

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

**НЕРАВНОВЕСНЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ  
ПО КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ В ГАЗАХ**

**A. И. Осипов, Е. В. Ступоченко**

СОДЕРЖАНИЕ

§ 1. Введение . . . . .	81
2. Колебательная релаксация . . . . .	82
2.1. Введение . . . . .	82
2.2. Газокинетические уравнения . . . . .	83
2.3. Вероятности перехода . . . . .	83
2.4. Колебательная релаксация в изотермической системе. Релаксационное уравнение . . . . .	87
2.5. Колебательная релаксация в изотермической системе. Распределение молекул по колебательным уровням . . . . .	91
2.6. Колебательная релаксация в изолированной системе. Газокинетические уравнения . . . . .	94
2.7. Колебательная релаксация в изолированной системе. Распределение молекул по колебательным уровням . . . . .	97
§ 3. Распределение колебательной энергии в системах с источниками частиц . . . . .	99
3.1. Введение . . . . .	99
3.2. Термическая диссоциация как отрицательный источник колебательно-возбужденных молекул . . . . .	100
3.3. Распределение колебательной энергии в изолированной системе диссоциирующих молекул . . . . .	104
3.4. Распределение колебательной энергии в системе с положительными источниками (случай малой концентрации) . . . . .	106
3.5. Распределение колебательной энергии в однокомпонентной системе с положительными источниками . . . . .	109
Цитированная литература . . . . .	112

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Всякий процесс в газовой системе, протекающий с конечной скоростью, сопровождается возмущением равновесных функций распределения. Это возмущение может в различной степени затрагивать поступательные, вращательные, колебательные и другие степени свободы.

В настоящей статье предполагается осветить круг вопросов, связанных с нарушением равновесного распределения энергии по колебательным степеням свободы. До последнего времени эти вопросы находили свое применение лишь при изучении дисперсии ультразвука. Однако в настоящее время положение существенно изменилось.

Прежде всего, в связи с развитием аэродинамики больших скоростей практический интерес стало представлять изучение структуры ударных волн, которая во многом зависит от процессов колебательной релаксации. Развитие экспериментальных методов исследования состояния газа за фронтом ударной волны позволяет изучать процесс колебательной релаксации в условиях, весьма отличных от условий в ультразвуковых полях. С другой стороны, в химической кинетике выяснилось, что ряд реакций

приводят к возникновению колебательно-возбужденных молекул или проходит через промежуточные колебательно-возбужденные состояния. Примером последних реакций является термическая диссоциация молекул. В подобных реакциях возникают неравновесные распределения колебательной энергии, что в практическом встречаяющихся условиях способно существенно повлиять на кинетику процесса. Наконец, различные внешние воздействия типа электрического разряда или фотолиза также сопровождаются образованием колебательно-возбужденных молекул с неравновесным распределением.

При теоретическом исследовании подобных явлений возникает два рода задач: во-первых, вопрос о вероятности различных элементарных процессов в системе, решаемый методами квантовой или классической механики, и во-вторых, вопрос о статистических характеристиках системы, который сводится к решению соответствующих газокинетических уравнений.

В данной статье внимание уделяется в основном статистическим распределениям и их (взаимо)связи с кинетикой макропроцессов.

Естественно, конечно, что в указанном круге явлений практический интерес представляют системы, в которых возникают конечные возмущения равновесных функций распределения. В этом заключается принципиальное отличие рассматриваемых задач от аналогичных задач в теории диссипативных процессов, учитываемых в уравнениях гидродинамики с помощью коэффициентов переноса — вязкости, теплопроводности и т. п. Молекулярно-кинетической основой этих диссипативных процессов являются ничтожно малые возмущения равновесного распределения, которые полностью определяют значения коэффициентов переноса. В явлениях, подобных термической диссоциации, малые отклонения от Больцмановского распределения лишь слабо влияли бы на кинетику процесса. Этим в значительной мере определяется метод решения задач. Он должен правильно описывать конечные отклонения от статистического равновесия.

Рассматриваемые неравновесные системы и связанные с ними задачи естественно разбиваются на две группы. К первой из них относятся системы с первоначально неравновесным распределением, в которых протекает процесс установления равновесия. Ко второй относятся системы со стационарным или квазистационарным (но не равновесным) распределением, которое устанавливается под влиянием постоянно действующих или медленно меняющихся со временем возмущающих факторов. Подобные возмущения формально могут рассматриваться как (квази)стационарные — положительные или отрицательные — источники частиц. Рассмотрению процессов установления колебательного равновесия в системе с начальным неравновесным распределением посвящен § 2. В § 3 обсуждается распределение колебательной энергии в системах с источниками частиц.

## § 2. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

**2.1. Введение.** Процесс установления равновесия по колебательным степеням свободы (колебательная релаксация) представляет интерес во многих областях физики. В частности, его необходимо принимать во внимание при определении толщины ударных волн в двухатомных газах, при рассмотрении спектров поглощения продуктов импульсного фотолиза, в теории дисперсии ультразвуковых волн, при анализе спектров хемилюминесценции, в теории горения и т. д. Помимо этого, колебательная релаксация выступает как самостоятельная стадия в таких сложных процессах, как термическая диссоциация двухатомных молекул или процесс установления квазистационарного распределения энергии в системах с положи-

тельными источниками. В указанных примерах колебательная релаксация представляет собой быстрый процесс, в результате которого устанавливается квазистационарное распределение колебательной энергии, определяемое в каждый данный момент времени значениями медленно меняющихся параметров — таких, как состав (неравновесный) смеси или интенсивность источников и т. п. В этом смысле можно говорить о синхронизации распределения с указанными величинами.

Приведенные примеры показывают на целесообразность отдельного рассмотрения процессов колебательной релаксации в системах с неравновесными начальными условиями.

**2.2. Газокинетические уравнения.** Начнем с простейшего случая — колебательной релаксации в системе двухатомных молекул, составляющих небольшую примесь в инертном одноатомном газе. Процесс колебательной релаксации в такой системе осуществляется при взаимодействии двухатомных молекул с молекулами одноатомного газа. Взаимодействием двухатомных молекул друг с другом можно пренебречь.

В результате указанного взаимодействия происходит обмен энергией между колебательными и поступательными степенями свободы сталкивающихся молекул. Система уравнений, описывающая колебательную релаксацию, представляет систему уравнений баланса для числа молекул на каждом колебательном уровне. Если через  $x_n(t)$  обозначить концентрацию молекул на  $n$ -м колебательном уровне, то эта система примет вид

$$\frac{dx_n}{dt} = Z \left( \sum_{m \neq n} P_{mn} x_m - x_n \sum_{m \neq n} P_{nm} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (2,1)$$

где  $P_{ij}$  — вероятность перехода молекулы из  $i$ -го колебательного состояния в  $j$ -е при столкновении с атомом,  $Z$  — число столкновений, испытываемых молекулой в 1 сек; считается, что  $Z$  не зависит от колебательного состояния молекулы. Последнее условие не выполняется строго, но его можно принять, так как в большинстве практических случаев амплитуда колебаний атомов в молекуле мала по сравнению со средним расстоянием между атомами в молекуле. При написании системы (2,1) относительное поступательное движение рассматривалось классическим образом. Это не является ограничением, поскольку в практически интересных случаях плотность и температура систем таковы, что квантовыми поправками, связанными с конечной длиной дебориевской волны, можно пренебречь. В записи уравнения (2,1) предположено, что колебательное движение можно рассматривать независимо от остальных видов внутренних движений: вращательного, электронного и т. д. При этом мы оставляем в стороне вопрос о строгом выводе газокинетических уравнений для частиц с внутренними степенями свободы.

**2.3. Вероятности перехода.** Прежде чем решать систему (2,1), необходимо конкретизировать вид вероятностей перехода  $P_{nm}$ . Вероятности  $P_{nm}$  определяются следующим выражением:

$$P_{nm} = 2 \left( \frac{\mu}{2kT} \right)^2 \int_0^{\infty} v^3 p_{nm}(v) \exp \left( -\frac{\mu v^2}{2kT} \right) dv, \quad (2,2)$$

где  $\mu$  — приведенная масса сталкивающихся молекул,  $p_{nm}(v)$  — вероятность перехода молекулы из  $n$ -го колебательного состояния в  $m$ -е при столкновении с атомом, движущимся с относительной скоростью  $v$ . Величина  $p_{nm}(v)$  вычисляется квантовомеханическими методами путем решения уравнения Шредингера, описывающего процесс столкновения. В соответствии с предыдущим, относительное движение сталкивающихся молекул

в этой задаче рассматривается классическим образом. Подобный расчет  $P_{nm}$  указанным методом выполнен в работах<sup>1-3</sup>. В настоящем изложении мы ограничимся лишь качественной картиной вывода, останавливаясь только на тех моментах, которые будут существенны для последующего изложения.

Процесс перехода поступательной энергии в колебательную при столкновении для большинства молекул происходит без изменения их электронного состояния. Последнее обстоятельство позволяет отвлечься от электронных степеней свободы и рассматривать молекулу как некоторый осциллятор. В качестве первого приближения обычно не учитывается влияние вращения на вероятности  $p_{nm}$ . Однако его приходится принимать во внимание при обсуждении ряда вопросов: термическая диссоциация, колебательная релаксация в двухатомных газах и т.д. Время установления равновесия по вращательным степеням свободы порядка времени нескольких свободных пробегов. Поэтому при обсуждении колебательной релаксации практически не возникает вопрос о нарушении вращательного равновесия. Возможность обоснованного рассмотрения процесса колебательной релаксации связана с большим различием времен релаксации для вращательных, колебательных и электронных степеней свободы.

Процесс столкновения осциллятора с атомом благодаря тому, что относительное движение сталкивающихся частиц рассматривается классическим образом, описывается как процесс воздействия внешней силы на осциллятор. Для большинства рассматриваемых молекул время силового воздействия на осциллятор или продолжительность столкновения  $\tau$  значительно больше периода собственных колебаний осцилляторов  $\omega^{-1}$ .

В соответствии с общей теорией адиабатических инвариантов, вероятность перехода осциллятора из одного квантового состояния в другое в результате такого столкновения будет мала, поэтому для определения  $p_{nm}(v)$  можно пользоваться теорией возмущений.

В простейшем одномерном случае уравнение Шредингера, описывающее процесс столкновения, имеет вид

$$ih \frac{da_k}{dt} = \sum a_m(t) V_{km}(r(t)) \exp i\omega_{km} t' \quad (2,3)$$

$$a_m(-\infty) = \delta_{nn}.$$

Уравнение (2,3) записано в представлении, определяемом собственными функциями невозмущенного гамильтонiana молекулы.  $V_{km}(r(t))$  — матричный элемент потенциала межмолекулярного взаимодействия,  $r(t)$  — классическая траектория относительного движения центров тяжести сталкивающихся частиц.

В первом приближении теории возмущений вероятность  $p_{nm}(v)$  определяется выражением

$$p_{nn}(v) = |a_n(\infty)|^2 = \left| \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} V_{nn}(r(t)) \exp i\omega_{nn} t dt \right|^2. \quad (2,4)$$

Формулу (2,4) можно упростить. Амплитуда колебаний атомов в молекуле на низших колебательных уровнях мала по сравнению с радиусом межмолекулярного взаимодействия, поэтому  $V(r, x)$  можно разложить в ряд по степеням  $x - x_{\text{равн}}$ , где  $x$  — внутримолекулярная координата, и ограничиться линейным членом. В таком случае

$$V_{nm}(r) \equiv (n | V(r, x) | m) = \left( n \left| V(r, 0) + x \frac{\partial V}{\partial x} \right| m \right) = x_{nm} \frac{\partial V}{\partial x}. \quad (2,5)$$

Постоянным членом  $V(r, 0)$  можно пренебречь, поскольку он не сказывается на величине вероятностей перехода. Величину интеграла, входящего в (2,4), можно оценить способом, предложенным в работе<sup>2</sup>. Будем рассматривать время  $t$  как комплексную переменную и сместим путь интегрирования с действительной оси в верхнюю полуплоскость. Смещение контура интегрирования можно производить до тех пор, пока не будет достигнута особая точка подынтегрального выражения. В рассматриваемом случае особая точка соответствует такому значению  $t_1$ , при котором

$$V_{nm}(r(t_1)) = \infty. \quad (2,6)$$

Основную роль в интеграле играет непосредственная окрестность особой точки, поэтому

$$P_{nm}(v) \sim e^{2i\omega_{nm}t_1} = e^{-\omega_{nm}\tau}, \quad (2,7)$$

где

$$\tau = -2it_1.$$

Значение  $\tau$  или  $t_1$  определяется из условия (2,6). Приближенно величину  $\tau$  можно оценить путем следующих соображений;  $\tau$  является характерным временем в рассматриваемой задаче. Из двух характерных величин, фигурирующих в теории столкновения — скорости до столкновения ( $v$ ) и радиуса межмолекулярного взаимодействия ( $a$ ) — можно составить только одну комбинацию размерности времени, т. е.  $\tau \sim \frac{a}{v}$ . Точный расчет времени  $\tau$  в случае экспоненциального потенциала взаимодействия  $V = V_0 e^{-\alpha r}$  приводит к значению  $\tau = \frac{2\pi}{\alpha v}$ .

Усреднение по тепловым скоростям (см. (2,2)) выполнено в работах<sup>3,4</sup>, где для  $P_{nm}$  получено аналитическое выражение. Отметим следующее существенное обстоятельство. Подынтегральное выражение (2,2) имеет, как легко видеть, резкий максимум, положение которого определяется условием минимума показателя экспоненты  $(\omega\tau + \frac{\mu v^2}{2kT})$ . Из этого условия можно найти величину скорости ( $v^*$ ), которой соответствует максимум подынтегрального выражения:

$$v^* = \left( \frac{2\pi k T \omega_{nm}}{\mu \alpha} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2,8)$$

Основной вклад в интеграл (2,2) вносит область переменных в окрестности  $v^*$ , поэтому

$$P_{nm} \sim |x_{nm}|^2 \exp \left( -\omega_{nm} \frac{2\pi}{\alpha v^*} - \frac{\mu v^*}{2kT} \right) = |x_{nm}|^2 \exp(-3\chi), \quad (2,9)$$

где

$$\chi = \frac{\mu v^{*2}}{2kT} = \left( \frac{\pi^2 \mu \omega_{nm}^2}{2\alpha^2 k T} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{2} \omega \tau^*, \quad \tau^* = \frac{2\pi}{\alpha v^*}. \quad (2,10)$$

В практически интересной области температур  $\chi = 5 \div 10$  для различных газов<sup>4</sup>. Таким образом, для вероятности перехода  $P_{nm}$ , а следовательно, и для процесса превращения поступательной энергии в колебательную, существенны только столкновения таких частиц, скорости которых лежат в хвосте максвелловского распределения. Отсюда следует, что релаксационные характеристики при обычных температурах дают сведения о высокоэнергичных столкновениях, т. е. столкновениях, которые типичны для газа, имеющего температуру  $\chi T$ .

Основываясь на выражении (2,9), можно сделать следующие выводы. Поскольку вероятность экспоненциально зависит от переданной энергии, практически разрешенными оказываются лишь переходы между соседними уровнями; это утверждение не зависит от модели молекулы. В случае модели гармонического осциллятора в рассматриваемом приближении оно является точным, так как для гармонического осциллятора  $x_{nm}$  отличны от нуля только для  $m = n \pm 1$ . Из выражения (2,9) видно, что  $\ln P_{nm} \sim -T^{-\frac{1}{3}}$ . Этот факт служит основой экспериментальной проверки теории колебательной релаксации. Все предыдущие рассуждения основывались на полуklassическом методе вычисления вероятностей перехода, предложенном в работе<sup>1</sup>. Квантовомеханический расчет вероятностей перехода проведен в<sup>4,5,6</sup>. Эквивалентность выражений для вероятностей перехода, получаемых при применении полукlassического и последовательного квантовомеханических методов, показана в<sup>7,4</sup>. Интересно отметить, что правильное выражение для энергии, которую получает осциллятор в среднем при одном столкновении с атомом, можно получить и из чисто классических соображений<sup>8,9-11</sup>. До сих пор мы ограничивались случаем  $\omega t \gg 1$ . Однако при быстрых столкновениях с тяжелыми молекулами или молекулами, находящимися на верхних колебательных уровнях, выполняется противоположное условие,  $\omega t \ll 1$ . В частности,  $\omega t \ll 1$  при столкновении молекул  $J_2$  и  $He$  в газе при комнатных температурах. Вероятности перехода  $P_{nm}$  при  $\omega t \ll 1$  можно рассчитать, воспользовавшись (2,3)<sup>12</sup>. При  $\omega t \ll 1$  экспоненту в уравнении (2,3) можно заменить единицей. В таком случае систему уравнений (2,3) можно решить точно; при этом вероятности перехода  $p_{nm}$  записываются в виде

$$P_{nm}(v) = |a_m(\infty)|^2 = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x) \exp(-2ik_n \lambda x) \psi_n(x) dx \right|^2, \quad (2,11)$$

где  $\psi_p(x)$  — волновая функция молекулы в  $p$ -м колебательном состоянии, а  $k_n = \frac{\mu v}{\hbar}$ . Выражение (2,11) получается и при последовательном квантовомеханическом расчете<sup>13,14</sup>.

Анализ (2,11) показывает, что при столкновении в условиях сильной неадиабатичности ( $\omega t \ll 1$ ) наряду с соседними колебательными уровнями могут возбуждаться и следующие. Выражение (2,11) можно упростить. В частности, при  $k_n x_{cp} \ll 1$ , где  $x_{cp}$  — средняя амплитуда колебаний атомов в молекуле, экспоненту в (2,11) можно разложить в ряд. Ограничивааясь первым неисчезающим членом, получаем

$$p_{nn}(v) = |k_n x_{nm}|^2. \quad (2,12)$$

Указанный случай реализуется, например, при столкновении  $J_2$  с  $He$  в газовой смеси, температура которой не превосходит 1000° К.

Для гармонического осциллятора  $x_{nm}$  отличны от нуля лишь при  $m = n \pm 1$ , поэтому в рассматриваемых условиях даже при неадиабатических столкновениях практически разрешенными оказываются лишь переходы на соседние уровни. Физическая интерпретация этого результата очевидна. Условие  $k_n x_{cp} \ll 1$  ограничивает энергию относительного движения такими значениями, при которых реально возбуждение лишь одного колебательного кванта. Усредненное по максвелловскому распределению выражение (2,12) имеет вид

$$P_{n+1,n} = (n+1) P_{10}, \quad (2,13)$$

тде

$$P_{10} = \frac{2kT}{\hbar\omega} \frac{\mu}{M}; \quad (2.14)$$

здесь  $\mu$  — приведенная масса сталкивающихся частиц,  $M$  — приведенная масса молекулы.

Итак, вероятности перехода при столкновении атомов с молекулами рассчитаны лишь в двух предельных случаях ( $\omega t \gg 1$  и  $\omega t \ll 1$ ). Вычисления вероятностей  $P_{nm}(v)$  при произвольном значении  $\omega t$ , по-видимому, требуют применения численных методов и в настоящее время отсутствуют.

2.4. Колебательная релаксация в изотермической системе. Релаксационное уравнение. Ограничиваюсь одноквантовыми переходами, систему уравнений, описывающую процесс колебательной релаксации двухатомных молекул, составляющих небольшую примесь в одноатомном газе, в соответствии с пп. 2.2 и 2.3 можно записать в виде

$$\frac{dx_n}{dt} = Z(P_{n+1,n}x_{n+1} - P_{n,n+1}x_n + P_{n-1,n}x_{n-1} - P_{n,n-1}x_n) \quad (n=0, 1, 2, \dots), \quad (2.15)$$

$$x_n|_{t=0} = x_n(0).$$

В этом случае система (2.15) является линейной системой с постоянными коэффициентами. Зависимые от температуры коэффициенты  $P_{nm}$  можно считать постоянными, так как в рассматриваемых условиях процесс колебательной релаксации происходит изотермически.

Решение системы (2.15) определяет функции  $x_n(t)$  и позволяет проследить за поведением молекул на каждом из колебательных уровней. Постановка задачи в таком виде имеет смысл и будет подробно рассмотрена в п. 2.5.

Во многих практических задачах, однако, интерес представляет не функция распределения, а поведение некоторых макроскопических характеристик, в частности колебательной энергии. Такая постановка задачи характерна для релаксационной гидродинамики.

Релаксационное уравнение для колебательной энергии можно получить из системы (2.15), не решая последней<sup>2</sup>. Рассмотрим модель гармонического осциллятора. В этом случае

$$[x_{n+1,n}]^2 = (n+1)[x_{10}]^2, \quad \text{а} \quad \omega_{n+1,n} = \omega$$

и не зависит от номера  $n$ . Вероятности перехода можно записать в виде (2.13):

$$P_{n+1,n} = (n+1)P_{10}, \quad \text{причем} \quad P_{01} = P_{10}e^{-\theta}, \quad (2.16)$$

где  $\theta = \frac{\hbar\omega}{kT}$ . Последнее условие связано с максвелловским распределением скоростей сталкивающихся молекул и вытекает из принципа детального равновесия.

С учетом (2.16) систему (2.15) можно записать в следующем виде:

$$\frac{dx_n}{dt} = ZP_{10} \{(n+1)x_{n+1} - [(n+1)e^{-\theta} + n]x_n + ne^{-\theta}x_{n-1}\} \quad (n=0, 1, 2, \dots). \quad (2.17)$$

Умножим уравнение (2.17) на  $\hbar\omega n$  и просуммируем по всем  $n$ . После несложных преобразований получаем следующее уравнение:

$$\frac{dE}{dt} = -ZP_{10}(1-e^{-\theta}) \left\{ E - \frac{\hbar\omega e^{-\theta}}{1-e^{-\theta}} \right\},$$

где  $E = \hbar\omega \sum n x_n(t)$  — колебательная энергия, а

$$\hbar\omega \frac{e^{-\theta}}{1-e^{-\theta}} \equiv \hbar\omega (1 - e^{-\theta}) \sum n e^{-\theta}$$

— равновесное значение колебательной энергии  $E_0(T)$ .

Таким образом, релаксационное уравнение для колебательной энергии имеет вид

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{1}{\tau} (E - E_0(T)), \quad (2,18)$$

где

$$\tau = [ZP_{10}(1 - e^{-\theta})]^{-1}. \quad (2,19)$$

Это — общий вид релаксационного уравнения для любой физической величины в состоянии, мало отличающемся от равновесного. В случае модели гармонического осциллятора это уравнение справедливо при любых отклонениях от состояния равновесия.

Уравнение (2,19) определяет время колебательной релаксации. Эта характеристика релаксационного процесса является одной из наиболее важных в теории явлений, связанных с установлением равновесия по колебательным степеням свободы.

С математической точки зрения полная колебательная энергия является одной из нормальных координат системы (2,17)<sup>15</sup>. Остальные нормальные координаты не имеют такого очевидного физического смысла и, как показано в работе<sup>16</sup>, релаксируют значительно быстрее.

Решение уравнения (2,18) имеет экспоненциальный вид:

$$E(t) - E_0 = [E(0) - E_0] e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2,20)$$

и зависит только от полной колебательной энергии в начальный момент времени. Способ распределения молекул по колебательным уровням при заданном значении полной колебательной энергии не влияет на процесс релаксации.

Последнее обстоятельство характерно для модели гармонического осциллятора<sup>16</sup>. Для ангармонического осциллятора процесс колебательной релаксации зависит как от способа распределения молекул по колебательным уровням, так и от начального значения колебательной энергии<sup>17</sup>. При такой зависимости процесс релаксации колебательной энергии, вообще говоря, уже не будет описываться уравнением (2,18). Однако в большинстве практических случаев (колебательная релаксация в ударных волнах и при распространении ультразвуковых колебаний) процесс релаксации колебательной энергии с достаточной степенью точности может описываться уравнением (2,18). Это относится ко всем процессам, в которых основную роль играют молекулы на нижних колебательных уровнях, поскольку роль ангармоничности в этом случае незначительна.

Время релаксации, определяемое (2,19), является величиной, которая непосредственно измеряется в эксперименте. К настоящему времени имеются десятки экспериментальных работ, в которых изучается зависимость  $\tau$  от температуры для различных газов. Наибольшее количество результатов, касающихся поведения  $\tau$  при высоких температурах, получено при изучении колебательной релаксации в ударных трубах. Подробная библиография этих работ дана в<sup>18</sup>. Приведем результаты, относящиеся к кислороду. Колебательная релаксация в этом газе была исследована

в широком диапазоне температур. В частности, в работе<sup>19</sup> диапазон температур составлял  $1200 \div 7000^{\circ}$  К.

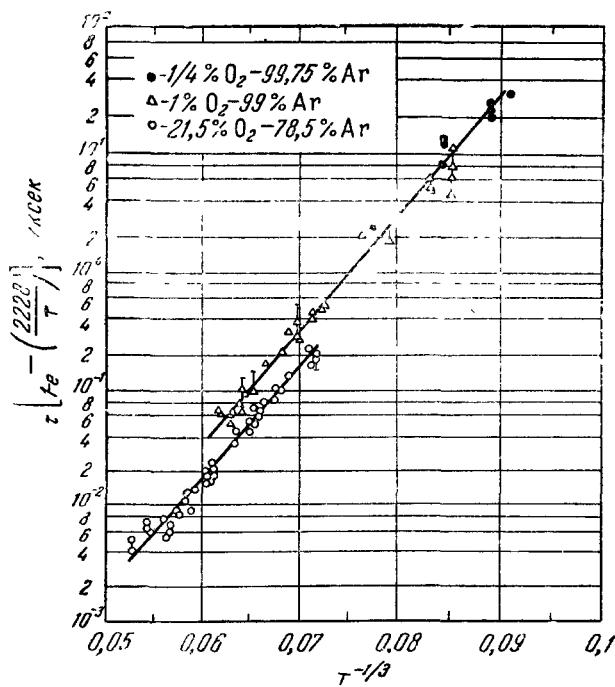


Рис. 1.

На рис. 1, взятом из работы<sup>19</sup>, приведена зависимость  $\tau (1 - e^{-\theta})$  от  $T^{-1/3}$ . В логарифмической шкале эта зависимость носит линейный характер в согласии с выводами п. 2.3. Чтобы не создалось впечатление о случайному совпадении теоретических и экспериментальных результатов, приведем сводный рис. 2, на котором  $Z_{\text{кол}} = \frac{1}{P_{10}}$  отложена как функция  $\omega \tau^*$  для различных газов. Из рис. 2 видно, что в основном зависимость между  $Z_{\text{кол}}$  и  $\omega \tau^*$  в логарифмической шкале является линейной; небольшие отклонения от линейности можно объяснить, например, учитывая зависимость предэкспоненциального множителя в  $P_{10}$  от температуры<sup>26</sup> или предположив зависимость параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия, аппроксимирующего истинное взаимодействие молекул, от энергий налетающих частиц.

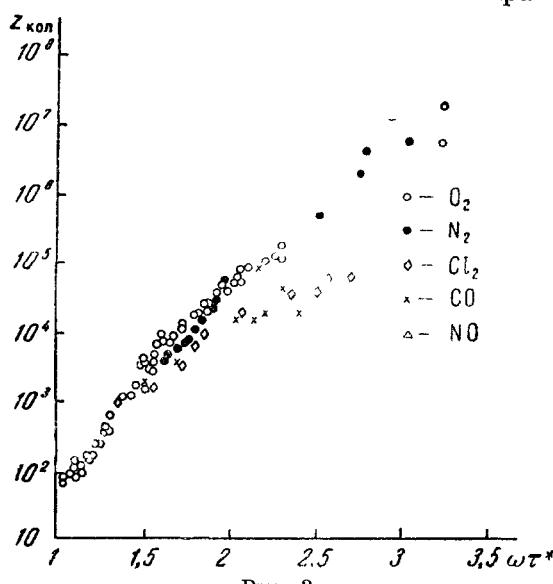


Рис. 2.

Существование линейной зависимости между  $\ln Z_{\text{кол}}$  и  $\omega\tau^*$  подтверждает предположение об адиабатическом механизме возбуждения колебаний для большинства рассмотренных молекул. Исключением из этого правила является, по-видимому, NO (в основном электронном состоянии) и другие радикалы. Для NO экспериментально наблюдаемое время колебательной релаксации оказывается значительно меньше времени колебательной релаксации  $N_2$  и  $O_2$ <sup>20</sup>.

Существуют два различных объяснения указанного различия. В работах<sup>10, 20</sup> аномально короткое время колебательной релаксации NO связывают с эффектом сил притяжения, проявляющихся в образовании димеров. Соответствующие расчеты приводят к хорошему согласию с экспериментальными данными. В работе<sup>21</sup> указанное различие объясняется участием электронной оболочки NO в процессе перехода поступательной энергии в колебательную. В частности, показано, что при неадиабатическом возбуждении (в смысле изменения электронного состояния налетающей пары молекул NO в процессе столкновения) возможны электронные переходы между состояниями, которые возникают из начального состояния, вырожденного на бесконечности. При условии равенства частот электронного перехода и колебаний ядер возникает своеобразный резонанс, который обусловливает сравнительно большие сечения возбуждения колебаний. Соответствующий расчет также приводит к хорошему согласию с экспериментальными данными. Однако между этими теориями существует одно принципиальное отличие: они приводят к разным температурным зависимостям времени колебательной релаксации  $\tau$ . Так, в первом случае температурная зависимость в основном определяется формулой (2,9), т. е.

$$\ln \tau (1 - e^{-\theta}) \sim T^{-\frac{1}{3}},$$

а во втором случае  $\ln \tau (1 - e^{-\theta}) \sim \frac{\varepsilon_0}{kT}$ , причем  $\varepsilon_0 \sim 1000 \div 2000^\circ \text{ К}$ . Это обстоятельство может быть использовано для экспериментальной проверки изложенных теоретических представлений. Однако имеющиеся экспериментальные данные<sup>20, 22</sup> относятся практически только к двум значениям температуры. Измерения времени колебательной релаксации NO (в основном электронном состоянии) в широком диапазоне температур в настоящее время отсутствуют (см. примечание при корректуре на стр. 112).

Интересно рассмотреть также случай колебательной релаксации  $J_2$  в смеси  $J_2$  — He. Как уже отмечалось в п. 2.3, несмотря на то, что процесс столкновений  $J_2$  — He при температурах выше комнатных происходит в условиях сильной неадиабатичности ( $\omega \ll 1$ ), практически разрешенными оказываются лишь переходы на соседние колебательные уровни. Применяя схему, развитую в настоящем параграфе и используя (2, 14), получаем для времени колебательной релаксации  $J_2$  в смеси  $J_2$  — He следующее выражение<sup>23</sup>:

$$\tau = \left[ Z \frac{2kT}{\hbar\omega} \frac{\mu}{M} (1 - e^{-\theta}) \right]^{-1}.$$

Найденное значение  $\tau$  справедливо примерно от комнатных температур до  $1000^\circ \text{ К}$ . В этих условиях  $1 - e^{-\theta} \sim \theta = \frac{\hbar\omega}{kT}$ , поэтому  $\tau Z \sim 2 \frac{\mu}{M}$ , т. е. практически не зависит от температуры. Однако в настоящее время экспериментальные данные о колебательной релаксации  $J_2$  в смеси  $J_2$  — He в условиях применимости полученной формулы отсутствуют.

На рис. 1 и 2 сравнивается лишь температурный ход экспериментальных и теоретических кривых  $\tau = \tau(T)$ . Числовые же теоретические результаты отличаются от экспериментальных примерно на порядок. Луч-

шего совпадения результатов в настоящее время трудно ожидать. Действительно, в существующих теоретических расчетах, помимо общих недостатков (неучет ангармоничности, приближенный учет возбуждения вращений при расчете вероятности  $P_{10}$  в трехмерном случае и т. д.) имеется одна практическая трудность, связанная с отсутствием точных сведений о потенциале межмолекулярного взаимодействия и, в частности, о величине  $a$ . Существующие данные позволяют определять  $a$  с точностью 200–300%<sup>24</sup>. Эта точность оказывается недостаточной, поскольку изменение  $a$  на 10% может при определенных условиях изменять значение  $\tau$  на порядок<sup>4</sup>. Такая чувствительность  $\tau$  к значению  $a$  позволяет сформулировать обратную задачу и по известным экспериментальным значениям  $\tau$  определить величину  $a$ . Эта задача имеет важное значение, поскольку она формулирует метод, позволяющий определять характеристики потенциала межмолекулярного взаимодействия в области энергий, которая до последнего времени была исследована мало. Действительно, потенциал межмолекулярного взаимодействия достаточно хорошо известен в области энергий до 1000° К, где имеются многочисленные данные по коэффициентам переноса, и в области энергий, соответствующих нескольким тысячам градусов, где имеются данные, полученные с помощью метода молекулярных пучков<sup>25</sup>.

Промежуточная область энергий, важная для расчетов свойств переноса высокотемпературных газов, оставалась незаполненной. Изучение колебательной релаксации позволяет в какой-то мере заполнять этот пробел. Полученные таким образом данные о потенциале межмолекулярного взаимодействия (рис. 3) хорошо «спиваются» с результатами исследований в области малых и больших энергий<sup>26 27</sup>.

Таким образом, изучение колебательной релаксации дает сведения не только о механизме обмена энергией при молекулярных столкновениях, но и позволяет также ответить на ряд смежных вопросов, каким, в частности, является вопрос о межмолекулярном взаимодействии.

**2.5. Колебательная релаксация в изотермической системе.** Распределение молекул по колебательным уровням. При изучении колебательной релаксации оптическими методами, в частности методом поглощения ультрафиолетового излучения<sup>18</sup>, удается измерять число молекул на отдельных колебательных уровнях. В связи с этим возникает вопрос о получении полного решения системы уравнений (2,15), описывающего распределение молекул на отдельных колебательных уровнях.

Прежде чем исследовать методы получения общего решения, рассмотрим одно частное решение, которое имеет большой практический интерес. Так же как и в предыдущем п. 2.5, ограничимся моделью гармонического осциллятора, т. е. будем исследовать систему (2,17). Система (2,17) имеет решение вида

$$x_n(t) = (1 - e^{-\Phi(t)}) e^{-n\Phi(t)}, \quad (2,21)$$

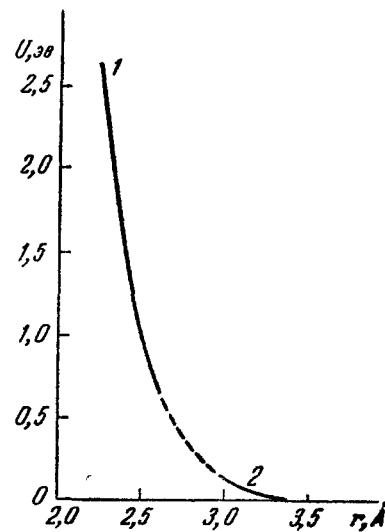


Рис. 3. Потенциальная энергия  $O_2 - O_2$ , рассчитанная 1) по данным о колебательной релаксации, 2) по данным о вязкости.

где  $\vartheta(t)$  — известная функция времени, не зависящая от  $n$ . Последнее обстоятельство является важным.

В справедливости решения (2,21) можно убедиться, подставив его в (2,17). В этом случае система уравнения (2,17) сводится к одному уравнению, определяющему функцию  $\vartheta(t)$ :

$$\frac{d\vartheta}{dt} = ZP_{10} (1 - e^{-\vartheta}) (e^{-\vartheta} - e^{-\vartheta_0}) e^{\vartheta}. \quad (2,21)$$

Решение полученного уравнения имеет вид

$$\vartheta(t) = \ln \left[ \frac{e^{-\frac{t}{\tau}} (1 - e^{\theta - \theta_0}) - e^{\theta} (1 - e^{-\theta_0})}{e^{-\frac{t}{\tau}} (1 - e^{\theta - \theta_0}) - (1 - e^{-\theta_0})} \right], \quad (2,22)$$

где  $\tau$  — время колебательной релаксации, определенное выражением (2,19), а  $\vartheta_0 = \vartheta(0)$ .

Физический смысл полученного решения очевиден. Предположим, что в начальный момент времени функция распределения молекул по колебательным уровням имеет вид больцмановской функции с температурой, отличной от температуры окружающего одноатомного газа, т. е.  $x_0(0) = (1 - e^{-\theta_0}) e^{-n\theta_0}$ . В этом случае процесс колебательной релаксации будет происходить таким образом, что функция распределения, сохраняя свою первоначальную форму, будет менять только колебательную температуру. Иными словами, в процессе колебательной релаксации имеет место закон сохранения формы функции распределения, если начальное распределение бульцмановское. Аналогичное положение наблюдается и при релаксации поступательных степеней свободы в газе, состоящем из максвелловских молекул<sup>28</sup>.

Частное решение (2,21) системы (2,17) впервые найдено в работе<sup>29</sup> и широко используется при практических расчетах<sup>30,31</sup>. Следует, однако, подчеркнуть, что закон сохранения формы бульцмановского распределения справедлив лишь в системе гармонических осцилляторов.

Общее решение системы уравнений (2,17) ищется обычными методами. Система (2,17) представляет собой систему линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, поэтому ее решение можно записать в виде

$$x_n(t) = \sum a_{nm} e^{-\mu_m t}.$$

В работе<sup>29</sup> показано, что применительно к системе (2,17)

$$a_{nm} = \alpha_m l_n(m), \quad \mu_m = m [ZP_{10} (1 - e^0)],$$

где  $I_n(m)$  — полиномы Готлиба.

Таким образом, общее решение системы (2,17) имеет вид

$$x_n(t) = \sum \alpha_m l_n(m) e^{-\frac{mt}{\tau}}, \quad (2,23)$$

где  $\tau$  — время релаксации (см. (2,19)), а  $\alpha_m$  определяется начальными условиями.

Существенная особенность решения (2,23) заключается в том, что наибольшее время релаксации, которое по существу и определяет временной ход  $x_n(t)$ , согпадает с временем релаксации колебательной энергии.

Решение (2,23) не всегда удобно для практических расчетов, поэтому часто пользуются несколько другим видом решения, полученным по методу производящей функции<sup>29</sup>.

Пусть

$$G(z, t) = \sum z^n x_n(t).$$

Умножая (2,17) на  $z^n$  и суммируя по всем  $n$ , получаем для  $G(z, t)$  уравнение

$$\frac{1}{k} \frac{\partial G}{\partial t} = (z - 1) e^{-\theta} \left\{ \frac{\partial G}{\partial z} [(z - 1) + (1 - e^\theta)] + G \right\}, \quad (2,24)$$

где

$$k = ZP_{10}.$$

Решение уравнения (2,24) имеет вид

$$G(z, t) = \frac{1 - e^\theta}{(z - e^\theta) - (z - 1) e^{-t/\tau}} G_0 \left( \frac{(z - 1) e^{-t/\tau} e^\theta - (z - e^\theta)}{(z - 1) e^{-t/\tau} - (z - e^\theta)} \right), \quad (2,25)$$

где  $G_0(y)$  — произвольная функция, определяемая из начальных условий  $G_0(z) = G(z, 0) = \sum z^n x_n(0)$ .

В некоторых практических интересных случаях можно не пользоваться общими выражениями (2,23) или (2,25), а ограничиться исследованием более простых частных решений. С этой точки зрения рассмотрим процесс колебательной релаксации кислорода в экспериментах Норриша и др.<sup>32</sup>.

В этих экспериментах колебательно-возбужденные молекулы кислорода с преимущественным распределением на восьмом уровне получались при импульсном фотолизе двуокиси хлора в присутствии больших количеств азота. Путем измерения интенсивности полос поглощения кислорода, соответствующих шестому колебательному уровню, в различные моменты времени после прекращения облучения было определено время жизни молекул кислорода на шестом колебательном уровне. Время жизни оказалось обратно пропорциональным начальному давлению окиси хлора, которое менялось от 0,25 до 0,75 мм Hg и практически не зависело от давления азота (145–730 мм). Последний результат показывает, что основным процессом, приводящим к дезактивации кислорода, является обмен энергией при столкновениях молекулы кислорода с одной из молекул, являющейся продуктом разложения двуокиси хлора. Такой молекулой по оценкам Норриша является окись хлора ( $\text{ClO}$ ). Зная время жизни молекул кислорода и механизм, приводящий к дезактивации, можно попытаться определить вероятность превращения колебательной энергии кислорода при столкновении с молекулой окиси хлора.

Система уравнений, описывающая процесс колебательной релаксации молекул кислорода, находящихся на шестом колебательном уровне, имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dx_n}{dt} &= -ZP_{n, n-1} x_n, \\ \frac{dx_{n-1}}{dt} &= Z(P_{n, n-1} x_n - P_{n-1, n-2} x_{n-1}), \\ \frac{dx_{n-2}}{dt} &= Z(P_{n-1, n-2} x_{n-1} - P_{n-2, n-3} x_{n-2}), \quad x_m(0) = \delta_{m8} \end{aligned} \quad (2,26)$$

и получается из (2,15) путем вычеркивания всех членов, описывающих процессы возбуждения молекул кислорода.

В рассматриваемых условиях ( $T = 288^\circ \text{ K}$ ,  $n = 6 \div 8$ ) это пренебрежение является законным, поскольку вероятность возбуждения  $P_{n, n+1} = P_{n+1, n} e^{-\frac{\Delta E_{n, n+1}}{kT}}$  примерно в  $10^3$  раз меньше вероятности дезактивации.

Последнее условие позволило свести бесконечную систему уравнений (2,15) к системе трех уравнений. Система (2,26) описывает переходы между уровнями, которые в первом приближении можно считать эквидистантными, и для  $P_{nm}$  можно воспользоваться (2,16). Следует, однако, помнить, что в этом случае величина  $P_{10}$  характеризирует вероятность перехода для осциллятора, колебательный квант которого равен среднему колебательному кванту молекулы кислорода для рассматриваемых уровней.  $Z$  в (2,26) равно числу столкновений молекулы кислорода с молекулами оксида хлора в 1 сек. Поскольку концентрация молекул ClO в процессе колебательной релаксации меняется,  $Z$  является функцией времени. Эту функцию легко найти:  $Z = Z_0 [ClO]$ . Концентрация ClO меняется вследствие реакции  $ClO + ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$ , константа скорости которой  $k$  известна:  $\frac{d[ClO]}{dt} = -k[ClO]^2$ . Поэтому  $[ClO] = \frac{c_0}{1+c_0 kT}$ , где  $c_0$  — начальная концентрация ClO. Зная зависимость  $Z$  от времени, систему уравнений легко проинтегрировать и найти  $x_6(t)$ :

$$x_6(t) = x_8(0) 28e^{-6\sigma}(1 - e^{-\sigma})^2,$$

где

$$\sigma = \frac{Z_0 c_0 P_{10}}{c_0 k} \ln(1 + c_0 k t). \quad (2,27)$$

Из выражения (2,27) по известным значениям концентрации  $c_0$  и соответствующим временам жизни можно найти  $P_{10}$  и  $P_{65}$ .  $P_{65}$  примерно равно  $2.5 \cdot 10^{-3}$ . По оценкам Норриша  $P_{65} \sim 5 \cdot 10^{-4}$ . При расчетах  $P_{65}$  Норриш исходил из следующих соображений. Считалось, что процесс колебательной дезактивации молекул кислорода на шестом уровне описывается уравнением

$$-\frac{d[O_2^*]}{dt} = k' [ClO][O_2^*].$$

Зная зависимость концентрации [ClO] от времени, а также время жизни молекул кислорода, можно найти  $k'$  и оценить величину  $P_{65}$ . Такая оценка носит очень приближенный характер, поскольку основывается на уравнении для скорости реакции, которое не согласуется с системой (2,26).

Полученный нами результат также носит качественный характер. Это связано с тем, что в экспериментах Норриша <sup>32</sup> неизвестен точный вид начального распределения молекул по колебательным уровням. Последнее обстоятельство, отмеченное в работе <sup>34</sup>, затрудняет точный теоретический расчет.

**2.6. Колебательная релаксация в изолированной системе. Газокинетические уравнения.** До сих пор в рассматриваемых системах двухатомные молекулы составляли небольшую примесь в одноатомном газе. Практический интерес представляет также изучение колебательной релаксации в чистых двухатомных газах. В такой системе наряду с процессами перехода поступательной энергии в колебательную существенными оказываются также процессы обмена энергией между колебательными и вращательными степенями свободы, а также обмен колебательной энергией.

Процесс перехода вращательной энергии в колебательную сам по себе является маловероятным ввиду большой разницы между энергиями колебательного и вращательного квантов. Существенным может оказаться одновременный переход вращательной и поступательной энергии в колебательную или наоборот. В этом случае <sup>35</sup> вероятность потери или приобретения колебательного кванта становится в несколько раз больше аналогичной вероятности, рассчитанной без учета перехода вращательной энергии.

Соответствующий расчет, проведенный в работе<sup>35</sup>, показывает, что передача вращательной энергии приводит к увеличению вероятности колебательного возбуждения  $O_2$  при столкновении  $O_2-O_2$  в 3–5 раз по сравнению со столкновением  $O_2-Ar$ . Экспериментальные данные, полученные в широком диапазоне температур 1200–7000° К<sup>19</sup>, показывают, что времена колебательной релаксации  $O_2$  в смеси  $O_2-O_2$  примерно в пять раз короче времени релаксации в смеси  $O_2-Ar$ . Таким образом, процессы перехода вращательной энергии в поступательную, не меняя общей картины релаксационных явлений, рассмотренных в пп. 2.3–2.5, могут привести лишь к увеличению вероятностей перехода или к уменьшению времени релаксации.

Процессы обмена колебаниями приводят к принципиальному изменению картины установления равновесия. Выяснению роли этих процессов при установлении равновесия и будут посвящены этот и следующий параграфы. Для гармонических осцилляторов процесс превращения поступательной энергии в колебательную происходит, как было показано раньше, путем одноквантовых переходов, при этом вероятности перехода  $P_{n, n+1}$  определяются формулой Ландау — Теллера. При столкновении осцилляторов, наряду с ранее рассмотренным процессом, происходит также переход колебательной энергии от одного осциллятора к другому. Как будет показано ниже, эти процессы также носят одноквантовый характер. Вероятность передачи колебательного кванта осциллятором в  $m+1$ -состоянии осциллятору в  $n$ -состоянии будет обозначаться как  $Q_{n, n+1}^{m+1, m}$ .

Совокупность уравнений, описывающая колебательную релаксацию в изолированной системе осцилляторов, представляет, как и в случае изотермической системы (п. 2.2), совокупность уравнений баланса для числа молекул на каждом колебательном уровне.

В обозначениях, принятых в п. 2.2, эта система уравнений имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx_n}{dt} = & Z \{ P_{n-1, n} x_{n-1} - P_{n, n-1} x_n + P_{n+1, n} x_{n+1} - P_{n, n+1} x_n + \\ & + (\sum_l Q_{n-1, n}^{l+1, l} x_{l+1}) x_{n-1} - (\sum_m Q_{n, n-1}^{m, m+1} x_m) x_n + \\ & + (\sum_l Q_{n+1, n}^{l, l+1} x_l) x_{n+1} - (\sum_m Q_{n, n+1}^{m+1, m} x_{m+1}) x_n \}, n = 0, 1, 2 \dots, \end{aligned} \quad (2.28)$$

где

$$Q_{n, n-1}^{m, m+1} (T) = 2 \left( \frac{\mu}{2kT} \right)^2 \int_0^{\infty} v^3 q_{n, n-1}^{m, m+1} (v) \exp \left( - \frac{\mu v^2}{2kT} \right) dv. \quad (2.29)$$

Обозначения те же, что и в п. 2.3:  $q_{n, n-1}^{m, m+1} (v)$  — вероятность перехода осцилляторов из состояния  $(n, m)$  в состояние  $(n-1, m+1)$  при столкновении с относительной скоростью  $v$ . Величина  $q_{n, n-1}^{m, m+1} (v)$  рассчитывается квантромеханическими методами. Вычисления  $q$  проведены в работах<sup>6, 12</sup>.

Здесь мы ограничимся лишь схемой вывода. Так же как и в п. 2.3, рассмотрим простейший одномерный случай. Для определения вероятностей перехода удобно воспользоваться уравнением Шрёдингера, записанным в представлении, определяемом собственными функциями невозмущенного гамильтониана молекулы. В этом представлении уравнение Шрёдингера практически совпадает с системой (2.3). Единственное отличие заключается в том, что индексом  $k$  нумеруется не состояние одной молекулы, а состояния двух невзаимодействующих молекул. Индекс  $k$  фактически является двойным индексом  $k(n, m)$ . Кроме того, величина  $\hbar \omega_{km}$ .

соответствующая разности колебательных энергий до и после удара, равна нулю при обмене колебательной энергией между двумя одинаковыми осцилляторами. В таком случае уравнение (2,3) упрощается, а выражение для вероятности перехода (2,4) принимает вид

$$\left. \begin{aligned} q_m(v) &= \left| \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} V_{nm}(r(t)) dt \right|^2, \\ V_{nm}(r) &\equiv (n_1, n_2 | V(r, x_1, x_2) | m_1, m_2). \end{aligned} \right\} \quad (2,30)$$

Так же как и в п. 2.3,  $V(r, x_1, x_2)$  можно разложить в ряд по степеням  $(x_1 - x_1 \text{ равн})$  и  $(x_2 - x_2 \text{ равн})$ . Ответственным за обмен колебательными квантами является член  $x_1 x_2 \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_2}$ . В таком случае

$$V_{nm}(r) = x_{n_1 m_1} x_{n_2 m_2} \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_2}. \quad (2,31)$$

Поскольку

$$V(r_1, x_1, x_2) = V(r - \lambda_1 x_1 - \lambda_2 x_2),$$

где  $\lambda x$  — расстояние сталкивающегося атома от центра тяжести своей молекулы, то

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_2} = \lambda_1 \lambda_2 \frac{d^2 V}{d R^2}. \quad (2,32)$$

Подставляя (2,32) и (2,31) в (2,30), получаем выражение для вероятности перехода

$$q_{n_1 m_1}^{n_2 m_2}(v) = \left| \frac{1}{\hbar} x_{n_1 m_1} x_{n_2 m_2} \lambda_1 \lambda_2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2 V}{d R^2} dt \right|^2, \quad (2,33)$$

где  $\frac{d^2 V}{d R^2} \sim \frac{V_0}{a^2}$ ,  $a$  — радиус межмолекулярного взаимодействия,  $V_0 \sim \frac{\mu v^2}{2}$ .

Интегрирование в (2,33) ограничивается временем порядка продолжительности столкновения, т. е.  $a/v$ . Учитывая, что  $x_{nm}$  отлично от нуля, только если  $m = n \pm 1$ , получаем

$$q_{n_1, n_1+1}^{n_2, n_2-1} = (n_1 + 1) n_2 q_{10}, \quad (2,34)$$

причем  $q_{10} \sim \frac{1}{(\omega t)^2}$  ( $\omega t \gg 1$ ), где  $\omega$  — частота осциллятора.

Из сравнения (2,34) с (2,7) видно, что вероятность обмена колебательными квантами значительно больше вероятности перехода колебательного кванта в поступательную энергию. Последнее утверждение справедливо при  $\omega t \gg 1$ , что является условием применимости теории возмущения в рассматриваемой форме. При  $\omega t \rightarrow 1$  величина  $p_{10}$  становится порядка  $q_{10}$ . Усреднение  $q_{10}$  по максвелловскому распределению скоростей не представляет труда и выполнено в работе<sup>6</sup>.

При вычислении вероятностей  $q$  не обязательно пользоваться теорией возмущений (2,30). Система уравнений, определяющая вероятности обмена колебательными квантами, может быть решена точно, если использовать метод, применявшийся при решении уравнений (2,3) в условиях  $\omega t \ll 1$ . Полученные таким путем вероятности обмена колебательными квантами аналогичны (2,11) и при  $\omega t \gg 1$  переходят в (2,34). В дальнейшем, однако, нам достаточно будет выражения (2,34). С учетом (2,34)

и (2,16) система уравнений (2,28) упрощается и ее можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{dx_n}{dt} = ZP_{10} & \{(n+1)x_{n+1} - [(n+1)e^{-\theta} + n]x_n + ne^{-\theta}x_{n-1}\} + \\ & + ZQ_{10} \{(n+1)(1+\alpha)x_{n+1} - [(n+1)\alpha + n(1+\alpha)]x_n + n\alpha x_{n-1}\}, \\ & n=0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (2,35)$$

где  $\alpha(t) = \sum nx_n(t)$  — общее число колебательных квантов в момент времени  $t$ .

2.7. Колебательная релаксация в изолированной системе. Распределение молекул по колебательным уровням. В общем случае решение нелинейной системы уравнений (2,35) связано со значительными трудностями. Однако в данной задаче на помощь приходит то обстоятельство, что  $Q_{10} \gg P_{10}$ <sup>36-38</sup>. Из рассмотрения системы (2,35) видно, что процесс установления равновесия по колебательным степеням свободы идет с двумя временами релаксации,  $\tau_1 \sim 1/ZQ_{10}$  и  $\tau_2 \sim 1/ZP_{10}$ , причем в соответствии с предыдущим  $\tau_2 \gg \tau_1$ . Последнее неравенство позволяет выделить две стадии в процессе установления равновесия. В течение первой, быстрой стадии, идущей со временем релаксации  $\tau_1$ , колебательные степени свободы выступают как изолированная система, практически не связанная с поступательным движением. В результате этой стадии за счет элементарных актов обмена колебательными квантами устанавливается квазистационарное распределение. В течение второй, медленной стадии, идущей со временем релаксации  $\tau_2$ , происходит взаимодействие поступательных степеней свободы с колебательными, в результате чего устанавливается единичное равновесное распределение.

Процесс установления равновесия в первой, быстрой стадии, т. е. для моментов времени  $t \ll \tau_1$ , описывается следующей системой уравнений, получающейся из (2,35), если в последней пренебречь членами порядка  $\tau_1/\tau_2$ :

$$\begin{aligned} \frac{dx_n}{dt} = ZQ_{10} & \{(n+1)(1+\alpha)x_{n+1} - [(n+1)\alpha + n(1+\alpha)]x_n + n\alpha x_{n-1}\}, \\ & n=0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (2,36)$$

Величина  $\alpha$  в (2,36) является постоянной величиной с точностью до членов порядка  $\tau_1/\tau_2$ . Действительно, умножая (2,35) на  $n$  и суммируя по всем  $n$ , получаем после простых преобразований

$$\frac{d\alpha}{dt} = -ZP_{10}(1-e^{-\theta})[\alpha(t) - \alpha(\infty)]. \quad (2,37)$$

Пренебрегая в (2,37) членами порядка  $\tau_1/\tau_2$ , получаем в том же приближении, что и (2,36), уравнение

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0, \quad \text{или } \alpha = \text{const.}$$

Последний результат является очевидным, поскольку в течение первой, быстрой стадии колебательные степени свободы (в этом приближении) выступают как изолированная система.

Таким образом, система (2,36) является системой линейных уравнений и по форме совпадает с системой, рассмотренной в п. 2.4. Общее решение (2,36) имеет вид (2,23) или определяется из (2,25). Практический интерес представляет, однако, стационарное решение системы, пригодное для моментов времени  $\tau_1 \ll t \ll \tau_2$ .

Стационарное решение, как легко видеть, имеет вид

$$x_n = (1 - e^{-\theta_0}) e^{-n\theta_0}, \quad (2,38)$$

где

$$\theta_0 = \ln(1 + \alpha^{-1}). \quad (2,39)$$

Таким образом, в результате первой быстрой стадии в изолированной системе осцилляторов устанавливается квазистационарное больцмановское распределение с температурой, определяемой первоначальным запасом колебательных квантов и не зависимой от вида начальной функции распределения осцилляторов по колебательным уровням.

Вторая, медленная стадия процесса установления равновесия описывается системой полных уравнений, причем в соответствии с предыдущим решением ищется в виде (2,39), где  $\theta_0$  уже будет неизвестной функцией времени. Легко видеть, что при таком выборе решения последняя скобка в правой части (2,35) тождественно обращается в нуль и для определения  $x_n(t)$  остается следующая система уравнений:

$$\frac{dx_n}{dt} = ZP_{10} \{(n+1)x_{n+1} - [(n+1)e^{-\theta} + n]x_n + ne^{-\theta}x_{n-1}\}, \\ n = 0, 1, 2, \dots \quad (2,40)$$

Система (2,40) отличается от аналогичной системы (2,17) тем, что величина  $\theta$ , а следовательно, и  $P_{10}$  будут функциями времени. Вид этих функций можно найти, решая (2,37).

Таким образом, процесс установления равновесия по колебательным степеням свободы в изолированной системе осцилляторов происходит следующим образом. Сначала за время порядка  $\tau_1$  устанавливается квазистационарное больцмановское распределение с температурой, определяемой начальным числом колебательных квантов и не зависимой от других начальных условий. Основным элементарным актом, происходящим при столкновении осцилляторов, является в этом процессе обмен колебательными квантами; при этом полное число колебательных квантов практически остается неизменным. После установления квазистационарного больцмановского распределения под влиянием элементарных процессов перехода энергии поступательного движения в колебательную начинается относительно медленный процесс эволюции квазистационарного больцмановского распределения к равновесному. На этой стадии функция распределения, оставаясь все время больцмановской, изменяет свой модуль от начального значения  $\theta_0$  до конечного, соответствующего температуре в состоянии полного равновесия.

При температурах значительно ниже характеристической разница между  $Q_{10}$  и  $P_{10}$  составляет несколько порядков. В связи с этим указанные стадии в процессе установления равновесия можно наблюдать экспериментально. Практическим примером, в котором можно проследить первую стадию процесса установления, могут служить эксперименты Кашиона и Поляны<sup>39, 40</sup>, исследовавших инфракрасное излучение колебательно-возбужденных молекул HCl, образовавшихся в системе, состоящей из атомарного водорода и хлора. В этих экспериментах, проводившихся при комнатных температурах, было установлено, что молекулы HCl обладают больцмановским распределением с колебательной температурой 2700° К. Указанное явление можно объяснить в рамках изложенных представлений.

В рассматриваемых экспериментах колебательно-возбужденные молекулы HCl, образовавшиеся при реакции  $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ , теряли свою колебательную энергию в результате спонтанного излучения.

ния и при столкновении с молекулами окружающего газа. Рассмотрим лишь процессы передачи энергии при столкновении молекул HCl друг с другом.

В этом случае возможны два типа процессов: переход колебательной энергии в поступательную и обмен колебательными квантами. Вероятность первого процесса рассчитана в работе<sup>41</sup> и равна при комнатной температуре  $5,2 \cdot 10^{-9}$ . Расчет вероятности второго процесса, выполненный по формулам работы<sup>6</sup>, приводит к значению  $10^{-1} - 10^{-2}$ . Таким образом, для установления полного статистического равновесия необходимо около  $\frac{1}{P_{10}} = \frac{1}{5,2 \cdot 10^{-9}} \sim 2 \cdot 10^8$  столкновений. Для установления же равновесия между колебательными степенями свободы необходимо около  $1/Q_{10} \sim 100$  столкновений. В рассматриваемых экспериментах за время пребывания молекул HCl в конусе наблюдения происходит примерно  $10^4$  столкновений. Это число, как легко видеть, как раз заключено между характерными числами столкновений для первой и второй стадий

$$\frac{1}{Q_{10}} \ll 10^4 \ll \frac{1}{P_{10}}.$$

Таким образом, в рассматриваемый промежуток времени, соответствующий  $10^4$  столкновениям, первая стадия процесса установления равновесия уже закончилась, а вторая еще не началась. Это и объясняет существование разных температур для колебательных и поступательных степеней свободы в экспериментах<sup>39</sup>. Приведенные оценки носят качественный характер, поскольку они не учитывают процессов передачи энергии при столкновениях с другими молекулами, а также спонтанного излучения. Следует, однако, подчеркнуть, что учет указанных процессов, характерное время которых больше наименьшего характерного времени в задаче, не изменит общей картины релаксации. Учет этих процессов скажется лишь на полном запасе колебательной энергии, который будет отличаться от полной колебательной энергии, только что возникших молекул HCl.

### § 3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ В СИСТЕМАХ С ИСТОЧНИКАМИ ЧАСТИЦ

**3.1. Введение.** В предыдущем параграфе рассматривался процесс установления равновесия в системе с произвольными начальными условиями. Если в системе происходят химические реакции или она подвергается какому-либо внешнему воздействию, приводящему к образованию колебательно-возбужденных молекул, то говорить об установлении равновесия в течение действия указанных факторов не имеет смысла. Как указывалось, такие системы можно формально описывать как системы с источниками частиц.

Таким образом, возникает задача исследования распределения колебательной энергии в системах с источниками колебательно-возбужденных частиц. С источниками подобного типа приходится очень часто встречаться на практике. Так, например, колебательно-возбужденные молекулы возникают при электрическом разряде в газах<sup>42</sup>, при импульсном фотолизе газовых смесей<sup>32, 22</sup>, в реакциях обмена типа  $A + BC = AB + C$  или  $A + BCD = AB + CD$ <sup>34</sup>. Наконец, процесс термической диссоциации молекул формально также является источником — отрицательным источником колебательно-возбужденных частиц<sup>43, 45</sup> и т. д. Практический интерес этих систем очевиден. Постоянно действующие источники нарушают равновесное распределение энергии по колебательным степеням свободы молекул, а это нарушение может существенно влиять на поведение системы.

Изучение указанных систем представляет интерес также в том отношении, что обычная теория возмущений здесь оказывается неприменимой. Действительно, наличие постоянно действующего возмущения (источников) приводит к тому, что в обычном степенном разложении теории возмущений появляются секулярные члены, возрастающие с течением времени. Такая ситуация типична не только для задач статистической кинетики, с ней приходится сталкиваться в астрономии при исследовании движения планет, а также в механике при изучении нелинейных колебательных процессов.

В механике и статистической физике в настоящее время разработаны методы, устраняющие указанные трудности, связанные с появлением секулярных членов. В кинетических задачах, которым посвящен данный обзор, возникает дополнительная трудность. Как уже указывалось, в них представляют интерес конечные возмущения, вносимые «источниками» частиц. Поэтому метод решения должен быть приспособлен для описания конечных возмущений. Однако не всегда это обстоятельство учитывается должным образом.

**3.2. Термическая диссоциация как отрицательный источник колебательно-возбужденных молекул.** С отрицательными источниками колебательно-возбужденных частиц приходится сталкиваться в реакциях, в которых активированные молекулы представляют собой колебательно-возбужденные частицы. Типичный пример такой реакции — термическая диссоциация двухатомных молекул, которая, как известно, происходит в результате перехода молекул с высоких колебательных уровней в непрерывный спектр энергий<sup>43, 45</sup>. Рассмотрению этого случая посвящен настоящий раздел.

Начнем с простейшей задачи — термической диссоциации в системе, где двухатомные молекулы составляют небольшую примесь в одноатомном газе. В этом случае можно пренебречь столкновениями диссоциирующих молекул друг с другом и рассматривать только столкновения последних с одноатомным газом. Для оценки вероятностей переходов молекул с возбужденных колебательных уровней в непрерывный спектр можно воспользоваться формулой Ландау и Теллера (2,9). Из формулы (2,9) видно, что практически разрешенными оказываются лишь переходы с верхних колебательных уровней в непрерывный спектр. Благодаря малой величине колебательных квантов, соответствующих верхним уровням, переходы в непрерывный спектр будут многокvantовыми. Это значит, что в области колебательных энергий, где отличны от нуля вероятности перехода в непрерывный спектр, будут отличны от нуля также и вероятности многокvantовых переходов между дискретными колебательными уровнями. Таким образом, схематично процесс диссоциации можно представить в виде стохастического процесса случайных блужданий молекул по колебательным уровням при наличии отрицательного источника, действующего на верхних уровнях. Шаг блужданий будет различным для разных уровней. На нижних колебательных уровнях молекулы могут совершать только однокvantовые переходы, т. е. переходить на соседние уровни. В области достаточно больших значений колебательной энергии разрешенными оказываются и многокvantовые переходы; в этой же области энергий отличны от нуля и вероятности перехода в непрерывный спектр.

Для удобства рассмотрения схематизируем задачу еще больше. Будем считать, что молекула совершает однокvantовые переходы вплоть до колебательного уровня номера  $k$ , с которого возможен переход в непрерывный спектр.

Такая схема диссоциации описывается системой газокинетических уравнений, аналогичных уравнениям колебательной релаксации (2,15),

с той только разницей, что на верхнем уровне  $k$  будет действовать отрицательный источник, описывающий процесс распада молекул на атомы.

Если через  $\frac{1}{2}x_d$  обозначить концентрацию диссоциировавших молекул, то эта система будет иметь вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx_n}{dt} &= Z(P_{n+1,n} - P_{n,n+1}x_n + P_{n-1,n}x_{n-1} - P_{n,n-1}x_n), \\ &\quad n = 0, 1, 2, \dots, k-1, \\ \frac{dx_k}{dt} &= Z(P_{dk}x_d^2 - P_{kd}x_k + P_{k-1,k}x_{k-1} - P_{k,k-1}x_k), \\ \frac{1}{2}\frac{dx_d}{dt} &= Z(P_{kd}x_k - P_{dk}x_d^2); \end{aligned} \right\} \quad (3,1)$$

$ZP_{dk}x_d^2$  — число молекул, образующихся в 1 сек вследствие рекомбинации.

В общем случае решение системы (3,1) связано со значительными трудностями, поскольку эта система описывает два процесса — колебательную релаксацию и установление равновесной диссоциации. Времена релаксации этих процессов, как показано в работах <sup>18,46</sup>, существенно различны, и это позволяет значительно упростить решение задачи. Поскольку нас интересует медленный процесс — установление равновесной диссоциации, систему уравнений (3,1) можно рассматривать в макроскопической шкале времени, единица измерения которой значительно больше времени релаксации быстрого процесса.

В этом случае быстрый процесс не рассматривается совсем. Существенным для дальнейшего оказывается только результат этого процесса, который приводит к синхронизации начальной функции распределения с макроскопическими параметрами задачи.

Таким образом, в макроскопической шкале времени решение системы (3,1) можно искать в виде

$$x_n(t) = x_n^{(0)}(v) + \varepsilon x_n^{(1)}(v) + \dots, \quad (3,2)$$

где  $v = \frac{1}{2}\frac{dx_d}{dt}$  — скорость реакции, а  $\varepsilon$  — малый параметр, по порядку величины равный  $\tau_1/\tau_2$ , где  $\tau_1$  — время колебательной релаксации,  $\tau_2$  — время установления диссоциационного равновесия.

Такой вид решения предполагает, что в каждый данный момент времени существует некоторое квазистационарное распределение молекул, которое определяется значением скорости реакции в этот же момент времени. Таким образом, это распределение зависит от времени неявно через параметр  $v$  — скорость диссоциации.

В целях упрощения задачи рассмотрим случай, когда общее число колебательно-возбужденных молекул мало по сравнению с числом молекул в основном состоянии. Отсюда вытекает условие

$$\frac{dx_n}{dv} \frac{dv}{dt} \ll v, \quad n \neq 0, d. \quad (3,3)$$

Подставляя (3,2) в (3,1) и учитывая (3,3), получаем для определения  $x_n^{(0)}(v)$  следующую систему уравнений (индекс «0» в дальнейшем опускаем):

$$\left. \begin{aligned} v &= Z(P_{n-1,n}x_{n-1} - P_{n,n-1}x_n) \\ &\quad (n = 1, 2, \dots, k), \\ v &= Z(P_{kd}x_k - P_{dk}x_d^2), \end{aligned} \right\} \quad (3,4)$$

где

$$v = -\frac{dx_0}{dt} = \frac{1}{2}\frac{dx_d}{dt}. \quad (3,5)$$

Результаты, получаемые при указанных ограничениях, оказываются справедливы и при более общих условиях, поскольку это касается поведения функции распределения на верхних уровнях и скорости диссоциации. Отличие более общего случая от рассматриваемого заключается лишь в поведении функции распределения на нижних уровнях. Однако последнее обстоятельство несущественно, поскольку в обоих случаях это распределение с большой степенью точности является больцмановским.

Принимая для верхней границы скорости реакции величину порядка  $ZP_{kd}x_0 e^{-D/kT}$  ( $E_k \approx D$ ), из условия  $\tau_2 \gg \tau_1$  получаем следующее условие справедливости (3,4):

$$P_{10} \gg P_{kd} e^{-\frac{D}{kT}}. \quad (3,6)$$

Подчеркнем еще одно обстоятельство. Если вместо разложения (3,2) пользоваться обычным рядом теории возмущений

$$x_n(t) = x_n^{(0)}(t) + \varepsilon x_n^{(1)}(t) + \dots, \quad (3,7)$$

то это позволит проанализировать только первую, быструю стадию процесса установления равновесия. Действительно, величина  $N = \sum_0^k x_n(t)$  в нулевом приближении оказывается не зависимой от времени. Зависимость  $N$  от времени, характеризующую процесс диссоциации, можно получить только при учете поправочного числа, пропорционального  $\varepsilon$ . Отсюда видно, что разложением (3,7) можно пользоваться только в промежутке времени, в течение которого величина  $N$  мало изменится по сравнению со своим начальным значением. Это значит, что разложение (3,7) практически непригодно для описания процесса диссоциации.

Решение системы (3,4) ищем в виде

$$x_n = x_0 e^{-\varepsilon n} (1 + \varphi_n), \quad \varepsilon_n = \frac{E_n - E_0}{kT}, \quad (3,8)$$

где  $\varphi_n$  характеризует отклонение квазистационарного распределения от равновесного распределения Больцмана, причем  $\varphi_0 = 0$ , а  $\varphi_n$  не обязательно должно быть много меньше единицы. Подставляя (3,8) в (3,4) и учитывая, что согласно принципу детального равновесия

$$\frac{P_{n,n-1}}{P_{n-1,n}} = e^{-(\varepsilon_{n-1} - \varepsilon_n)},$$

получаем

$$\varphi_l = -\frac{v}{Zx_0} \sum_{n=1}^l \frac{e^{\varepsilon_{n-1}}}{P_{n-1,n}}. \quad (3,9)$$

По порядку величины  $v \sim ZP_{kd}x_0 e^{-\frac{D}{kT}}$ , поэтому на нижних уровнях  $\varphi_l \ll 1$ , а на верхних  $\varphi_l \sim 1$  (исключая случай очень низких температур). Таким образом, процесс диссоциации приводит к конечному нарушению равновесного распределения молекул по колебательным уровням. Это нарушение практически сосредоточено в области колебательных энергий, начиная с которых молекула может переходить в непрерывный спектр энергий. Указанное нарушение существенным образом сказывается на скорости процесса диссоциации. Подставляя (3,8) и (3,9) в последнее уравнение (3,4) получаем

$$\frac{1}{2} \frac{dx_d}{dt} = \left( P_{kd} ZN \sum_{i=0}^k \frac{e^{-\varepsilon_i}}{e^{-\varepsilon_i}} - \frac{1}{2} \frac{dx_d}{dt} P_{kd} e^{-\varepsilon_k} \sum_{i=1}^k \frac{e^{\varepsilon_{i-1}}}{P_{i-1,i}} \right) - P_{d,k} Zx_d^2,$$

или, пренебрегая процессом рекомбинации,

$$v \equiv \frac{1}{2} \frac{dx_d}{dt} = NZ \frac{P_{kd} e^{-\varepsilon_k}}{\sum_{i=0}^k e^{-\varepsilon_i} \left\{ 1 + P_{kd} e^{-\varepsilon_k} \sum_{i=1}^k \frac{e^{\varepsilon_{i-1}}}{P_{i-1,i}} \right\}}, \quad (3,10)$$

$$N = \sum_{i=0}^k x_i.$$

Выражение (3,10) оказывается правильным и в более общем случае, чем предполагается в условии (3,3). Здесь достаточно предположить, что может быть выделена область больших колебательных энергий, заселенность которой относительно мала, и в то же время на нижней границе этой области  $\varphi$  пренебрежимо мало.

В большинстве практически интересных случаев  $P_{kd} e^{-\varepsilon_k} \sum_{i=1}^k \frac{e^{\varepsilon_{i-1}}}{P_{i-1,i}} \gg 1$ , поэтому в фигурных скобках (3,10) можно пренебречь единицей. Для сравнения укажем, что в элементарной теории столкновений, не учитывающей нарушения больцмановского распределения, выражение для скорости диссоциации  $v$  будет иметь вид (3,10), если в последнем пренебречь членом  $P_{kd} e^{-\varepsilon_k} \sum_{i=1}^k \frac{e^{\varepsilon_{i-1}}}{P_{i-1,i}}$  по сравнению с единицей. Путь рассуждений, приводящий к указанному результату, является не единственным, хотя, может быть, он и наиболее простой. Аналогичные результаты (несколько другими методами) были получены в работах <sup>47, 48</sup>.

Таким образом, нарушение равновесного распределения энергии по колебательным уровням, вызванное процессом диссоциации, существенным образом сказывается на скорости процесса диссоциации.

В качестве возможных применений полученных результатов укажем два примера.

1. Тот факт, что скорость термической диссоциации определяется неравновесным распределением молекул по колебательным уровням, заставляет критически отнестись к применению известного выражения статистической термодинамики

$$\frac{k_{\text{дисс}}}{k_{\text{рекомб}}} = K_{\text{равн}} \quad (3,11)$$

в неравновесных условиях.  $K_{\text{равн}}$  — константа химического равновесия, а  $k_{\text{дисс}}$  и  $k_{\text{рекомб}}$  — константы скорости диссоциации и рекомбинации соответственно. В частности, в рассмотренном случае термической диссоциации двухатомных молекул, составляющих небольшую примесь в однодиатомном газе, «константа» скорости прямой реакции отличается от своего значения в равновесных условиях. Этот факт связан с нарушением больцмановского распределения на верхних уровнях. Константа скорости обратной реакции сохраняет свое равновесное значение, поскольку эта реакция в указанных условиях происходит через тройные соударения атомов диссоциирующего газа с атомами термостата, и максвелловское распределение скоростей этих частиц практически не нарушается. Следовательно, соотношение (3,11) для рассмотренной реакции не выполняется; (3,10) имеет вид  $v = -k_1 N$ , где коэффициент пропорциональности  $k_1$  зависит только от  $T$  (и от плотности газа — термостата). Поэтому можно записать

$$\frac{k_1}{k_2} = K^*, \quad (3,12)$$

где  $k_2$  — константа скорости обратной реакции, равная  $k_{\text{рекомб}}$ , а  $K^*$  — величина, не зависящая от концентраций реагирующих компонент.

Соотношение (3,12) имеет вид (3,11) и позволяет по константе  $k_2$  определять  $k_1$ . Однако смысл (3,12) отличается от (3,11):  $K^*$  не равно константе равновесия и, кроме того, следует иметь в виду, что  $k_1$  является константой скорости диссоциации в начальный момент времени, когда можно пренебречь процессами рекомбинации.

Появление работ, в которых теоретически установлено существенное влияние нарушения равновесных функций распределения на ход химических превращений<sup>43, 44, 45</sup>, вновь стимулировало обсуждение старого вопроса о применимости соотношения (3,11) в химически неравновесных системах<sup>49–52</sup>.

2. Найденное выражение для константы скорости диссоциации можно сравнить с экспериментальными данными. Выражение (3,10) можно упростить, воспользовавшись какой-либо конкретной моделью молекулы. В частности, для осциллятора Морзе в диапазоне температур выше характеристических выражение (3,10) принимает вид

$$k_{\text{дисс}} = Z \overline{P_{k, k-1}} \left( \frac{\hbar \omega}{D} \right)^2 \left( \frac{D}{kT} \right)^{1,5} \exp \left( - \frac{D}{kT} \right). \quad (3,13)$$

При сопоставлении формулы (3,13) с экспериментальными данными следует учесть влияние вращательных и электронных степеней свободы диссоциирующей молекулы. Проведенные в работе<sup>47</sup> оценки приводят к появлению в (3,13) дополнительного множителя, величина которого больше единицы. Для реакции  $\text{Br}_2 + \text{Ar} \rightarrow 2\text{Br} + \text{Ar}$ , изученной в интервале температур до 2000° К в ударной трубе<sup>53</sup>, константа скорости диссоциации<sup>47</sup> имеет вид

$$k_{\text{дисс}} = 5 \cdot 10^{-2} Z \left( \frac{D}{kT} \right)^{1,5} \exp \left( - \frac{D}{kT} \right).$$

Экспериментальное значение константы скорости этой реакции равно<sup>53</sup>

$$k_{\text{дисс}} = 6 \cdot 10^{-2} Z \left( \frac{D}{kT} \right)^{1,97} \exp \left( - \frac{D}{kT} \right).$$

Указанные выражения приводят к значениям, совпадающим по порядку величины.

3.3. Распределение колебательной энергии в изолированной системе диссоциирующих молекул. В предыдущем пункте рассматривалась функция распределения колебательной энергии при термической диссоциации двухатомных молекул, составляющих небольшую примесь в одноатомном газе. Интерес представляет также распределение колебательной энергии в изолированной системе диссоциирующих молекул.

Рассмотрим простейшую модель молекулы — обрезанный гармонический осциллятор<sup>54</sup>. Эта модель неоднократно применялась при расчетах скорости диссоциации молекул, составляющих небольшую примесь в одноатомном газе<sup>55–57</sup>.

При расчетах функции распределения колебательной энергии в изолированной системе осцилляторов необходимо, наряду с переходами поступательной энергии в колебательную, при столкновении молекул учитывать также и процессы обмена колебательными квантами.

Процесс диссоциации в такой системе описывается следующими уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx_n}{dt} &= ZP_{10} \{ (n+1)x_{n+1} - [(n+1)e^{-\theta} + n]x_n + ne^{-\theta}x_{n-1} \} + \\ &+ ZQ_{10} \{ (n+1)(1+\alpha)x_{n+1} - [(n+1)\alpha + n(1+\alpha)]x_n + n\alpha x_{n-1} \}, \\ n &= 0, 1, 2, \dots, k-1 \end{aligned} \right\} \quad (3.14)$$

$$\frac{dx_k}{dt} = ZP_{10} \{ ke^{-\theta}x_{k-1} - kx_k \} + ZQ_{10} \{ k\alpha x_{k-1} - k(1+\alpha)x_k \} - ZP_{kd}x_k;$$

$a = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^k nx_n(t)$ ,  $N(t)$  — полное число осцилляторов. Система уравнений (3.14) аналогична уравнениям (2.35), описывающим процесс колебательной релаксации в изолированной системе гармонических осцилляторов, и отличается от (2.35) последним уравнением, описывающим процесс перехода молекул в диссоциированное состояние. Как и ранее, считаем, что диссоциация молекул происходит в результате перехода молекул с некоторого уровня  $k$  в непрерывный спектр. Рассматриваем только начальную стадию диссоциации, поэтому процессами рекомбинации пренебрегаем.

Решение нелинейной системы (3.14) связано со значительными трудностями. В общем случае система (3.14) описывает сложные релаксационные процессы. Во-первых, при обмене энергией между поступательными и колебательными степенями свободы, а также при обмене колебательными квантами очень быстро устанавливается в первом приближении больцмановское распределение (существенно возмущенное) только в области больших колебательных энергий. Вторая, медленная стадия процесса заключается в установлении диссоциационного равновесия. В кинетических задачах рассматриваемого типа интерес представляет именно вторая, медленная стадия.

Получение квазистационарной функции распределения, устанавливающейся в результате быстрого процесса и в дальнейшем медленно меняющейся со временем, является задачей более легкой.

Квазистационарное распределение, как показано в п. 3.2, заметно отличается от бульцмановского только на верхних колебательных уровнях. Это утверждение справедливо при учете одних лишь процессов перехода поступательной энергии в колебательную, поэтому оно тем более будет справедливо, если учитывать еще и процессы передачи колебательных квонтов. Основываясь на этом результате, можно упростить систему (3.14). Величина  $a$  в (3.14) определяется в основном молекулами, находящимися на первых колебательных уровнях. На этих уровнях в рассматриваемом квазистационарном процессе с большой степенью точности реализуются бульцмановские распределения, поэтому

$$a = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^k nx_n(t) = (1 - e^{-\theta}) \sum_n ne^{-n\theta} = \frac{1}{e^\theta - 1}. \quad (3.15)$$

С учетом (3.15) систему (3.14) можно записать в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx_n}{dt} &= ZP_{10}^* \{ (n+1)x_{n+1} - [(n+1)e^{-\theta} + n]x_n + ne^{-\theta}x_{n-1} \}, \\ n &= 0, 1, 2, \dots, k-1, \\ \frac{dx_k}{dt} &= ZP_{10}^* \{ ke^{-\theta}x_{k-1} - kx_k \} - ZP_{kd}x_k, \end{aligned} \right\} \quad (3.16)$$

где

$$P_{10}^* = P_{10} \left[ 1 + (1 - e^{-\theta})^{-1} \frac{Q_{10}}{P_{10}} \right] \equiv \beta P_{10}. \quad (3,17)$$

Таким образом, нелинейная система (3,14) сводится к линейной системе (3,16). Формально уравнения (3,16) получаются из системы (3,14), если в последнюю подставить  $x_n$  в виде (3,2) и ограничиться членами нулевого порядка.

Система уравнений (3,16) по форме совпадает с аналогичной системой, выведенной в п. 3.2. Единственное отличие заключается в том, что вместо  $P_{10}$  в данном случае стоит  $P_{10}^* = \beta P_{10}$ . Система уравнений (3,16) решена в п. 3.2. Решение имеет вид

$$x_n = x_0 e^{-\varepsilon_n} (1 + \Phi_n).$$

Для рассматриваемой модели молекулы в диапазоне температур, меньших или порядка характеристических,  $\Phi_n$  заметно отлична от нуля только при  $n \approx k$ .

В частности,

$$x_k = x_0 e^{-\varepsilon_k} \frac{1}{P_{kd} e^{-\varepsilon_k} \sum_{n=1}^k \frac{e^{-\varepsilon_{n-1}}}{nP_{10}}}.$$

Замена  $P_{10}$  на  $P_{10}^*$  приводит к увеличению  $x_k$  в  $\beta$  раз. При температуре ниже характеристических  $Q_{10} \gg P_{10}$ , поэтому  $\beta \gg 1$ . При температурах порядка характеристических  $Q_{10} \sim P_{10}$  и  $\beta \sim 1$ .

Таким образом, процесс передачи колебательных квантов при столкновении молекул в процессе диссоциации увеличивает квазистационарную заселенность молекул на верхних колебательных уровнях, приближая ее к равновесной. Это увеличение существенно при температурах ниже характеристических и не играет заметной роли при температурах выше или порядка характеристических.

Физическая причина увеличения молекул на верхних колебательных уровнях очевидна. При низких температурах процесс передачи энергии высоковозбужденным молекулам за счет обмена колебательными квантами происходит быстрее, чем процесс передачи энергии, связанный с переходом поступательной энергии в колебательную. Увеличение скорости подачи молекул на верхние колебательные уровни при неизменной вероятности перехода в непрерывный спектр ( $P_{kd} \sim 1$ ) и приводит к увеличению квазистационарной заселенности.

При сопоставлении полученных результатов с экспериментальными данными следует иметь в виду, что рассматриваемая модель не учитывает ангармоничность, поэтому применительно к двухатомным молекулам настоящие результаты носят качественный характер. Однако в случае многоатомных молекул, термическая диссоциация которых происходит с изменением мультиплетности, потенциал взаимодействия вдоль разрывающейся связи достаточно хорошо аппроксимируется моделью образованного гармонического осциллятора. Это, в частности, относится к  $N_2O$  при диссоциации на  $N_2$  и  $O$ . В последнем случае можно утверждать, что скорость диссоциации в чистом  $N_2O$  будет больше скорости диссоциации  $N_2O$  в смеси с одноатомным газом. Сравнительные эксперименты такого рода в настоящее время отсутствуют.

3.4. Распределение колебательной энергии в системе с положительными источниками (случай малой концентрации). Рассмотрим простейший случай. Будем считать, что в системе, состоящей из одноатомного или

многоатомного газа А, внутренние степени свободы которого не участвуют в процессе дезактивации, возникают колебательно-возбужденные молекулы В с некоторым запасом колебательной энергии  $E_{n_0}$ . Требуется найти функцию распределения молекул В по колебательным уровням. Ограничимся рассмотрением условий, при которых концентрация молекул В значительно меньше концентрации молекул А<sup>58</sup>. В этом случае процессы столкновения молекул А друг с другом можно не рассматривать.

Процесс колебательной релаксации молекул В при наличии источника описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{dx_n}{dt} = Z(P_{n+1,n}x_{n+1} - P_{n,n+1}x_n + P_{n-1,n}x_{n-1} - P_{n,n-1}x_n) + N\delta_{nn_0}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.18)$$

$N$  — мощность источника, т. е. число колебательно-возбужденных молекул с энергией  $E_{n_0}$ , возникающих в единицу времени в единице объема;  $\delta_{nn_0}$  — символ Кронекера.

Система (3.18) может описывать процесс колебательной дезактивации молекул также и в том случае, когда в этом процессе участвуют колебательные степени свободы молекул окружающего газа. В этих условиях под  $P_{ik}$  необходимо понимать некоторые эффективные значения  $(P_{ik})_{\text{эфф}}$ . В частном случае резонансного обмена, рассмотренного в предыдущем параграфе,  $(P_{ik})_{\text{эфф}} = P_{ik}^*$ . Система уравнения (3.18) отличается от аналогичной системы (2.15) наличием источника, мощность которого  $N$  является, вообще говоря, функцией времени.

При решении системы (3.18) мы встречаемся с теми же трудностями, что и в задаче с диссоциацией. Действительно, в уравнениях (3.18) фигурирует два масштаба времени. Один масштаб связан с временем колебательной релаксации, а другой — с характерным временем источника. В практических условиях эти времена обычно сильно отличаются друг от друга. Указанные обстоятельства позволяют значительно упростить задачу. Так же как и в случае диссоциации, можно отказаться от рассмотрения процесса, приводящего к синхронизации функции распределения с действующим источником и рассматривать квазистационарное распределение, которое определяется мощностью источника в этот же момент времени. Для простоты будем считать источник постоянно действующим. Так сформулированная задача аналогична задачам о распределении кинетической энергии в системах с источниками частиц<sup>59,60</sup>, где рассматриваются решения, удовлетворяющие условию

$$\frac{dx_n}{dt} = Nx_n^{(0)}; \quad (3.19)$$

$x_n^{(0)}$  — больцмановская функция, нормированная на единицу. Указанный метод может быть применен и в данной задаче. Условие (3.19) означает, что рассматриваются системы, в которых источник действовал достаточно долго. Если в каждый данный момент классифицировать все имеющиеся частицы, порожденные источником, по их возрасту, то окажется, что с течением времени их распределение обогащается лишь «старыми» молекулами, распределенными по Больцману. Это обстоятельство и выражается соотношением (3.19).

Уравнение (3.19) можно проинтегрировать. В этом случае

$$x_n(t) = tNx_n^{(0)} + f_n; \quad (3.20)$$

$f_n$  — неизвестная функция, которую мы будем называть функцией возмущения<sup>59</sup>. Функция возмущения  $f_n$  считается не зависимой от времени.

Подставляя (3,20) в (3,18), получаем для определения функции возмущения неоднородную систему алгебраических уравнений

$$(P_{n+1, n} f_{n+1} - P_{n, n+1} f_n) - (P_{n, n-1} f_n - P_{n-1, n} f_{n-1}) = \frac{N}{Z} (x_n^{(0)} - \delta_{nn_0}). \quad (3,21)$$

Решение этой системы существует в том случае, если решение соответствующей однородной сопряженной системы уравнений ортогонально правой части. Последние условия можно записать в виде

$$\frac{N}{Z} \sum (x_n^{(0)} - \delta_{nn_0}) = 0, \quad (3,22)$$

и оно, как легко видеть, выполняется тождественно.

Производя двойное суммирование и учитывая, что

$$P_{n+1, n} = P_{n, n+1} e^{-\epsilon_n + \epsilon_{n+1}},$$

получаем решение в виде

$$f_{n+1} = \left[ \frac{N}{Z} \sum_{m=0}^n \frac{e^{\epsilon_{m+1}}}{P_{m+1, m}} \sum_{l=0}^m (x_l^{(0)} - \delta_{ln_0}) + f_0 \right] e^{-\epsilon_{n+1}}. \quad (3,23)$$

Решение (3,23) справедливо только для  $\delta$ -образного источника. Функцию возмущения при наличии произвольного источника в силу линейности уравнений (3,18) можно представить в виде суперпозиции решений (3,23).

Для проведения конкретных расчетов в качестве модели молекулы удобно выбрать осциллятор Морзе. Ограничивааясь нижними уровнями, т. е. условием  $E_{n_0} \ll D$  ( $D$  — энергия диссоциации), и низкими температурами ( $e^{-\theta} \ll 1$ ), (3,23) можно записать в виде

$$\begin{aligned} f_n &= B(n) e^{-n\theta}, \quad n \leq n_0, \\ f_n &= B(n_0) e^{-n\theta}, \quad n > n_0, \end{aligned} \quad (3,24)$$

где

$$\begin{aligned} B(n) &= \frac{Ne^{n\theta}}{ZP_{n, n-1}}, \\ P_{n, n-1} &= nP_{10}\gamma^{n-1}, \quad \gamma \geq 1^{17}. \end{aligned}$$

Полученные выражения позволяют оценить характер возмущения, вносимого источником частиц в распределение колебательной энергии. В рассматриваемом приближении функция возмущения  $f_n$  в области  $n > n_0$  имеет больцмановский вид с фиктивным полным числом частиц  $B(n_0)$ . В области  $n \leq n_0$  функция возмущения  $f_n$  заметно отличается от бульмановского распределения и ведет себя примерно как  $\frac{1}{n}$ . К моменту времени, равному по порядку величины времени колебательной релаксации, распределение появившихся частиц определяется в основном функцией возмущения  $f_n$ . Действительно, время колебательной релаксации  $\tau = 1/ZP_{10}$ , поэтому для моментов времени  $t > \tau$  член  $tN x_n^{(0)}$  в (3,20) порядка  $Ne^{-n\theta}/ZP_{10}$ , что значительно меньше величины возмущения  $f_n$  ( $f_n \sim \frac{N}{ZP_{10}n}$ ,  $n \leq n_0$ ). Таким образом, в рассматриваемом приближении источник частиц приводит к конечному возмущению, которое практически сосредоточено в области колебательных энергий, меньших начальной колебательной энергии производимых молекул.

Подчеркнем, что характер возмущения функции распределения колебательной энергии в рассматриваемом случае сходен с характером воз-

мущений, вносимых в распределение кинетической энергии источником быстрых частиц, действующим в аналогичных условиях<sup>59, 60</sup>.

Полученные результаты находят свое применение, например, при анализе экспериментов Норриша<sup>32</sup>, исследовавшего процесс дезактивации колебательно-возбужденных молекул  $O_2$ . В этих экспериментах колебательно-возбужденные молекулы получались при импульсном фотолизе  $ClO_2$  и  $NO_2$  в присутствии больших количеств  $N_2$  и других газов. Схема расчета вероятностей перехода из данных этих экспериментов изложена в п. 2.5. Одна из основных трудностей при анализе этой работы заключается в определении вида функции распределения молекул по колебательным уровням в момент окончания импульса. При импульсном фотолизе  $ClO_2$  в смеси с  $N_2$  продолжительность импульса ( $\tau \sim 10$  мксек) была значительно меньше времени жизни ( $\sim 500$  мксек), поэтому с большой степенью точности можно считать, что в момент окончания импульса молекулы остаются на тех же уровнях, на которых они образовались (см. п. 2.5). В рассматриваемых экспериментах молекулы образуются преимущественно на восьмом уровне<sup>34</sup>, поэтому в качестве начального распределения можно было брать δ-функцию. При импульсном фотолизе  $ClO_2$  в смеси  $CO_2$  и  $N_2$  продолжительность импульса ( $\sim 10$  мксек) оказалась сравнимой с временем жизни ( $\sim 65$  мксек), поэтому за время импульса молекулы успевают перейти и на другие колебательные уровни. Распределение молекул по колебательным уровням в момент окончания импульса можно в этом случае приближенно аппроксимировать выражением (3,24). Решая систему уравнений (2,26) с начальным условием (3,24) и учитывая только столкновения  $O_2 - Cl_2$ , можно определить зависимость  $x_6 = x_6(t)$ . По экспериментальному значению времени жизни можно найти  $P_{10}(O_2 - CO_2)$ \*). Оказывается, что  $P_{10}(O_2 - CO_2) = 6 \cdot 10^{-5}$ . По оценкам Норриша<sup>32</sup>  $P_{10}(O_2 - CO_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ . По данным ультраакустики  $P_{10}(O_2 - CO_2) = 4 \cdot 10^{-5}$ . Все результаты относятся к комнатным температурам. Аналогичным образом из экспериментов Норриша определяется вероятность превращения колебательной энергии  $O_2$  при столкновении с молекулой  $NO_2$ <sup>62</sup>.

Следует, однако, иметь в виду, что  $P_{10}$ , определенное ультраакустическим методом, может отличаться от  $P_{10}$ , найденного по методу импульсного фотолиза.

В п. 2.5 указывалось, что величина  $P_{10}$ , определенная из эксперимента Норриша, относится к некоторому среднему колебательному кванту, соответствующему примерно шестому колебательному уровню. В ультраакустических же экспериментах  $P_{10}$  связано с колебательным квантами первого возбужденного состояния. В силу ангармоничности реальной потенциальной кривой указанные значения колебательных квантов будут различаться между собой.

3.5. Распределение колебательной энергии в однокомпонентной системе с положительными источниками. При изучении систем с положительными источниками колебательно-возбужденных молекул наряду с ранее рассмотренным случаем малой концентрации практический интерес представляют также однокомпонентные системы, в которых порождаемые молекулы одинаковы с молекулами среды.

Так, например, в экспериментах Двайера<sup>42</sup> колебательно-возбужденные молекулы  $J_2$  возникали при прохождении электрического

\*) Найденное значение  $P_{10}$ , вообще говоря, соответствует нижней границе вероятности перехода. Однако, как показано в работе<sup>62</sup>, разница между верхней и нижней границей для  $P_{10}$  незначительна.

разряда через пары  $J_2$ . С аналогичным положением приходится также сталкиваться в том случае, когда концентрация возникающих молекул такова, что нельзя пренебречь столкновениями их друг с другом.

В этом случае задача значительно усложняется, поскольку наряду с процессами обмена энергией между поступательными и колебательными степенями свободы необходимо также учитывать обмен энергией между колебательными степенями свободы рассматриваемых молекул.

Вообще говоря, этот процесс уже рассматривался в предыдущем параграфе (п. 3.4), когда считалось, что молекулы среды обладают внутренними степенями свободы. Однако имеется существенное отличие настоящей задачи от предыдущей, где исследовалось распределение колебательной энергии в системе, молекулы которой являются продуктами реакции, а нарушением равновесия в окружающей среде не интересовались.

В задачах, рассматриваемых в настоящем параграфе, не удается отделить окружающую среду от продуктов реакции, поэтому интерес представляет общее распределение колебательной энергии молекул как продуктов реакции, так и их партнеров по столкновению.

Рассмотрим простейший случай — систему гармонических осцилляторов с постоянно действующим источником, создающим колебательно-возбужденные осцилляторы с энергией  $E_{n_0}$ .

Уравнения, описывающие релаксацию в такой системе, аналогичны уравнениям колебательной релаксации в изолированной системе гармонических осцилляторов (2,35) и отличаются от последних наличием постоянно действующего источника. В принятых обозначениях эта система уравнений имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx_n}{dt} = ZQ_{10}\{(n+1)(1+\alpha)x_{n+1} - [(n+1)\alpha + n(1+\alpha)]x_n + \\ + anx_{n-1}\} + ZP_0\{(n+1)x_{n+1} - [(n+1)e^{-\theta} + n]x_n + \\ + ne^{-\theta}x_{n-1}\} + N\delta_{nn_0} \quad (n=0, 1, 2, \dots), \end{aligned} \right\} \quad (3,25)$$

$Z = Z_0\varrho$ , где  $\varrho = \Sigma x_n(t)$ , а  $Z_0$  — число столкновений в единицу времени и единице объема какой-либо молекулы с остальными при концентрации последних  $\varrho = 1$ ,

$$\alpha = \frac{1}{\varrho} \sum nx_n(t).$$

Решение системы (3,25) в общем случае затруднительно, поскольку она является нелинейной и неоднородной. Однако, так же как и в предыдущих случаях, на помощь приходит то обстоятельство, что процесс релаксации, описываемой системой (3,25), характеризуется существенно различными временами релаксации. Во-первых, существуют два характерных времени  $\tau_1 \sim 1/ZQ_{10}$  и  $\tau_2 \sim 1/ZP_{10}$ , смысл которых разъяснен в п. 2.7. Кроме того, в системе (3,25) имеется еще одно характерное время  $\tau_3$ , связанное с источником. Поскольку обычно  $\tau_3 \gg \tau_2, \tau_1$ , можно считать источник постоянно действующим. Поскольку в подобных задачах интересно лишь квазистационарное распределение, определяемое источником, можно отказаться от рассмотрения быстрого процесса «синхронизации» функции распределения с характеристиками источника, считая его завершенным.

В таком случае функцию распределения  $x_n(t)$  можно искать в виде

$$x(t) = x_n^{(0)}(\varrho, \alpha) + x_n^{(1)}(\varrho, \alpha) + \dots \quad (3,26)$$

Параметром малости  $\epsilon$ , по которому ведется разложение, является безразмерная мощность источника  $N/ZQ_{10}$ .

В качестве условий нормировки выберем условия  $\varrho = \sum x_n^{(0)}$  и  $a = \frac{1}{\varrho} \sum n x_n^{(0)}$ . Рассмотрим сначала случай

$$\frac{1}{ZQ_{10}} \ll t \ll \frac{1}{ZP_{10}};$$

при этом второй фигурной скобкой в (3,25) можно пренебречь.

Для нулевого приближения получаем уравнение

$$\begin{aligned} L(a, \varrho, x_n) &\equiv ZQ_{10}\{(n+1)(1+a)x_{n+1} - \\ &- [(n+1)a + n(1+a)]x_n + anx_{n-1}\} = 0 \quad (n=0, 1, 2, \dots), \end{aligned} \quad (3,27)$$

здесь  $da/dt$  и  $d\varrho/dt$  порядка  $\varepsilon$ . Действительно, из уравнения (3,25) легко получить, что

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= \frac{N}{\varrho} (n_0 - a), \\ \frac{d\varrho}{dt} &= N. \end{aligned} \right\} \quad (3,28)$$

Решение системы (3,27) с учетом условий нормировки имеет вид

$$x_n^{(0)} = \varrho (1 - e^{-\vartheta}) e^{-n\vartheta},$$

где

$$e^{-\vartheta} = \frac{\alpha}{1+\alpha}.$$

Таким образом, в нулевом приближении в системе устанавливается бульмановское распределение с температурой, определяемой имеющимся к этому моменту времени запасом колебательных квантов. Величина  $\alpha$ , от которой зависит температура системы, является функцией времени и определяется из решения системы (3,28).

Уравнения первого приближения имеют вид

$$\frac{\partial x_n^{(0)}}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dt} + \frac{\partial x_n^{(0)}}{\partial \varrho} \frac{d\varrho}{dt} = L(a, \varrho, x_n^{(0)}) + N\delta_{nn_0}, \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (3,29)$$

Условие разрешимости системы (3,29), имеющее вид

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (1 - e^{-\vartheta}) e^{-n\vartheta} - \delta_{nn_0} + (n_0 - a) (1 - e^{-\vartheta})^2 e^{-n\vartheta} \left( \frac{n}{a} - 1 \right) \right\} = 0, \quad (3,30)$$

как легко видеть, выполняется тождественно.

Решение (3,29) получается путем непосредственного суммирования и записывается в виде

$$\begin{aligned} x_n^{(1)} &= \frac{N}{\varrho Z} B(n) e^{-n\vartheta}, \\ B(n) &= \frac{1 - e^{-\vartheta}}{Q_{10}} \left( \sum_{m=1}^n \frac{e^{m\vartheta} - 1}{m} - \frac{(n_0 - a)(1 - e^{-\vartheta})^2}{e^{-\vartheta}} n \right) + x_0, \\ B(n) &= \frac{1 - e^{-\vartheta}}{Q_{10}} \left( \sum_{m=1}^{n_0} \frac{e^{m\vartheta} - 1}{m} - \sum_{m=n_0+1}^n \frac{1}{m} - \frac{(n_0 - \alpha)(1 - e^{-\vartheta})^2}{e^{-\vartheta}} n \right) + x_0, \\ &\quad n > n_0. \end{aligned}$$

Нормировочную постоянную  $x_0$  можно положить равной нулю или определить из условия, чтобы  $B(n)$  всюду было положительно. Отметим,

что результат (3,30) аналогичен результату в соответствующей задаче о возмущении распределения кинетической энергии в системах с источниками частиц<sup>63, 64</sup>.

Легко видеть, что аналогичные выражения получаются и при

$$t \gg \frac{1}{ZP_{10}}.$$

В этом случае  $Q_{10}$  необходимо заменить некоторым эффективным значением  $Q_{\text{эфф}}$ , причем

$$Q_{\text{эфф}} = Q_{10} + \frac{P_{10}}{1+\alpha} \equiv Q_{10} + (1 - e^{-\theta}) P_{10}.$$

Смысл этой замены можно понять из рассмотрения п. 3.3. При достаточно малой интенсивности источников и  $\alpha \ll 1$  выражения (3,31) принимают значительно более простой вид:

$$B(n) \approx \frac{1}{Q_{10}} \left( \frac{e^{n\theta}}{n} - nn_0 e^{\theta} \right) + x_0, \quad n \leq n_0.$$

При  $n \approx n_0$

$$B(n) \approx \frac{1}{Q_{10}} \frac{e^{n\theta}}{n}, \quad (3,31)$$

и совпадает с аналогичным выражением, полученным в предыдущем параграфе (п. 3.4).

Заметим, что возмущение, вносимое источником частиц, в области далеких энергий ( $n \sim n_0$ ) может быть конечным. Это не противоречит разложению (3,26), поскольку в любом случае число частиц, порождаемых в единицу времени, будет меньше числа столкновений молекул за тот же промежуток времени (условие  $N \ll qZQ_{10}$  или  $\varepsilon \ll 1$ ).

Рассмотренный пример в некоторой степени аналогичен условиям эксперимента Норриша<sup>32</sup> и может быть реализован практически.

С задачами подобного типа приходится также сталкиваться при определении функции распределения колебательной энергии в однородной системе в момент окончания электрического импульса. Такие задачи возникают при экспериментальном определении времени жизни колебательно-возбужденных молекул<sup>42</sup>. Теоретический расчет в таком случае упрощается, поскольку  $\frac{dq}{dt} = 0$ .

*Примечание при корректуре.* Проведенные в последнее время эксперименты<sup>65</sup> подтвердили существование неадиабатического механизма взаимодействия молекул NO в процессе колебательной релаксации.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. Zener, Phys. Rev. **38**, 277 (1931).
2. L. Landau, E. Teller, Phys. Z. Sowjetunion **10**, 34 (1936).
3. E. E. Никитин, Опт. и спектр., 6, 141 (1959).
4. R. Schwartz, K. Herzfeld, J. Chem. Phys. **22**, 767 (1954).
5. I. Jackson, N. Mott, Proc. Roy. Soc. A**137**, 703 (1932).
6. R. Schwartz, Z. Slawsky, K. Herzfeld, J. Chem. Phys. **20**, 1591 (1952).
7. C. Zener, Proc. Cambr. Phil. Soc. **29**, 136 (1933).
8. Я. И. Френкель, УФН **20**, 84 (1938).
9. D. Rapp, J. Chem. Phys. **32**, 735 (1960).
10. R. Turner, D. Rapp, J. Chem. Phys. **35**, 1076 (1961).
11. J. Parker, Phys. Fluids **2**, 449 (1959).
12. А. И. Осипов, Е. В. Ступоченко, Изв. АН СССР, сер. физ. **24**, 992 (1960).
13. А. И. Осипов, Вестн. МГУ, № 4, 45 (1958).

14. А. И. Осипов, НДВШ, сер. физ., № 4, 149 (1958).
15. В. А. Соловьев, Акуст. ж. 7, 337 (1961).
16. K. Shuler, G. Weiss, K. Anderson, J. Chem. Phys. (в печати).
17. Е. Е. Никитин, ДАН СССР 124, 1085 (1959).
18. С. А. Лосев, А. И. Осипов, УФН 74, 393 (1961).
19. М. Самас, J. Chem. Phys. 34, 448 (1961).
20. F. Robben, J. Chem. Phys. 31, 420 (1959).
21. Е. Никитин, Опт. и спектр. 9, 16 (1960).
22. N. Basco, A. Callendar, R. Norrish, Proc. Roy. Soc. A260, 459 (1961).
23. И. А. Осипов, ДАН СССР 143, 1392 (1962).
24. K. Herzfeld, T. Litovitz, Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves, Acad. Press, N. Y., 1959.
25. I. Andur, Planet — Space Sci. 3, 228 (1961).
26. Н. А. Генералов, С. А. Лосев, ДАН СССР 148 (3) (1963).
27. I. McSoubray, R. Milward, A. Ubbelohde, Trans. Farad. Soc. 57, 1472 (1961).
28. А. И. Осипов, Вестн. МГУ, № 1, 13 (1961).
29. F. Montroll, K. Shuler, J. Chem. Phys. 26, 454 (1957).
30. Н. А. Генералов, Вестн. МГУ, № 2, 51 (1962).
31. Н. А. Генералов, ДАН СССР 148 (2) (1963).
32. F. Lipscomb, R. Norrish, B. Thrush, Proc. Roy. Soc. A233, 455 (1956).
33. А. И. Осипов, Кинетика и катализ (в печати).
34. N. Basco, R. Norrish, Canad. J. Chem. 38, 1769 (1960).
35. Е. Е. Никитин, ДАН СССР 132, 395 (1960).
36. А. И. Осипов, ДАН СССР 130, 523 (1960).
37. А. И. Осипов, ЖФХ 35, 1524 (1961).
38. K. Shuler, J. Chem. Phys. 32, 1962 (1960).
39. I. Cashion, Polanyi, J. Proc. Roy. Soc. A258, 529 (1960).
40. А. И. Осипов, ЖФХ 36, 1798 (1962).
41. F. de Wette, Z. Slawsky, Physica 20, 1169 (1954).
42. R. Dwyer, J. Chem. Phys. 7, 40 (1939).
43. Е. В. Ступченко, А. И. Осипов, ЖФХ 33, 1526 (1959).
44. Е. Е. Никитин, ДАН СССР 135, 1442 (1960).
45. Е. В. Ступченко, А. И. Осипов, ЖФХ 32, 1673 (1958).
46. С. А. Лосев, Н. А. Генералов, ДАН СССР 141, 1072 (1961).
47. Е. Е. Никитин, ДАН СССР 119, 526 (1958).
48. B. Widom, J. Chem. Phys. 34, 2050 (1961).
49. Е. Е. Никитин, Н. Д. Соколов, ДАН СССР 124, 366 (1959).
50. Е. Е. Никитин, Кинетика и катализ 4 (1) (1963).
51. O. Rice, J. Chem. Phys. (в печати).
52. H. Pritchard, J. Phys. Chem. 65, 504 (1961).
53. H. Palmer, D. Hogning, J. Chem. Phys. 26, 98 (1957).
54. А. И. Осипов, ДАН СССР 137, 833 (1961).
55. Е. Е. Никитин, ДАН СССР 116, 584 (1957).
56. E. Montroll, K. Shuler, Advances Chem. Phys. 1, 361 (1958).
57. K. Shuler, J. Chem. Phys. 31, 1375 (1959).
58. А. И. Осипов, Вестн. МГУ, № 2, 41 (1962).
59. Е. В. Ступченко, ЖЭТФ 19, 493 (1949).
60. Е. В. Ступченко, ДАН СССР 67, 447 (1949).
61. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, М., Изд. АН СССР, 1958.
62. А. И. Осипов, ДАН СССР 139, 351 (1961).
63. Е. В. Ступченко, ДАН СССР 67, 635 (1949).
64. Е. В. Ступченко, Вестн. МГУ, № 8, 57 (1953).
65. K. L. Gray, J. Chem. Phys. 36, 2597 (1961).

