АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том IX 1963 Вып. 3

УДК 534—13+532.7

О КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ГАЗАХ

А. Байдедаев, А. А. Сенкевич

Обобщенное газокинетическое уравнение с коэффициентами, выраженными через функцию распределения и эффективные сечения, применено к рассмотрению колебательной релаксации в газах. При этом получены как известные уравнения реакции, так и уравнение реакции для одновременного возбуждения и дезактивации обеих сталкивающихся молекул.

В работе Соловьева [1] рассматривается газокинетическое уравнение с учетом возбуждения высших уровней молекул. При этом естественные координаты n_j (число молекул на j — уровне) преобразованы к нормальным координатам ζ_s, что дает набор времен релаксации. Из них для моли Ландау — Теллера в акустических измерениях проявляется единственное время релаксации для колебательной энергии ζ_1.

Покажем, что из обобщенного газокинетического уравнения можно получить более общие результаты. Это уравнение * имеет вид:

$$-\frac{dn_i}{dt}=\sum_{jkl} a_{ij}^{kl} n_j n_i-\sum_{jkl} a_{kl}^{ij} n_l n_k, \tag{1}$$

причем

$$a_{ij}^{kl}=\iint f_i f_j g_{ij} Q_{ij}^{kl}(g)\, d\mathbf{v}_i\, d\mathbf{v}_j, \tag{2}$$

$$a_{kl}^{ij}=\iint f_k f_l g_{kl} Q_{kl}^{ij}(g')\, d\mathbf{v}_k\, d\mathbf{v}_l, \tag{3}$$

где f_i, f_j и так далее нормированные к единице функции распределения по скоростям, которые могут быть найдены из соответствующего кинетического уравнения, $Q_{ij}^{kl}(g)=\iint I_{ij}^{kl}(g,\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi$ — эффективное сечение неупругого столкновения двух молекул (индексами i, j обозначены состояния молекул до столкновения, а индексами k, l — состояния после столкновения), g_{ij} — относительная скорость двух сталкивающихся молекул.

В основе дальнейшего исследования лежит модель молекулы, представляющая систему гармонических осцилляторов, способных к возбуждению и дезактивации при столкновениях. Для простоты, рассмотрим двухатомную молекулу с одной колебательной степенью свободы.

В этом случае для процесса, связанного с переходом энергии между соседними состояниями, уравнение (1) запишется в виде

$$\begin{aligned}-\frac{dn_i}{dt}=&\left\{\sum_j n_j\left[(a_{ij}^{i+1\,j}+a_{ij}^{i-1\,j})n_i-a_{i-1\,j}^{ij}n_{i-1}-a_{i+1\,j}^{ij}n_{i+1}\right]\right\}+\\&+\left\{\sum_j n_j\left[(a_{ij}^{i+1\,j-1}+a_{ij}^{i-1\,j+1})n_i-a_{i-1\,j}^{i\,j-1}n_{i-1}-a_{i+1\,j}^{i\,j+1}n_{i+1}\right]\right\}+\\&+\left\{\sum_j n_j\left[(a_{ij}^{i+1\,j+1}+a_{ij}^{i-1\,j-1})n_i-a_{i-1\,j}^{i\,j+1}n_{i-1}-a_{i+1\,j}^{ij-1}n_{i+1}\right]\right\}.\end{aligned} \tag{4}$$

* Уравнение (1) можно получить после интегрирования обобщенного уравнения Больцмана [2] по всем значениям скорости $\mathbf{v}$, если не интересоваться изменением функции распределения в $\mathbf{r}$ и $\mathbf{v}$ — пространстве.

Вероятность переходов молекул из состояния i, j в состояние k, l определяется соотношением

$$p_{ij}^{kl}(g) = \frac{Q_{ij}^{kl}(g)}{Q_{\text{упр}}},$$

где $Q_{\text{упр}}$ — эффективное сечение упругого столкновения. Пользуясь для вероятности p_{ij}^{kl} соотношениями [3, 4]

$$p_{i+1\,j}^{ij} = (i+1)p_{1j}^{0j},$$

$$p_{i+1\,j}^{i\,j+1} = (i+1)(j+1)\,p_{10}^{01} \text{ и тому подобными,} \tag{5}$$

приведем уравнение (4) к виду

$$\begin{aligned} -\frac{dn_i}{dt} = {} & \{[(i+1)A + iB]\,n_i - iAn_{i-1} - (i+1)\,Bn_{i+1}\} + \\ & + \alpha\,\{[(i+1)Z + i(Z+N)]\,n_i - iZn_{i-1} - (i+1)(Z+N)\,n_{i+1}\} + \\ & + \{[(i+1)\beta_{01}(Z+N) + i\beta_{10}Z]\,n_i - i\beta_{01}(Z+N)\,n_{i-1} - \\ & - (i+1)\,\beta_{10}Zn_{i+1}\}, \end{aligned} \tag{6}$$

где введены следующие обозначения*

$$A = \sum_j a_{0j}^{\prime j} n_j, \qquad B = \sum_j a_{1j}^{0j} n_j,$$

$$\beta_{01} = a_{00}^{11}, \quad \beta_{10} = a_{11}^{00}; \quad \alpha = a_{01}^{10} = a_{10}^{01};$$

$N = \sum_j n_j$ — полное число молекул, $Z = \sum_j jn_j$ — полное число квантов.

Первое выражение в фигурных скобках в уравнении (6) связано с возбуждениями и дезактивациями колебательных уровней одной из двух сталкивающихся молекул, второе выражение в фигурных скобках обусловлено обменом колебательными квантами при столкновении молекул и третье — определяет процессы, связанные с одновременными возбуждениями и дезактивациями колебательных уровней двух сталкивающихся молекул.

Было показано [4], что вероятность обмена колебательными квантами между колебательными степенями свободы значительно больше, чем вероятность перехода энергии между поступательными и колебательными степенями свободы. Поэтому равновесие по колебательным степеням свободы устанавливается значительно быстрее, чем между поступательными и колебательными степенями свободы.

Можно показать качественно, что при столкновении вероятность возбуждения одновременно двух молекул значительно меньше, чем вероятность возбуждения одной молекулы. Действительно, для того, чтобы возбуждались обе молекулы одновременно, они должны иметь достаточную относительную кинетическую энергию: Поскольку обычно при не слишком высокой температуре $h\nu \gg kT$, то число таких молекул сравнительно мало. Поэтому установление равновесия такого процесса будет происходить медленнее.

---

* Коэффициенты a определяются из формул (2), (3), принимая во внимание условие (5). При этом коэффициенты a, получаемые из формул (2) и (3), предполагаются равными (для дезактивации или для возбуждения).

Таким образом, при анализе явлений каждый из указанных процессов можно рассматривать по отдельности, считая, что предыдущий процесс уже закончился, а следующий еще не наступил.

Будем рассматривать возбуждения и дезактивации колебательных уровней одной из двух сталкивающихся молекул. Для этого случая мы оставляем первое выражение в фигурных скобках уравнения (6)

$$-\frac{dn_i}{dt}=[(i+1)A+iB)]\,n_i-iAn_{i-1}-(i+1)Bn_{i+1}\,. \qquad (7)$$

Уравнение (7) совпадает с обычными уравнениями [1], описывающими рассматриваемый процесс.

Используя методы работы [1], уравнение (7) легко привести к известному релаксационному уравнению:

$$\frac{d\zeta_s}{dt}=\frac{1}{\tau_s}(\zeta_s-\zeta_s^0), \qquad (s=1,2,3\ldots),$$

где ζ_s^0 — значение параметра ζ_s при равновесии системы, а

$$\frac{1}{\tau_s}=s(B-A)\equiv s\sum_j(a_{1j}^{0j}-a_{0j}^{1j})\,n_j. \qquad (8)$$

Следовательно, общее время колебательной релаксации обусловлено отдельными временами релаксации, связанными с возбуждением и дезактивацией молекулы при столкновении с молекулами, находящимися, соответственно, в нормальном состоянии, в первом, втором и так далее колебательных состояниях.

Рассматривая колебательную релаксацию двухатомного газа, составляющего небольшую примесь в одноатомном газе *, и пренебрегая столкновениями молекул друг с другом, получим для времени колебательной релаксации следующее выражение:

$$\frac{1}{\tau_s}=s(a_1^0-a_0^{'})\,n,$$

где n — число атомов, как и в работе [1]. При $s=1$ получается известная формула Ландау—Теллера [3].

Отметим, что выражение (8) для τ_s получено в случае изотермического процесса [1]. Однако его можно использовать и в случае ультразвука малой амплитуды, когда изменение температуры в волне ΔT удовлетворяет условию $(\Delta T/T)\ll 1$.

Рассмотрим теперь процесс обмена колебательными квантами, который будет описываться уравнением, полученным из уравнения (6)

$$-\frac{dn_i}{dt}=\alpha\{[(i+1)Z+i(Z+N)]\,n_i-iZn_{i-1}-(i+1)(Z+N)\,n_{i+1}\}. \qquad (9)$$

Здесь коэффициент α связан с вероятностью обмена колебательными квантами при столкновении молекул. Для дальнейшего анализа уравнения (8) отсылаем читателя к работам [1, 5, 6]. Отметим, что при резонансных переходах изменение общей колебательной энергии не происходит. Поэтому релаксационное уравнение относительно ζ_1 в рассматриваемом случае отсутствует.

Наконец, рассмотрим процесс, связанный с одновременными возбуждениями и дезактивациями колебательных уровней двух сталкивающих-

---

* Молекулы одноатомного газа, не возбуждаясь при столкновениях, играют роль катализатора при передаче колебательной энергии.

ся молекул. Такой процесс описывается уравнением

$$-\frac{dn_i}{dt} = [(i+1)\beta_{01}(Z+N) + i\beta_{10}Z]\,n_i - i\beta_{01}(Z+N)\,n_{i-1} - (i+1)\beta_{10}Zn_{i+1}. \tag{10}$$

После несложного преобразования * и линеаризации уравнения (10), мы получим для времени релаксации выражение:

$$\frac{1}{\tau_1} = 2\,[(\beta_{10} - \beta_{01})\,Z_0 - N\beta_{01}]. \tag{11}$$

Теперь рассмотрим три процесса одновременно. Написав уравнение (6) в акустическом приближении и просуммировав коэффициенты при $\zeta_1 - \zeta_1^0$, мы получим следующее выражение для времени релаксации:

$$\frac{1}{\tau_1} = B - A + 2\,[(\beta_{10} - \beta_{01})\,Z_0 - N\beta_{01}]. \tag{12}$$

Таким образом, обобщенное газокинетическое уравнение (1) интересно не только тем, что из него, как частные случаи, получаются известные уравнения реакции (7) и (9), но и тем, что оно позволяет дополнительно учесть процесс двухквантовых переходов. Полученное из уравнения (1) выражение для времени колебательной релаксации оказывается более общим.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Соловьев. О релаксации возбуждения колебательных уровней молекул. Акуст. ж., 1961, 7, 3, 337—344.
2. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
3. L. Landau, E. Teller. Zur Theorie der Schallabsorption. Phys. Z. Sowiet, 1936, 10, 1, 34—43.
4. R. N. Schwartz, Z. I. Slawsky, K. F. Herzfeld. Calculation of vibrational relaxation times in gases. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 10, 1591—1599.
5. E. W. Montroll, K. E. Shuler. Studies in nonequilibrium rate processes. I, The relaxation of a system of harmonic oscillators. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 3, 454—464.
6. А. И. Осипов. О релаксации колебательного движения в изолированной системе гармонических осцилляторов. Докл. АН СССР, 1960, **130**, 3, 523—525.

Московский областной педагогический институт им. Н. К. Крупской

Поступила в редакцию 18 декабря 1962 г.

---

* Умножив уравнение (10) на $ih\nu$, его нужно просуммировать по индексу i.