Отметим, что, пренебрегая в (1.6) вкладом $V-T$ -процессов и подставляя (1.7) в (1.4), получим распределение, совпадающее с (1.5).

Выражение (1.7) является сложным для расчетов, поэтому упростим его. Согласно (1.5), в области плато имеется спад заселенностей, пропорциональный $1/n$. Кроме того, уменьшение заселенностей на высоких колебательных уровнях происходит вследствие возрастания роли $V-T$ -процессов. Из (1.7) можно найти уровень r , выше которого спад за счет

$V-T$ -процессов более существенный. Этот уровень определяется выражением

$$(1.8) \quad e^{\delta r} = \frac{1}{r} CF.$$

В области, где наклон определяется $V-T$ -процессами ($n > r$), $(n+1)/n \simeq 1$.

Поскольку $r \gg 1$, при $n < r$, как следует из (1.8), роль $V-T$ -процессов незначительна и распределение в первом приближении практически совпадает с (1.5). При $n > r$ имеем

$$(1.9) \quad N_n^{(i)} = N_r^{(0)} \prod_{i=r}^{n-1} \varphi_i = N_r^{(0)} \exp \left\{ \sum_{i=r}^{n-1} \ln \varphi_i \right\} \simeq N_r^{(0)} \exp \times \\ \times \left\{ \int_r^{n-1} di \ln \varphi_i + \frac{1}{2} (\ln \varphi_r + \ln \varphi_{n-1}) \right\}.$$

Отметим, что замена суммы в (1.8) интегралом допустима в силу медленного изменения $\ln \varphi_i$ от уровня к уровню. Интеграл в (1.9) вычислим приближенно, разлагая логарифм в ряд и удерживая два слагаемых в разложении (при этом погрешность оказывается незначительной). Тогда получим при $r \leq n \leq p$

$$(1.10) \quad N_n^{(1)} = N_r^{(0)} \exp \left\{ - \left(\frac{1}{\delta} + \frac{1}{2} \right) [e^{(n-1-p)\delta} - e^{(r-1-p)\delta}] \right\}, \\ p = \frac{\ln(CF)}{\delta} = r + \frac{1}{\delta} \ln r$$

(p — параметр, возникающий при интегрировании). Можно получить распределение в первом приближении и при $n > p$, но оно впоследствии не понадобится и поэтому не приводится. Очевидно, распределение в первом приближении есть оценка сверху, поскольку обменные суммы, использованные при вычислении (1.9), завышены (они вычислены с медленно спадающим при больших n распределением (1.5)).

Вычисление заселенностей на всех колебательных уровнях с помощью последующей итерации в аналитическом виде затруднительно. Поэтому воспользуемся приближением, позволяющим удовлетворительно описать распределение по уровням. Заметим, что на плато колебательный обмен осуществляется главным образом с соседними уровнями. В переходной области имеется спад распределения (1.10). Это приводит (в отличие от плато) к тому, что при достаточно больших номерах уровней вклад соседей оказывается малым и обмен происходит преимущественно с далекими уровнями, имеющими большую заселенность. Используя вероятности (1.3), можно показать, что переход от ближнего обмена к дальнему происходит в области уровня s , удовлетворяющего условию

$$(1.11) \quad \frac{N_{s+i}}{N_s} = e^{-\alpha}.$$

Исходя из распределения (1.10), найдем

$$s = p + \frac{1}{\delta} \ln \left[\frac{2\alpha\delta}{(2+\delta)(1-e^{-\delta})} \right].$$

В большинстве интересных случаев s меньше p , что соответствует выполнению неравенства $2\alpha\delta < (2+\delta)(1-e^{-\delta})$. Это условие при заданных параметрах молекул приводит к ограничениям по температуре газа (для N_2 , например, $s < p$ при $T > 0,02$ эВ).

Непосредственное вычисление распределения во втором приближении при $n < s$ затруднительно. Однако можно ожидать, что уже первая итерация в этой области удовлетворительно описывает распределение. Это связано с тем, что при $n < s$ вклад $V-T$ -процессов в $P_{n+1,n}^*$ невелик, поэтому некоторое уменьшение обменных сумм в этой области при переходе от нулевого приближения к первому не должно заметным образом сказаться на распределении. Поэтому заселенности во втором приближении будут получены лишь для $n > s$. При этом в обменных суммах (1.2) будем учитывать вклад уровней с номерами меньше s . Заменяя обменные суммы с распределением (1.10) интегралами и учитывая, что $s-r \ll s$, получим

$$\varphi_i = \frac{Re^{\alpha i} + Ae^{-\delta i}}{e^{\delta i} + Be^{-\alpha i}},$$

$$A = Ce^{\delta p} \frac{2}{2+\delta} \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha}{e^\delta - 1}\right) \right],$$

$$B = Ce^{\alpha(p+1)} \frac{1}{\delta} \left(\frac{2\delta}{2+\delta} \right)^{\alpha/\delta} \gamma\left(\frac{\alpha}{\delta}, \frac{\alpha e^{-\delta}}{e^\delta - 1}\right),$$

где $\gamma(a, t)$ — неполная гамма-функция*. Находим заселенности во втором приближении по формуле (1.4).

Как и ранее, заменяя сумму интегралом, который вычисляется приближенно, получим

$$(1.12) \quad N_{n+1}^{(2)} = N_s^{(1)} \frac{N_{n+1}^B}{N_s^B} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} e^{\theta(s-q_2)} + \chi_{n+1}\right\},$$

$$\chi_{n+1} = \frac{\theta}{2} (z - s + 1) (2q_2 - s - z) + \frac{1}{\theta} \left[1 - e^{\theta(q_1-s)} + \right.$$

$$\left. \div e^{\theta(q_1-n)} + \frac{n-q_2}{|n-q_2|} (1 - e^{-\theta|n-q_2|}) \right], \quad q_1 < s,$$

$$\chi_{n+1} = \frac{\theta}{2} [(q_2 - q_1)(q_1 + q_2 + 1 - 2s) + (q_2 - x)(1 + n + y - q_1 - q_2)] +$$

$$+ \frac{1}{\theta} \left[e^{\theta(s-q_1)} + \frac{n-q_2}{|n-q_2|} (1 - e^{-\theta|n-q_2|}) - \frac{n-q_1}{|n-q_1|} (1 - e^{-\theta(n-q_1)}) \right],$$

$$q_1 > s,$$

$$y = \min\{n, q_1\}, \quad z = \min\{n, q_2\}, \quad \theta = \alpha + \delta,$$

$$q_1 = \frac{1}{\theta} \ln B, \quad q_2 = \frac{1}{\theta} \ln\left(\frac{A}{R}\right), \quad N_k^B = N_m e^{-Ek/T}, \quad x = \begin{cases} q_1, & n \leq q_1, \\ n, & q_1 < n \leq q_2, \\ q_2, & n > q_2, \end{cases}$$

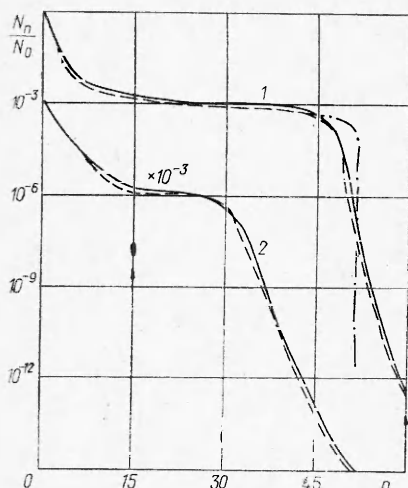
В области $0 \leq n \leq r$ распределение дается формулой (1.5), а в области $r \leq n \leq s - (1.10)$. Таким образом, полученное распределение описывает все три характерные области, переходя в больцмановское на уровнях с номерами n такими, что $n - q_2 \gg 1$.

При расчете распределения был сделан ряд допущений, причем оценить точность полученных выражений крайне сложно. Поэтому основным критерием может служить сопоставление найденного выше распределения с результатами численных расчетов. К сожалению, численные расчеты

* График $\gamma(a, x)$ приведен в [8].

стационарного распределения в условиях сильной неравновесности для неизлучающих молекул в литературе отсутствуют.

В связи с этим для системы уравнений (1.1)–(1.3) были проведены численные расчеты стационарных распределений. Параметры, определяющие вероятности (1.3), соответствовали молекуле N_2 . Величины λ , δ находились из соотношений $\lambda = \frac{\omega^2}{2D}$ (D — энергия диссоциации N_2), $\delta = 0,0765 T^{-1/2}$ (T , эВ) [1]. На фигуре представлены расчеты распределений для двух вариантов: кривые 1 — $T = 0,03$ эВ, $T_1 = 0,252$ эВ; кривые 2 — $T = 0,1$ эВ, $T_1 = 0,406$ эВ (кривые 2 для удобства смещены на три порядка вниз по оси ординат). Сплошные линии соответствуют точному численному расчету, штриховые — расчету по приведенным в данной работе выражениям*. Имеется удовлетворительное согласие.



Здесь же для первого варианта штрихпунктирной кривой представлен расчет распределения по формулам, полученным в [3, 4]. Как видно из сравнения численных расчетов и результатов [3, 4], переходная область в последнем случае сдвигается в сторону высоковозбужденных уровней. Такое расхождение, возможно, связано с определением константы, от которой в [3, 4] зависит распределение и

которая выбиралась из сопоставления с точными численными расчетами, проведенными для окиси углерода и его смеси с гелием.

2. С использованием распределения по колебательным уровням (1.5), (1.10), (1.12) получим релаксационное уравнение для числа квантов $Q = \sum_k k N_k / N_M$. Пренебрегая в рассматриваемых условиях процессами возбуждения, получим

$$(2.1) \quad \frac{dQ}{dt} = -\frac{1}{N_M} \sum_n P_{n+1,n} N_{n+1},$$

причем суммирование по n вследствие выполнения соотношения (1.11) можно ограничить уровнем с номером $n=s-1$. В условиях сильной неравновесности влиянием триновской области на релаксацию можно пренебречь. Тогда, подставляя в (2.1) распределение на плато (1.5) и в переходной области до уровня $s-1$ (1.10), запишем скорость изменения числа квантов в виде

$$(2.2) \quad \frac{dQ}{dt} = -\frac{n^* N_{n^*}^{(0)} e^{-1/2}}{N_M} P_{10} e^{r\delta} \left\{ \frac{1 - e^{-\delta(r-n^*)}}{\delta e^\delta} + \right. \\ \left. + \frac{2r}{2+\delta} \exp\left(\frac{e^{-\delta}}{r} \frac{2+\delta}{2\delta}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha}{e^\delta - 1}\right) \right] \right\}.$$

* Приведенные на фигуре результаты аналитических расчетов в области $n \leq n^*$ получались умножением (1.5) на $\exp\{-n/2n^*\}$ для сшивки с распределением при $n > n^*$.

Аналогичное уравнение получено в [3, 4]. Заметим, что в условиях первого варианта величина $\frac{dQ}{dt}$, вычисленная, согласно [3, 4], превышает соответствующее значение, даваемое (2.2), примерно на порядок.

3. Получим выражение для неравновесной константы диссоциации двухатомных молекул. В случае равновесной и неравновесной диссоциаций распределение в достаточно большой группе верхних уровней имеет одинаковый характер, т. е. является бoльцмановским распределением, искаженным только вблизи континуума. Поэтому можно считать аналогично [3], что константы скорости неравновесной и равновесной диссоциаций относятся так же, как соответствующие заселенности вблизи порога диссоциации, т. е.

$$(3.1) \quad K_d(T, T_1) = K_d(T) \frac{N_n}{N_n^*}, \quad n - q_2 \gg 1.$$

Подставляя в (3.1) значение N_n при $n - q_2 \gg 1$, получим неравновесную константу диссоциации

$$K_d(T, T_1) = K_d(T) \frac{n^*}{r} (1 - e^{-E_1/T_1}) \times \\ \times \exp \left\{ \frac{E_s}{T} - \frac{\lambda}{T} (n^*)^2 - \frac{1}{2} - \frac{\alpha}{e^\delta - 1} + \frac{2 + \delta}{2\delta r} e^{-\delta} + \right. \\ \left. + \frac{\theta}{2} (\bar{v}_z - v)(q_2 + v - 2s + 1) + \frac{1}{\theta} \left[1 - e^{-\theta(q_2 - s)} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{s - q_1}{|s - q_1|} (1 - e^{-\theta|s - q_1|}) \right] \right\}, \quad v = \max \{s, q_1\}.$$

В заключение отметим, что результаты данной работы относятся только к случаю однокомпонентного газа двухатомных молекул, не имеющих дипольного момента. Исследование колебательного распределения молекул, имеющих дипольный момент или составляющих добавку к инертному газу, приводит к отличной от (1.3) зависимости вероятностей переходов. Это вызывает существенные трудности при рассмотрении задачи изложенным методом.

Авторы благодарны С. Я. Бронину и А. Х. Мнацаканяну за интерес к работе и полезное обсуждение.

Поступила 16 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Brau C. A. Classical theory of vibrational relaxation of anharmonic oscillators. — «Physica», 1972, vol. 58, N 4.
3. Гордиец Б. Ф., Мамедов Ш. С., Шелепин Л. А. Колебательная релаксация и диссоциация в системе ангармонических осцилляторов при селективном «разогреве» колебаний. Препринт ФИАН СССР, 1974, № 28.
4. Гордиец Б. Ф., Мамедов Ш. С. Функция распределения и скорость релаксации колебательной энергии в системе ангармонических осцилляторов. — ПМТФ, 1974, № 3.
5. Caledonia G. E., Center R. E. Vibrational distribution functions in anharmonic oscillators. — «J. Chem. Phys.», 1971, vol. 55, N 2.
6. Rich J. W. Kinetic modeling of the high-power carbon monoxide laser. — «J. Appl. Phys.», 1971, vol. 42, N 7.
7. Treanor C. E., Rich J. W., Rehm R. J. Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchangedominated collisions. — «J. Chem. Phys.», 1968, vol. 48, N 4.
8. Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции. М., «Наука», 1968.