

РЕЛАКСАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ В БИНАРНОЙ СМЕСИ ДВУХАТОМНЫХ ГАЗОВ

А. И. Осипов

(Москва)

Процесс установления равновесия по колебательным степеням свободы молекул в бинарной смеси двухатомных газов обладает рядом особенностей, отличающих его от колебательной релаксации в чистом газе или в смесях одноатомного и двухатомного газов. Эти особенности связаны в первую очередь с обменом колебательной энергией между различными компонентами бинарной смеси и качественно исследованы в работе [1]. Так как существование эффектов обмена в последнее время подтверждено экспериментально [2-7], то возникает задача более точного описания процесса колебательной релаксации в бинарной смеси двухатомных молекул, что и является целью настоящей работы.

Рассмотрим бинарную смесь двухатомных газов А и В. Пусть $x_n(t)$ и $y_n(t)$ — концентрации молекул А и В на n -ом колебательном уровне, причем

$$\sum_{n=0}^{\infty} x_n(t) = N_1, \quad \sum_{n=0}^{\infty} y_n(t) = N_2$$

В дальнейшем величины, относящиеся к компонентам А и В, будут обозначаться соответственно индексами 1 и 2.

Система уравнений, описывающая колебательную релаксацию в бинарной смеси газов, представляет систему уравнений баланса для числа молекул А и В на каждом колебательном уровне. В предположении модели гармонического осциллятора (с частотой ν_1 для молекул А и ν_2 для молекул В) эта система уравнений записывается в виде [8]

$$\begin{aligned} \frac{dx_n}{dt} = & Z_{11} \{ (n+1) x_{n+1} - [(n+1) e^{-\theta_1} + n] x_n + n e^{-\theta_1} x_{n-1} \} + \\ & + Z_{12} \{ (n+1) (\alpha+1) x_{n+1} - [(n+1) \alpha + n(\alpha+1)] x_n + n \alpha x_{n-1} \} + \\ & + Z_{13} \{ (n+1) (\beta+1) x_{n+1} - [(n+1) \beta e^{\theta_2-\theta_1} + n(\beta+1)] x_n + n \beta e^{\theta_2-\theta_1} x_{n-1} \} \\ & (n=0, 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (1)$$

$$Z_{11} = Z^{(11)} P_{10}^{(11)} + Z^{(12)} P_{10}^{(12)}, \quad Z_{12} = Z^{(11)} Q_{10}^{(11)}, \quad Z_{13} = Z^{(12)} Q_{10}^{(12)}$$

$$\alpha = \frac{1}{N_1} \sum_{n=0}^{\infty} n x_n(t), \quad \beta = \frac{1}{N_2} \sum_{n=0}^{\infty} n y_n(t), \quad \theta_1 = \frac{h\nu_1}{kT}, \quad \theta_2 = \frac{h\nu_2}{kT}$$

Здесь $Z^{(1i)}$ — число столкновений молекулы 1 с молекулами i в ед. времени; $P_{10}^{(1i)}$ — вероятность перехода молекулы 1 с первого колебательного уровня в основное состояние при столкновении с молекулой i , сопровождающегося превращением энергии колебательного кванта в энергию поступательных степеней свободы; $Q_{10}^{(1i)}$ — вероятность передачи колебательного кванта молекулой 1, находящейся в первом колебательном состоянии, молекуле i в основном состоянии при столкновении молекул 1 и i . Аналогичный смысл имеют выражения $Z^{(2i)}$, $P_{10}^{(2i)}$ и $Q_{10}^{(2i)}$ в уравнении для dy_n/dt . Система уравнений для dy_n/dt записывается аналогично. Величины α и β имеют смысл среднего числа колебательных квантов (безразмерной средней колебательной энергии), приходящейся на одну молекулу в системе А и в системе В соответственно.

В соответствии с принципом детального равновесия

$$Q_{10}^{(12)} = Q_{10}^{(21)} e^{\theta_1 - \theta_2}$$

Система уравнений (1) описывает изменение числа молекул на n -ом колебательном уровне, происходящее вследствие процессов взаимного превращения колебательной энергии молекул 1 и энергии поступательного движения молекул 1 и 2 (первая фигурная скобка) и вследствие обмена колебательной энергией при столкновении молекул 1 между собой (вторая фигурная скобка) и с молекулами 2 (третья фигурная скобка).

Релаксационные уравнения для средней колебательной энергии каждой из компонент А и В получаются из уравнений для dx_n/dt и dy_n/dt путем умножения их соответственно на $h\nu_1 n/N_1$ и $h\nu_2 n/N_2$ и суммирования по всем n . При такой процедуре выражение, получающееся из второй фигурной скобки уравнения (1), тождественно обращается в нуль. Этот результат физически очевиден, так как процессы обмена колебательными квантами внутри каждой компоненты не приводят к изменению средней колебательной энергии молекул. После несложных преобразований релаксационные уравнения для безразмерной колебательной энергии α и β принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= -\frac{1}{\tau_{11}} (\alpha - \alpha_0) + \frac{\xi_2}{\tau_{12}} [\beta e^{\theta_2 - \theta_1} (\alpha + 1) - \alpha (\beta + 1)] \\ \frac{d\beta}{dt} &= -\frac{1}{\tau_{22}} (\beta - \beta_0) + \frac{\xi_1}{\tau_{21}} [\alpha (\beta + 1) - \beta e^{\theta_2 - \theta_1} (\alpha + 1)] \\ \alpha_0 &= \frac{1}{e^{\theta_1} - 1}, \quad \beta_0 = \frac{1}{e^{\theta_2} - 1}, \quad \tau_{11} = \frac{1}{Z_{11} (1 - e^{-\theta_1})}, \quad \tau_{22} = \frac{1}{Z_{21} (1 - e^{-\theta_2})} \\ \tau_{12} &= \frac{\xi_2}{Z_{12}}, \quad \tau_{21} = \frac{\xi_1}{Z_{22} e^{\theta_1 - \theta_2}}, \quad \xi_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}, \quad \xi_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} \quad (2) \end{aligned}$$

Здесь $h\nu_1 \alpha_0$ и $h\nu_2 \beta_0$ — равновесные значения средней колебательной энергии молекул А и В, соответствующие мгновенной температуре T .

Так как $Z^{(21)} N_2 = Z^{(12)} N_1$, то $\tau_{12} = \tau_{21}$.

Процессы обмена колебательными квантами между компонентами А и В будут влиять на релаксацию колебательной энергии отдельных компонент лишь в том случае, если одно из времен релаксации τ_{11} или τ_{22} значительно больше другого (пусть для определенности $\tau_{22} \gg \tau_{11}$), а $\tau_{12} \ll \tau_{22}$. Процесс колебательной релаксации в такой системе происходит [1] за время, меньшее τ_{22} , поэтому первым членом в правой части уравнения для $d\beta/dt$ можно пренебречь, и система уравнений (2) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= -\frac{1}{\tau_{11}} (\alpha - \alpha_0) + \frac{\xi_2}{\tau_{12}} [\beta e^{\theta_2 - \theta_1} (\alpha + 1) - \alpha (\beta + 1)] \\ \frac{d\beta}{dt} &= \frac{\xi_1}{\tau_{12}} [\alpha (\beta + 1) - \beta e^{\theta_2 - \theta_1} (\alpha + 1)] \quad (3) \end{aligned}$$

Из рассмотрения системы (3) видно, что процесс колебательной релаксации в бинарной смеси двухатомных газов имеет два характерных времени: τ_{11} и τ_{12} . Влияние эффектов обмена наиболее отчетливо проявляется в предельных случаях $\tau_{12} \ll \tau_{11}$ и $\tau_{11} \ll \tau_{12}$.

Рассмотрим первый случай. При $\tau_{12} \ll \tau_{11}$ для моментов времени $\Delta t \ll \tau_{11}$ систему уравнений (3) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= \frac{\xi_2}{\tau_{12}} [\beta e^{\theta_2 - \theta_1} (\alpha + 1) - \alpha (\beta + 1)], \\ \frac{d\beta}{dt} &= \frac{\xi_1}{\tau_{12}} [\alpha (\beta + 1) - \beta e^{\theta_2 - \theta_1} (\alpha + 1)] \quad (4) \end{aligned}$$

Уравнения (4) получаются из (3), если искать решение в виде ряда по степеням τ_{12}/τ_{11} , члены которого явно зависят от времени, и ограничиваться нулевым приближением. В этом приближении полное число колебательных квантов в системе ($N_1\alpha + N_2\beta$) остается постоянным.

Стационарному решению системы (4) соответствует равновесное распределение имеющихся колебательных квантов между молекулами А и В, определяемое из условия

$$\beta e^{\theta_2 - \theta_1} (\alpha + 1) - \alpha (\beta + 1) = 0 \quad (5)$$

В случае, близком к резонансу ($|\theta_1 - \theta_2| \ll 1$), получается очевидный результат

$$\alpha = \beta$$

При рассмотрении медленного процесса, идущего со временем релаксации порядка τ_{11} , необходимо исходить из полной системы уравнений (3). Благодаря условию $\tau_{12} \ll \tau_{11}$ решение системы (3) можно искать в виде разложения

$$\begin{aligned} \beta &= \beta^{(0)}(\alpha) + \varepsilon \beta^{(1)}(\alpha) + \dots \\ \frac{d\alpha}{dt} &= \varepsilon A(\alpha) + \varepsilon^2 B(\alpha) + \dots \end{aligned} \quad \left(\varepsilon \sim \frac{\tau_{12}}{\tau_{11}} \right) \quad (6)$$

члены которого неявно зависят от времени, через параметр α . При таком подходе отказываемся от изучения быстрого процесса со временем релаксации τ_{12} , считая его закончившимся. Существенным для разложения (6) оказывается только результат этого процесса, приводящий в нулевом приближении к равновесному распределению имеющихся колебательных квантов между компонентами А и В.

Функция нулевого приближения $\beta^{(0)}(\alpha)$ удовлетворяет, как легко видеть, уравнению (5). Для функции первого приближения получается уравнение

$$\begin{aligned} \frac{d\beta^{(0)}}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt} &= \frac{\xi_1}{\tau_{12}} [\alpha \beta^{(1)} - \beta^{(1)} e^{\theta_2 - \theta_1} (\alpha + 1)] \\ \frac{d\alpha}{dt} &= -\frac{1}{\tau_{11}} (\alpha - \alpha_0) + \frac{\xi_2}{\tau_{12}} [\beta^{(1)} e^{\theta_2 - \theta_1} (\alpha + 1) - \alpha \beta^{(1)}] \end{aligned} \quad (7)$$

С учетом (5) систему уравнений (7) можно переписать в виде (нулевой индекс у $\beta^{(0)}$ опускаем)

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{1}{\tau_{11}} (\alpha - \alpha_0) - \frac{N_2}{N_1} \frac{d\beta}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt}, \quad \beta e^{\theta_2 - \theta_1} (\alpha + 1) - \alpha (\beta + 1) = 0 \quad (8)$$

Производную $d\beta/d\alpha$ можно вычислить из второго уравнения. Подставляя ее в (8), получаем релаксационное уравнение

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{\alpha - \alpha_0}{\tau} \quad \left(\tau = \tau_{11} \left(1 + \frac{N_2}{N_1} \frac{d\beta}{d\alpha} \right) \right) \quad (9)$$

Таким образом, процесс установления равновесия по колебательным степеням свободы в бинарной смеси двухатомных газов при условии $\tau_{12} \ll \tau_{11}$ происходит со временем релаксации τ , одинаковым для каждой из компонент в отдельности, причем $\tau_{11} < \tau < \tau_{22}$. Полученный результат означает, что колебательная релаксация компоненты А в смеси двухатомных газов А — В происходит медленнее, чем в смеси А — В, где у молекул В заморожены колебательные степени свободы. Физическая причина этого очевидна. В рассматриваемых условиях процессы столкновения, приводящие к образованию колебательной энергии молекул А, являются источниками колебательной энергии не только для компоненты А, но и для компоненты В. Появление дополнительного резервуара колебательной энергии в виде ком-

поненты В естественно увеличивает продолжительность процесса установления полного статистического равновесия. С другой стороны, колебательная релаксация молекул В в смеси двухатомных газов А и В происходит быстрее, чем в смеси, где у газа А заморожены колебательные степени свободы. Этот результат является следствием того факта, что в рассматриваемых условиях процесс прямого возбуждения молекул В за счет непосредственного перехода поступательной энергии в колебательную оказывается менее эффективным, чем процессы косвенного возбуждения через колебательно возбужденные молекулы А.

Выражение (9) принимает особенно простой вид в случае, близком к резонансу. При $|\theta_2 - \theta_1| \ll 1$ производная $d\beta/d\alpha = 1$, а

$$\tau = \frac{\tau_{11}}{\xi_1} \quad \left(\xi_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) \quad (10)$$

Здесь ξ_1 — относительная концентрация компоненты А.

Формула (10) совпадает с аналогичным выражением, приведенным в работе [9], если считать $\tau_{22} \gg \tau_{11}$. Однако предложенный в работе [9] вывод представляется несколько формальным, так как он не опирается на решение релаксационных уравнений, кроме того, там не учтены процессы обмена колебаниями, которые в рассматриваемом случае играют основную роль.

Полученный результат можно сопоставить с экспериментальными данными. Ультразвуковые измерения показывают, что в многоатомных газах, у которых разность фундаментальных частот мала по сравнению с наименьшей частотой, существует одно время релаксации. Это время релаксации определяется наименьшей частотой колебаний и соответствует процессу одновременного возбуждения всех колебательных степеней свободы молекул. Для времени релаксации τ найдено следующее значение

$$\tau = \frac{c_s}{c_1} \tau_1 \quad (11)$$

где c_s — теплоемкость всех колебательных степеней свободы, c_1 — теплоемкость колебательной моды с наименьшей частотой, а τ_1 — время релаксации в предположении $c_s = c_1$.

Формула (11) следует из наших рассуждений (см. (10)), если предположить, что компоненты А и В относятся к разным колебательным модам одной молекулы, причем $|\theta_2 - \theta_1| \ll 1$. Обсуждение экспериментальных данных в связи с формулой (11) проведено в работе [7].

С рассмотренной точки зрения можно также проанализировать эксперименты, проведенные в ударных трубах. В работе [5] измерялось время колебательной релаксации СО в смеси СО с N_2 , Аг и H_2 . Оказалось, что

$$\tau(\text{СО} - N_2) > \tau(\text{СО} - \text{Аг}) > \tau(\text{СО} - \text{СО})$$

Так при 2000°К для смеси 5 % СО и 95 % N_2 $\tau(\text{СО} - N_2) = 9.2 \tau(\text{СО} - \text{СО})$. Одновременные измерения времени колебательной релаксации СО и N_2 в смеси 1 % СО и 99 % N_2 , проведенные в работе [6], показали, что время релаксации СО совпадает со временем релаксации N_2 .

Этот результат в соответствии с предыдущими указывает на большую вероятность резонансного обмена колебательными квантами при столкновении молекул СО и N_2 , что и является причиной уменьшения скорости колебательной релаксации СО по сравнению со случаем чистого газа. Вместе с тем в этих экспериментах концентрация молекул СО настолько мала, что их присутствие не изменяет время релаксации N_2 . В этой связи представляет интерес изучение колебательной релаксации СО и N_2 при больших концентрациях СО. В зависимости от того, как будет меняться время колебательной релаксации при увеличении концентрации СО, можно уста-

повить механизм образования колебательной энергии в смеси $\text{CO} - \text{N}_2$. Если колебательная энергия смеси образуется в результате перехода поступательной энергии молекул CO и N_2 в колебательную энергию CO с последующей передачей ее молекулам N_2 , то увеличение концентрации CO приведет к уменьшению времени релаксации N_2 . Если, с другой стороны, наиболее эффективным будет механизм образования колебательной энергии молекул N_2 с последующей передачей ее молекулам CO , то увеличение концентрации CO приведет к увеличению времени колебательной релаксации N_2 .

Рассмотрим теперь второй случай $\tau_{12} \gg \tau_{11}$. Систему уравнений (3) при $\tau_{12} \gg \tau_{11}$ для моментов времени $\Delta t \ll \tau_{12}$ можно записать в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{\alpha - \alpha_0}{\tau_{11}}, \quad \frac{d\beta}{dt} = 0 \quad (12)$$

Решение первого уравнения определяет наиболее быстрый процесс в рассматриваемой системе, заключающийся в установлении равновесия между поступательной энергией всей системы и колебательной энергией молекул А. Молекулы В в этом процессе выступают как частицы, лишенные внутренних степеней свободы.

Если не ограничиваться условием $\Delta t \ll \tau_{12}$, то необходимо рассматривать полную систему уравнений (3), при этом нас будет интересовать медленный процесс, идущий со временем релаксации порядка τ_{12} . При рассмотрении медленного процесса можно считать, что в нулевом приближении в каждый данный момент времени распределение колебательной энергии молекул А будет равновесным. В этом случае уравнение для β имеет вид

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{\xi_1}{\tau_{12}} [\alpha_0 (\beta + 1) - \beta e^{\theta_2 - \theta_1} (\alpha_0 + 1)] \quad (13)$$

Уравнение (13) получается из (3), если искать решение в виде

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \varepsilon \alpha^{(1)} + \dots, \quad \frac{d\beta}{dt} = \varepsilon R^{(1)}(\alpha^{(0)}, \beta) + \dots, \quad \alpha^{(0)} = \alpha_0, \quad \varepsilon \sim \frac{\tau_{11}}{\tau_{12}}$$

Уравнение (13) можно преобразовать к обычному виду релаксационного уравнения

$$\frac{d\beta}{dt} = -\frac{\beta - \beta_0}{\tau} \quad \left(\tau = \frac{\tau_{12}}{\xi_1} \frac{1}{(\alpha_0 + 1) e^{\theta_2 - \theta_1} - \alpha_0}, \beta_0 = \frac{\alpha_0}{(\alpha_0 + 1) e^{\theta_2 - \theta_1} - \alpha_0} \right) \quad (14)$$

В условиях, близких к резонансу, $\tau \approx \tau_{12} / \xi_1$, а $\beta_0 \approx \alpha_0$. Таким образом, при $\tau_{12} \gg \tau_{11}$ система (3) распадается на независимые уравнения (12) и (14). Процесс колебательной релаксации в бинарной смеси двухатомных газов А и В, описываемый этими уравнениями, выглядит следующим образом.

Сначала за время порядка τ_{11} устанавливается в нулевом приближении равновесное распределение колебательной энергии в системе А. Колебательная энергия молекул В в течение этого быстрого процесса практически не меняется. Затем в результате обмена колебательными квантами между молекулами А и В начинается медленный процесс установления колебательного равновесия в системе В. Этот процесс идет со временем релаксации τ , которое, вообще говоря, меньше времени колебательной релаксации в чистом газе В.

Воздух представляет собой смесь, в которой, по всей видимости, реализуется рассмотренный случай. Однако теоретические и экспериментальные работы о колебательной релаксации молекул в воздухе в настоящее время отсутствуют. С другой стороны, существуют экспериментальные данные, которые могут служить косвенным подтверждением рассмотренной схемы релаксации. Фактически в теории предсказывается существование в системе двух релаксационных процессов (медленного и быстрого),

идущих в нулевом приближении независимо один от другого. Факт существования таких процессов известен из эксперимента.

Например, в экспериментах [2, 3] измерялось время колебательной дезактивации молекул NO при переходе последних с первого колебательного уровня на нулевой. Колебательно-возбужденные молекулы NO получались при фотовозбуждении молекул NO с последующим переходом электронно-возбужденной молекулы на один из колебательных уровней основного электронного состояния. Однако к моменту начала наблюдения, т. е. за время, меньшее времени жизни NO, на первом колебательном уровне, все колебательно-возбужденные молекулы NO оказывались на первом колебательном уровне.

Этот результат один из авторов [10] объясняет процессом обмена колебательными квантами, который происходит быстрее, чем процесс превращения колебательной энергии в поступательную. Быстрый процесс обмена колебательными квантами приводит в нулевом приближении к установлению в системе бoльцмановского распределения колебательной энергии с температурой, отличной от температуры поступательных степеней свободы. В рассматриваемых экспериментах при таком распределении основную массу колебательно-возбужденных молекул составляют молекулы на первом колебательном уровне. Экспериментально наблюдаемый процесс дезактивации молекул NO с первого колебательного уровня соответствовал медленному процессу установления равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы молекул.

Аналогичное явление наблюдали также Финдлей и Поляnyi [11]. Они обнаружили, что при разведении колебательно-возбужденных молекул HCl молекулами HCl в основном состоянии концентрация колебательно-возбужденных молекул на втором и более высоких уровнях уменьшается значительно сильнее, чем концентрация молекул HCl на первом уровне. Этот результат авторы также объясняют быстрым процессом обмена.

В заключение автор благодарит Е. В. Ступоченко за обсуждение полученных результатов.

Поступила 14 X 1963

ЛИТЕРАТУРА

- О с и п о в А. И. Колебательная релаксация в бинарной смеси газов. Вестн. Моск. ун-та, 1960, № 4, стр. 96.
- B a s c o N., C a l l e a r A. B., N o r r i s h R. G. W. Fluorescence and vibrational relaxation of nitric oxide, studied by kinetic spectroscopy. Proc. Roy. Soc., 1961, vol. A 260, No. 1303, p. 459.
- B a s c o N., C a l l e a r A. B., N o r r i s h R. G. W. Vibrational relaxation of nitric oxide and carbon monoxide, studied by kinetic spectroscopy. Proc. Roy. Soc., 1962, Vol. A 269, No. 1337, p. 180.
- C a l l e a r A. B., S m i t h I. W. M. Vibrational energy transfer between $N_2X^1\Sigma_g^+(v=0)$ and $NOA^2\Sigma^+(v=3,2 \text{ and } 1)$. Nature, 1962, vol. 196, No. 4857, p. 888.
- H o o k e r W. I., M i l l i k a n R. C. Shock-tube study of vibrational relaxation in carbon monoxide for the fundamental and first overtone. J. Chem. Phys., 1963, vol. 38, No. 1, p. 214.
- M i l l i k a n R. C., W h i t e D. R. Vibrational energy transfer between N_2 and CO. The vibrational relaxation of nitrogen. J. Chem. Phys., 1963, vol. 39, No 1, p. 98.
- L a m b e r t I. D., E d w a r d s A. I., P e m b e r t o n D., S t r e t t o n. Intermolecular transfer of vibrational energy. Disc. Farad. Soc., 1962, No. 33, p. 61.
- О с и п о в А. И., С т у п о ч е н к о Е. В. Неравновесные распределения энергии по колебательным степеням свободы в газах. Усп. физ. наук, 1963, т. 79, вып. 1, стр. 81.
- V a l l e y L. M., L e g v o l d S. Vibrational relaxation times for gas mixtures. Phys. Fluids, 1960, vol. 3, No. 5, p. 831.
- N o r r i s h R. G. W. Collision processes non involving chemical reactions. General discussion. Disc. Farad. Soc., 1962, No. 33, p. 87.
- F i n d l a y F. O., P o l a n y i I. C. Collision processes involving chemical reactions. General discussion. Disc. Farad. Soc., 1962, No. 33, p. 274.