

В.Я. Панченко, И.М. Сизова

**ЭФФЕКТИВНОЕ ВРЕМЯ ТЕРМАЛИЗАЦИИ АНСАМБЛЯ  
ДИССОЦИИРУЮЩИХ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ**

Получены формулы для мгновенных скоростей изменения поступательной температуры и среднего числа колебательных квантов при релаксации колебательной энергии неравновесно возбужденного ангармонического диссоциирующего осциллятора Морзе в неизотермических условиях. Они являются обобщением известной формулы Лосева, Шаталова, Яловика (1970 г.) и в отличие от формул Гордиеца и др., полученных для интервала времени  $t \gg \tau_{VT}$ , позволяют вычислять время релаксации на интервале времени  $t \lesssim \tau_{VT}$ .

В выражениях для мгновенной скорости релаксации в явном виде выделены как зависимость их от функции распределения и степени возбуждения, так и поправки на неизотермичность, диссоциацию и ангармоничность процесса. В численных расчетах проиллюстрирован относительный вклад всех указанных механизмов нелинейности.

При высоких уровнях колебательного возбуждения молекул, например, при возбуждении лазерным излучением, скорость  $VT$ -релаксации может зависеть от энергии возбуждения и меняться в процессе релаксации под влиянием ряда факторов: ангармонизма, нагрева среды, диссоциации и т. д. [1–3]. Учет этих факторов необходим для решения многих задач, например, в нелинейной ИК-спектроскопии, при распространении мощных оптических пучков через газовые среды, атмосферу. В частности, оценка зависимости скорости  $VT$ -релаксации от возбуждения важна в нелинейной оптоакустической спектроскопии (ОАС) [4], в том числе ОАС атмосферных газов.

В настоящей работе получены формулы для мгновенных скоростей изменения поступательной температуры  $T$  и среднего числа колебательных квантов  $\alpha$  при релаксации колебательной энергии неравновесно возбужденного диссоциирующего с граничного уровня обрезанного ангармонического осциллятора Морзе в неизотермических условиях. Формулы учитывают в явном виде роль изменения температуры, диссоциации и ангармонизма.

Для недиссоциирующего гармонического осциллятора в изотермических условиях изменение  $\alpha$  описывается простейшим релаксационным уравнением [2]

$$d\alpha/dt = (\alpha - \alpha_{\text{равн}})/\tau_{VT}, \quad (1)$$

где равновесное значение  $\alpha_{\text{равн}}$  и

$$\tau_{VT} = [P_{1,0}(1 - e^{-E_0/kT})]^{-1} \quad (2)$$

— константы ( $P_{1,0}$  — скорость  $VT$ -релаксации на переходе  $(1 \rightarrow 0)$ ;  $E_0$  — энергия колебательного кванта).

В общем же случае  $\alpha_{\text{равн}}$  и  $\tau_{VT}$  не есть константы вследствие ангармонизма, неизотермичности (в особенности в газе без буфера) и диссоциации (или другой реакции колебательно-возбужденных частиц).

Одновременный учет всех факторов приводит к усложнению вида уравнения и не позволяет решать задачу только для макрохарактеристик системы ( $\alpha$ ,  $T$ , концентрации), не прибегая к поуровневой модели и к уравнениям для заселенностей каждого уровня. В то же время, если все три механизма могут играть сравнимую роль (см., например, [5–8]), то важно получить в функциональном виде зависимость скорости релаксации от указанных характеристик как для оценки их вкладов, так и для выявления информации о релаксационных характеристиках газа (еще в [5] такая зависимость для молекул  $O_2$  была обнаружена и оценена, но не получена в явном виде).

Нами получена функциональная зависимость скорости  $VT$ -релаксации от макрохарактеристик системы в процессе релаксации.

Заметим, что практический интерес представляет не  $\alpha$ , а средняя колебательная энергия  $\epsilon$ . Для ангармонического осциллятора нет простой связи  $\epsilon = E_0\alpha$  и поправка в  $\epsilon$  на ангармоничность может быть сравнима с поправками к  $\tau_{VT}$ , которые мы ищем. Поэтому в расчетах мы отличали  $\tau_{\text{эф}}^{\alpha}$  и  $\tau_{\text{эф}}^T$ , делая упор на анализ последнего. Для гармонического осциллятора уравнение для  $T$  идентично (1), т.к.  $\Delta\epsilon \sim \Delta T$  («изотермичность» означает, что  $\Delta T \ll T$  из-за большой теплоемкости буфера). А для ангармонического осциллятора температура  $T$  более удобна для измерения.

При рассмотрении релаксации обрезанных ангармонических осцилляторов Морзе ( $E_j = E_0 j - \Delta E(j - 1)j$ , где  $\Delta E$  — величина ангармонизма) при диссоциации с граничного уровня  $m$ , мы используем случай одноквантовых  $VV$  и  $VT$  процессов при условии, что в системе имеет место следующая иерархия характерных времен:

$$\tau_{\text{возб}}; \kappa_{\text{дис}}^{-1} \lesssim \tau_{\text{столкн}} \lesssim \tau_{RT} \ll \tau_{VV} \ll \tau_{VT}. \quad (3)$$

Будем рассматривать процессы на временах  $\tau_{\text{возб}} < t \lesssim \tau_{VT}$ , считая, что к концу возбуждения (принимаемого за начало отсчета) произошло заметное изменение  $\alpha$ , но не успели измениться ни температура, ни концентрация осцилляторов.

При сделанных предположениях релаксация энергии описывается обычной системой кинетических уравнений для заселенностей колебательных уровней  $N_j$  и  $T$ :

$$dN_j/dt = VT_j + VV_j - \delta_{jm} N_m \kappa_{\text{дис}}; \quad (4)$$

$$dT/dt \left( \sum_i [M_i] c_i \right) = \Delta E_{VT} + \Delta E_{VV} - E_{\text{дис}} N_m \kappa_{\text{дис}}, \quad (5)$$

где  $c_j$  — теплоемкость компоненты  $[M_i]$  (без учета колебательно-поступательных степеней свободы осциллятора);  $\kappa_{\text{дис}}$  — скорость распада верхнего уровня  $m$ ;  $VT_j$ ,  $VV_j$  — известные выражения [2] для изменения заселенностей вследствие одноквантовых  $VT$  и  $VV$  процессов (со скоростями  $P_{j+1,j}$  и  $Q_{j+1,j}^{r,r+1}$  соответственно);  $\Delta E_{VT}$  и  $\Delta E_{VV}$  — вклад этих процессов в изменение температуры.

$$\Delta E_{VT} = - \sum_{j=0}^m VT_j E_j; \quad \Delta E_{VV} = - \sum_{j=0}^m VV_j E_j; \quad (6)$$

$[N] = \sum_{j=1}^m N_j$  — концентрация молекул осциллятора.

В (4–5) не учтена рекомбинация, т. к. при небольших степенях диссоциации ее скорость мала по сравнению со скоростью  $VT$  релаксации, и, как обычно [2], не рассматриваются вращательная и поступательная релаксации, предполагающиеся очень быстрыми ( $\tau_{TT}$ ,  $\tau_{RT} \ll \tau_{VV}$ ). Дефект энергии  $E_{\text{дис}}$  в правой части (5) ( $\sim \kappa T$ ) как раз учитывает разницу равновесных поступательных и вращательных энергий осциллятора и его осколков после диссоциации и включает в себя дефект энергии между граничным уровнем  $m$  и энергией диссоциации  $D$ . Обычно вклад  $E_{\text{дис}}$  в энергетику процессов мал.

Учитывая соотношение между прямыми и обратными процессами согласно принципу детального равновесия и проводя точно необходимые суммирования, из (4–5) получаются уравнения для  $[N]$ ,  $\alpha$  и  $T$ :

$$d[N]/dt = -N_m \kappa_{\text{дис}}; \quad (7)$$

$$d\alpha/dt + (\alpha - m) d[N]/dt = - \sum_{j=0}^m P_{j+1,j} (n_{j+1} - e^{-(E_0 - 2\Delta E_j)/\kappa T} n_j); \quad (8)$$

$$dT/dt \left( \frac{\sum_i [M_i] c_i}{[N]} \right) = \frac{E_{\text{дис}}}{[N]} d[N]/dt - E_0 \left[ d\alpha/dt + (\alpha - m) \frac{1}{[N]} d[N]/dt \right] - \Delta Q, \quad (9)$$

где  $n_j = N_j/[N]$  — относительная заселенность уровня  $j$  ( $\sum_{j=0}^m n_j = 1$ );  $\Delta Q$  — обусловленный ангармонизмом дефект энергии  $VV$  и  $VT$  процессов, выделяющийся в тепло

$$\Delta Q = 2\Delta E \sum_{j=0}^{m-1} j [P_{j+1,j} (n_{j+1} - e^{-(E_0 - 2\Delta E_j)/\kappa T} n_j) + (V_j n_{j+1} - e^{2\Delta E_j/\kappa T} \tilde{V}_j n_j)];$$

$$V_j = \sum_{r=0}^{m-1} Q_{j+1,j}^{r,r+1} n_r; \quad \tilde{V}_j = \sum_{r=0}^{m-1} Q_{j+1,j}^{r,r+1} e^{-2\Delta E_r/\kappa T} n_{r+1}. \quad (10)$$

Хотя система (7–9) не является замкнутой и для ее решения необходимо знание  $n_j(t)$ , при некоторых обоснованных упрощениях из нее может быть получена оценка скорости  $VT$ -релаксации.

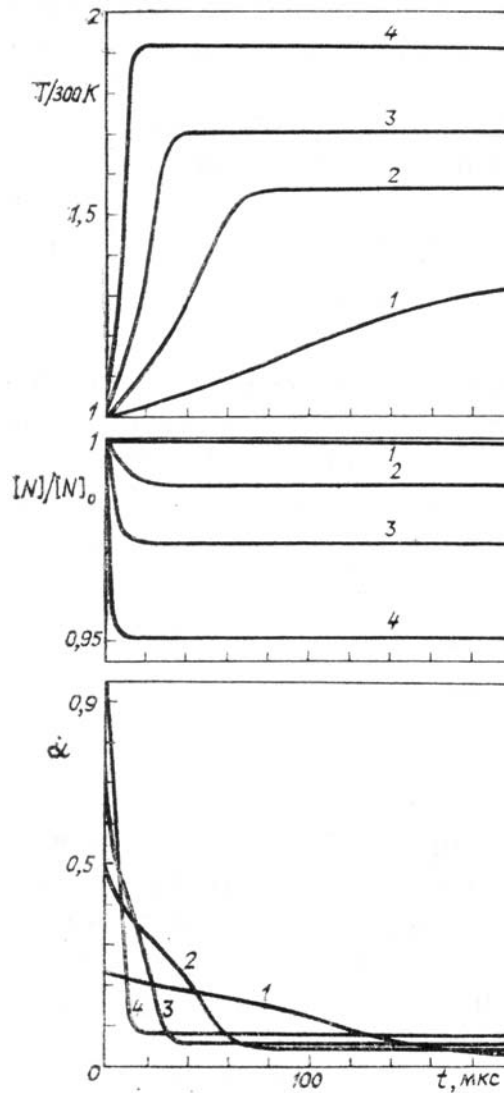


Рис. 1. Изменение во времени газовой температуры, концентрации осцилляторов и среднего числа колебательных квантов на временном интервале  $t \lesssim \tau_{VT}$ . Численный расчет. Параметры системы те же, что и на рис. 2 (см. текст). Время колебательно-колебательной релаксации  $\tau_{VV} = 1$  мкс. Кривые приведены для разных начальных условий колебательного возбуждения  $\alpha_0$ : 1 —  $\alpha_0=0,25$ ; 2 —  $\alpha_0=0,5$ ; 3 —  $\alpha_0=0,75$ ; 4 —  $\alpha_0=1,1$

Так как мы ограничились исследованием системы на временах  $t \lesssim \tau_{VT}$ , то данная задача отличается от ситуации в [9], где рассмотрена диссоциация при  $t > \tau_{VT}$  в квазистационарном по  $VV$  и  $VT$  режиме. Как будет показано дальше, скорость диссоциации, зависящая от заселенности верхнего уровня  $n_m$ , резко меняется как раз на интервале  $t \lesssim \tau_{VT}$  (если исходная степень неравновесности достаточно велика) и может на несколько порядков превосходить квазиравновесную при  $t > \tau_{VT}$ . Поэтому в нашей модели режим квазиравновесия, описанный в [9], рассматривается как равновесный, характеризующийся параметрами  $[N]_\infty$ ,  $\alpha_\infty$  и  $T_\infty$  (они медленно в масштабе  $\tau_{VT}$  меняются со временем вследствие диссоциации, пока не вступит в силу обратный процесс рекомбинации и система не придет к полному равновесию (рис. 1)).

Правая часть уравнения (8) может быть переписана в виде

$$d\alpha/dt + (\alpha - m) \frac{d[N]/dt}{[N]} = -(\alpha - \alpha_{\text{равн}})/\tau_{VT}, \quad (11)$$

где

$$\alpha_{\text{равн}}(t) = e^{-E_0/kT} / (r_1^{VT}/r_2^{VT} - e^{-E_0/kT}); \quad \tau_{VT}(t) = \{P_{1,0} [r_1^{VT} - r_2^{VT} e^{-E_0/kT}]\}^{-1}. \quad (12)$$

Выражения (12) по виду похожи на соответствующие выражения для гармонического осциллятора в уравнении (1) и отличаются от них тем, что, во-первых,  $T$  теперь может меняться со временем, т.е.

$\alpha_{\text{равн}}$  и  $\tau_{VT}$  уже не константы, а, во-вторых, тем, что в них стоят величины  $r_1^{VT}$  и  $r_2^{VT}$ , отличающиеся от единиц вследствие ангармонизма и негармонической зависимости  $P_{j+1, j}$  от  $j$ :

$$r_1^{VT} = \frac{1}{\alpha} \sum_{j=0}^{m-1} (P_{j+1, j}/P_{1,0}) n_{j+1}; \quad (13)$$

$$r_2^{VT} = \frac{1}{\alpha + 1} \sum_{j=0}^{m-1} (P_{j+1, j}/P_{1,0}) e^{2\Delta E/kT} n_j.$$

Для приближенного решения уравнений (7, 9, 11) сделаем следующие упрощающие предположения:

1) будем считать степень диссоциации малой, так что множитель при  $dT/dt$  в левой части уравнения (9) постоянен

$$\sum_i [M_i] c_i = \alpha = \text{const}; \quad (14)$$

2) положим в нулевом приближении в правой части (9)  $\Delta Q = 0$ , а в дальнейшем учтем  $\Delta Q$  как поправку. Вносимая при этом погрешность будет оценена в конце.

Тогда из (9, 11) имеем

$$d(\alpha [N])/dt - m d[N]/dt = -(\alpha - \alpha_{\text{равн}}(t)) [N]/\tau_{VT}(t), \quad (15)$$

$$\alpha dT/dt = E_{\text{дис}} d[N]/dt - E_0 \{d(\alpha [N])/dt - m d[N]/dt\}. \quad (16)$$

Решая (16), получаем связь между  $T$ ,  $[N]$  и  $\alpha$  и их начальными (с индексом 0) и квазиравновесными (с индексом  $\infty$ ) значениями

$$\begin{aligned} \alpha(T - T_\infty) &= (E_{\text{дис}} + E_0 m) ([N] - [N]_\infty) - E_0 (\alpha [N] - \alpha_\infty [N]_\infty), \\ \alpha(T - T_0) &= (E_{\text{дис}} + E_0 m) ([N] - [N]_0) - E_0 (\alpha [N] - \alpha_0 [N]_0). \end{aligned} \quad (17)$$

Подставляя (17) и (15) в (16) и добавляя в правую часть  $\Delta Q[N]$ , после несложных преобразований получаем для  $T$  уравнение вида (1)

$$\begin{aligned} dT/dt &= -(T - T_\infty)/\tau_{\text{эф}}^T(t); \\ T(t) &= T_\infty + (T_0 - T_\infty) \exp\left[-\int_0^t dt'/\tau_{\text{эф}}^T(t')\right], \end{aligned} \quad (18)$$

где величина  $[\tau_{\text{эф}}^T(t)]^{-1}$ , играющая роль мгновенной скорости релаксации  $T$ , представлена в виде

$$(\tau_{\text{эф}}^T)^{-1} = (\tau_{VT})^{-1} (1 + f^T); \quad (19)$$

$$f^T = \frac{(\alpha_\infty - \alpha_{\text{равн}}) + \left(\frac{E_{\text{дис}}}{E_0} + m - \alpha_\infty\right) \left(1 - \frac{[N]_\infty}{[N]}\right) + \frac{\tau_{VT}}{E_0} \left(E_{\text{дис}} \frac{d[N]/dt}{[N]} - \Delta Q\right)}{(\alpha - \alpha_\infty) - (E_{\text{дис}}/E_0 + m - \alpha_\infty) (1 - [N]_\infty/[N])}.$$

Аналогичным образом можно записать уравнение для  $\alpha$  и выражение для  $\tau_{\text{эф}}^\alpha(t)$

$$d\alpha/dt = -(\alpha - \alpha_\infty)/\tau_{\text{эф}}^\alpha(t); \quad (20)$$

$$(\tau_{\text{эф}}^\alpha)^{-1} = (\tau_{VT})^{-1} \left[ 1 + \frac{(\alpha_\infty - \alpha_{\text{равн}}) - \tau_{VT} (m - \alpha) d[N]/dt/[N]}{\alpha - \alpha_\infty} \right] = (\tau_{VT})^{-1} (1 + f^\alpha). \quad (21)$$

Следует подчеркнуть, что выражения (19) и (21) справедливы в любой момент времени  $t \lesssim \tau_{VT}$ , в который процессы релаксации описываются системой (7–9), вне зависимости от вида функции распределения, проявляющегося в величинах  $\tau_{VT}(t)$ ,  $\alpha_{\text{равн}}(t)$  и  $\Delta Q$ .

В формулах (19, 21) в общем виде представлен вклад в скорость релаксации трех рассматриваемых механизмов нелинейности:

во-первых, неизотермичности, т.к. зависящие от температуры  $\tau_{VT}$  и  $\alpha_{\text{равн}}$  меняются со временем и различаются между собой  $\alpha_{\text{равн}}(t)$  и  $\alpha_{\infty}$ ;

во-вторых, диссоциации, т.к. она сказывается в соответствующих слагаемых в  $f^T$  и  $f^u$  и в выражении для  $P_{1,0}$  в  $\tau_{VT}$  (12), если скорости  $VT$ -релаксации на осцилляторе и на его осколках различаются;

и, в-третьих, ангармонизма, т.к. он влияет на величину  $f^T$  в виде слагаемого  $\Delta Q$  и на величины  $\tau_{VT}$  и  $\alpha_{\text{равн}}$  в виде членов  $r_1^{VT}$  и  $r_2^{VT}$ .

Из выражений (19, 21) легко определить условия, при которых работает то или иное известное в литературе приближение для  $\tau_{\text{эф}}$ .

1. Формула (2) описывает  $\tau_{\text{эф}}$  при гармонических колебаниях и гармонической зависимости  $P_{j+1,j}$  от  $j$  ( $r_1^{VT} = r_2^{VT} = 1$ :  $\Delta Q = 0$ ), изотермичности процесса ( $\alpha_{\infty} = \alpha_{\text{равн}}$ ) и отсутствии диссоциации ( $d[N]/dt = 0$ ;  $[N] = [N]_{\infty}$ ).

2. Известная формула Лосева, Шаталова, Яловика [1]

$$\tau_{VT}^{\text{анг}} = \left[ \frac{1 - \gamma \exp(-\vartheta)}{1 - \exp(-\vartheta)} \right]^2 [P_{1,0}(1 - \exp(-E_0/\kappa T))]^{-1} \quad (22)$$

получается из (19, 21) в пренебрежении  $f^T$  (или  $f^u$ ) ( $\alpha_{\infty} \cong \alpha_{\text{равн}}$ ;  $d[N]/dt \cong 0$ ;  $\Delta Q = 0$ ) и приближенном вычислении  $\tau_{VT}$  по формулам (12–13) в предположениях:  $P_{j+1,j} = P_{1,0}(j+1)\gamma^j$ ;  $n_j = n_0 e^{-\vartheta j}$ ;  $e^{-E_0/\kappa T} \ll e^{-\vartheta}$ . Первые два из этих предположений (ангармоническая поправка к  $P_{j+1,j}$  и больцмановское распределение  $n_j$ ) лежат в основе вывода формулы (22) в [1]. Без учета третьего предположения из (12–13) получаем

$$\tau_{VT} = \tau_{VT}^{\text{анг}} \frac{(1 - e^{-E_0/\kappa T})(1 - \gamma e^{-\vartheta} e^{2\Delta E/\kappa T})^2}{(1 - \gamma e^{-\vartheta} e^{2\Delta E/\kappa T})^2 - e^{-E_0/\kappa T}(1 - \gamma e^{-\vartheta})^2}, \quad (23)$$

откуда видно, что  $\tau_{VT}$  отличается от  $\tau_{VT}^{\text{анг}}$  множителем, близким к 1 при  $e^{-\vartheta} \gg e^{-E_0/\kappa T}$ .

3. Выражение для  $\tau_{\text{эф}}$ , полученное в [9], относится к другому временному интервалу ( $t \geq \tau_{VT}$ ), чем формулы (19, 21) ( $t \leq \tau_{VT}$ ). Отличие, затрудняющее сравнение соответствующих формул, заключается в следующем.

При значительном возбуждении осциллятора, когда имеет смысл говорить о неизотермичности и заметной, хотя и малой, диссоциации при  $t \leq \tau_{VT}$ , т.е. когда  $\alpha_0 \gg \alpha_{\text{равн}}(T_0, [N])$ , релаксация происходит следующим образом. Вначале, за время  $\sim \tau_{VV}$  устанавливается квазиравновесная по  $VV$  функция распределения (типа триноровской, возмущенной на верхних уровнях диссоциацией) с  $\alpha \cong \alpha_0$ ,  $T \cong T_0$ . и  $[N] \cong [N]_0$ . Скорость диссоциации при этом резко возрастает, т.к.  $n_m \sim \alpha^m$ . Затем происходит релаксация за время  $\sim \tau_{VT}$  ( $T$  возрастает,  $\alpha$ ,  $[N]$  уменьшаются). К концу этого периода правая часть (8) и  $\Delta Q$  зануляются, т.е. устанавливается близкая к больцмановской функция распределения (с температурой  $T_{\infty}$ ), а правая часть (7) и соответствующие слагаемые в (8–9) резко уменьшаются. Этот режим описывается формулами (18–21). Далее система выходит на режим диссоциации, медленный в масштабе времени  $\tau_{VT}$ , описанный в [9], который в (18–21) рассматривается как квазиравновесный, характеризуемый величинами  $\alpha_{\infty}$ ,  $T_{\infty}$ , и  $[N]_{\infty}$ . Описанная эволюция во времени  $[N]$ ,  $\alpha$  и  $T$  показана на рис. 1 (численный расчет). Неопределенность в выборе границы квазиравновесного режима, не характеризующегося точным равенством нулю правых частей (7–9), приводит к невозможности строгого определения  $\alpha_{\infty}$ ,  $T_{\infty}$ , и  $[N]_{\infty}$ , исходя только из начальных значений  $\alpha_0$ ,  $T_0$  и  $[N]_0$ , поскольку мы имеем только 2 связывающих их уравнения — формулу (17), примененную для  $T_{\infty}$  и  $T_0$ , и связь  $\alpha_{\infty}$  и  $T_{\infty}$  через больцмановское распределение  $n_j$ , зануляющее  $\Delta Q$  и правую часть (8). Третье соотношение, накладывающее ограничение на  $n_m \kappa_{\text{дис}}$  и, соответственно, на  $(d[N]/dt)/[N]$ , трудно выразить строго ( $[N]_{\infty} \cong [N](t > \tau_{VT})$ ). В [9]  $\tau_{VT}$  вычисляется в предположении квазиравновесной по  $VV$ - и  $VT$ -функции распределения, слабо возмущенной диссоциацией и связанных с ней  $dT/dt$  и  $d\alpha/dt$ . Обобщение наших формул на этот режим затруднено тем, что, во-первых, непонятно, что считать за  $T_{\infty}$ ,  $\alpha_{\infty}$  и  $[N]_{\infty}$ , если не принимать в расчет не учтенного в (7–9) обратного процесса рекомбинации; во-вторых, при  $t \ll \tau_{VT}$  степень диссоциации может стать большой и положенное в основу вывода (17) предположение (14) может уже не выполняться; и, наконец, в-третьих, вблизи полного равновесия учет  $\Delta Q$  в виде поправки может дать ошибку, сравнимую с полученными поправками к  $\tau_{VT}$ . Как будет видно ниже, это отчасти наблюдается и при  $t \cong \tau_{VT}$ .

Полученные формулы (19, 21) показывают, что  $\tau_{\text{эф}}^{u,T}$  не являются константами как вследствие, изменяемости  $\tau_{VT}$ , зависящей главным образом от функции распределения, так и вследствие поправок  $f^{u,T}$ , зависящих в основном от  $\alpha$ ,  $[N]$  и  $T$ , причем под влиянием обоих факторов  $\tau_{\text{эф}}$  может меняться.

Расчет поправок в  $\tau_{VT}$  требует информации о функции распределения. Формула (22) (или (23)) — одно из таких приближений при  $\tau_{VV} < t \lesssim \tau_{VT}$ , не учитывающее диссоциацию и вносимые ею искажения.

Поиск других функций распределения — отдельная задача, выходящая за рамки данной работы.

Что касается поправок  $f$ , то на рис. 2 приведены результаты численных расчетов вклада  $f^T$  в  $\tau_{эф}^T$ , позволяющие судить об их роли. Разные кривые на рисунке показывают последовательный учет всех трех факторов нелинейности ( $\alpha_\infty \neq \alpha_{равн}$ ;  $[N]_\infty \neq [N]$  и  $\Delta Q \neq 0$ ). При расчетах мы пренебрегли малыми величинами в  $f^T$  ( $E_{дис}/E_0 - \alpha_\infty \ll m$  и  $E_{дис}d[N]/dt \ll \Delta Q$ ). В качестве параметров в расчетах взяты цифры, соответствующие одномодовой (мода  $\nu_3$ ) модели молекулы озона, которая при  $T = 300^\circ\text{K}$  возбуждается каскадно до второго уровня в режиме насыщения. Начальный состав газа — недиссоциированный осциллятор без примесей. Особенностью озона является то, что скорость  $VT$ -релаксации  $\text{O}_3$  на одном из продуктов диссоциации —  $\text{O}$  — на два порядка выше, чем на самом  $\text{O}_3$ , и  $\text{O}_3$  обладает большим энгармонизмом в моде  $\nu_3$ . Следовательно, осциллятор с параметрами озона — удобная модель, в которой вклады в  $\tau_{эф}$  ангармонизма, изменчивости температуры и диссоциации могут быть сравнимы. Предполагалась ландау-теллеровская зависимость  $P_{1,0}$  от  $T$ , учитывалась зависимость  $\gamma$  от  $T$ . Параметры модели были:  $E_0/k \ 300^\circ = 5$ ;  $\Delta E/k \ 300^\circ = 0,0625$ ;  $p = 1$  Торр;  $m = 10$ ;  $\gamma(300^\circ) = 1,3$ ;  $P_{1,0}(\text{O}_3) = 350$  Торр · мкс;  $P_{1,0}(\text{O}_2) = 1250$  Торр · мкс;  $P_{1,0}(\text{O}) = 10$  Торр · мкс;  $Q_{10}^{01} = 1,064$  Торр · мкс;  $\tau_{возб} = 0,1$  мкс. Степень диссоциации за время  $\sim \tau_{VT}$  не превышала нескольких процентов, а рост температуры в зависимости от возбуждения был в 1,5–2 раза (см. рис. 1).

Из рисунка видно, что  $\tau_{эф}$  даже в режиме квазиравновесия по  $VV$  отличается от  $\tau_{VT}$  на 20–40%. Поправка  $f$  заметно улучшает ситуацию, причем вклады всех трех механизмов сравнимы по величине.

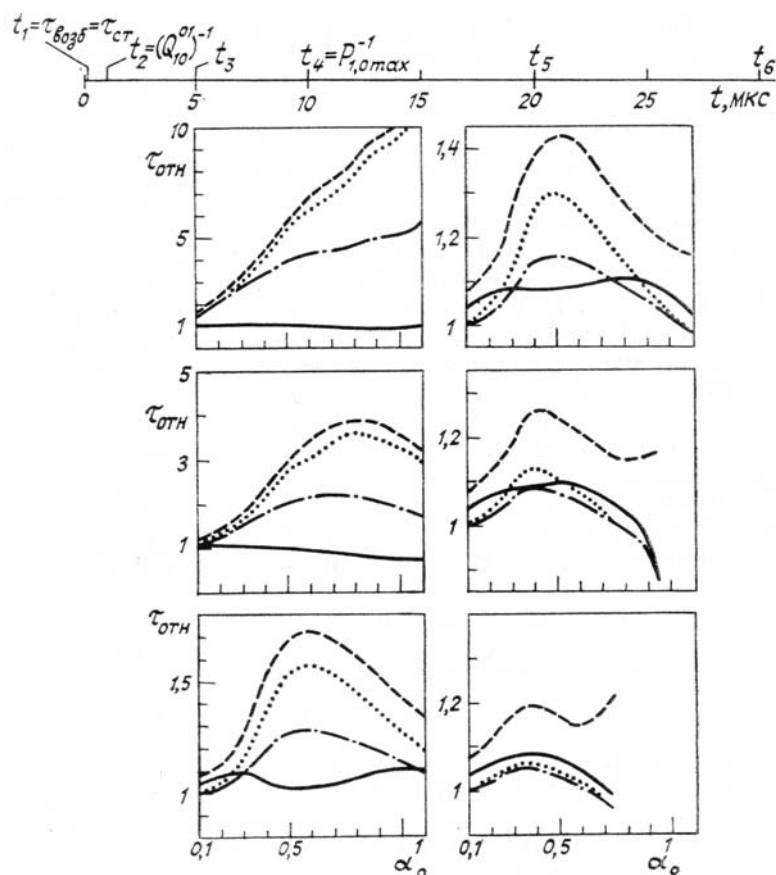


Рис. 2. Зависимость относительного времени установления газовой температуры  $\tau_{отн} = (\tau_{VT} / \tau_{эф}^T) / (1 + f) = (1 + f^T) / (1 + f)$  от начального запаса колебательных квантов для различных случаев учета ангармоничности колебаний, неизотермичности процесса и диссоциации в  $f$ :

а. (Штриховые кривые)  $\tau_{отн} = 1 + f^T$ , численный расчет  $\tau_{эф}^T$  и  $\tau_{VT}$  входящих в формулу (19);  $f = 0$ ;

б. (Точки) то же, что и случай „а” для  $f = f_1 = (\alpha_\infty - \alpha_{равн}) / (\alpha - \alpha_\infty)$  — учет только температурной поправки;

в. (Штрихпунктирные) то же, что и случай „а” для  $f = f_2 = \frac{(\alpha_\infty - \alpha_{равн}) + m(1 - [N]_\infty / [N])}{(\alpha - \alpha_\infty) - m(1 - [N]_\infty / [N])}$  — учет температурной поправки и поправки на диссоциацию;

г. (Сплошные) то же, что и случай „а” для  $f = f_3 = \frac{(\alpha_\infty - \alpha_{равн}) + m(1 - [N]_\infty / [N]) - \tau_{VT}\Delta Q / E_0}{(\alpha - \alpha_\infty) - m(1 - [N]_\infty / [N])}$ .

Анализируя рис. 2, следует отметить две особенности, требующие разъяснения. Во-первых, все кривые проходят через экстремум при увеличении  $\alpha_0$  (кроме первого графика ( $t = \tau_{\text{возб}}$ )). И во-вторых, с ростом  $t$  учет  $\Delta Q \neq 0$  ухудшает, а не улучшает результаты расчетов в предположении  $\Delta Q = 0$ .

Для анализа экстремумов рассмотрим

$$(1 + f_2^T) = \frac{\alpha - \alpha_{\text{равн}}}{\alpha - \{\alpha_{\infty} + m(1 - [N]_{\infty}/[N])\}}.$$

( $1 + f_2^T$ ) > 1, т.к.  $\alpha \geq \alpha_{\infty} \geq \alpha_{\text{равн}}$  и  $[N]_{\infty} < [N]$ . При малых  $\alpha_0$  ( $1 + f_2^T$ ) = 1, т.к. степень диссоциации мала ( $[N]_{\infty} \cong [N]$ ), температура меняется слабо и  $\alpha_{\text{равн}} \cong \alpha_{\infty}$ . При больших  $\alpha_0$  опять ( $1 + f_2^T$ )  $\cong$  1 (на малых временах  $t < \tau_{VT}$ , потому что  $\alpha \gg \alpha_{\text{равн}}$ ,  $\alpha_{\infty} + m(1 - [N]_{\infty}/[N])$ ); а на больших временах  $t \cong \tau_{VT}$ , потому что  $\alpha_{\text{равн}} \cong \alpha_{\infty}$ ,  $[N] \cong [N]_{\infty}$ ). Понятно, что при промежуточных значениях  $\alpha_0$  должен наблюдаться экстремум. Повторные экстремумы на штриховых кривых при  $t \cong \tau_{VT}$  связаны с возрастанием роли слагаемого  $m(1 - [N]_{\infty}/[N])$  в знаменателе, когда разности  $(\alpha - \alpha_{\text{равн}})$  и  $(\alpha - \alpha_{\infty})$  становятся малыми.

Что же касается учета ангармонической поправки  $\Delta Q$ , то ухудшение результатов расчетов при больших  $t$  легко объяснить неточностью учета этой поправки при выводе (17) и (19). Если при решении (7–9) не пренебрегать  $\Delta Q$ , то вместо (17) мы получим

$$\alpha(T - T_0) = (E_{\text{дис}} + E_0)([N] - [N]_0) - E_0(\alpha[N] - \alpha_0[N]_0) - \int_0^t \Delta Q[N] dt', \quad (24)$$

а в выражении для  $f^T$  (19) в числителе и в знаменателе надо соответственно добавить и вычесть по слагаемому

$$\Delta \bar{Q}(t)/E_0 = \frac{1}{[N]} \int_0^t \Delta Q[N]/E_0 dt'. \quad (25)$$

Поскольку  $\Delta Q$  принимает наибольшие значения при малых временах, вдали от квазиравновесия, то при  $t \ll \tau_{VT}$  вклад усредненной величины  $\Delta \bar{Q}$  мал по сравнению с текущим значением  $\Delta Q$  и учет поправки по формуле (19) дает заметное улучшение  $\tau_{\text{эф}}^T$ . А по мере приближения к  $\tau_{VT}$ , во-первых,  $\Delta Q$  и  $\Delta \bar{Q}$  становятся сравнимы между собой, а, во-вторых, их значения становятся сравнимы с основной частью поправки  $f^T$  в виде  $(\alpha - \alpha_{\infty})$  и  $(\alpha - \alpha_{\text{равн}})$ , что приводит к ухудшению расчетов при пренебрежении  $\Delta Q$ . Если записать  $\tau_{\text{эф}}^T$  с использованием (24) вместо (17), то вместо  $f^T$  мы получим  $f^T + \Delta f^T$ , где  $\Delta f^T = (\tau_{VT}/\tau_{\text{эф}}^T)[\Delta Q/\kappa(T_{\infty} - T)]$ ; откуда видно, что поправка  $\Delta f^T \ll 1$ , но может быть существенна, если сама  $f^T$  становится малой. Кроме того, при  $t \cong \tau_{VT}$  вступают в действие и другие поправки к  $\tau_{\text{эф}}^T$ , не учтенные в (7–9), а именно термодиффузия, рекомбинация. Поэтому рассмотренную модель нужно применять в этой области с осторожностью.

Таким образом, мы показали, что изменение температуры, диссоциация и ангармонизм колебаний могут вносить сравнимые между собой и существенные по величине вклады в мгновенные скорости релаксации энергии осцилляторов.

Полученные формулы являются обобщением известной ранее формулы Лосева и др. [1] и позволяют в отличие от формул, полученных в работах Гордиеца и др. [9] для интервала  $t \gg \tau_{VT}$ , вычислять  $\tau_{\text{эф}}$  в другом интервале времени ( $t \lesssim \tau_{VT}$ ), который представляет наибольший интерес при анализе нелинейных процессов колебательной релаксации сильно возбужденных молекул, в том числе возбужденных в лазерном поле (в ИК-спектроскопии, в оптике атмосферы). Важность полученных поправок проиллюстрирована на примере осциллятора с параметрами молекулы озона — одной из важнейших малых компонент атмосферы, обладающей сильным поглощением в полосе 9,6 мкм СО<sub>2</sub>-лазера, который широко применяется в ИК-спектроскопии.

1. Лосев С. А., Шаталов О. П., Ялович М. С. // ДАН СССР. 1970. Т. 195. № 3. С. 585.
2. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
3. Ranzhenko V. Ya. // Lett. al Nuovo Cimento. 1984. V. 39. № 16. P. 380.
4. Агеев Б. Г., Пономарев Ю. Н., Тихомиров Б. А. Нелинейная оптико-акустическая спектроскопия молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1987. 128 с.
5. Генералов Н. А. Исследование возбуждения колебаний и распада молекул кислорода за фронтом ударной волны. Дис. на соиск. уч. степ. канд. физ.-мат. наук. М., 1962.

6. Bruzzese R., D'Ambrosio C., Solimeno S. // *Infrared Phys.* 1985. V. 25. P. 227.
7. D'Ambrosio C., Bruzzese R., Ferrigno A., Solimeno S. // *Opt. Comm.* 1985. V. 55. № 3. P. 159.
8. Pan C.Z., Bruzzese R., Solimeno S. // *Opt. Comm.* 1986. V. 59. № 3. P. 183; *JOSA.* 1987. V. B4. № 4. P. 452.
9. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Процессы неравновесной диссоциации и колебательного обмена и их приложения к молекулярным лазерам. 1971. 65 с. (Препринт/ФИАН, № 19).

Физический институт АН СССР  
 Научно-исследовательский центр по технологическим лазерам АН СССР, Москва

Поступила в редакцию  
 30 января 1989 г.

V. Ya. Panchenko, I. M. Sizova. **The Efficient Thermolization Time for the Ensemble of Dissociating Anharmonic Oscillators.**

Formulas are obtained in the paper for the instantaneous translational temperature changes and for the average number of vibrational quanta at the vibrational relaxation of nonequilibrium excited anharmonic Morse oscillators under nonisothermal conditions in presence of the dissociation.

The formulas generalize the known formula by Losev, Shatalov, and Yalovik (1970) and in contrast to the formulas by Gordiets et al., obtained for the time intervals of  $t \gg \tau_{VT}$ , they allow one to calculate the relaxation time within the interval of  $t \lesssim \tau_{VT}$ .

The expressions obtained explicitly show the dependence of the relaxation rate on the distribution function, degree of excitation and on the nonisothermicity factor and anharmonicity as well.

Relative contributions of all the nonlinear factors considered are illustrated with the results of numerical calculations.