

О КОЛЕБАТЕЛЬНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ
МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

А. А. Ликальтер

(Москва)

1. Введение. В последние годы много внимания уделялось теории квазистационарных колебательных распределений двухатомных молекул, обусловленных колебательным $V-V$ -обменом [1—7]. Квазистационарные распределения интересны тем, что их форма в значительной степени определяется ангармоничностью колебаний молекул и гораздо меньше зависит от сечений элементарных процессов. В условиях, когда $V-V$ -обмен доминирует в достаточно большой области, колебательное распределение состоит из более быстро убывающей триноровской части и медленно спадающего плато. Теория распределения с плато дана в [4]. Образование плато в колебательном распределении приводит, в частности, к возможности генерации в СО-лазере [7]. Релаксация распределения с плато, связанная с тушением в области, где $V-V$ -процессы уже не являются доминирующими, рассматривалась в [6].

В колебательной кинетике многоатомных молекул принята модель изолированных мод, распределения в которых устанавливаются независимо в результате $V-V$ -обмена внутри мод [2]. При этом необходимо, чтобы $V-V$ -обмен внутри мод был намного вероятнее, чем междумодовый $V-V'$ -обмен (размен кванта одной моды на кванты другой моды). В гармоническом приближении — это больцмановские распределения, температуры могут быть различны из-за различия в скоростях накачки и тушения мод.

Однако если возбуждены достаточно высокие уровни, то гармоническое приближение становится недостаточным (триноровский эффект). Вместе с гармоническим приближением становится недостаточной и модель изолированных мод. Действительно, строгое деление колебаний молекул на моды возможно только в гармоническом приближении. При учете ангармонизма в формуле для энергии колебательных уровней возникают члены, пропорциональные произведениям колебательных чисел разных мод. Эта ангармоническая связь мод приводит и к связи колебательных распределений. Поэтому для многоатомных молекул речь должна идти о распределении в пространстве колебательных чисел мод.

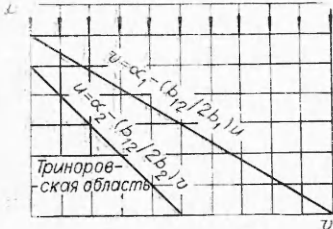
В данной работе рассматриваются распределение с плато и его релаксация в многоатомных молекулах. В основе анализа лежит понятие потока колебательных квантов, позволяющее, в частности, получить общую формулу, описывающую скорость релаксации (применимую и к двухатомным молекулам). При этом нет необходимости в вычислении распределения в области, где существенно тушение.

В качестве модели многоатомной молекулы рассмотрим двухмодовый ангармонический осциллятор. Для определенности будем говорить о симметричной и асимметричной модах. Энергия возбуждения уровней

осциллятора описывается формулой

$$(1.1) \quad E_{vu} = \omega_1 v + \omega_2 u - x_1 v^2 - x_{12} vu - x_2 u^2,$$

где v и u — колебательные числа симметричной (1) и асимметричной (2) мод соответственно; ω_i — колебательные кванты; x_i — постоянные ангармонизма. Колебательные уровни двухмодового осциллятора удобно представлять на плоскости колебательных чисел vu , где они образуют квадратную решетку (фиг. 1).



Фиг. 1

Предположим, что в достаточно большой области $V-V$ -обмен внутри каждой моды намного вероятнее, чем междумодовый и колебательно-поступательный $V-T$ -обмен и другие процессы, не сохраняющие число квантов. Тогда в первом приближении всеми процессами, кроме $V-V$ -обмена, можно пренебречь. Применяя H -теорему Больцмана, можно показать, что в этом приближении

получается распределение типа Тринора [1], соответствующее равенству прямых и обратных процессов во всех переходах [8]. Для двухмодового осциллятора распределение Тринора имеет вид

$$(1.2) \quad n_{vu} = \exp[-2b_1\alpha_1 v - 2b_2\alpha_2 u + b_1 v^2 + b_{12} vu + b_2 u^2],$$

где $b_i = x_i/T$; T — температура; α_i — константы, связанные с колебательными температурами мод; здесь и ниже полагается $n_{00} = 1$. Роль ангармонических членов (1.2) становится существенной, если константы α_i малы по сравнению с числом рассматриваемых уровней в соответствующей моде. Благодаря члену $b_{12} vu$ в показателе экспоненты, триноровское распределение не представляется произведением функций, зависящих (каждая) от колебательного числа одной моды.

Величины колебательных квантов симметричной и асимметричной мод постоянны вдоль прямых (изоквант)

$$(1.3) \quad 2b_1 v + b_{12} u = \text{const}$$

и

$$(1.4) \quad 2b_2 u + b_{12} v = \text{const}$$

соответственно. Семейства (1.3), (1.4) содержат линии, на которых обращаются в нуль частные производные триноровского распределения. Эти линии ограничивают некоторую область около начала координат, которую назовем триноровской областью (см. фиг. 1).

Однако ограничиться триноровским распределением нельзя. Дело в том, что вне триноровской области распределение (1.2) быстро растет. Этот рост нефизичен, так как на верхних уровнях всегда есть сильное тушение, ограничивающее их заселенность. Нефизическое поведение распределения при больших колебательных числах является результатом довольно сильных предположений, сделанных при выводе. Несколько ослабляя эти предположения, можно получить распределение, обусловленное $V-V$ -обменом, но уже удовлетворяющее необходимым граничным условиям.

2. Формулировка кинетической модели. Распределение заселенности в решетке уровней описывается уравнениями баланса

$$(2.1) \quad \frac{dn_{vu}}{dt} = j_{v-1,u}^{vu} - j_{vu}^{v+1,u} + j_{v,u-1}^{vu} - j_{vu}^{v,u+1},$$

где, например, $j_{v-1,u}^{vu}$ — разность числа прямых и обратных переходов из узла $v-1$, u в узел vu , которую будем называть током частиц. (Более употребительный в этой ситуации термин «поток» оставим для другой величины.) Присутствие лишь токов между соседними уровнями связано с предположением об одноквантовом $V-V$ -обмене. Токи, текущие вдоль осей v и u , пропорциональны существенно отличающимся друг от друга константам $V-V$ -обмена в симметричной и в асимметричной модах соответственно. Обычно, по-видимому, константа $V-V$ -обмена в асимметричной моде много больше, чем в симметричной. Это связано с тем что в инфракрасно активной асимметричной моде $V-V$ -обмен происходит за счет дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия молекул [9].

Для того, чтобы получить распределение, удовлетворяющее граничным условиям, оказывается необходимым удерживать процессы возбуждения и тушения в некоторых пограничных переходах. В остальной же части плоскости уравнение (2.1) сохраняется. Заметим, что распределение, не зависящее от отношения констант $V-V$ -обмена в асимметричной и симметричной модах, должно было бы (подобно триноровскому) получаться при занулении $V-V$ -токов (в переходах без накачки и тушения). Однако при этом число уравнений, вдвое превысило бы число узлов, т. е. число неизвестных заселенностей. Как можно показать, эти уравнения совместны только в чисто триноровском случае. Поэтому при наличии в некоторых переходах накачки и тушения распределение будет зависеть от отношения констант $V-V$ -обмена в модах.

Рассмотрим случай, когда это отношение велико. Тогда можно пренебречь токами в симметричной моде, считая, что $V-V$ -релаксация в асимметричной моде происходит за такое короткое время, что релаксация в симметричной моде произойти не успевает. При выключении токов в симметричной моде возникает аналогия с задачей о колебательном распределении в смеси двухатомных молекул. $V-V$ -процессы можно рассматривать как перенос квантов возбуждения с одного перехода на другой. При нулевых $V-V$ -токах на каждом переходе приход квантов равен уходу. Поэтому уравнение для нулевого $V-V$ -тока можно рассматривать как уравнение непрерывности для потока квантов. Запишем уравнение для $V-V$ -тока в виде

$$\sum_{r,m} S_{vurm} = 0,$$

где

$$S_{vurm} = Q_{vurm} (n_{vu}n_{v-r,u-m+1} - e^{-(b_{12}r + 2b_2m)} n_{v,u+1}n_{v-r,u-m}).$$

Константа скорости соответствующего процесса имеет вид

$$Q_{vurm} = Q(u+1)(u-m+1) \exp[-|b_{12}r + 2b_2m|^2 / (2b_2)^2 \Delta],$$

$$(b_{12}r + 2b_2m \geq 0),$$

Q — константа скорости бездефектного обмена $01 + 00 \rightarrow 00 + 01$; z равно 1 для близко- и 2 для дальнедействующего взаимодействия [2, 5, 9]. Поток квантов отличен от нуля при наличии источников в переходах, где заданы граничные условия. На фиг. 1 источники и стоки квантов показаны стрелками. Выполнение граничных условий связано с подбором интенсивности пограничных источников.

Поскольку дефект энергии не зависит от дальности $V-V$ -обмена вдоль изокванты, эффективный пробег квантов вдоль изоквант ограничен только размерами области колебательных чисел. В поперечном же

направлении вероятность больших пробегов мала, так что перенос имеет диффузионный характер. Более эффективный перенос вдоль изоквант квазистационарен по отношению к поперечному переносу. Это означает, что можно занулить перенос вдоль изоквант, т. е. $n_{v,u} n_{v-r, u-m+1} - n_{v, u+1} n_{v-r, u-m} = 0$ при $b_{12}r + 2b_2m = 0$. Отсюда следует, что производная $\partial \ln n / \partial u$ постоянна вдоль изокванты, т. е.

$$(2.2) \quad \partial^2 \ln n / \partial l \partial u = 0.$$

Из (2.2) получаем

$$(2.3) \quad n = V(v) \eta(\tilde{u}),$$

где \tilde{u} — координата, ортогональная изокванте. Переходя к координатам

$$\tilde{u} = u + v \operatorname{tg} \alpha, \operatorname{tg} \varphi = b_{12}/2b_2, \tilde{v} = v,$$

найдем представление (2.3) для триноровского распределения

$$V(v) = \exp [(-2b_1\alpha_1 + 2b_2\alpha_2 \operatorname{tg} \varphi)v + (b_1 - (b_{12}/2) \operatorname{tg} \varphi)v^2], \\ \eta(\tilde{u}) = \exp [-2b_2\alpha_2\tilde{u} + b_2\tilde{u}^2],$$

где выбрана нормировка $V(0) = \eta(0) = 1$. Представление заселенности в виде (2.3) означает, что распределения по u в слоях $v_k u$ отличаются друг от друга общим множителем и сдвигом на величину $v_k \operatorname{tg} \varphi$.

Число квантов, переданных с переходов между изоквантами $\tilde{u} - \tilde{m}$ и $\tilde{u} - \tilde{m} + 1$ на переходы между изоквантами \tilde{u} и $\tilde{u} + 1$, равно

$$\Pi_{\tilde{u}\tilde{m}} = \int_0^{\tilde{u}/\sin \varphi} dv \int_0^{(\tilde{u}-\tilde{m})/\sin \varphi} dv' Q_{\tilde{u}\tilde{m}}(v, v') [n(v, \tilde{u}) n(v', \tilde{u} - \tilde{m} + 1) - \\ - e^{-2b_2\tilde{m}} n(v, \tilde{u} + 1) n(v', \tilde{u} - \tilde{m})],$$

где $\tilde{m} = m + r \operatorname{tg} \varphi$;

$$Q_{\tilde{u}\tilde{m}}(v, v') = Q e^{-\tilde{m}z/\Delta} (\tilde{u} + 1 - v \operatorname{tg} \varphi) (\tilde{u} - \tilde{m} + 1 - v' \operatorname{tg} \varphi).$$

Используя представление (2.3) для заселенности, получаем

$$\Pi_{\tilde{u}\tilde{m}} = Q e^{-\tilde{m}z/\Delta} \langle u + 1 \rangle \langle u - m + 1 \rangle g(\tilde{u}) g(\tilde{u} - \tilde{m}) [\eta(\tilde{u}) \eta(\tilde{u} - \tilde{m} + 1) - \\ - e^{-2b_2\tilde{m}} \eta(\tilde{u} + 1) \eta(\tilde{u} - \tilde{m})],$$

где $\langle u + 1 \rangle = \frac{1}{g(\tilde{u})} \int_0^{\tilde{u}/\sin \varphi} (\tilde{u} + 1 - v \operatorname{tg} \varphi) V(v) dv$,

величина

$$g(\tilde{u}) = \int_0^{\tilde{u}/\sin \varphi} V(v) dv$$

играет роль статвеса изокванты.

Полный поток через пзокванту \tilde{u}_k равен

$$(2.4) \quad \Pi = \int_1^{\infty} d\tilde{m} \int_{\tilde{u}_k}^{\tilde{u}_k + \tilde{m}} \Pi_{\tilde{u}, \tilde{m}} d\tilde{u}.$$

Так как основной вклад в интеграл дают малые \tilde{m} (если только заселенность убывает не слишком быстро), подынтегральное выражение можно представить в дифференциальном виде

$$(2.5) \quad \Pi = Q \int_1^{\infty} \tilde{m}^2 e^{-\tilde{m}^2/\Delta} d\tilde{m} \cdot \langle u \rangle^2 g^2 \eta^2 [2b_2 - d^2 \ln \eta/d\tilde{u}^2].$$

При $g = 1$ выражение (2.5) переходит в одномерный случай.

3. Исследование кинетической модели. Приравнивая поток через изокванту константе, получим дифференциальное уравнение для функции $\eta(\tilde{u})$. Пренебрежем вначале зависимостью $\langle u \rangle$ и g от \tilde{u} . Тогда

$$\eta^2 [2b_2 - d^2 \ln \eta/d\tilde{u}^2] = P = \text{const.}$$

Вводя масштабное преобразование

$$(3.1) \quad \eta = C\sqrt{P},$$

получим уравнение

$$(3.2) \quad C d^2 C/d\tilde{u}^2 - (dC/d\tilde{u})^2 - 2b_2 C^2 + 1 = 0.$$

Понижая порядок с помощью замены $dC/d\tilde{u} = \tau$, получаем уравнение, приводящееся к однородному. Его общий интеграл дает уравнение первого порядка для C

$$(3.3) \quad dC/d\tilde{u} = \pm \sqrt{f(C^2)},$$

где

$$f(C^2) = 2b_2 C^2 \ln(C^2/A^2) + 1;$$

A^2 — константа интегрирования. Уравнение (3.3) в конечном виде не интегрируется. Вследствие того, что функция $C^2 \ln(C^2/A^2)$ имеет минимум, равный $-(A^2/e)$, при исследовании уравнения выделяются три случая:

1. $A^2 < e/2b_2$. В этом случае $f(C^2)$ всюду положительна. Поэтому интегральные кривые монотонны. Убывающие кривые, начинающиеся из точки $C_0^2 > A^2/e$, имеют точки перегиба при $C^2 = A^2/e < 1/2b_2$, связанные с минимумом функции $f(C^2)$.

2. $A^2 > e/2b_2$. В этом случае $f(C^2)$ имеет два нуля, между которыми она отрицательна. Поэтому убывающие кривые, начинающиеся из точки $C_0^2 > 1/2b_2$, имеют минимум (выше $1/2b_2$), в котором убывающая ветвь переходит в возрастающую.

3. $A^2 = e/2b_2$. В этом случае $f(C^2)$ имеет один нуль при $C^2 = 1/2b_2$, являющийся точкой касания. Убывающие кривые, начинающиеся из точки $C_0^2 > 1/2b_2$, вблизи прямой $C = 1/\sqrt{2b_2}$ ведут себя как

$$(3.4) \quad C = (1/\sqrt{2b_2}) \text{cth}[\sqrt{b_2}(\tilde{u} + \alpha)],$$

асимптотически приближаясь к константе. Здесь α — константа интегрирования.

При $C^2 \gg 1/2b_2$ интегрирование (3.3) дает

$$(3.5) \quad C = C_0 \exp(-2b_2\alpha_2\tilde{u} + b_2\tilde{u}^2),$$

где

$$C_0 = (1/\sqrt{2b_2}) \exp(b_2\alpha_2^2 + 1/2);$$

α_2 — константа интегрирования.

Формула (3.5) отвечает триноровскому распределению. Кривые, имеющие триноровскую часть, начинаются с больших C_0 , т. е. соответствуют, как следует из (3.1), малым потокам.

Если ограничиться кривыми, имеющими триноровскую часть, то условию быстрого убывания при больших \tilde{u} (соответствующего больцмановскому распределению при температуре газа) могут удовлетворять только убывающие кривые в случае 1 (имеющие точку перегиба, правее которой они выпуклы кверху). Выбор константы A^2 ограничен также условием положительности C при $\tilde{u} < N$, где N определяет размер области, в которой доминирует $V - \bar{V}$ -обмен. Поскольку N велико, а функции, являющиеся решениями (3.2), быстро изменяются (поведение типа триноровского роста), удовлетворять обоим условиям (положительности и быстрого убывания при $\tilde{u} \sim N$) может только кривая, в достаточно большой области близкая к постоянной (к решению случая 3). При этом решение почти во всей области очень слабо зависит от конкретного вида граничных условий при $\tilde{u} \sim N$. В этом случае решение во всей области может быть получено сшивкой (3.4), (3.5). Возвращаясь к функции η , получаем в триноровской области

$$\eta = \exp(-2b_2\alpha_2\tilde{u} + b_2\tilde{u}^2)$$

и в области плато

$$\eta = \exp(-b_2\alpha_2^2 - 1/2).$$

Отобранное решение связано с определенной величиной

$$P = 1/C_0^2 = 2b_2 \exp(-2b_2\alpha_2^2 - 1),$$

следовательно, и с определенной величиной потока квантов.

Если в (2.5) учесть, что

$$\langle u \rangle^2 g^2 \sim \tilde{u}^k,$$

где k изменяется от 2 в случае слабого возбуждения симметричной моды до 4 при $V(v) = \text{const}$, то, принимая во внимание малость производной $d^2 \ln \eta / d\tilde{u}^2$ в области плато, найдем

$$\eta \sim 1/\tilde{u}^{k/2}.$$

Изменение функции η при учете множителей, зависящих от \tilde{u} , не распространяется на триноровскую область. Поэтому уровень плато, сшивающегося с триноровской областью в окрестности триноровского минимума, существенно не изменяется. Поскольку величина потока квантов связана с уровнем плато, имеем

$$(3.6) \quad \Pi = n_{00}^2 Q \frac{\Lambda^{3/z}}{z} \Gamma(3/z, 1/\Delta) \langle u(\alpha_2) \rangle^2 g^2(\alpha_2) \cdot 2b_2 \exp(-2b_2\alpha_2^2 - 1),$$

где $\Gamma(3/z, 1/\Delta)$ — неполная гамма-функция, а величины $\langle u(\alpha_2) \rangle$ и $g(\alpha_2)$

относятся к линии триноровского минимума. В (3.6) явно введена заселенность основного уровня.

Возможность перехода к дифференциальному выражению в (2.4) связана с требованием малой вероятности $V-V$ -обмена между областью плато и триноровской частью. Соответствующий критерий «сильного возбуждения» имеет вид

$$\exp[\alpha_2^2/\Delta - b_2\alpha_2^2 - 1/2] \alpha_2 g(\alpha_2) \cdot 2b_2 \gg 1.$$

Формула (3.6) определяет скорость релаксации распределения с плато, связанную с тушением на верхних уровнях. При этом нет необходимости в конкретизации процессов тушения и в вычислении распределения в области сильного тушения. Уравнение энергии асимметричной моды имеет вид

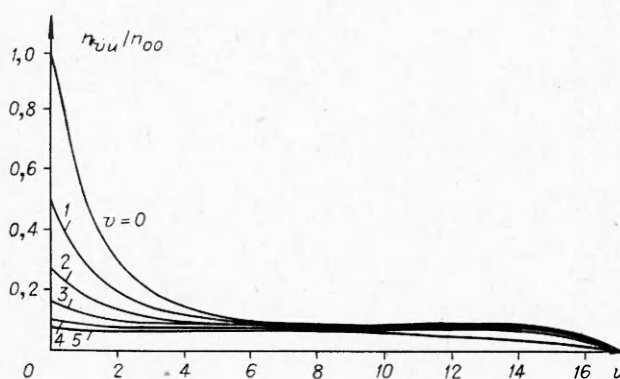
$$(3.7) \quad dE_2/dt = -\omega_2\Pi,$$

где E_2 — энергия асимметричной моды. При постоянном потоке квантов через изокванту поток энергии убывает вместе с величиной кванта. Убытие потока энергии обязано $V-V$ -диссипации. Таким образом, уравнение энергии в форме (3.7) учитывает не только тушение на верхних уровнях, но и $V-V$ -диссипацию во всей области.

Обсудим теперь колебательное распределение в молекулах CO_2 . В CO_2 сильное влияние на колебательное распределение оказывает ферми-резонанс в симметричной и изгибной модах, вследствие чего необходимо рассматривать все три моды. Энергию возбуждения колебательных уровней приближенно можно представить в виде (1.1), где под ν теперь надо понимать колебательное число мультиплета $\nu = 2\nu_1 + \nu_2$ ($\nu_{1,2}$ — колебательные числа симметричной и изгибной мод), плюс член, описывающий ферми-расщепление. Ферми-расщепление не зависит от u , поэтому оно не оказывает влияния на $V-V$ -обмен в асимметричной моде. Отсюда следует, что для суммарных заселенностей мультиплетов сохраняются результаты, полученные выше в отсутствие ферми-расщепления.

Распределение заселенности внутри мультиплетов больцмановское при температуре газа. При высокой колебательной температуре ферми-резонансных мод (и низкой температуре газа) распределение в них может иметь пилообразную форму [8]. На этом основана возможность получения лазерной генерации [10]. Пилообразная форма более выражена в слоях с большими колебательными числами асимметричной моды (в области плато по u).

При невысокой колебательной температуре асимметричной моды тушение связано в основном с нижними уровнями. При возбуждении распределения с плато добавляется еще тушение на верхних уровнях, описываемое уравнениями (3.6), (3.7). Поток квантов быстро растет с ростом колебательной температуры, что приводит к ограничению последней.



Фиг. 2

На фиг. 2 распределение в плоскости колебательных чисел ($0 \leq v \leq \leq 5$, $0 \leq i \leq 17$) иллюстрируется на примере NO_2 ($T = 300 \text{ K}$, $n_{01}/n_{00} = n_{10}/n_{00} = 1/2$). Молекула NO_2 имеет 3 невырожденные колебательные моды: симметричную, изгибную и асимметричную. Изгибная мода имеет самый малый квант, поэтому сильнее других тушится и считается невозбужденной.

Автор выражает благодарность С. Я. Бронину, М. Б. Железняку и Г. В. Найдису за ценные обсуждения.

Поступила 25 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Treanor C. E., Rich I. W., Rehm R. G. Vibrational relaxation of anharmonic oscillator with exchangedominated collisions.— «J. Chem. Phys.», 1968, vol. 48, N 4, p. 1798.
2. Гордиен Б. Ф., Осипов А. И., Ступоченко Е. В., Шелепин Л. А. Колебательная релаксация в газах и молекулярные лазеры.— «Усп. физ. наук», 1972, т. 108, № 4, с. 655.
3. Caledonica G. E., Center R. E. Vibrational distribution functions in anharmonic oscillators.— «J. Chem. Phys.», 1971, vol. 55, N 2.
4. Brau C. A. Classical theory of vibrational relaxation of anharmonic oscillators.— «Physica», 1972, vol. 58, N 4.
5. Гордиен Б. Ф., Мамедов Ш.С., Шелепин Л. А. Колебательная релаксация и диссоциация в системе ангармонических осцилляторов при селективном разогреве колебаний. Препринт ФИАН, 1974, № 28.
6. Гордиен Б. Ф., Мамедов Ш.С. Функция распределения и скорость релаксации колебательной энергии в системе ангармонических осцилляторов.— ПМТФ, 1974, № 3.
7. Rich J. W. Kinetic modeling of the high power carbon monoxide laser.— «J. Appl. Phys.», 1971, vol. 42, N 7.
8. Ликальтер А.А. О релаксации симметричной моды колебаний молекулы CO_2 .— ПМТФ, 1975, № 3.
9. Sharma R. D., Brau C. A. Energy transfer in near resonant molecular collisions due to long range forces with application to transfer of vibrational energy from V_3 mode CO_2 to N_2 .— «J. Chem. Phys.», 1969, vol. 50, p. 924.
10. Ликальтер А. А. Лазер на переходах в спаренных модах CO_2 .— «Квант. электроники», 1975, № 6.