

**ВЛИЯНИЕ УРОВНЯ НАКАЧКИ
НА ДИНАМИКУ УСТАНОВЛЕНИЯ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ
ПО КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ УРОВНЯМ**

*А. В. Демьянов, С. А. Жданок, И. В. Кочетов,
А. П. Напартович, В. Г. Певзов, А. Н. Старостин
(Москва)*

Сильная колебательная неравновесность для ряда молекул достигается сравнительно легко, например, в газовом разряде или при оптическом возбуждении. Эта неравновесность может быть использована в молекулярных ОКГ (например, СО-лазер), а также для проведения химических реакций. Задача о нахождении колебательной функции распределения в условиях сильного возбуждения решалась во многих работах (см., например, обзор [1]) большей частью численно. В работах [2—4] была построена приближенная аналитическая теория, позволяющая находить стационарную функцию распределения. В работе [5] найдены приближенные аналитические решения задачи об установлении колебательной функции распределения в условиях переменной накачки, показана применимость полученных решений для описания физической реальности при достаточно мощной накачке.

Цель данной работы — выяснение нижнего по мощности накачки предела применимости теории [5]. В качестве примера рассмотрена эволюция функции распределения по колебательным уровням в азоте.

Полный набор нестационарных кинетических уравнений для населенностей отдельных колебательных уровней решался численно. Учитывались процессы колебательного обмена ($V - V$), релаксации энергии в поступательные степени свободы ($V - T$ -процессы), возбуждения внешним источником (предполагалось, что возбуждают электроны разряда). Для константы скорости $V - V$ -обмена использована аппроксимация ($v > v'$):

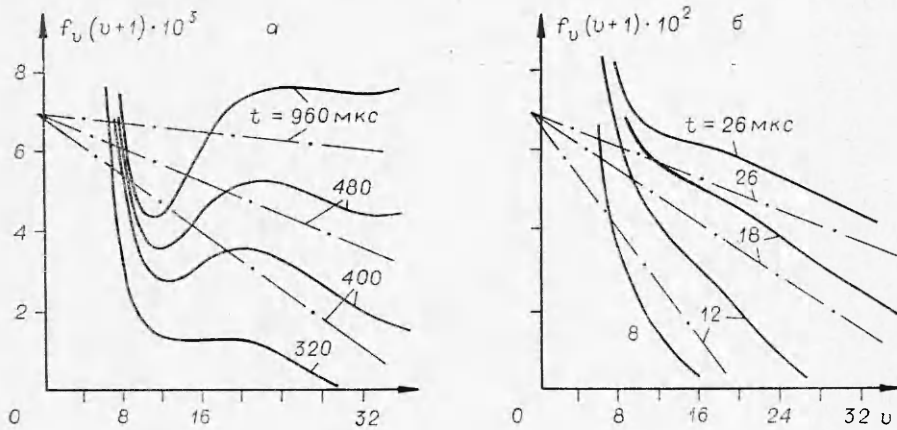
$$(1) \quad Q_{v+1,v}^{v',v'+1} = Q_{10}(v+1)(v'+1) \exp(-\delta_{VV}|v-v'|),$$

а для скорости $V - T$ -релаксации

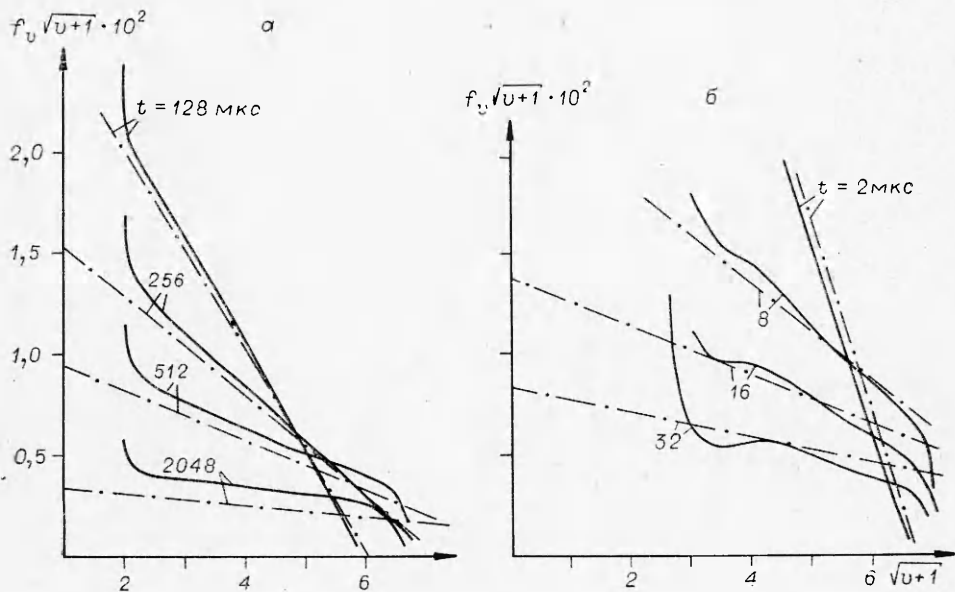
$$P_{v+1,v} = P_{10}(v+1) \exp(\delta_{VT}v),$$

где Q_{10} , P_{10} — константы для первого уровня, зависящие от температуры газа; δ_{VV} , δ_{VT} — константы, зависящие от температуры, характеризующие зависимости $V - V$ - и $V - T$ -процессов от дефекта энергии при столкновении.

Рассмотрены отдельно два класса решений. Первый класс описывает установление функции распределения $f(v)$ при быстром включении мощной накачки, второй — эволюцию функции распределения после короткого импульсного возбуждения. Температура газа в численных расчетах была зафиксирована, что может быть легко обосновано в интересующей нас области относительно малых накачек. Полученная численно колебательная функция распределения изображалась графически в координатах, в которых теоретическое выражение [5] предсказывало линейную зависимость. Было обнаружено, что следующие из [5] закономерности хорошо описывают полную функцию распределения в некотором интервале колебательных чисел (фиг. 1, 2).



Ф и г. 1



Ф и г. 2

Анализ результатов расчетов начнем со случая включения постоянной во времени накачки. Конечное состояние, асимптотически достигаемое при больших временах, при этом известно [2—4]. Его характеризует плато функции распределения в интервале колебательных номеров $v^* \leq v \leq v^{**}$

$$(2) \quad f(v) = c/(v + 1),$$

где $v^* = \frac{E_1}{2\Delta E} \frac{T}{T_1} + \frac{1}{2}$ (называемое числом Тринора); E_1 — энергия первого колебательного кванта; ΔE — энергия ангармонизма; T — температура газа; T_1 — эффективная температура первого возбужденного уровня; $c = \sqrt{W/v}$; W — мощность накачки на одну молекулу; v — эффективная частота квазирезонансного $V-V$ -обмена (см. [2—4]), в случае аппроксимации (1) имеющая вид

$$v = \frac{4\Delta E}{T} \delta_{VV}^{-3} Q_{10} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{2\Delta E}{T\delta_{VV}} \right)^{-3} \right],$$

v^{**} — номер колебательного уровня, для которого скорость $V - V$ -обмена сравнивается со скоростью $V - T$ -релаксации [3]:

$$v^{**} = \delta_{VT}^{-1} \ln \frac{2cv\delta_{VT}}{P_{10}}$$

В области до плато ($v < v^{**}$) функция распределения близка к «триновской» с колебательной температурой T_1 $f(v < v^*) \simeq f_{\text{тр}}(v)$. Связь значения T_1 с мощностью накачки W определяется из выражения [2–4]

$$c = (v^* + 1) \exp \left[-\frac{\Delta E}{T} (v^*)^2 - \frac{1}{2} \right].$$

Как найдено в работе [5], стационарное состояние (2) при включении накачки устанавливается по закону

$$(3) \quad f(v) = \frac{c}{v+1} - \frac{1}{2v(t-t_0)},$$

где t_0 — некоторая константа, не определяемая в рамках теории [5]. Очевидно, на малых временах, пока запас квантов на нижних колебательных уровнях невелик, эволюция функции распределения определяется в основном $V - V$ -обменом на нижних уровнях, населенность высоких уровней ничтожна, и роль квазирезонансного обмена мала. Эффекты ангармонизма в $V - V$ -обмене и квазирезонансный обмен становятся заметными, когда запас квантов на молекулу приближается к единице. Таким образом, можно ожидать, что $t_0 \simeq 1/W$. Обработка результатов численных расчетов по полной системе уравнений (см. фиг. 1, $N = 10^{19}$ см $^{-3}$, $T = 300$ К, $a - WN = 570$ Вт/см 3 ; $b - NW = 57$ кВт/см 3 , штрихпунктир — по формуле (3)) позволяет получить выражение для t_0 , справедливое с хорошей точностью:

$$(4) \quad t_0 = n_6(T_1)/W,$$

где $n_6(T_1) = (e^{E_1/T_1} - 1)^{-1}$. Установление функции распределения происходит в две стадии. При $t \leq t_0$ растет эффективная колебательная температура нижних уровней, а плато отсутствует. После установления температуры нижних уровней, примерно равной T_1 , распространяется волна возбуждения, описываемая законом (3) (для принятых значений параметров $v^*/2vc \ll n_6(T_1)/W$). Предельный запас квантов на молекулу, достигаемый в стационарном состоянии, равен [3,4] (в пределе слабой накачки)

$$n_{\text{ст}} \simeq c(v^{**} - v^*) + n_6(T_1).$$

Если $c(v^{**} - v^*) \leq n_6(T_1)$, то первая стадия накопления энергии на нижних уровнях занимает основное время, а распространение волны возбуждения, описываемое (3), происходит относительно быстро. При $cv^{**} > n_6(T_1)$ стадия установления плато длиннее. При этом, естественно, роль плато в энергетике молекулы также оказывается преобладающей. Для параметров азота ($Q_{10}/N = 2,5 \cdot 10^{-13}$, $\delta_{VV} = 6,8/\sqrt{T}$) при $T = 300$ К и плотности газа $N = 10^{19}$ см $^{-3}$ мощность, при которой $cv^{**} \simeq n_6(T_1)$, равна 600 Вт/см 3 . Возможность разбиения процесса установления на две стадии обусловлена резкой зависимостью уровня плато от колебательной температуры нижних уровней $c(T_1)$. Кроме функции распределения по колебательным уровням в численном расчете находилась также скорость нагрева газа, связанная с выделением дефекта энергии в процессе $V - V$ -обмена в поступательные степени свободы. В работе [5] получено приближенное явное выражение для указанной скорости нагрева

$$(5) \quad \frac{q_{VV}}{E_1 n} = \frac{4}{3} \frac{\Delta E}{E_1} cv(t - t_0).$$

Выражение (5) применимо, пока волна возбуждения не дойдет до v^{**} , где начинает существенную роль играть $V - T$ -релаксация. Сравнение результатов численного расчета с законом (5) (фиг. 3, $NW = 5,7$ кВт/см³, $T = 300$ К, $1 - Q_{10} = \tilde{Q}_{10}$, $\delta_{VV} = \tilde{\delta}_{VV}$; $2 - Q_{10} = 10\tilde{Q}_{10}$, $\delta_{VV} = 10^{1/3}\tilde{\delta}_{VV}$, $\tilde{Q}_{10} = 2,5N \left(\frac{T}{300}\right)^{3/2} 10^{-13}$ (с⁻¹), $\tilde{\delta}_{VV} = 6,8/\sqrt{T}$, штриховые линии — теория (5)) показывает очень хорошее количественное согласие между ними при t_0 , определяемом формулой (4).

Из фиг. 3 видно также, что нагрев газа за счет $V - V$ -обмена начинается происходить несколько раньше, при $t \leq t_0$. Из вида функций распределения по колебательным уровням (см. фиг. 1, а) следует также, что при малой мощности накачки ситуация сложнее, чем изложено выше. Здесь следует вспомнить, что в основу аналитической теории [2—5] положено приближение квазирезонансного обмена, в котором пренебрежено «дальним» обменом, в частности обменом высоковозбужденных частиц со слабо-возбужденными. Критерий этого приближения для стационарного состояния имеет вид [4]

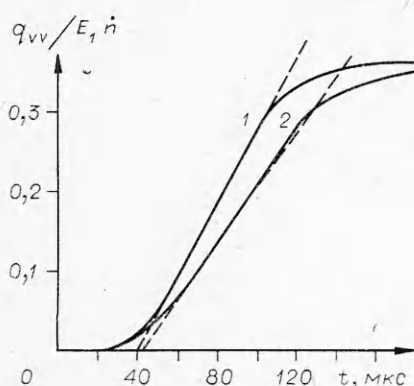
$$(6) \quad Q_{10} \exp(-\delta_{VV}v^* - E_1/T_1) \ll \nu c/v^*.$$

В работе [6] построена аналитическая теория стационарного распределения для случаев, когда нарушено условие (6). Основной вывод этой работы заключается в предсказании провала в функции распределения $f(v)$ при $v \simeq v^*$. Абсолютная инверсия населенностей колебательных уровней имеет место в интервале $v^* \leq v \leq v_0$. Результаты нашего численного расчета качественно согласуются с выводами работы [6], однако оценка v_0 по формулам [6] дает несколько меньшие значения, чем в расчете. Таким образом, при малой степени возбуждения на заселенности колебательных уровней с $v \leq v_0$ может существенное влияние оказать нерезонансный обмен. Поскольку скорость квазирезонансного обмена пропорциональна уровню плато, всегда существует интервал времени, в течение которого населенность на заднем уровне растет в основном из-за нерезонансного обмена. Выделение дефекта энергии во время обмена на этой стадии и приводит к тому, что $q_{VV} \neq 0$ при $t \leq t_0$ (см. фиг. 3). Поскольку, однако, v_0 мало отличается от v^* , то нерезонансный обмен дает малый вклад в q_{VV} и при $v \geq v_0$ быстро сменяется квазирезонансным обменом, когда оказывается справедлива формула (3).

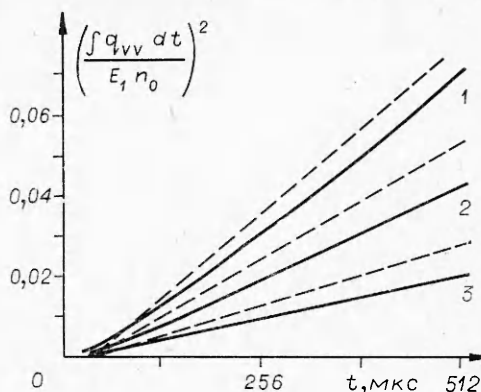
Перейдем к анализу результатов численных расчетов эволюции функции распределения после импульсного возбуждения. Автомодельное решение, описывающее эволюцию средней части функции распределения по колебательным уровням, соответствующее запасу квантов n_0 , получено в [5]:

$$(7) \quad f(v) = \frac{1}{2\nu(t-t_0)} \left(\frac{[12n_0\nu(t-t_0)]^{1/4}}{\sqrt{v+1}} - 1 \right).$$

Величина t_0 , как и в предыдущей задаче, в рамках теории [5] неопределима. Решение (7) описывает волну возбуждения, распространяющуюся со стороны малых v и затухающую вследствие растекания исходного запаса квантов n_0 по многим колебательным уровням. Очевидно при этом, что для справедливости (7) необходимо, чтобы запас квантов на развитом плато был значительно больше запаса квантов, остающегося замороженным после прохождения волны на нижних уровнях. Время t_0 физически обусловлено $V - V$ -обменом на нижних уровнях и образованием за этот счет избыточной по отношению к больцмановской населенности (вначале предполагается заданным больцмановское распределение с температурой, соответствующей запасу квантов n_0). Задачей нашего анализа является определение t_0 и остаточного запаса квантов, определяющего позднюю



Ф и г. 3



Ф и г. 4

стадию эволюции функции распределения, на которой теряет справедливость формула (7). Численный расчет показывает, что предсказываемая (7) зависимость $f(v)$ в заданный момент времени хорошо оправдывается (см. фиг. 2, $N = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $a - n_0 = 1,06$, $T = 50 \text{ К}$, $Q_{10} = 10\tilde{Q}_{10}$, $\delta_{VV} = 10^{1/3} \tilde{\delta}_{VV}$; $b - n_0 = 3,26$, $T = 300 \text{ К}$, $Q_{10} = \tilde{Q}_{10}$, $\delta_{VV} = \tilde{\delta}_{VV}$). Отметим быстрое установление нижнего значения v^* , характеризующего область применимости (7). При этом значение v^* практически не изменяется во времени. По числу v^* , найденному таким образом, полагая, что при $v \ll v^*$ распределение близко к триноровскому, можно восстановить значение колебательной температуры $T_{1\kappa}$, характеризующей остаточный запас квантов. Зависимость v^* от параметров можно оценить, сшив распределение Тринора

$$f_{\text{тр}}(v) \sim \exp \left[-\frac{\Delta E}{T} (v^*)^2 - \frac{1}{2} \right]$$

с функцией (7), откуда получим

$$(8) \quad v^* = a \sqrt{T/\Delta E},$$

где a — числовая константа. Многочисленные расчеты при изменении n_0 , T , ΔE , Q_{10} , δ_{VV} показали, что коэффициент a в (8) не зависит от указанных параметров и $a \simeq 2,3$. Используя это значение константы, найдем значение $T_{1\kappa}$

$$\left(v^* \simeq \frac{E_1}{2\Delta E} \frac{T}{T_{1\kappa}} \right)$$

$$E_1/T_{1\kappa} = 4,6 \sqrt{\Delta E/T}$$

и остаточный запас квантов

$$n_{\kappa} = [\exp(4,6 \sqrt{\Delta E/T}) - 1]^{-1}.$$

Очевидно, что применимость аналитической теории [5] со стороны малых степеней возбуждения ограничена неравенством $n_0 > n_{\kappa}$. Численные расчеты подтверждают сделанные выводы.

Как и в предыдущей задаче, численно находилась также важная для приложений величина — доля энергии, выделяющаяся в тепло в процессе эволюции $f(v)$ за счет дефекта при $V - V$ -обмене. В [5] для этой доли получена формула

$$(9) \quad \frac{1}{E_1 n_0} \int_0^t q_{VV} dt = \frac{4}{5} \frac{\Delta E}{E_1} (3n_0)^{1/2} [v(t - t_0)]^{1/2}.$$

Сравнение численно найденной величины $(\int q_{VV} dt)^2$ с полученной по формуле (9) показывает (фиг. 4, $N = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $T = 50 \text{ К}$, $Q_{10} = 10\tilde{Q}_{10}$, $\delta_{VV} = 10^{1/3} \tilde{\delta}_{VV}$, 1 — $n_0 = 3,26$; 2 — $n_0 = 1,97$; 3 — $n_0 = 1,06$; штриховые линии — расчет по (9), (10)), что временная зависимость (9) выполняется с хорошей точностью. Время t_0 может быть оценено по формуле

$$(10) \quad t_0 \simeq v^*/2\nu n_K,$$

справедливость которой проверялась нами при изменении таких параметров, как T , n_0 , Q_{10} , δ_{VV} . Численный множитель отличается от находимого по (9) (с учетом замены $n_0 \rightarrow n_0 - n_K$) примерно на 15—20%.

Таким образом, отличие аналитического решения для тепловыделения от точного в случае импульсного возбуждения оказывается больше, чем в задаче о включении источника. Расхождение может быть уменьшено изменением величины v , но причины, по которым ее нужно изменить, нам не ясны.

В заключение отметим, что детальные численные расчеты эволюции колебательной функции распределения после включения источника возбуждения или импульсного возбуждения позволили сформулировать количественные критерии применимости аналитической теории [5]. Найдено количественно верное выражение для времени запаздывания t_0 , начиная с которого применимы аналитические решения (3), (7). Определен остаточный запас квантов, замораживающийся на нижних колебательных уровнях. Он же ограничивает применимость приближенной теории со стороны слабого возбуждения.

Поступила 10 III 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Ступоченко Е. В., Шеленин Л. А. Колебательная релаксация в газах и молекулярные лазеры.— УФН, 1972, т. 108, с. 655.
2. Brau C. A. Classical theory of vibrational relaxation of anharmonic oscillators.— Physica, 1972, vol. 86, p. 533.
3. Гордиец Б. Ф., Мамедов Ш. С. Функция распределения и скорость релаксации колебательной энергии в системе ангармонических осцилляторов.— ПМТФ, 1974, № 3.
4. Железняк М. Б., Ликальтер А. А., Найдис Г. В. Колебательная релаксация сильно возбужденных молекул.— ПМТФ, 1976, № 6.
5. Жданок С. А., Напартович А. П., Старостин А. Н. Установление распределения двухатомных молекул по колебательным уровням.— ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 130.
6. Likalter A. A., Naidis G. V. On the vibrational relaxation of diatomic molecules at intermediate excitation.— Chem. Phys. Let., 1978, vol. 59(2), p. 365.

УДК 533.915

НАГРЕВ АЗОТА В САМОСТОЯТЕЛЬНОМ ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

Ю. С. Акишев, А. И. Захарченко, И. И. Городничева,
В. В. Пономаренко, А. Н. Ушаков

(Москва)

Для целого ряда практических приложений тлеющего разряда (плазмохимия, газоразрядные лазеры и т. д.) большой интерес представляют сведения о распределении джоулевой энергии электронов по различным степеням свободы нейтральных компонент разрядной плазмы. Наличие таких сведений дает возможность более осмысленно подбирать условия