

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ЧАСТНЫЙ СЛУЧАЙ РЕЛАКСАЦИИ ПРИ ОБМЕНЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫМИ КВАНТАМИ

А. Байдедаев

Когда смесь газов состоит из многоатомных молекул и первое возбужденное колебательное состояние молекулы лежит близко ко второму возбужденному колебательному состоянию молекулы — партнера по столкновению, то вполне вероятно возможность обмена квантами между этими состояниями. При этом недостающая часть колебательной энергии компенсируется за счет поступательной энергии относительного движения.

Предположим, что время релаксации этого процесса значительно отличается от времени релаксаций*, связанных с различными элементарными процессами [1—3]. Тогда такой процесс может быть рассмотрен изолированно и описан следующим газокинетическим уравнением:

$$-\frac{dn_{ai}}{dt} = \sum_{bj} n_{bj} \{ [P_{ij}^{i+1j-2}(a, b) + P_{ij}^{i-1j+2}(a, b)] n_{ai} - P_{i+1j}^{ij+1}(a, b) n_{ai+1} - P_{i-1j}^{ij-2}(a, b) n_{ai-1} \}, \quad (1)$$

где n_{ai} — число молекул a -й «компоненты», находящихся в i -м возбужденном состоянии. Для краткости через a (и b) обозначена совокупность индексов $a_1, a_2, \dots, a_m, \dots$, указывающих сорт и колебательные степени свободы многоатомных молекул. В частности, в случае смеси двухатомных молекул этот индекс указывает только сорт молекул, а в случае чистого многоатомного газа — только колебательную степень свободы.

В общем случае $P_{ij}^{kl}(a, b)$ определяется следующим выражением:

$$P_{ij}^{kl}(a, b) = \int \int f_{ai} f_{bj} Q_{ai bj}^{ak bl}(g) g_{ai bj} dv_{ai} dv_{bj},$$

где f_{ai}, f_{bj} — функции распределения молекул по скоростям, g — относительная скорость двух сталкивающихся молекул до столкновения, $Q_{ai bj}^{ak bl}(g)$ — эффективное сечение неупругого столкновения двух молекул a и b . Здесь индексы i и j характеризуют колебательные состояния молекул до столкновения, а индексы k и l — после столкновения.

Умножим уравнение (1) на ihv_a и просуммируем по i . Далее, пользуясь соотношениями

$$\sum_i n_{ai} = N_a, \quad \sum_j n_{bj} = N_b;$$

$$hv_a \sum_i i n_{ai} = E_a, \quad hv_b \sum_j j n_{bj} = E_b,$$

(где N_a — число молекул a -й «компоненты», E_a — колебательная энергия этих моле-

* Заметим, что, если этот процесс очень близок к резонансному, то, по-видимому, он протекает медленнее, чем процесс резонанса [1, 2], и быстрее, чем простой процесс возбуждения [1, 3].

кул) и выражениям [2] $P_{i-1j}^{ij-2} = (i+1)_j(j-1)P_{02}^{10}$ и так далее, приведем полученное уравнение к виду:

$$-\frac{dE_a}{dt} = \sum_b \left\{ P_{10^{02}}(ab) \left[\sum_j j^2 n_{bj} + \frac{3}{h\nu_b} E_b + 2N_b \right] - P_{02^{10}}(a, b) \left[\sum_j j^2 n_{bj} - \frac{1}{h\nu_b} E_b \right] \right\} E_a - \sum_b P_{02^{10}}(a, b) \left[\sum_j j^2 n_{bj} - \frac{1}{h\nu_b} E_b \right] N_a h\nu_a. \quad (2)$$

Решение уравнения (2) в общем случае, когда в процессе релаксации изменяется не только E_a , но и E_b и $y_b = \sum_j j^2 n_{bj}$, затруднительно. Мы рассмотрим частный случай, когда E_b и y_b постоянны. Это может иметь место, если установление равновесного распределения по уровням колебания ν_b происходит значительно быстрее, чем рассматриваемый процесс обмена между ν_a и ν_b . Поскольку $\nu_b \approx 1/2 \nu_a$, такое условие может в ряде случаев выполняться. В других случаях постоянство E_b и y_b может приближенно обеспечиваться тем, что при $h\nu_b > kT$ $E_b \gg E_a$, и «колебательная температура» T_b моды ν_b мало изменяется при рассматриваемом процессе релаксации. При этом E_a стремится к значению $E_a(T_b)$, а не к $kE_a(T)$.

В случае приближенного резонанса из сделанных предположений следует, что обмен энергией между колебанием ν_b и поступательными степенями свободы протекает быстрее, чем обмен энергией между колебанием ν_a и поступательными степенями свободы.

Таким образом, согласно предположению, мы можем заменить величины E_b и $Y_b = \sum_j j^2 n_{bj}$ в уравнении (2) через их равновесные значения, т. е. $E_b \approx E_b(T)$, $y_b \approx y_b^0$. Для равновесного значения колебательной энергии $E_b(T)$ (и $E_a(T)$) имеется известная формула:

$$E_b = \frac{N_b h\nu_b}{e^{\epsilon_b} - 1}, \quad (3)$$

где $\epsilon_b = h\nu_b / kT$.

Выражение для y_b^0 мы найдем на основании уравнения (2). Поскольку при равновесии $(dE_a(T)/dt) = 0$, то, пользуясь формулой (3) и соотношением (2)

$$P_{10}^{02} = P_{02}^{10} e^{\epsilon_a - 2\epsilon_b}, \quad (4)$$

получим для y_b^0 следующее выражение:

$$y_b^0 = N_b \frac{e^{\epsilon_b} + 1}{(e^{\epsilon_b} - 1)^2}. \quad (5)$$

Теперь, подставив вместо $E_b(T)$ и Y_b^0 их значения из выражений (3), (5) и принимая во внимание соотношение (4), мы запишем уравнение (2) в более простом виде

$$-\frac{dE_a}{dt} = \omega_a [E_a - E_a(T)], \quad (6)$$

где

$$\omega_a = \sum_b 2x_b P_{02}^{10}(a, b) N \frac{e^{\epsilon_a} - 1}{(e^{\epsilon_b} - 1)^2}. \quad (7)$$

Здесь ω_a — частота релаксации, а $\tau_a = 1/\omega_a$ — время релаксации рассматриваемого процесса, связанного с обменом квантами, N — полное число молекул, а $x_b = N_b/N$ соответственная концентрация.

Если ω_a считать постоянной при процессе релаксации, как это обычно делается, то уравнение (6) легко решается, т. е.

$$\frac{E_a(t) - E_a(\infty)}{E_a(0) - E_a(\infty)} = e^{-\omega_a t},$$

где $E_a(\infty) = E_a(T)$.

Можно показать, что результат, полученный в работе [2] в случае точного резонанса в газе CO_2 , получается из уравнения (6), как частный случай.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. N. Schwartz, Z. I. Slawsky, K. F. Herzfeld. Calculation of vibrational relaxation times in gases. J. Chem. Phys., 1952, 20, 10, 1591—1599.
2. 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.
3. L. Landau, E. Teller. Zur Theorie der Schallabsorption. Phys. Z. Sow., 1936, 10, 1, 34—43.

Московский областной педагогический институт им. Н. К. Крупской

Поступило в редакцию
13 апреля 1963 г.

УДК 534—13:533.7

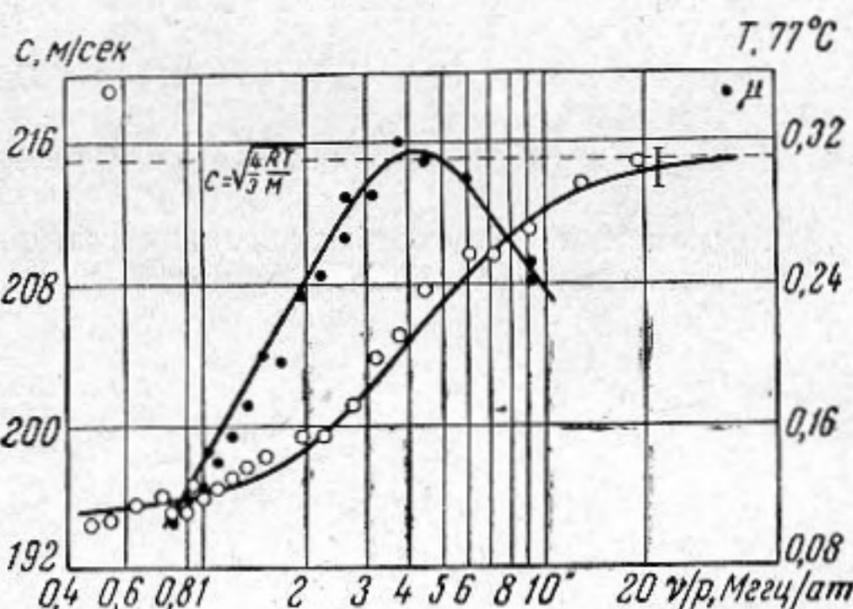
КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПАРАХ ТИОФЕНА

Ю. А. Башлачев, В. Ф. Яковлев

В жидком тиофене C_4H_4S [1, 2] было обнаружено релаксационное явление, которое, как предполагают авторы исследований, является релаксацией кнезеровского типа и связано с возбуждением внутренних степеней свободы молекул. Для дальнейшего изучения природы обнаруженного релаксационного явления, нами были проведены опыты с парами тиофена.

В парах специально очищенного тиофена ($n_D^{20} = 1,5288$, $t_{кип} = 83,8^\circ$ при 750 мм Hg, $\rho_4^{20} = 1,064$ г/см³) акустическим интерферометром были измерены скорость и поглощение ультразвука на частоте 497,8 и 249,3 кГц в области ν/p от 0,4 до 20 мггц/ат при температурах от 30 до 80°. Термостатирование исследуемой среды осуществлялось много лучше, чем 0,1°, при точности определения температуры в 0,1°. Из-за большого коэффициента поглощения в среде точность измерения скорости составила $\pm 0,5\%$, поглощения ($\mu = \alpha\lambda$) — $\pm 7\%$.

На фигуре приведены результаты измерения скорости s и коэффициента поглощения $\mu = \alpha\lambda$ при $t = 77 \pm 0,1^\circ$. В области от 0,4 до 20 мггц/ат наблюдается возрастание скорости ультразвука от 195 до 215 м/сек, а величина $\mu = \alpha\lambda$ проходит через явно выраженный максимум. Такое поведение скорости и поглощения хорошо описывается релаксационной теорией [3] с учетом лишь одного времени релаксации. На фигуре представлены кривые



$$s = c_\infty^2 \frac{(\nu/p)^2 + (\nu/p)^2_D c_0^2 / c_\infty^2}{(\nu/p)^2 + (\nu/p)^2_D} \quad \mu = \mu_{\text{рел}} + \mu_{\text{клас}},$$

где $c_0 = 195,2$ м/сек, $c_\infty = 215,6$ м/сек, $(\nu/p)_D = 4,4$ мггц/ат взяты из эксперимента

$$\mu_{\text{рел}} = 2\mu_{\text{max}} \cdot \frac{(\nu/p) / (\nu/p)_{\text{max}}}{1 + (\nu/p)^2 / (\nu/p)_{\text{max}}^2},$$

$$\mu_{\text{max}} = \frac{\pi}{2} \frac{c_{00}^2 - c_0^2}{c_0 c_\infty}; \quad \left(\frac{\nu}{p}\right)_{\text{max}} = \left(\frac{\nu}{p}\right)_D \cdot \frac{c_0}{c_\infty}.$$

Величины μ_{max} и $(\nu/p)_{\text{max}}$ рассчитывались из данных о скорости

$$\mu_{\text{клас}} = \frac{2\pi^2}{v} \frac{\nu}{p} \cdot \left[\frac{4}{3} \eta + \frac{k}{c} (\gamma - 1) \right].$$