

ДИССОЦИАЦИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ
В НЕБОЛЬЦМАНОВСКОМ ТЕРМОСТАТЕ

А. А. Горошков, А. И. Осипов

(Москва)

1. Введение. В настоящее время наиболее эффективным способом селективного воздействия на колебательные степени свободы молекулярных газов является прямой процесс поглощения резонансного ИК-излучения [1]. В [2] предложен принципиально другой способ селективного воздействия на колебания молекул, основанный на многоквантовой резонансной передаче колебательной энергии молекулам примеси от молекул термостата, имеющего неравновесное (небольцмановское) распределение колебательной энергии. При теоретических оценках в [2] считалось, что при столкновении молекулы примеси *A*, моделируемой гармоническим осциллятором, с молекулой термостата *B* *q* колебательных квантов *B* переходят в *p* квантов *A*. Таким образом, в каждом осцилляторе *A* происходят переходы только между колебательными уровнями *m* и *n*, разность которых *m* — *n* кратна *p*, а вся система гармонических осцилляторов *A* разбивается на *p* групп. Число молекул в каждой группе определяется начальными условиями, при этом внутри каждой группы в стационарных условиях устанавливается больцмановское распределение

$$(1.1) \quad x_{r+lp} = C_r \exp\left(-\frac{\hbar\omega_a}{kT_v^a}(r+lp)\right), \quad r = 0, 1, \dots, p-1, \quad l = 0, 1, \dots$$

с температурой T_v^a , определяемой соотношением

$$p \frac{\hbar\omega_a}{kT_v^a} - q \frac{\hbar\omega_b}{kT_v^{b*}} = \frac{p\hbar\omega_a - q\hbar\omega_b}{kT}$$

где ω_a и ω_b — частоты осцилляторов *A* и *B*; *T* — температура поступательных степеней свободы (газовая температура), а эффективная колебательная температура T_v^{b*} определяется неравновесным распределением y_n колебательной энергии молекул по формуле

$$q \frac{\hbar\omega_b}{kT_v^{b*}} = \ln \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+q)!}{n!} y_n}{\sum_{n=q}^{\infty} \frac{n!}{(n-q)!} y_n}$$

Интенсивные химические реакции, мощное ИК-излучение и другие виды селективного воздействия на молекулы термостата могут сильно нарушить его равновесное распределение, непосредственно не влияя на другой компонент смеси. В этих условиях при $q > 1$ величина T_v^{b*} (а следовательно, и T_v^a) может значительно отличаться от кинетической колебательной температуры, определяемой через средний запас колебательной энергии [2]. Таким образом, путем перераспределения колебательной энергии в термостате (т. е. путем изменения y_n) можно в широких пределах менять колебательную температуру примеси T_v^a . Это открывает новый эффективный способ селективного воздействия на молекулярные газы, непосредственно не поглощающие ИК-излучение. Отметим, что наибольший практический интерес представляет трехквантовый резонансный переход $p = 1, q = 2$, который с погрешностью менее 1% реализуется, например, при столкновении следующих весьма распространенных молекул: $\text{OH}-\text{NO}, \text{N}_2-\text{SO}, \text{SO}-\text{Cl}_2, \text{OH}-\text{O}_2, \text{H}_2-\text{CO}$.

В данной работе рассматривается вопрос об ускорении химической реакции в примеси путем искажения равновесного колебательного распределения в термостате. Конкретные расчеты проведены для реакции диссоциации двухатомных молекул, моделируемых ангармоническими осцилляторами.

2. Установление стационарного колебательного распределения. Исследуем стационарное колебательное распределение гармонических осцилляторов A в небольшом термостате молекул B с учетом $V - V'$ -обмена при столкновении $A - B$ (p квантов A переходит в q квантов B), а также $V - T$ -процессов при столкновении $A - B$ и $V - V$ -процессов при столкновении $A - A$.

Кинетическое уравнение для заселенностей колебательных уровней $x_n(t)$ молекул A имеет вид

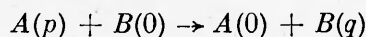
$$(2.1) \quad \frac{dx_n}{dt} = L_{VV'} + L,$$

где $L_{VV'}$ — интеграл столкновений для многоквантового $V - V'$ -обмена [2]:

$$(2.2) \quad L_{VV'} = z_{ab} Q_{p0} \left\{ \frac{(n+p)!}{n!} x_{n+p} - \left[\frac{(n+p)!}{n!} e^{-\vartheta p} + \frac{n!}{(n-p)!} \right] x_n + \frac{n!}{(n-p)!} e^{-\vartheta p} x_{n-p} \right\},$$

$$\vartheta = \frac{\hbar \omega_a}{k T_a}, \quad Q_{p0} = \frac{Q_{p0}^{0q}}{p! q!} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(s+q)!}{s!} y_s,$$

Q_{p0}^{0q} — вероятность $V - V'$ -процесса



при одном столкновении, z_{ab} — частота столкновений одной молекулы A с молекулами B , а L — интеграл столкновений, соответствующий более медленным процессам $V - T$ -обмена при столкновении A с B и $V - V$ -обмена при столкновении молекул A друг с другом. Процессами $V - T$ -обмена при столкновении $A - A$ пренебрегаем, так как считаем концентрацию молекул A малой. Таким образом,

$$(2.3) \quad L = L_{VT} + L_{VV},$$

где

$$(2.4) \quad L_{VT} = z_{ab} P_{10} \{ (n+1)x_{n+1} - [(n+1)e^{-\Theta} + n]x_n + ne^{-\Theta} x_{n-1} \}$$

— интеграл столкновений для $V - T$ -обмена [3], $\Theta = \hbar \omega_a / kT$, P_{10} — вероятность одноквантового $V - T$ -перехода $n = 1 \rightarrow n = 0$, а

$$(2.5) \quad L_{VV} = z_{aa} Q_{10}^{VV} \{ (n+1)(1+\alpha)x_{n+1} - [(n+1)\alpha + n(1+\alpha)]x_n + n\alpha x_{n-1} \}$$

— интеграл столкновений для $V - V$ -обмена [3], $\alpha = \sum_{n=0}^{\infty} n x_n$ — среднее число колебательных квантов, приходящееся на одну молекулу A . Точное решение (2.1) с учетом (2.2) — (2.5) затруднительно. Задача, однако, значительно упрощается, если учесть, что $V - T$ - и $V - V$ -процессы происходят гораздо медленнее, чем $V - V'$ -обмен $((z_{ab} Q_{p0})^{-1} \ll (z_{ab} P_{10})^{-1}, (z_{aa} Q_{10}^{VV})^{-1})$. В этом случае можно считать, что колебательная релаксация происходит в два этапа. На первом этапе за время порядка $\tau_{VV} = (z_{ab} Q_{p0})^{-1}$ устанавливается распределение (1.1); множители $C_r(0)$ при этом определяются относительным числом частиц в каждой группе в начальный момент времени:

$$C_r(0) = (1 - e^{-\vartheta p}) e^{\vartheta r} \sum_{l=0}^{\infty} x_{n+lp}(0).$$

На следующем этапе релаксации, характеризуемом временем $\tau_{VT} = (z_{ab}P_{10})^{-1}$ или $\tau_{VV} = (z_{aa}Q_{10}^{VV})^{-1}$, более медленные $V - T$ - и $V - V$ -процессы будут формировать стационарное распределение молекул по группам $\{C_r(\infty)\}$. Ограничимся рассмотрением колебательной релаксации на втором этапе. Подставим распределение (1.1) в уравнение (2.1). После суммирования (2.1) в пределах каждой группы (т. е. по l) получаем систему кинетических уравнений для распределения частиц по группам $\{C_r(t)\}$:

$$(2.6) \quad dC_r/dt = I_{VT} + I_{VV}, \quad r = 0, 1, \dots, p-1;$$

$$(2.7) \quad I_{VT} = z_{ab}P_{10} \{ (r+1 + p/(e^{\theta\delta} - 1))e^{-\theta}C_{r+1} - [(r+1 + p/(e^{\theta\delta} - 1))e^{-\theta} + r + p/(e^{\theta\delta} - 1)]C_r + (r + p/(e^{\theta\delta} - 1))e^{\theta-\theta}C_{r-1} \};$$

$$(2.8) \quad I_{VV} = z_{aa}Q_{10}^{VV} \{ (r+1 + p/(e^{\theta\delta} - 1))(1 + \alpha)e^{-\theta}C_{r+1} - [(r+1 + p/(e^{\theta\delta} - 1))\alpha + (r + p/(e^{\theta\delta} - 1))(1 + \alpha)]C_r + (r + p/(e^{\theta\delta} - 1))\alpha e^{\theta}C_{r-1} \},$$

где следует положить $C_{-1} = C_{p-1}$, $C_p = C_0$. Уравнение (2.6) сохраняет полное число частиц A , т. е.

$$\sum_{r=0}^{p-1} \frac{e^{-\theta r}}{1 - e^{-\theta}} C_r = 1.$$

При очень малой концентрации примесных молекул A ($z_{ab}P_{10} \gg z_{aa}Q_{10}^{VV}$), когда их столкновениями друг с другом можно пренебречь, формирование распределения $\{C_r(t)\}$ осуществляется $V - T$ -процессами за характерное время $\sim \tau_{VT}$. В этом случае стационарное распределение $\{C_r^{VT}(\infty)\}$, являющееся решением уравнения $I_{VT} = 0$, при $\theta \neq \delta$ может очень сильно отличаться от больцмановского при температуре T_v^a :

$$(2.9) \quad C_r^{(0)}(\infty) = 1 - e^{-\theta}.$$

При более высокой концентрации примесных молекул A ($\tau_{VV} \ll \tau_{VT}$) $V - V$ -процессы будут сравнивать все коэффициенты C_r , формируя за характерное время τ_{VV} стационарное распределение, совпадающее с равновесным распределением (2.9).

В практически наиболее интересном случае $p = 2$ уравнение (2.6) с учетом (2.7), (2.8) имеет вид

$$(2.10) \quad dC_0/dt = \tau_{VT}^{-1} [C_0^{VT}(\infty) - C_0] + (2\tau_{VV}^*)^{-1} [(C_0 - 1)^2 - e^{-2\theta}] e^{\theta},$$

$$C_0 + C_1 e^{-\theta} = 1 - e^{-2\theta},$$

где

$$\tau_{VT}^* = \tau_{VT} \frac{e^{2\theta} - 1}{3 + 3e^{-\theta}e^{2\theta} + e^{2\theta} + e^{-\theta}};$$

$$\tau_{VV}^* = \tau_{VV} \frac{(1 - e^{-2\theta})^2}{8(1 + e^{-2\theta})} e^{\theta};$$

$$(2.11) \quad C_0^{VT}(\infty) = \frac{(e^{\theta} - e^{-\theta})(e^{\theta} + e^{-\theta} + 2e^{-\theta}e^{\theta})}{3 + e^{-\theta} + 3e^{2\theta}e^{-\theta} + e^{2\theta}}.$$

Решение (2.10) имеет вид

$$C_0(t) = 1 + a - b \frac{[C_0(0) - (1 + a) - b] + [C_0(0) - (1 + a) + b] e^{-t/\tau^*}}{[C_0(0) - (1 + a) - b] - [C_0(0) - (1 + a) + b] e^{-t/\tau^*}},$$

где $a = (\tau_{VV}^*/\tau_{VT}^*) e^{-\theta}$; $b = \sqrt{2a[1 - C_0^{VT}(\infty)] + a^2 + e^{-2\theta}}$;

$$\tau^* = (\tau_{VV}^*/b) e^{-\theta}.$$

Отметим, что $C_0(\infty) = 1 + a - b$, в предельных случаях $a \ll 1$ и $a \gg 1$ $C_0(\infty)$ соответственно принимает вид (2.9) и (2.11).

3. Диссоциация в небыльмановском термостате. Неравновесное колебательное распределение молекул примеси в небыльмановском термостате будет существенно сказываться на скорости диссоциации. Рассмотрим сначала случай, когда в системе осцилляторов A происходят только одноквантовые переходы. Кинетические уравнения для колебательных заселенностей x_n в квазистационарном режиме (предполагается, что скорость диссоциации меньше скорости колебательной релаксации) имеют вид

$$(3.1) \quad -K_d x_n = z_{ab} \{P_{n+1,n}^* x_{n+1} - (P_{n,n+1}^* + P_{n,n-1}^*) x_n + P_{n-1,n}^* x_{n-1}\}, \\ n = 0, 1, \dots, s-1, \\ -K_d x_s = z_{ab} \{P_{s-1,s}^* x_{s-1} - (P_{s,s+1}^* + P_{s,s-1}^*) x_s\},$$

где $K_d = -(1/N_a) dN_a/dt$ — константа скорости диссоциации (КСД) и $P_{n,n\pm 1}^*$ — вероятности одноквантовых колебательных переходов $V - T$ и $V - V'$ -обменов. Считается, что диссоциация происходит в результате перехода молекул с последнего колебательного уровня s в область непрерывных значений колебательной энергии с вероятностью $P_{s,s+1}^*$ при одном столкновении. Процессом рекомбинации пренебрегается, т. е. диссоциация рассматривается только на начальной стадии реакции. Методика решения уравнения типа (3.1) хорошо известна [3]; с точностью до малых членов $\sim (1/z_{ab})K_d$ включительно можно записать

$$(3.2) \quad x_n = x_n^{(0)} - K_d \sum_{j=0}^{n-1} x_j^{(0)} \sum_{i=j}^{n-1} \frac{\Pi_{i+2}^n}{z_{ab} P_{i+1,i}^*};$$

$$(3.3) \quad K_d = \frac{x_0^{(0)} \Pi_1^s}{\sum_{j=0}^{s-1} x_j^{(0)} \sum_{i=j}^s \frac{\Pi_{i+2}^s}{z_{ab} P_{i+1,i}^*}}, \text{ где}$$

$$(3.4) \quad \Pi_i^j = \prod_{l=1}^j \frac{P_{l-1,l}^*}{P_{l,l-1}^*}, \quad i \leq j, \quad \Pi_i^i = 1, \quad i > j;$$

$x_n^{(0)} = x_0 \Pi_1^n$ — стационарное колебательное распределение, не возмущенное диссоциацией. В равновесном термостате выполняется соотношение детального баланса

$$(3.5) \quad P_{ij}^*/P_{ji}^* = \exp[-(E_i - E_j)/kT],$$

где E_i — колебательная энергия молекулы A в состоянии i , тогда $\Pi_i^i = \exp[-(E_j - E_{i-1})/kT]$ и (3.2), (3.3) переходят в известные из теории термической диссоциации выражения для заселенностей колебательных уровней и термической КСД [3].

В случае небыльмановского термостата соотношение детального баланса (3.5), вообще говоря, не выполняется, однако (3.4) можно вычислить, если воспользоваться следующими соображениями. Разобьем колебательный спектр молекулы на две области и будем считать, что в области нижних уровней ($n \leq m$) основную роль играет резонансный $V - V'$ -обмен ($p = 1, q > 1$) ($V - V$ -обмен в этой области несуществен, так как он не меняет больцмановского распределения, установившегося вследствие $V - V'$ -обмена), а в области верхних уровней ($n \geq m$) — $V - T$ -обмен. В этом случае справедливо

$$P_{n-1,n}^* = Q_{n-1,n} \sigma_{n,m} + P_{n-1,n}, \quad \sigma_{n,m} = \begin{cases} 1, & n \leq m, \\ 0, & n > m, \end{cases} \\ Q_{n-1,n}/Q_{n,n-1} = e^{-\phi}, \quad P_{n-1,n}/P_{n,n-1} = \exp[-(E_n - E_{n-1})/kT].$$

С учетом неравенства $Q_{n,n-1} \gg P_{n,n-1}$ получим

$$\Pi_i^j = \begin{cases} \exp[-\vartheta(j+1-i)], & i, j < m, \\ \exp[-(E_j - E_m)/kT - \vartheta(m-i+1)], & i < m < j, \\ \exp[-(E_j - E_{i-1})/kT], & i, j > m. \end{cases}$$

Для стационарного колебательного распределения, не возмущенного диссоциацией, имеем

$$(3.6) \quad x_n^{(0)} = \begin{cases} N_a z_V^{-1} \exp(-\vartheta n), & n \leq m, \\ N_a z_V^{-1} \exp(-\vartheta m + \Theta m - \frac{E_n}{kT}), & n > m, \end{cases}$$

где $z_V = \frac{1}{N_a} \sum_{n=0}^{\infty} x_n^{(0)}$. С учетом неравенства $e^{-\vartheta m} \ll 1$ справедливо

$$z_V \approx \sum_{n=0}^s e^{-\vartheta n} = z_V(T_v^a).$$

В выражении (3.3) внутреннее суммирование по i , не внося большой ошибки, можно проводить от $i=0$, при этом основной вклад в $\sum_{i=0}^s (z_{ab} P^*)^{-1} \Pi_{i+2}^s$ вносят члены с $i > m$. В этом случае получим

$$(3.7) \quad K_d = e^{\Theta m(1-T/T_v^a)} / \left[z_V(T_v^a) \sum_{i=0}^s (z_{ab} P_{i+1,i})^{-1} e^{E_{i+1}/kT} \right].$$

В этом же приближении КСД в равновесном термостате с температурой T имеет вид

$$(3.8) \quad K_d^{(0)} = 1 / \left[z_V(T) \sum_{i=0}^s (z_{ab} P_{i+1,i})^{-1} e^{E_{i+1}/kT} \right].$$

Отношение КСД в небольшом термостате (3.7) к равновесной КСД (3.8):

$$(3.9) \quad K_d / K_d^{(0)} = (z_V(T) / z_V(T_v^a)) e^{\Theta m(1-T/T_v^a)}.$$

Из (3.9) видно, что уже при небольших превышениях T_v^a над T отношение $K_d / K_d^{(0)} \gg 1$.

Формула, подобная (3.9), впервые получена Лосевым [4] и Кузнецовым [5] при описании кинетики термической диссоциации в условиях, когда колебательная температура отличается от газовой.

Случай многоквантовых резонансных $V - V'$ -переходов ($p > 1$) принципиально не отличается от одноквантового ($p = 1$). Диссоциация практически не искажает распределения в области $n < m$, поэтому можно считать, что интенсивный многоквантовый $V - V'$ -обмен совместно с $V - T$ - и $V - V$ -обменом сформирует на нижних уровнях стационарное распределение типа (1.1); относительная заселенность x_m уровня m будет фиксирована. КСД в этом случае удобно записать в виде

$$K_d = x_m^{(0)} e^{E_m/kT} / \left[\sum_{i=0}^s (z_{ab} P_{i+1,i}^*)^{-1} \exp(E_{i+1}/kT) \right].$$

Заселенность $x_m^{(0)}$ по формуле (1.1) определяется не только колебательной температурой T_v^a , но и числом частиц в той группе уровней, в которую попадает уровень m . При достаточной концентрации молекул A $V - V$ -процессы, как было показано, бальманизируют распределение (1.4). Возникающее квазистационарное распределение, не возмущенное диссоциацией, совпадает с распределением (3.6). В этом случае для отношения КСД в небольшом термостате к равновесной КСД остается спра-

ведлива формула (3.9). При произвольной концентрации примесных молекул A

$$(3.10) \quad K_d/K_d^{(0)} = z_V(T) C_r e^{\theta m(1-T/T_r^a)}$$

Учитывая, что $C_r > C_0 e^{-\theta(p-r)}$ (следует из монотонности распределения (1.1)), отношение (3.10), как и (3.9), может на несколько порядков превысить единицу.

В заключение заметим, что повышение скорости диссоциации за счет резонансного $V - V'$ -обмена на нижних колебательных уровнях молекул примеси позволяет в принципе проводить химические реакции в небольшом мановском термостате при столь низких газовых температурах, при которых в обычных условиях эти реакции вообще не происходят.

Поступила 10 VIII 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Артамонова Н. Д., Платоненко В. Т., Хохлов Р. В. Об управлении химическими реакциями путем резонансного фотовоздействия на молекулы.— ЖЭТФ, 1970, т. 58, вып. 6.
2. Горошкоч А. А., Осипов А. И. О колебательной релаксации двухатомных молекул в небольшом мановском термостате.— ПМТФ, 1978, № 5.
3. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шеленин Л. А. Кипетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.
4. Лосев С. А., Генералов Н. А. К исследованию возбуждения колебаний и распада молекул кислорода при высоких температурах.— ДАН СССР, 1961, т. 141, с. 1072.
5. Кузнецов Н. М. Взаимосвязь процессов колебательной релаксации и диссоциации двухатомных молекул.— ДАН СССР, 1965, т. 164, с. 1097.

УДК 537.56

ВЛИЯНИЕ ПРЕДЬОНИЗАЦИИ НА РАЗВИТИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РАЗРЯДА В ГАЗЕ

Г. В. Гадияк, А. Г. Пономаренко, В. А. Швейгерт

(Новосибирск)

Проблема получения однородного газового разряда в больших объемах представляет значительный интерес в связи с разработкой лазеров на молекулярных газах. Для газоразрядных лазеров, в которых накачка активной среды осуществляется самостоятельным разрядом с предварительной ионизацией газа, можно выделить две группы неустойчивостей, приводящих к пинурованию объемного разряда. К первой группе относятся неустойчивости, связанные с вкладом определенной энергии в газ, например ионизационная либо перегревно-ионизационная неустойчивость [1]. Менее изучена, особенно в теоретическом плане, вторая группа физических процессов, приводящих к искровому пробоему газа на начальной стадии разряда. Вопрос о необходимых условиях однородного пробоя газа рассматривался в [2—4], где показано, что однородный разряд можно получить при квазистационарном механизме пробоя, когда происходит перекрытие соседних электронных лавин. При этом лишь на уровне оценок учитывалось то важное обстоятельство, что развитие разряда происходит в неоднородном электрическом поле, возникающем из-за объемного положительного заряда ионов. Для полного понимания процессов, приводящих к искровому пробоему газа, необходимо детальное исследование пространственно-временного распределения электрического поля и плотности заряженных частиц в межэлектродном промежутке.

Развитие самостоятельного разряда в полях, превышающих статическое пробивное поле, рассматривалось в [5—7]. Так как использование высокого напряжения на разряде связано с определенными техническими трудностями и снижением эффективности всей лазерной системы, то для создания газоразрядных лазеров особый интерес представляет исследование разряда в полях E , меньших статических пробивных $E_{ст}$. Возможность значительного снижения пробивного напряжения газа, находящегося в поле стационарного ионизирующего излучения, показана в [8, 9]. Разряд в воздухе с предварительной ионизацией при $E < E_{ст}$ исследовался теоретически и экспериментально в [10].

В данной работе рассматривается развитие одномерного разряда с предьонизацией в азоте. Исследуется зависимость времени формирования разряда от степени предьонизации, давления газа и напряженности электрического поля. Рассматривается вопрос об условиях возникновения искрового пробоя газа.