

26. Gallagher R. J., Fenn J. B. A free jet study of the rotational relaxation of molecular nitrogen from 300—1000 K. Там же. Vol. 1, p. B 19.
27. Brusdeylins G., Meyer H. D. Speed ratio and change of internal energy in nozzle beams of polyatomic gases.— In: Rarefied Gas Dynamics, 11th Intern. Symp. Proc. Vol. 2. Paris, 1979.
28. Poulsen P., Miller D. R. The energy balance and free jet expansions of polyatomics.— In: Rarefied Gas Dynamics, 10th Intern. Symp. Proc., pt 2. N. Y.: AIAA Publ., 1977.

УДК 541.124/128

НЕРАВНОВЕСНОЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ МОЛЕКУЛ ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

С. В. Добкин, Э. Е. Сон

(Москва)

Процесс колебательного возбуждения молекул за ударными волнами обычно протекает следующим образом [1]: на расстоянии порядка нескольких длин свободного пробега молекул кинетическая энергия поступательного движения молекул преобразуется в энергию хаотического движения, что приводит к увеличению температуры газа за фронтом ударной волны. Далее происходит обмен энергией между колебательными и поступательными степенями свободы молекул. Вследствие быстрого $V - V$ -обмена устанавливается больцмановское распределение молекул по колебательным уровням с температурой T_v , которая в процессе колебательного возбуждения монотонно возрастает от значения, равного температуре газа, втекающего во фронт ударной волны T_0 , до значения поступательной температуры T_1 за фронтом ударной волны. Описанный процесс колебательного возбуждения за фронтом ударной волны будем называть «равновесным».

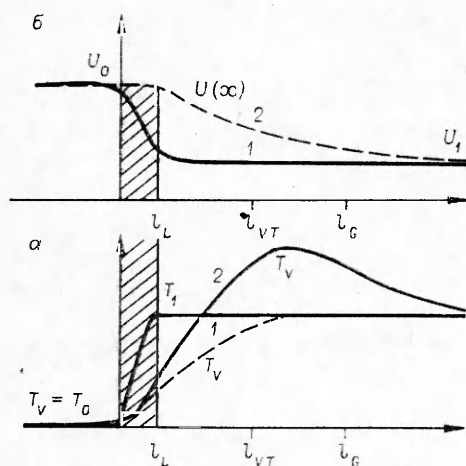
В работе [2] было показано, что при распространении ударной волны по легкому газу с малой примесью тяжелого газа длина поступательной релаксации тяжелых молекул примерно в m_G/m_L раз больше, чем легких (m_G и m_L — массы тяжелого и легкого компонентов). Этот эффект связан с тем, что доля энергии, передаваемой при столкновении тяжелой частицы с легкой, мала, поэтому требуется большое число столкновений для торможения тяжелой частицы.

Проанализируем качественно явления, происходящие при торможении молекулы, состоящей из атомов с массами m_H и m_F в среде частиц с массой m_L ($m_H \gg m_F \gg m_L$). Этот случай относится, например, к распространению ударной волны в гелии или аргоне с малой примесью молекул UF_6 .

Скорости газа до и после фронта ударной волны и температуры одноатомного газа связаны соотношениями

$$\frac{U_1}{U_0} = \frac{M_0^2 + 3}{4M_0^2}, \quad \frac{T_1}{T_0} = \frac{5}{16} M_0^2 \left(1 - \frac{1}{5M_0^2} \right) \left(1 + \frac{3}{M_0^2} \right),$$

где $M_0 = U_0/a_0$; a_0 — скорость звука в газе до фронта ударной волны. Размер зоны поступательной релаксации легких частиц (ширина фронта ударной волны) $l_L \sim (n_L \sigma_{LL})^{-1}$, тяжелых молекул $l_G \sim (m_G/m_L) l_L$ (n_L — концентрация легких частиц за фронтом, σ_{LL} — сечение упругого рассеяния), поэтому за фронтом ударной волны существует большая область, где тяжелые молекулы обладают кинетической энергией направленного движения, которая при столкновении с атомами может приводить к коле-



Фиг. 1

примесных молекул превышает температуру газа за фронтом ударной волны, так что далее колебательная релаксация происходит «неравновесно» (фиг. 1, а, кривая 2) с энергообменом, обратным по отношению к «равновесному» (фиг. 1, а, кривая 1) возбуждению (l_L , l_G , l_{VT} — длины поступательной релаксации легких, тяжелых молекул и длина колебательной релаксации молекул; на фиг. 1, б кривая 1 — легкие частицы, 2 — тяжелые частицы).

Рассчитаем долю колебательной энергии, передаваемой молекуле при ее торможении в легком газе. При этом узкой зоной поступательной релаксации легких частиц будем пренебрегать. Известно [3], что при распространении ударной волны по бинарной смеси вследствие диффузии происходит концентрирование легкого компонента на фронте ударной волны. Ширина зоны концентрирования $\Delta x \sim D/U_0$ (D — коэффициент диффузии) имеет порядок длины свободного пробега легких частиц или ширины зоны поступательной релаксации легкого компонента, которой мы пренебрегаем.

Рассмотрим релаксацию колебательной энергии молекул, описываемых гармоническими осцилляторами в зоне их торможения в легком газе за фронтом ударной волны. Кинетические уравнения для заселенности колебательного состояния i в приближении одноквантового $V-V$ -обмена имеют вид

$$(1) \quad \frac{\partial N_i}{\partial t} + U \frac{\partial N_i}{\partial x} = \nu (N_{i-1} P_{i-1,i} - N_i P_{i,i-1} + N_{i+1} P_{i+1,i} - N_i P_{i,i+1}) + \sum_{i'} (N_{i-1} N_{i'+1} Q_{i-1,i}^{i'+1,i'} - N_i N_{i'} Q_{i,i-1}^{i',i'+1} + N_{i+1} N_{i'-1} Q_{i+1,i}^{i',i'-1} - N_i N_{i'} Q_{i,i+1}^{i',i'-1}),$$

ν — частота столкновений, приводящих к $V-T$ -обмену. Члены, содержащие P и Q , описывают соответственно $V-T$ - и $V-V$ -обмен. Уравнение для колебательной энергии единицы объема

$$(2) \quad E = \hbar \omega \sum N_i i / N$$

не содержит членов с $V-V$ -обменом, которые не изменяют E . Учитывая, кроме того, для гармонических осцилляторов $P_{i+1,i} = (i+1)P_{10}$, $P_{i,i+1} = (i+1)P_{01}$, получаем известное уравнение для релаксации колебатель-

бательному возбуждению молекул, состоящих из атомов F и H или H и H. Если параметры потенциалов взаимодействия атомов F—L и H—L одинаковы, то наиболее эффективно будет происходить колебательное возбуждение молекулы FH, так как, с одной стороны, такая молекула имеет больший путь торможения по сравнению с FF, с другой — большую вероятность возбуждения колебаний по сравнению с HH. Направленная скорость тяжелых частиц до фронта превышает хаотическую скорость легких частиц за фронтом ударной волны, поэтому возможна ситуация, когда колебательная температура

ной энергии. Для стационарного движения газа оно имеет вид

$$(3) \quad U \frac{dE}{dx} = -v_{LG} P_{10} (1 - z) (E - E^{(0)});$$

$$(4) \quad E^{(0)} = \hbar \omega z / (1 - z), \quad z = P_{01} / P_{10}.$$

В состоянии термодинамического равновесия $z = z_p = \exp(-\hbar \omega / T)$. В рассматриваемом нами неравновесном колебательном возбуждении и релаксации тяжелые молекулы тормозятся в легком газе на большей длине по сравнению с длиной пробега легких молекул, поэтому скорость колебательного возбуждения и релаксации будет зависеть от величины направленной скорости молекул. Или, иначе говоря, для определения средних вероятностей P_{01} и P_{10} следует проводить усреднение вероятностей перехода по максвелловской функции распределения, имеющей сдвиг на величину относительной скорости легких и тяжелых молекул $\Delta U(x) = U(x) - U_1$:

$$(5) \quad f_L(x, \mathbf{v}) = \left(\frac{m_L}{2\pi T_1} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m_L [\mathbf{v} - \Delta U(x)]^2}{2T_1} \right\}.$$

При этом предполагается, что длина, на которой устанавливается максвелловское распределение (порядка длины свободного пробега легких молекул), меньше размера, на котором существенно изменяется $U(x)$, т. е. $l_L dU/dx \ll \Delta U$.

Вероятность возбуждения и дезактивации колебаний возьмем в адиабатическом приближении, учитывающем принцип детального равновесия. Согласно [4], адиабатические вероятности $P_{10}(v)$, $P_{01}(v)$ для экспоненциального потенциала отталкивания атомов легкого газа от молекул с учетом принципа детального равновесия должны записываться в виде

$$(6) \quad P_{01}(v) = A \exp \left[-\frac{2\pi a \omega}{v} \left(1 + \frac{\hbar \omega}{2\mu v^2} \right) \right];$$

$$(7) \quad P_{10}(v) = A \exp \left[-\frac{2\pi a \omega}{v} \left(1 - \frac{\hbar \omega}{2\mu v^2} \right) \right],$$

где $\mu = m_G m_L / (m_G + m_L)$; A — предэкспоненциальный множитель, который предполагаем не зависящим от скорости частиц. Вычисления проведем в адиабатическом приближении, считая параметр адиабатичности большим ($\xi = \pi a \omega (m_L / 2T_1)^{1/2} \gg 1$). При этом член в (6), (7) $\hbar \omega / 2\mu v^2 \sim (\hbar \omega / T_1) \xi^{-2/3} \ll 1$, поэтому его можно считать малой поправкой и при интегрировании по распределению (5) вынести его значение в точках максимума подынтегрального выражения из-под знака интеграла. Вычисление средних вероятностей методом перевала приводит к следующим выражениям:

$$(8) \quad \bar{P}_{01}(u) = \int P_{01}(v) f_L(x, \mathbf{v}) d^3v = P_{01}(T_1) \exp \left[-\frac{\hbar \omega}{2T_1} \right] \text{ch} [u\alpha (1 + \beta)];$$

$$(9) \quad \bar{P}_{10}(u) = \int P_{10}(v) f_L(x, \mathbf{v}) d^3v = P_{01}(T_1) \exp \left[\frac{\hbar \omega}{2T_1} \right] \text{ch} [u\alpha (1 - \beta)],$$

где $u(x) = [U(x) - U_1] (m_L / 2T_1)^{1/2}$, а безразмерные параметры $\alpha = 2\xi^{1/3}$, $\beta = \hbar \omega / 6T_1 \xi^{2/3}$.

Частота столкновений v_{LG} , входящая в уравнение (3), также должна быть усреднена по функции распределения скоростей (5). Если сечение упругого рассеяния σ_{LG} не зависит от скорости, то в результате усредне-

ния получаем

$$(10) \quad v_{GL}(u) = (2T_1/m_L)^{1/2} n_L \sigma_{LG} [1 - \sqrt{\pi} u \Phi(u)],$$

$$\Phi(u) = (2\pi)^{-1/2} \int_0^u e^{-t^2/2} dt.$$

Уравнение (3) имеет простой физический смысл. Если бы в каждой точке за фронтом ударной волны функция распределения по колебательным степеням свободы устанавливалась на расстоянии, много меньшем длины торможения тяжелых молекул, то имелось бы квазистационарное распределение по колебаниям с $E^{(0)}$ (4), где

$$(11) \quad z(u) = \frac{P_{01}(u)}{P_{10}(u)} = e^{-\hbar\omega/T_1} \frac{\text{ch}[u\alpha(1+\beta)]}{\text{ch}[u\alpha(1-\beta)]}.$$

Вследствие быстрого $V-V$ -обмена функция распределения должна быть бoльцмановской с колебательной температурой $T_V(x)$, определяемой из соотношения

$$(12) \quad \frac{T_V(x) - T_1}{T_1} = \frac{2u(x)}{3\xi^{1/3}},$$

которое получено из (11) разложением по малому параметру α^{-1} . Но на самом деле колебательное возбуждение происходит с конечной скоростью (время $\tau_{VT} \sim (v_{LG} P_{10})^{-1}$) и уравнение (3) описывает релаксацию колебательной энергии к $E^{(0)}(u)$.

Подставив в (12) значение скорости U_0 на фронте волны, можно получить полезную оценку сверху для максимально возможного превышения колебательной температуры над равновесным значением.

Далее для распределения скоростей за фронтом ударной волны используем приближенное уравнение торможения тяжелых частиц в среде легких [2]

$$(13) \quad U \frac{dU}{dx} = -\beta_G (U - U_1), \quad \beta_G = \frac{m_L}{m_G} U_1 n_L \sigma_{LG} C^{-1},$$

$$C = \left[\frac{128(5M_0^2 - 1)}{15\pi(M_t^2 + 3)} \right]^{1/2}.$$

Уравнение (13) справедливо, если относительная скорость тяжелых и легких частиц мала по сравнению со средней тепловой скоростью движения легких частиц (т. е. в области, где $\Delta U(x) \ll 1$). В более строгой постановке нужно учитывать точную зависимость силы сопротивления от относительной скорости [5].

Уравнение (3) необходимо дополнить граничным условием. В данной работе выберем его следующим: на фронте ударной волны имеется равновесное распределение по колебательным степеням свободы с температурой $T_V = T_0$. Нормируя колебательную энергию на ее равновесное значение за фронтом ударной волны ($T_V = T_1$) и подставляя (4)–(13) в (3), получаем уравнение

$$(14) \quad \frac{d\varepsilon}{du} = \frac{-\varepsilon^{(0)}(u) + \varepsilon}{\tau(u)}, \quad \varepsilon(u_0) = \frac{E_p(T_0)}{E_p(T_1)},$$

$$\tau(u) = \frac{\beta_G}{v_{LG}} \frac{u}{P_{10}(u)[1 - z(u)]}, \quad u_0 = [U_0 - U_1] (m_L/2T_1)^{1/2}.$$

Переменная u связана с расстоянием x от фронта ударной волны соотношением

$$x/l_G = \sqrt{2}C[A(u_0 - u) + \ln(u_0/u)], \quad A = (2T_1/m_L)^{1/2}/U_1,$$

следующим из (13).

Проведем качественный анализ решения уравнения (14): обычно температура за фронтом ударной волны больше начальной температуры. Поэтому при $u(x) \leq u_0$ $\varepsilon^{(0)}(u) \gg \varepsilon(u_0)$ и можно пренебречь членом ε в правой части уравнения (14). Учитывая, что в этой области параметр $\alpha \gg 1$ и проводя по нему соответствующие разложения, получаем

$$(15) \quad \varepsilon(u) = \varepsilon(u_0) + B [E_i^*(\gamma u_0) - E_i^*(\gamma u)],$$

$$E_i^*(x) = \int_{-\infty}^x \exp(t)/t dt,$$

$$\gamma = \alpha + 2\beta, \quad B = \frac{m_G}{m_L} AC \frac{P_{10}(T_1)}{2} [1 - \exp(-\hbar\omega/T_1)].$$

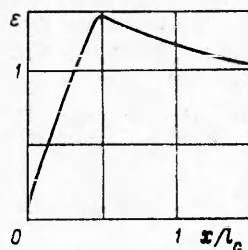
При $u \rightarrow 0$ $\varepsilon(u) \rightarrow \varepsilon^{(0)}(u)$. Решения можно считать, например, в точке u^* , определяемой из уравнения

$$\varepsilon(u^*) = \varepsilon^{(0)}(u^*).$$

Заметим, что в случае невыполнения условия адиабатичности, как часто бывает при столкновениях, например, частиц, сильно отличающихся по массам [4], развитая теория «неравновесного» колебательного возбуждения не теряет смысла. При этом изменяются лишь амплитуды перехода, в (6), (7) и в дальнейших выкладках не следует проводить разложения, а необходимо пользоваться более сложными выражениями, аналогичными (8)–(14). Но, по-видимому, вывод о превышении колебательной температуры над равновесным значением сохранится, и вышеизложенные оценки окажутся полезными.

Проанализируем характерные величины параметров на примере распространения ударной волны в гелии с малой примесью UF_6 . Согласно [6, 7], многомодовая молекула UF_6 с хорошей точностью описывается двухмодовым приближением, в котором нижние моды объединяются в одну с энергией кванта $\hbar\omega_1/k = 253$ К, верхние моды в одну с энергией кванта $\hbar\omega_2/k = 876$ К. Частота обмена колебательными квантами между модами равна $K_2 = 4,5 \cdot 10^5$ $\text{p}(\text{Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})$, скорость V – T -релаксации нижней моды в столкновениях с атомами аргона составляет $\text{p}\tau_{VT} = 6 \cdot 10^{-4}$ $\text{Па} \times \text{с}$, с молекулами UF_6 $\text{p}\tau_{VT} = 4,4 \cdot 10^{-4}$ $\text{Па} \cdot \text{с}$. В смеси с He эти параметры, по-видимому, существенно не изменяются. Поэтому рассмотрим пример ударной волны в гелии с малой примесью UF_6 , так как из-за значительного отношения масс в этой смеси, возможно, будет наблюдаться рассматриваемый эффект. Выберем параметры смеси до фронта ударной волны следующими: $M_0 = 5$, $T_0 = 300$ К, $p_0 = 1$ кПа. Тогда ширина зоны поступательной релаксации легкого компонента $l_L \approx 5 \cdot 10^{-3}$ см, характерное время торможения тяжелой частицы $\tau_G \approx l_G/U_0 \approx 0,9 \cdot 10^{-6}$ с. Это время существенно превышает период колебаний молекул $\omega^{-1} \ll \tau_G$. Время V – T -релаксации ($\tau_{VT} \approx 0,2 \cdot 10^{-7}$ с) меньше времени торможения тяжелой молекулы и больше времени V – V -обмена ($\tau_{VV} < K_2^{-1} \approx 0,2 \cdot 10^{-8}$ с) $\tau_{VV} \ll \tau_{VT} \ll \tau_G$. Таким образом, характерные времена соответствуют рассматриваемой модели.

Ограничимся рассмотрением накачки лишь нижней моды молекулы UF_6 , через которую будет наиболее интенсивно происходить V – T -обмен, так как время V – V -обмена между модами много меньше характерных времен V – T -релаксации. Хотя при выводе (14) и использовалось приближение Ландау – Теллера, учет скорости V – T -релаксации многоатомной молекулы, которая может оказаться больше рассматриваемой в настоящей модели [4], приведет только к увеличению колебательной температуры молекулы. Расчет носит лишь иллюстративный характер из-за отсутствия данных о температурной зависимости вероятностей колебательного воз-



Фиг. 2

буждения молекул UF_6 . На фиг. 2 приводится зависимость колебательной энергии ε нижней моды UF_6 от расстояния x до фронта ударной волны (смесь He с UF_6). При этом брались следующие значения параметров: $\xi = 8$, $P_{10}(T_1) = 0,04$.

Рассматриваемый эффект можно, по-видимому, обнаружить экспериментально, следя за концентрацией первого колебательно-возбужденного уровня. Характерная ширина зоны «релаксации» колебательной температуры $\Delta x \sim l_G \simeq 0,4$ см.

В более сильных ударных волнах эффект может привести, в частности, к существованию зоны с повышенной степенью диссоциации молекул, последняя приходит к равновесному значению за областью торможения тяжелых молекул, если только не существует примесей, активно связывающих продукты реакции.

Поступила 25 VI 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Ступоченко Е. В., Лосев С. А. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965.
2. Зельдович Я. Б., Генич А. П., Манелле Г. Б. Особенности поступательной релаксации во фронте ударной волны в газовых смесях. — ДАН СССР, 1979, т. 249, № 1.
3. Дьяков С. П. Ударные волны в бинарных смесях. — ЖЭТФ, 1954, т. 27, № 3 (9).
4. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970.
5. Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967.
6. Bauer H. J., Shields F. D., Bass H. E. Multimode vibrational relaxation in polyatomic molecules. — J. Chem. Phys., 1972, vol. 57, N 11.
7. Gravens D., Shields F. D., Bass H. E. Vibrational relaxation of UF_6 : ultrasonic measurements in mixtures with Ar and N_2 . — J. Chem. Phys., 1979, vol. 71, N 7.

УДК 533.6.011.72

К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ ИНВЕРСИИ НАСЕЛЕННОСТЕЙ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ МНОГОАТОМНЫХ ДИПОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ ЗА ФРОНТОМ УДАРНЫХ ВОЛН

В. А. Левин, А. М. Старик

(Москва)

Возможность возникновения инверсии при нарушении термодинамического равновесия в результате резкого увеличения температуры смеси многоатомных молекул, обладающих различными временами релаксации пормальных колебаний, была впервые рассмотрена в [1]. Однако, несмотря на то что в [2] была зарегистрирована генерация за фронтом пересжатой детонационной волны в смеси $\text{F}_2\text{O} - \text{H}_2 - \text{Ar}$, практически этот метод не получил широкого распространения. Это связано, по-видимому, с тем, что проведенные в [3, 4] расчеты течения смесей $\text{CO}_2 - \text{N}_2 - \text{He}$ (H_2O) за фронтом сильных ударных волн дали очень малую величину области существования инверсии $\sim 0,2$ см [4]. И хотя значение инверсной населенности на переходах $04^0_0 \rightarrow 00^0_1$ и $20^0_0 \rightarrow 00^0_1$ в молекуле CO_2 было сравнимо с плотностью инверсно-заселенных молекул при расширении в сверхзвуковых соплах $\sim 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$, ее наблюдение и генерация лазерного излучения при очень малых коэффициентах усиления ($\sim 0,005 \text{ м}^{-1}$) в столь тонких слоях весьма затруднительны.

Трудности выбора активной среды для лазера, использующего метод быстрого нагрева для нарушения термодинамического равновесия, связаны с необхо-