9. Nighan W. L. Electron energy distributions and collision rates in electrically excited N_2, CO and CO_2.— «Phys. Rev. A», 1970, vol. 2, N 5.
10. Margottin-Maclou M., Doyennette L., Henry L. Relaxation of vibrational energy in CO, HCl, CO_2 and N_2O.— «Appl. Optics», 1971, vol. 10, N 8.

УДК 536.48 + 539.194 + 539.196

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ С δ-ОБРАЗНЫМ ИСТОЧНИКОМ МОЛЕКУЛ

Т. З. Каланов

(Ташкент)

1. В связи с интенсивными исследованиями свойств молекулярных лазеров, механизма и кинетики газофазных реакций в настоящее время значительный интерес представляет изучение неравновесной функции распределения молекул по колебательным уровням энергии в системах с источниками частиц [1]. Колебательно-возбужденные молекулы могут возникать, например, при импульсном фотолизе газовых смесей, рекомбинации атомов и радикалов, в реакциях присоединения и обменных реакциях [2], при электрическом разряде, оптическом возбуждении и т.д.

Задача об определении населенностей уровней формулируется наиболее просто в случае, когда возникающие молекулы характеризуются колебательной энергией E_v (импульсный фотолиз) и, следовательно, источник является δ-образным. Такая ситуация изучалась в работах [3,4], где получена квазистационарная функция распределения, соответствующая моментам времени $\tau_1 \ll t \ll \tau_0$ (τ_1 — время колебательно-поступательной релаксации; τ_0 — время действия δ-образного источника постоянной мощности). Цель данной работы — проанализировать распределение молекул по колебательным уровням при произвольном соотношении времен τ_1 и τ_0 (нестационарная задача), а также поведение колебательной энергии. Рассмотрим малую примесь двухатомных молекул моделируемых гармоническими осцилляторами, в инертном газе (термостате). Колебательная релаксация описывается системой кинетических уравнений для населенностей x_n уровней

$$(1.1)\qquad dx_n/dt = ZP_{10}\{(n+1)x_{n+1} - [(n+1)e^{-\theta} + n]x_n + ne^{-\theta}x_{n-1}\} + \eta\delta_{nv},\quad n = 0,\ 1,\ 2,\ \dots,$$

где P_{10} — вероятность колебательного перехода $1\to 0$, рассчитанная на одно столкновение; Z — газокинетическое число столкновений в секунду молекулы с атомами резервуара; η — мощность источника, т. е. число колебательно-возбужденных молекул с энергией E_v, возникающих в единице объема в единицу времени; δ_{nv} — символ Кронекера; $\theta = \hbar\omega/kT$. Коэффициенты в (1.1) не зависят от времени. Уравнения для числа молекул $N(t) = \sum\limits_{n=0}^{\infty} x_n(t)$ и колебательной энергии $E(t) = \hbar\omega \sum\limits_{n=0}^{\infty} nx_n(t)$

единицы объема можно получить из системы (1.1), не решая последней. Стандартная процедура дает

$$dN(t)/dt = \eta; \tag{1.2}$$

$$\frac{dE(t)}{dt} = -\frac{E(t) - \hbar\omega\,[e^{-\theta}/(1-e^{-\theta})]\,N(t)}{\tau_1} + \eta v\hbar\omega, \tag{1.3}$$

где $\tau_1 = [ZP_{10}(1 - e^{-\theta})]^{-1}$.

Решения линейных уравнений (1.2), (1.3) имеют вид соответственно

$$N(t) = N_0 + \eta t; \tag{1.4}$$

$$E(t) = E^0 + [E(0) - E^0]\,e^{-t/\tau_1} + \frac{\eta}{N_0} E^0 t + \frac{\eta\tau_1}{N_0}(N_0E_v - E^0)\left(1 - e^{-t/\tau_1}\right), \tag{1.5}$$

где N_0 — плотность числа молекул в системе до включения источника; $E^0 = \hbar\omega\left[e^{-\theta}/\left(1 - e^{-\theta}\right)\right] N_0$ — равновесное значение колебательной энергии; $E_v = v\hbar\omega$. (Во втором члене (1.5) $0 \leqslant t < \infty$, а в последующих — $0 \leqslant t \leqslant \tau_0$.) В выражении (1.5) первые два члена описывают релаксацию колебательной энергии, обусловленную начальным неравновесным значением $E(0)$; третий член показывает, что увеличение равновесного запаса энергии происходит за счет линейного роста числа молекул в системе; четвертый член характеризует увеличение колебательной энергии, обязанное различию равновесного (E^0) и неравновесного (N_0E_v) значений энергии. Таким образом, действие δ-образного источника приводит к появлению в системе запаса неравновесной колебательной энергии, возрастающего со временем от нуля до постоянного значения. Следует, однако, заметить, что тип источника сказывается только на величине, а не на структуре последнего члена (1.5).

2. Общее решение неоднородной системы (1.1) строим с помощью фундаментальной матрицы решений системы однородных уравнений (см., например, [5]). Общее решение системы однородных уравнений, соответствующей (1.1), имеет вид [6]

$$x_n(t) = \sum_{m=0}^{\infty} \alpha_m G_n(m)\,e^{-mt/\tau_1}, \tag{2.1}$$

где $G_n(m) = e^{-n\theta}\sum_{i=0}^{\infty}\left(1 - e^{\theta}\right)^i \binom{n}{i}\binom{m}{i}$ — полиномы Готтлиба; α_m — коэффициенты, определяемые начальными условиями. Найдем фундаментальную матрицу. Множество функций

$$x_{nm}(t, t_0) = G_n(m)e^{-mt/\tau_1} \tag{2.2}$$

при каждом значении $m = 0, 1, 2, \ldots$ представляет собой частное ограниченное по норме решение системы однородных уравнений, удовлетворяющее при $t = t_0$ некоторым начальным условиям. Поскольку любое (ограниченное) решение $x_n(t)$ такой системы представляется в виде (2.1), система функций $x_{nm}(t, t_0)$ является фундаментальной системой решений. Нормируем матрицу

$$\Phi(t) = \{x_{nm}(t, t_0)\}$$

фундаментальной системы решений в точке $t = \tau$ (τ = произвольный момент времени)

$$\Phi^*(t) = \Phi(t)\Phi^{-1}(\tau).$$

Фундаментальная матрица $\Phi^*(t)$ при $t = \tau$ обращается в единичную матрицу. Воспользовавшись условиями ортогональности и нормировки полиномов Готтлиба

$$\sum_{m=0}^{\infty} e^{-m\theta} G_n(m) G_s(m) e^{s\theta} \left(1 - e^{-\theta}\right) = \delta_{ns} \tag{2.3}$$

(δ_{ns} — символ Кронекера), находим постоянную матрицу $\Phi^{-1}(\tau)$

$$\Phi^{-1}(\tau) = \{x_{ms}(\tau, t_0)\} = \{e^{-m\theta} G_s(m) e^{m\tau/\tau_1} e^{s\theta} \left(1 - e^{-\theta}\right)\}. \tag{2.4}$$

Тогда матрица $\Phi^*(t)$ с учетом выражений (2.2), (2.4) примет вид

$$x_{ns}(t, \tau) = \sum_{m=0}^{\infty} G_n(m) e^{-mt/\tau_1} G_s(m) e^{m\tau/\tau_1} e^{-m\theta} e^{s\theta} \left(1 - e^{-\theta}\right).$$

Общее решение системы неоднородных уравнений (1.1) записывается с помощью фундаментальной матрицы $\Phi^*(t)$ следующим образом:

$$x_n(t) = \sum_{m=0}^{\infty} \alpha_m G_n(m) e^{-mt/\tau_1} + \int_0^t \sum_{\substack{m=0,\\ s=0}}^{\infty} \eta \delta_{sv} G_n(m) e^{-mt/\tau_1} \times \\ \times G_s(m) e^{m\tau/\tau_1} e^{-m\theta} e^{s\theta} \left(1 - e^{-\theta}\right) d\tau, \tag{2.5}$$

где для простоты положено $t_0 = 0$, т. е. источник включается в нулевой момент времени.

Произведя интегрирование и просуммировав (2.5) по s, получим функцию распределения молекул по колебательным уровням

$$x_n(t) = \sum_{m=0}^{\infty} \alpha_m G_n(m) e^{-mt/\tau_1} + \eta t e^{-n\theta} \left(1 - e^{-\theta}\right) + \\ + \frac{\eta e^{v\theta}}{ZP_{10}} \sum_{m=1}^{\infty} G_n(m) G_v(m) \frac{e^{-m\theta}}{m} \left(1 - e^{-mt/\tau_1}\right). \tag{2.6}$$

В соответствии с (1.4), (1.5) здесь первый член описывает релаксацию состояния системы, в котором она находилась в начальный момент времени; второй член обязан тому известному факту [3,4], что пополнение молекул на колебательных уровнях происходит только за счет «старых» молекул, имеющих больцмановское распределение; третий член (который, следуя терминологии работ [3,4], будем называть «функцией возмущения») характеризует вызываемое источником перераспределение молекул но уровням. (Отметим, что в первом члене $0 \leqslant t < \infty$, а во втором и третьем — $0 \leqslant t \leqslant \tau_0$.)

3. Функция возмущения в (2.6) имеет довольно сложный вид. Поэтому ограничимся рассмотрением крайних случаев.

1) Пусть $t/\tau_1 \ll 1$. Тогда, разлагая временной множитель в (2.6) в ряд Маклорена и используя свойство (2.3), получим в линейном приближении

$$x_n(t) = \sum_{m=0}^{\infty} \alpha_m G_n(m) e^{-mt/\tau_1} + \eta t \delta_{nv}. \tag{3.1}$$

Из (3.1) следует, что при $t \ll \tau_1$ действие источника приводит к линейному росту населенности лишь уровня v. Это обстоятельство делает понятным появление инверсии населенностей уровней v и $v-1$. Полагая для простоты $x_n(0) = N_0(1 - e^{-\theta})e^{-n\theta}$, условие инверсии $x_v/x_{v-1} > 1$ для важного в практическом отношении случая $e^{-\theta} \ll 1$ (низкие температуры) можно свести к неравенству

$$v > 1 + (1/\theta)\ln(N_0/\eta t).$$

Отсюда видно, что с увеличением мощности источника инверсная населенность может быть достигнута для более низких уровней v.

2) Если $\tau_1 \ll t \ll \tau_0$ (квазистационарный случай), то решение (2.6) переходит в выражение

$$x_n(t) = N_0(1 - e^{-\theta})e^{-n\theta} + \eta t(1 - e^{-\theta})e^{-n\theta} + \frac{\eta e^{v\theta}}{ZP_{10}} \sum_{m=1}^{\infty} G_n(m) G_v(m) \frac{e^{-m\theta}}{m}. \tag{3.2}$$

Бесконечную сумму в правой части (3.2) можно представить следующим образом. Обозначая

$$f_n = \frac{\eta e^{v\theta}}{ZP_{10}} \sum_{m=1}^{\infty} G_n(m) G_v(m) \frac{e^{-m\theta}}{m}$$

и подставляя

$$x_n(t) = N_0(1 - e^{-\theta})e^{-n\theta} + \eta t(1 - e^{-\theta})e^{-n\theta} + f_n$$

в исходное уравнение (1.1), получим систему алгебраических уравнений относительно f_n. Решение системы алгебраических уравнений находится довольно просто и имеет вид [3, 4]

$$f_n = \left\{\frac{\eta}{ZP_{10}}\left[\sum_{m=1}^{n} \frac{e^{m\theta} - 1}{m} - \sum_{m=1}^{n} \frac{e^{m\theta}}{m} \sum_{l=1}^{m} \delta_{l-1,v}\right] + f_0\right\} e^{-n\theta}, \tag{3.3}$$

где константа f_0 определяется в соответствии с (1.4) из условия $\sum\limits_{n=0}^{\infty} f_n = 0$. Поведение функции возмущения (3.3) в случае $e^{-\theta} \ll 1$ проанализировано в работах [3, 4]. Отметим, что в квазистационарном режиме условие населенностей $x_v/x_{v-1} > 1$ не выполняется.

3) Рассмотрим важный в практическом отношении случай низких газовых температур T. Наличие в сумме (2.6) биномиальных коэффициентов $\binom{n}{i}$ и $\binom{v}{i}$ позволяет всю систему колебательных уровней естественным образом разбить на две области: $n \leqslant v$ и $n > v$. Воспользовавшись этим обстоятельством при вычислении суммы в (2.6), получим при $e^{-\theta} \ll 1$ следующие выражения для функции возмущения:

$$f_0(t) = \frac{\eta}{ZP_{10}}\left[e^{-\theta}(1 - e^{-t/\tau_1}) + \sum_{m=1}^{v} (-1)^m \binom{v}{m} \frac{1}{m}(1 - e^{-mt/\tau_1})\right]; \tag{3.4}$$

$$f_n(t) = \frac{\eta}{ZP_{10}} \binom{v}{n} \sum_{m=n}^{v} (-1)^{m+n} \frac{1}{m} \binom{v-n}{v-m} (1 - e^{-mt/\tau_1}), \quad 0 < n \leqslant v; \tag{3.5}$$

$$f_n(t) = \frac{\eta}{ZP_{10}} e^{-n\theta} \sum_{m=1}^{n} (-1)^m \frac{1}{m} \binom{n}{m} (1 - e^{-mt/\tau_1}), \quad n > 0, \ v = 0; \tag{3.6}$$

(3.7) $$f_n(t) = \frac{\eta e^{v\theta}}{ZP_{10}} e^{-n\theta} \binom{n}{v} \sum_{m=v}^{n} (-1)^{m+v} \frac{1}{m} \binom{n-v}{n-m} \left(1 - e^{-mt/\tau_1}\right), \quad 0 < v < n.$$

Для моментов времени $t > \tau_1$ формулы (3.4) — (3.7), описывающие сложный процесс перераспределения молекул по уровням, значительно упрощаются и приобретают вид

(3.8) $$f_0(t) = \frac{\eta}{ZP_{10}} e^{-\theta} \left(1 - e^{-t/\tau_1}\right), \quad n = v = 0;$$

(3.9) $$f_0(t) = -\frac{\eta}{ZP_{10}} \sum_{m=1}^{v} \frac{1}{m} \left(1 - e^{-t/\tau_1}\right), \quad n = 0, \quad v > 0;$$

(3.10) $$f_n(t) = \frac{\eta}{ZP_{10}} \frac{1}{n} \left(1 - e^{-nt/\tau_1}\right), \quad 0 < n \leqslant v;$$

(3.11) $$f_n(t) = -\frac{\eta}{ZP_{10}} \sum_{m=1}^{n} \frac{1}{m} e^{-n\theta} \left(1 - e^{-t/\tau_1}\right), \quad n > 0, \quad v = 0;$$

(3.12) $$f_n(t) = \frac{\eta}{ZP_{10}} \frac{e^{v\theta}}{v} e^{-n\theta} \left(1 - e^{-vt/\tau_1}\right), \quad 0 < v < n.$$

Из (3.8) — (3.12) следует, что в рассматриваемом приближении функция возмущения $f_n(t)$, характеризуясь экспоненциальной зависимостью от времени, в области $n > v$ имеет форму больцмановского распределения, а в области $n \leqslant v$ ведет себя как $1/n$. Указанное распределение формируется на уровнях $n \leqslant v$ со скоростью, зависящей от n, а на уровнях $n > v$ — одновременно. В случае $t/\tau_1 \gg 1$ выражения (3.8) — (3.12) совпадают с результатом работ [3, 4]. Интересно отметить, что характер возмущения функции распределения молекул по колебательным уровням в рассматриваемом случае сходен с характером возмущения, вносимого многоквантовой лазерной накачкой.

Полученное решение (2.6) справедливо только для δ-образного источника. В случае произвольного источника функцию распределения молекул можно представить в виде суперпозиции решений (2.6).

Автор выражает благодарность профессору А. И. Осипову и профессору П. К. Хабибуллаеву за обсуждение работы и многочисленные замечания.

Поступила 15 XII 1975

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. **Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.** Кинетика и механизм газофазных реакций. М., «Наука», 1974.
3. **Осипов А. И.** О вероятности превращения колебательной энергии кислорода при столкновении с молекулой двуокиси азота.— «Докл. АН СССР», 1961, т. 139, № 2.
4. **Осипов А. И.** О распределении колебательной энергии молекул, порождаемых источниками.— «Вестн. Моск. ун-та», 1962, № 2.
5. **Валеев К. Г., Жаутыков О. А.** Бесконечные системы дифференциальных уравнений. Алма-Ата, «Наука», 1974.
6. **Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И.** Релаксационные процессы в ударных волнах. М., «Наука», 1965.