

# ВЛИЯНИЕ КВАНТОВЫХ ПОПРАВОК, СВЯЗАННЫХ С УВЕЛИЧЕНИЕМ ПЛОТНОСТИ ГАЗА, НА ВРЕМЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

**А. Н. Старостин**<sup>a</sup>, **И. В. Кочетов**<sup>a,b</sup>, **А. К. Курносов**<sup>a,b\*</sup>, **Ю. В. Петрушевич**<sup>a</sup>,  
**М. Д. Таран**<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований  
108840, Троицк, Москва, Россия

<sup>b</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 14 февраля 2023 г.,  
после переработки 14 февраля 2023 г.  
Принята к публикации 13 марта 2023 г.

На примере молекулы CO и атомов He теоретически исследовано влияние квантовых поправок к функции распределения по энергии легких частиц, обусловленных квантовой неопределенностью из-за их частых столкновений с тяжелыми частицами буферного газа. Исследовано влияние квантовых поправок к константам скорости релаксации колебательно возбужденных молекул CO на атомах гелия в зависимости от состава газовой смеси, плотности и температуры газа. В рамках модели поуровневой колебательной кинетики рассчитано влияние квантовых поправок на время колебательной релаксации. Сформулированы предложения по экспериментальной проверке этого нового эффекта, предсказанного теоретически.

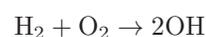
DOI: 10.31857/S0044451023070039  
EDN: GDJJNQ

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Функция распределения частиц по энергии является одной из важнейших характеристик газовой среды, которая определяет температурную зависимость скорости химических реакций и столкновительных процессов энергообмена. В большинстве случаев функция распределения частиц по энергии описывается распределением Максвелла. Оказывается, что при повышении плотности газа возрастает доля частиц с большей энергией. Появляются так называемые высокоэнергетические «хвосты» в функции распределения частиц по энергии. Причиной этого является эффект квантовой неопределенности энергии, отмеченный в работе [1], связанный с частыми столкновениями. Заметим, что этот эффект растет с увеличением плотности и уменьшением температуры газа. Его роль может стать су-

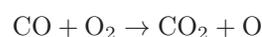
щественной даже в условиях, когда применимо приближение парных столкновений, т.е. при  $Nr_0^3 \ll 1$  ( $N$  — концентрация молекул,  $r_0$  — эквивалентный радиус молекулы).

В работах [2, 3] изучено влияние квантовых поправок к константам скорости химических реакций, связанных с «хвостами» функции распределения по энергии на время теплового самовоспламенения водородосодержащих смесей. Продемонстрировано, что при высоких давлениях (30–100 атм) и температурах в интервале 700–900 К учет квантовой поправки применительно к реакции инициирования



приводит к увеличению константы скорости этой реакции и согласно расчетного времени самовоспламенения водородосодержащей смеси с опубликованными ранее результатами измерений [4]. Без учета квантовых поправок расчетное время самовоспламенения превышало экспериментальное на 2–3 порядка [3].

Если рассчитывать константы скорости реакции



\* E-mail: kurnosov@triniti.ru

с учетом квантовой поправки по формулам, приведенным в работе [2], то их величины и температурная зависимость будут сильно отличаться от эксперимента [5], давая завышенные значения уже при низком давлении 0.026 атм и высоких температурах 1300 К. В работе [6] при расчете квантовых поправок к функции распределения учтены конечность массы рассеивающей частицы и обмен энергией между сталкивающимися частицами. Показано, что при близких массах сталкивающихся частиц квантовыми поправками можно пренебречь. Использование полученных в работе [6] формул для функций распределения по энергии и рассчитанных по ним констант скорости реакции окисления СО позволило снять серьезные противоречия между прежней теорией [2] и экспериментом [5]. Отметим, что в случае реакции инициирования для самовоспламенения водород-кислородной смеси учет конечности масс хотя и приводит к уменьшению величины квантовой поправки к константе скорости реакции инициирования, но она все равно остается значительной из-за сильного различия масс молекул водорода по сравнению с молекулами кислорода и азота [6] и по-прежнему позволяет описать измеренные времена самовоспламенения при высоких давлениях [4]. Необходимо отметить, что в работе [7] высказывались сомнения в правомерности использования функции распределения по кинетической энергии, содержащей высокоэнергетические «хвосты», при расчете скорости реакции термоядерного синтеза. Авторы [8] ответили на критические замечания и привели аргументы в пользу используемого ими подхода. Сомнение в использовании подхода, предложенного А. Н. Старостиным и соавторами, было высказано и в работе [9]. Продолжение данной дискуссии не является целью нашей статьи.

В настоящей работе обсуждаются возможные эксперименты, которые могли бы подтвердить или опровергнуть результаты, полученные А.Н. Старостиным и соавторами. Согласно результатам [6], в смеси тяжелого буферного газа с малой примесью легкого газа можно ожидать формирования высокоэнергетического «хвоста» в функции распределения частиц легкого газа по энергии. Например, такая ситуация будет иметь место в смеси СО (тяжелый газ) с небольшой добавкой Не (легкий газ). Наличие высокоэнергетического «хвоста» в функции распределения атомов Не по энергии должно привести, в частности, к увеличению констант скоростей колебательно-поступательной релаксации молекул СО на атомах Не. Для проверки существова-

ния этого эффекта предлагается провести эксперименты по измерения скорости колебательной релаксации молекул СО на атомах гелия в смеси СО-Не с малым содержанием Не. Следует отметить, что скорость колебательно-поступательной релаксации молекул СО на атомах Не измерялась в ряде работ [10, 11], но измерения проводились в смесях СО-Не с большим содержанием гелия и малой концентрацией СО. То есть использовались смеси, в которых, согласно [6], высокоэнергетический «хвост» не формируется. Сравнения скоростей релаксации, полученных в смеси СО-Не с малым содержанием Не, с данными работ [10, 11] позволит сделать вывод о корректности теории, развитой в работе А. Н. Старостина и соавторов [6].

## 2. ВЛИЯНИЕ КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТОВ НА ФУНКЦИЮ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО ЭНЕРГИИ В ПЛОТНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

При решении разнообразных задач обычно используется максвелловское распределение частиц по энергии:

$$f_{Maxw}(\varepsilon) = \frac{2\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon$  — кинетическая энергия,  $T$  — температура среды,  $k$  — постоянная Больцмана. При переходе к плотным газовым средам могут появляться поправки к этой функции распределения, обусловленные квантовыми эффектами за счет частых столкновений. Для вычисления таких поправок можно использовать функции Грина [12], результаты вычисления которых сводятся к функции распределения частиц по энергии и импульсу. Уравнения для одночастичной функции Грина могут быть получены из уравнений Шредингера. При этом они не являются полными, поскольку содержат двухчастичную функцию Грина, которую следует определить. Уравнения, полученные для одночастичной функции Грина являются интегро-дифференциальными, поэтому их решение возможно только в приближенном виде. Функции Грина могут вычисляться методом итераций. Однако, сходимость этих итераций, согласно заключению, представленному в работе [12], крайне медленная, поэтому для получения результатов необходимо использовать эффективный алгоритм таких итераций.

Для описания влияния квантовых эффектов на функцию распределения частиц по импульсам в плотных средах можно воспользоваться аппаратом

диаграммной техники Келдыша, или обобщенных функций распределения частиц по энергиям и импульсам [1, 2]. Обобщенная функция распределения частиц по полной энергии и импульсу имеет следующий вид [2]:

$$f(E, \mathbf{p}) = \int e^{iEr - i\mathbf{p}\mathbf{r}} \langle \widehat{\Psi}^+(x_2) \widehat{\Psi}(x_1) \rangle d\tau dr. \quad (2)$$

Здесь  $x = (\mathbf{r}, t)$ ,  $\tau = t_1 - t_2$ ,  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ ,  $\widehat{\Psi}(x)$  — полевой оператор частицы в гайзенберговском представлении. Эта функция может быть также записана в виде (см. [2])

$$f(E, \mathbf{p}) = n(E) \delta_\gamma(E, \mathbf{p}). \quad (3)$$

Здесь  $n(E)$  — числа заполнения, а множитель  $\delta_\gamma(E, \mathbf{p})$  называется спектральной функцией частицы. В случае идеального газа спектральная функция равна  $\delta(E - \varepsilon)$  и обобщенная функция распределения может быть представлена в виде

$$f(E, \mathbf{p}) = n(E) \delta\left(E - \frac{p^2}{2m}\right). \quad (4)$$

Для неидеального газа множитель  $\delta_\gamma(E, \mathbf{p})$  может быть представлен лоренцианом [12]:

$$\delta_\gamma(E, \mathbf{p}) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma(E, \mathbf{p})}{(E - \varepsilon - \Delta(E, \mathbf{p}))^2 + \gamma^2(E, \mathbf{p})}. \quad (5)$$

Конкретный вид функций  $\gamma(E, \mathbf{p})$  и  $\Delta(E, \mathbf{p})$  определяется природой межчастичного взаимодействия. Такая зависимость  $\delta_\gamma(E, \mathbf{p})$  детально исследуется в работе [2], где показано, как изменяется стационарная функция распределения при изменении температуры и плотности среды. При этом функция распределения по импульсу  $f(\mathbf{p})$  может быть получена интегрированием обобщенной функции распределения (3) по полной энергии  $E$ .

Приближенная оценка параметра  $\gamma_a(E, \mathbf{p})$ , выполненная в [2] в рамках модели лоренцевского газа, в рамках которой рассматривалась малая примесь легких частиц сорта  $\mathbf{a}$ , движущихся в буферном газе тяжелых частиц сорта  $\mathbf{l}$  с концентрацией  $N_l$ , привела к следующему выражению (см. также [8]), в котором суммирование выполняется для учета столкновений частиц  $\mathbf{a}$  с различными компонентами газовой смеси:

$$\gamma_a = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sum_l \frac{N_l \sigma_{al}(\varepsilon_a)}{\sqrt{m_a}} \sqrt{E}, \quad (6)$$

где  $\sigma_{al}$  — сечение упругого рассеяния частиц  $\mathbf{a}$  в системе центра масс. Эта оценка находится в соответствии с представлением о параметре  $\gamma_a$ , как о величине, пропорциональной частоте упругих столкновений. При больших значениях  $\varepsilon_a$  ( $\varepsilon_a \gg kT$ ) в той

же работе [2] было сформулировано асимптотическое выражение для функции распределения легких частиц по энергии, которое может быть представлена в виде суммы:

$$f(\varepsilon_a) = f_{Maxw}(\varepsilon_a) + f_{qt}(\varepsilon_a),$$

где  $f_{Maxw}(\varepsilon_a)$  описывается выражением (1), а квантовая поправка к классической функции распределения при использовании того же нормировочного множителя, что и в (1), имеет вид

$$f_{qt}(\varepsilon_a) = \frac{\hbar}{\sqrt{2}\pi(\varepsilon_a)^{3/2}} \sum_l \frac{N_l \sigma_{al}(\varepsilon_a)}{\sqrt{m_a}}. \quad (7)$$

В работе [6] выражение для квантовой поправки  $f_{qt}(\varepsilon_a)$  было обобщено на случай учета конечности массы частиц  $\mathbf{l}$  и обмена энергией между ними и примесными частицами  $\mathbf{a}$ . В [6] использовалась следующая оценка средней величины энергии, передаваемой частицей  $\mathbf{a}$ , при  $p_a \rightarrow \infty$ , в столкновениях с частицами  $\mathbf{l}$ :

$$\omega = \frac{\varepsilon_a}{\nu_a},$$

где

$$\nu_a = \frac{m_l}{m_a}.$$

В соответствии с этой оценкой полная энергия  $E$  частицы  $\mathbf{a}$  должна быть не меньше, чем  $\omega$ . В работе [6] была получена оценка величины  $\gamma_a(E, \varepsilon)$ :

$$\gamma_a = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \sum_l \frac{N_l \sigma_{al}(\varepsilon_a)}{\sqrt{m_a}} \sqrt{E - \omega}, \quad (8)$$

где  $\sigma_{al}(\varepsilon_a)$  — сечение рассеяния в системе центра масс, как для нейтральных, так и заряженных частиц (конкретный вид см. в [6]). Таким образом, выражение для квантовой поправки  $f_{qt}(\varepsilon_a)$ , сформулированное в работе [6], имеет для каждой компоненты буферного газа тот же вид, что и выражение (7), но с дополнительным экспоненциальным множителем с эффективной температурой превышающей температуру среды в  $\nu_a$  раз:

$$f_{qt}(\varepsilon_a) = \frac{\hbar}{\sqrt{2}\pi(\varepsilon_a)^{3/2}} \sum_l \frac{N_l \sigma_{al}^0}{\sqrt{m_a}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{kT\nu_a}\right). \quad (9)$$

Квантовая поправка представляет собой сумму нескольких экспоненциально спадающих функций от энергии. Причем чем больше масса рассеивающей частицы  $\mathbf{l}$  (увеличивается множитель  $\nu_a = (m_l/m_a)$  в знаменателе показателя экспоненты), тем медленнее спад. Как видно из формулы (9) к экспоненциальному спаду еще добавляется степенной. Здесь использована следующая оценка сечения рассеяния:

$$\sigma_{al}(\varepsilon_a) = \sigma_{al}^0,$$

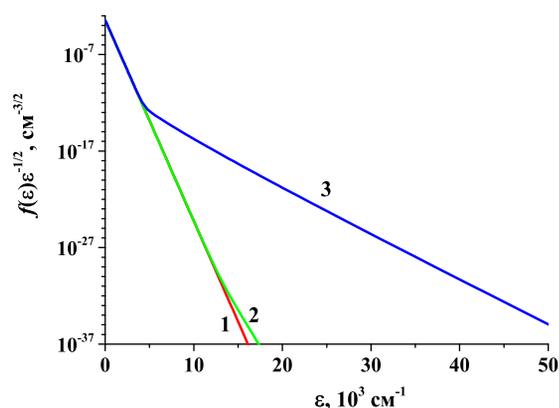


Рис. 1. Функции распределения молекул  $N_2$  по кинетической энергии. 1 — максвелловская функция распределения. 2 — функция распределения в смеси  $N_2$ : Ar при  $[N_2] \ll [Ar]$ . 3 — функция распределения в смеси  $N_2$ : Xe при  $[N_2] \ll [Xe]$

где  $\sigma_{al}^0$  — газокинетическое сечение столкновения частиц  $a$  и  $l$ .

Заметим, что в теории, не учитывающей конечность массы рассеивающей частицы [2] согласно формуле (7), есть только степенной спад. Это иллюстрирует рис. 1, на котором представлены рассчитанные в соответствии с (9) функции распределения молекул  $N_2$  по энергии для чистого молекулярного азота и для двух бинарных смесей, в которых молекулярный азот является малой примесью в более тяжелых газах Ar и Xe. Во всех случаях температура газа  $T = 300$  K, а плотность  $N = 2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . При низких значениях энергии поправки к функции распределения в этих бинарных смесях, обусловленные квантовым эффектом, чрезвычайно малы, а для высоких энергий начинают доминировать и превышают значения, соответствующие максвелловской функции распределения. Как видно из рис. 1, в смеси с ксеноном превышение наступает заметно раньше, чем в смеси с аргоном, для которой величина параметра  $\nu_a$  значительно меньше. Уменьшения наклона при замене буферного газа Ar на Xe соответствует отношению  $(m_{Ar}/m_{Xe})$ .

### 3. КВАНТОВЫЕ ПОПРАВКИ К КОНСТАНТАМ СКОРОСТИ VT-РЕЛАКСАЦИИ

Для экспериментальной верификации высокоэнергетических «хвостов» функции распределения вполне подходят измерения констант скорости VT-

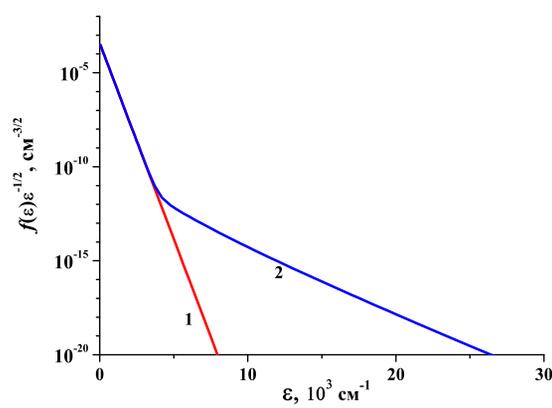


Рис. 2. Функции распределения атомов He по энергии поступательного движения в двух различных смесях: 1 — CO : He=1 : 99; 2 — CO : He=99 : 1

релаксации. Рассмотрим влияние квантовых поправок к функциям распределения на константы скорости этих процессов в смеси тяжелого молекулярного газа с легким атомарным газом, в которой наиболее быстрые процессы VT-релаксации молекул происходят при столкновениях с атомами. Таким процессом может быть релаксация колебательно-возбужденных молекул CO на атомах гелия:

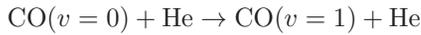


Константы скорости этого процесса неоднократно измерялись и рассчитывались в приближении максвелловской функции распределения молекул и атомов, например, в работах [10, 11, 13]. Нами были рассмотрены две смеси с различным соотношением легких и тяжелых компонентов:

- 1) смесь CO : He при  $[He] \gg [CO]$ ;
- 2) смесь CO : He при  $[He] \ll [CO]$ .

Был выполнен анализ влияния квантовых поправок на константы скорости процесса (10) при температуре газа 300 K. При этой температуре измеренное в эксперименте значение константы скорости составляет  $1.7 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ , что хорошо согласуется с результатами теоретических вычислений [11, 13]. На рис. 2 представлены функции распределения атомов He по кинетической энергии для указанных смесей, рассчитанные с использованием выражений (1) и (9) при температуре газа 300 K и плотности газовой смеси  $N = 2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Зависимость 1 на этом рисунке, рассчитанная для смеси CO : He=1 : 99, совпадает с классическим максвелловским распределением. Квантовые поправки к этой функции распределения ничтожно малы. Функция распределения

в смеси, в которой He является малой примесью в тяжелом газе, заметно отличается от классической функции распределения в высокоэнергетической области с  $\varepsilon > 4000 \text{ см}^{-1}$ , где ее спад в соответствии с (9) определяется, в основном, экспоненциальной зависимостью  $f_{qt}(\varepsilon)$  от энергии  $\varepsilon$  с эффективной температурой превышающей температуру среды примерно в  $(m_{CO}/m_{He})$  раз. Сечение эндотермического процесса



находилось из принципа детального равновесия:

$$\sigma^{0 \rightarrow 1}(\varepsilon + \Delta u) = \sigma^{1 \rightarrow 0}(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{\varepsilon + \Delta u}, \quad (11)$$

где  $\sigma^{1 \rightarrow 0}(\varepsilon)$  — сечения процесса VT-релаксации в экзотермическом направлении, рассчитанные методом связанных состояний в работе [11] для энергий  $\varepsilon < 3657 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta u = 2143 \text{ см}^{-1}$  — величина энергии первого колебательного кванта молекулы CO. Для экстраполяции сечения  $\sigma^{0 \rightarrow 1}$  в область энергий, превышающих  $5800 \text{ см}^{-1}$ , использовалось известное приближение (см., например, [14, 15]), согласно которому сечение этого процесса можно оценить как

$$\sigma^{0 \rightarrow 1} = A \exp\left(-\frac{2\pi\Delta u}{\alpha v \hbar}\right).$$

Здесь  $\alpha$  — обратный радиус взаимодействия молекул CO с атомами He, определяющий характерный размер близкодействующего экспоненциального отталкивания  $\sim \exp(-\alpha x)$  сталкивающихся молекулы и атома,  $v$  — скорость их относительного движения. Константа  $A = 1.772 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ , определена из условия шивки с сечением, взятым из работы [11]. Значение обратного радиуса взаимодействия  $\alpha = 3.37 \text{ \AA}^{-1}$  было заимствовано из работы [16]. Использование аналитической формулы является оправданным до энергий  $\varepsilon = 12000 \text{ см}^{-1}$  пока параметр Мессе,

$$\xi = \frac{\pi\Delta u}{\alpha v \hbar},$$

заметно больше единицы. Расчеты констант скорости процесса, обратной реакции (10), выполнялись нами с использованием сечений для энергий, не превышающих указанное значение. Без учета квантовой поправки константа скорости процесса возбуждения первого колебательного уровня молекулы CO в столкновениях с атомами гелия вычислялась по формуле (см., например, [11, 17]):

$$k_0^{0 \rightarrow 1}(T) = \int_{\Delta u}^{\infty} \sigma^{0 \rightarrow 1}(\varepsilon) v(\varepsilon) f_{Maxw}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (12)$$

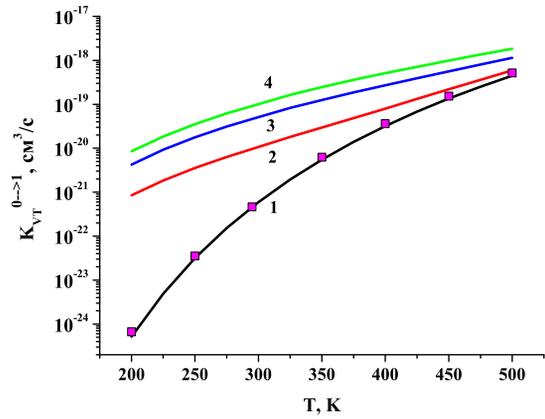


Рис. 3. Температурные зависимости константы скорости процесса  $CO(v=0) + He \rightarrow CO(v=1) + He$ . Смесь CO : He=99 : 1. Квадратные маркеры соответствуют экспериментальным данным работ [11, 20]. 1 — расчет без учета квантовой поправки. 2, 3, 4 — расчет с учетом квантовых поправок, 2 —  $N = 2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , 3 —  $N = 1.35 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и 4 —  $N = 2.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$

где  $v(\varepsilon)$  — скорость относительного движения. Для расчета константы скорости  $k_0^{0 \rightarrow 1}(T)$  с учетом квантовой поправки  $f_{qt}(\varepsilon)$  использовалось аналогичное выражение:

$$k_0^{0 \rightarrow 1}(T) = \int_{\Delta u}^{\infty} \sigma^{0 \rightarrow 1}(\varepsilon) v(\varepsilon) (f_{Maxw}(\varepsilon) + f_{qt}(\varepsilon)) d\varepsilon. \quad (13)$$

Здесь  $f_{Maxw}(\varepsilon)$  и  $f_{qt}(\varepsilon)$  — классическая и «квантовая» составляющие функции распределения, определяемые выражениями (1) и (9). Согласно (13), константу скорости  $k_0^{0 \rightarrow 1}(T)$  можно выразить в виде суммы

$$k_0^{0 \rightarrow 1} = k_0^{0 \rightarrow 1} + k_{qt}^{0 \rightarrow 1},$$

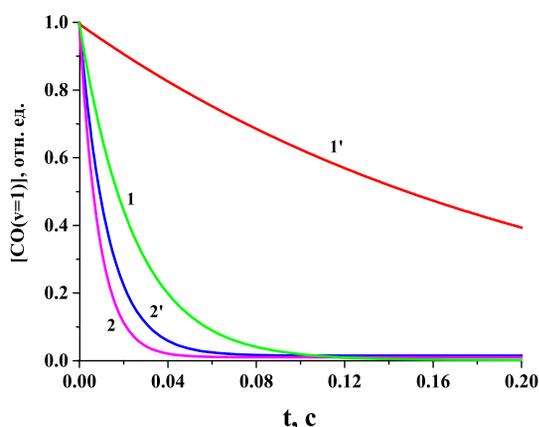
в которой первое слагаемое рассчитано с функцией распределения  $f_{Maxw}(\varepsilon)$ , а второе — с  $f_{qt}(\varepsilon)$ .

В результате вычислений  $k_0^{0 \rightarrow 1}$  и  $k_{qt}^{0 \rightarrow 1}$  в соответствии с выражениями (12) и (13) в смеси CO : He=99 : 1 при объемной плотности газа  $2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и температуре 300 К были найдены следующие значения констант скорости VT-процессов:

$$k_0^{0 \rightarrow 1} = 5.92 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1},$$

$$k_{qt}^{0 \rightarrow 1} = 9.48 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Таким образом, при указанных условиях  $k_{qt}^{0 \rightarrow 1}$  превышает  $k_0^{0 \rightarrow 1}$  примерно в 17 раз. Зависимости констант скорости  $k_0^{0 \rightarrow 1}$  от температуры и плотности



**Рис. 4.** Расчетная релаксация населенности молекул CO на первом колебательном уровне в смеси CO:He=99:1. Зависимости 1, 1' — без учета квантовых поправок; 2, 2' — с учетом квантовых поправок; 1' и 2' — расчет без учета спонтанного излучения в уравнениях колебательной кинетики

смеси CO:He=99:1 иллюстрирует рис. 3, из которого видно сильное возрастание влияния квантовых поправок на константы скорости при понижении температуры и кратное увеличение влияния этих поправок при увеличении плотности. Основываясь на известном соотношении между константами скорости прямых и обратных процессов,

$$k^{0 \rightarrow 1} = k^{1 \rightarrow 0} \exp\left(-\frac{\Delta u}{kT}\right),$$

мы вычислили константы  $k_{qt}^{1 \rightarrow 0}$  и  $k_0^{1 \rightarrow 0}$ . При этом значение константы скорости  $k_0^{1 \rightarrow 0} = 1.72 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  при  $T = 300 \text{ К}$  хорошо согласуется с экспериментальными и теоретическими данными работы [11]. Тот факт, что  $k_{qt}^{1 \rightarrow 0}$  более чем на порядок величины превосходит  $k_0^{1 \rightarrow 0}$ , указывает на возможность экспериментальной верификации влияния квантовой поправки  $f_{qt}(\varepsilon)$  к функции распределения на константы скорости  $k^{1 \rightarrow 0}$ .

При анализе возможностей экспериментальной проверки сильного влияния квантовых поправок на константы скорости VT-релаксации  $k^{1 \rightarrow 0}$  выполнялись расчеты релаксации колебательных населенностей молекул CO после импульсной накачки колебательного уровня  $v = 1$ . Реализация такой накачки в эксперименте может происходить как в импульсном несамостоятельном разряде, так и при оптической накачке. При этом первый вариант представляется предпочтительным. Осуществление второго варианта накачки может представлять определенную про-

блему, так как для достижения пространственно-однородной оптической накачки смеси потребуются согласование рабочей частоты и энергии импульса лазерного источника с коэффициентом поглощения на выбранной частоте, а также уменьшение поглощения излучения за счет частичной замены CO на более тяжелый инертный газ Ar, Kr или Xe, которая, в соответствии с выражением (9), должна увеличить квантовую поправку к функции распределения атомов He. При расчетах релаксации колебательных населенностей молекул CO в смеси CO:He=99:1 использовались уравнения поуровневой колебательной кинетики [18], учитывающие процессы одноквантового VV-обмена между молекулами, процессы VT-релаксации и процессы спонтанного излучения. Выбор констант скорости процессов VV-обмена и коэффициентов Эйнштейна осуществлялся в соответствии с результатами анализа работы [19]. Расчеты выполнялись как без учета квантовых поправок к константам скорости процессов VT-релаксации при столкновениях CO-He, так и с учетом этих поправок. Предполагалось, что при наличии поправок к константам скорости VT-релаксации зависимость этих констант от номера колебательного уровня остается неизменной. В расчетах величина удельного энерговклада на возбуждение состояния CO ( $v = 1$ ) составляла сравнительно малую величину (2.5 Дж/(л·Амага)), что легко реализуемо в эксперименте. Расчеты проводились при постоянной температуре газа, так как при полной релаксации вложенной энергии нагрев не превысит 3 К. Здесь используется единица плотности Амага: 1 Амага — плотность газа при нормальных условиях, составляющая примерно  $2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Согласно результатам выполненных расчетов роль VV-обмена сказывается лишь на временах  $\leq 5 \cdot 10^{-7} \text{ с}$ , когда происходит установление квазиравновесия в процессах



Дальнейшая релаксация населенности первого колебательного уровня молекулы CO определяется процессами VT-релаксации и спонтанного излучения. Динамика этой релаксации во всех рассмотренных случаях хорошо описывается экспоненциальной зависимостью. Отметим, что вклад VT-релаксации молекул с уровня  $v = 2$  в эту динамику является ничтожным, так как при используемой в расчетах величине энерговклада отношение населенностей на уровнях  $v = 1$  и  $v = 2$  всегда превышает 2–3 порядка величины. Характерное время распада оценивалось по наклону зависимости населенности первого уровня от времени, построенной в логариф-

мическом масштабе. На рис. 4 приведены результаты расчетов релаксации населенности молекул СО на первом колебательном уровне при температуре 300 К и плотности газа 1 Амага. Приведенные на рис. 4 зависимости нормированы на населенность на уровне  $v = 1$  в момент окончания быстрой импульсной накачки. Зависимости 1, 2 на рис. 4 иллюстрируют, что при учете квантовых поправок релаксация населенности первого колебательного уровня молекул СО происходит заметно быстрее, чем без учета этих поправок. Характерное время релаксации уменьшается при этом примерно в три раза с 24.7 мс до 8.83 мс. Эти две зависимости рассчитаны с учетом спонтанного излучения, что соответствует случаю оптически тонкого слоя, т.е. при выполнении условия  $(\alpha L) \ll 1$ , где  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $L$  — длина кюветы по лучу. Выполненные нами расчеты коэффициентов поглощения спонтанного излучения на переходах  $R$ - и  $P$ -ветвей полосы  $v = 1 \rightarrow 0$  показали, что при рассматриваемых параметрах газовой смеси для большей части рассмотренных переходов (с  $J = 3$  по  $J = 20$ ) коэффициенты поглощения  $\alpha \geq 10 \text{ см}^{-1}$ , так что даже при  $L \sim 1 \text{ см}$  выполняется условие оптически толстого слоя  $(\alpha L) \gg 1$ , что свидетельствует об эффективном поглощении спонтанного излучения в газовой смеси. О существенной роли поглощения спонтанного излучения при повышении содержания молекул СО отмечалось, в частности, в работе [10]. Для приближенного учета этого эффекта расчеты динамики населенности первого колебательного уровня были выполнены при исключении процессов спонтанного излучения из кинетических уравнений для колебательных населенностей. Результаты таких расчетов, описываемые зависимостями 1' и 2', также представлены на рис. 4. В этом случае релаксация населенности первого колебательного уровня, рассчитанная без учета квантовых поправок, значительно замедляется, а учет квантовых поправок приводит к уменьшению характерного времени релаксации примерно в 16 раз с 0.21 до 0.013 с. Эффект увеличения скорости VT-релаксации должен возрастать при уменьшении температуры, увеличения плотности и частичной замене буферного газа на более тяжелый.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере молекул СО и атомов Не исследовано влияние квантовых поправок к функции распределения по энергии лёгких частиц, обусловлен-

ных частыми столкновениями с тяжелыми частицами буферного газа. Рассчитаны функции распределения по энергии легких частиц, концентрация которых мала по сравнению с концентрацией частиц буферного газа. Показано, что при учете квантовых поправок константы скорости колебательно-поступательной релаксации молекул СО на атомах Не в смеси СО:Не=99:1 увеличиваются более чем на порядок при плотности газа 1 Амага и температуре 300 К. Это приводит к уменьшению времени колебательной релаксации, которое может быть обнаружено экспериментально. Степень влияния квантовых поправок увеличивается с уменьшением температуры газа и с увеличением его плотности. Влияние квантовых поправок к функции распределения по энергии атомов гелия, приводящее к уменьшению времени колебательной релаксации, возрастает при добавлениях в смесь СО:Не более тяжелых буферных газов, например, Аг, Кг или Хе.

**Благодарности.** Авторы благодарны А.В. Филипову, Н.А. Дятко и всем остальным участникам заседания секции НС ГНЦ РФ ТРИНИТИ за полезное обсуждение результатов.

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке Госкорпорации Росатом, Государственный контракт от 20.04.2021 № Н.4з.241.09.21.1069.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Келдыш, ЖЭТФ **47**, 1515 (1964).
2. А. В. Елецкий, А. Н. Старостин, М. Д. Таран, УФН **175**, 299 (2005).
3. И. В. Кочетов, А. П. Напартович, Ю. В. Петрушевич и др., ТВТ **54**, 563 (2016).
4. R. Blumenthal, K. Fieweger, K. H. Komp et al., *Proc. 20th ISSW /Eds. B. Sturtevant, J.E. Shepherd, H. Hornung* Pasadena: World Scientific, **2**, 935 (1966).
5. T. Koike, Bull. Chem. Soc. Jpn. **64**, 1726 (1991).
6. А. Н. Старостин, В. К. Грязнов, Ю. В. Петрушевич ЖЭТФ **152**, 1104 (2017).
7. L. Zubarev, J. Phys. A: Math. Theor. **41**, 312004 (2008).
8. N. J. Fisch, M. G. Gladush, Y. V. Petrushevich et al., Europ. Phys. J. D. **66**, 154 (2012).

9. A. Y. Potekhin and G. Chabrier, *Contrib. Plasma Phys.* **53**, 397 (2013).
10. D. C. Allen, T. J. Price, C. J. S. M. Simpson, *Chemical Physics* **41**, 449 (1979).
11. J. P. Reid and C. J. S. M. Simpson, H. M. Quiney et al., *J. Chem. Phys.* **103**, 2528 (1995).
12. P. Kadanoff and G. Baym, *Quantum statistical mechanics*, Benjamin, New York (1962)
13. M. Sacciatore, M. Capitelly, *Chemical Physics* **82**, 1 (1983).
14. L. Landau, E. Teller, *Phys. Zs. Sow.* **10**, 34 (1936).
15. А. В. Елецкий, Л. А. Палкина, Б. М. Смирнов, *Явления переноса в слабоионизированной плазме*, Атомиздат, Москва (1975).
16. N. S. Smith and H. A. Hassan, *AIAA Journal* **14**, 374 (1976).
17. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, *Кинетика и механизм газофазных реакций*, Наука, Москва, (1974).
18. Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Л. А. Шелепин, *Кинетические процессы в лазерах и молекулярные лазеры*, Наука, Москва, (1980).
19. Ю. Б. Конев, И. В. Кочетов, В. Г. Певгов и др., *Препринт ИАЭ №2821*, Москва (1977).
20. M. Capitelli, C. M. Ferreira, V. F. Gordiets et al., *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2000).