

К ТЕОРИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

М. Н. Сафарян, Е. В. Ступоченко (Москва)

Рассмотрена в рамках классической механики колебательная релаксация двухатомных молекул (гармонических осцилляторов) в относительно легком инертном газе, играющем роль термостата. Газокинетическое уравнение для функции распределения двухатомных молекул аппроксимируется уравнением Фоккера-Планка в пространстве энергий поступательного, вращательного и колебательного движений в предположении сильной неадиабатичности столкновений. В рассматриваемом приближении релаксационные процессы с различными степенями свободы протекают независимо один от другого, хотя характерные времена этих процессов являются величинами одного порядка. Получено время колебательной релаксации, выраженное через газокинетический интеграл $\Omega^{*(1,1)}(T^*)$.

Колебательная релаксация двухатомных молекул рассматривается обычно в предположении установившегося равновесия по поступательным и вращательным степеням свободы. Это оправдано, если установление равновесия по поступательным и вращательным степеням свободы является более быстрым процессом по сравнению с колебательной релаксацией. Однако в рассматриваемом случае тяжелых двухатомных молекул, составляющих небольшую примесь в легком инертном газе (например, J_2 в He), характерные времена всех трех процессов — величины одного порядка, и поэтому необходимо совместное рассмотрение этих процессов.

В дальнейшем принимаем: а) молекулы и атомы взаимодействуют по законам классической механики, б) колебания молекулы гармонические и практически не меняют момента инерции молекулы, в) столкновения молекул с атомами сильно неадиабатичны — за время столкновения координаты молекулы практически не меняются, г) при столкновении атом взаимодействует лишь с ближайшим атомом молекулы.

Время колебательной релаксации в такой системе может быть найдено аналогично времени вращательной (и поступательной) релаксации (см. [1]). Газокинетическое уравнение Больцмана для функции распределения молекул с точностью до членов $\sim m/M$ (m, M — массы атома инертного газа и атома молекулы) включительно можно заменить уравнением Фоккера-Планка для функции распределения $f(E_1, E_2, E_3, t)$ молекул в пространстве поступательной (E_1), вращательной (E_2) и колебательной (E_3) энергий

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \sum_{i, k} \frac{\partial}{\partial E_i} \left\{ B_{ik} \left(\frac{\partial f}{\partial E_k} - f \frac{\partial \ln f^\circ}{\partial E_k} \right) \right\} \quad \left(B_{ik} = \frac{\langle \Delta_i \Delta_k \rangle}{2} \right), \quad \Delta_i \equiv \Delta E_i \quad (1)$$

Здесь Δ_i — приращение энергии E_i при столкновении молекулы с атомом инертного газа, $\langle \Delta_i \Delta_k \rangle$ — результат усреднения по всем столкновениям молекул, t имеет смысл времени свободного пробега молекул, f° — равновесная функция распределения молекул, соответствующая температуре T легкого газа. Условие нормировки

$$\iiint f dE_1 dE_2 dE_3 = N \quad (2)$$

Здесь N — число молекул в единице объема. В первом приближении ($m/M \ll 1$)

$$\Delta_1 = \frac{V \bar{E}_1}{V M} 2mv \sin \frac{\chi}{2} \cos \gamma \quad \Delta_2 = \frac{V \bar{E}_2}{V M} 2mv \sin \frac{\chi}{2} \sin \alpha \cos \beta \quad (3)$$

$$\Delta_3 = \frac{P_r}{M} 2mv \sin \frac{\chi}{2} \cos \alpha$$

Здесь v — скорость налетающего атома на бесконечности, χ — угол его отклонения от первоначального направления, P_r — импульс колебательного движения молекулы до столкновения; α и β — орбитальный и азимутальный углы вектора приращения импульса легкого атома, ось молекулы направлена по оси z , γ — угол между вектором импульса центра масс молекулы и вектором приращения импульса легкого атома. Усредняя $\Delta_i \Delta_k$ по всем ориентациям молекулы, получаем

$$B_{ik} = 0 \quad \text{при } i \neq k \quad (4)$$

Интегрируя (1) по dE_1 и dE_2 от 0 до ∞ при условии (4) с учетом

$$f^\circ \sim V \bar{E}_1 \exp \left(- \frac{E_1 + E_2 + E_3}{kT} \right)$$

получаем для функции распределения молекул по колебательной энергии $\Phi(E_3, t)$ релаксационное уравнение

$$\frac{\partial \Phi_3}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial E_3} \left\{ B_{33} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial E_3} + \frac{\Phi}{kT} \right) \right\} \quad (5)$$

с условиями

$$B_{33} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial E_3} + \frac{\Phi}{kT} \right) \Big|_{E_3=0, \infty} = 0, \quad \Phi(E_3, 0) = \frac{N}{kT_0} \exp - \frac{E_3}{kT_0} \quad (6)$$

Здесь T_0 — начальная температура тяжелого газа. Для вычисления B_{33} , кроме усреднения по максвелловскому распределению легкого газа, величину Δ_3^2 нужно усреднить по всем возможным p_r . Это усреднение проводим в фазовом пространстве гармонического осциллятора по слою, ограниченному поверхностями

$$\frac{p_r^2}{M} + \frac{1}{2} K (r_e - r)^2 = \begin{cases} E_3 \\ E_3 + \delta \end{cases} \quad (\delta \rightarrow 0) \quad (7)$$

предполагая равномерное распределение плотности вероятности значений p_r и r (здесь r_e — равновесное расстояние между атомами в молекуле, K — квазиупругая (силовая) постоянная. При этом получаем

$$\langle p_r^2 \rangle / M = 1/2 E_3 \quad (8)$$

При помощи результата (8) и равенства $\langle \cos^2 \alpha \rangle = 1/3$ получаем

$$B_{33} = E_3 \frac{m}{M} \frac{4}{3} \langle mv^2 \sin^2 \frac{\chi}{2} \rangle \quad (9)$$

Усреднение в правой части равенства (9) по v и χ требует знания потенциала взаимодействия молекулы и атома легкого газа; представляя его в виде $U = \epsilon_{12} \Phi(R/\sigma_{12})$, где ϵ_{12} и σ_{12} — некоторые параметры, R — расстояние между взаимодействующими атомами, окончательно получаем (см. [2])

$$B_{33} = b_3 E_3, \quad b_3 = \frac{2}{3} \frac{m}{M} \frac{kT \Omega^{*(1,1)}(T^*)}{\tau_e} \quad \left(\tau_e = \frac{1}{4n\sigma_{12}^2} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \right) \quad (10)$$

Здесь $\Omega^{*(1,1)}(T^*)$ — один из приведенных интегралов $\Omega^{*(l,s)}$, используемых при вычислении коэффициентов переноса [2] в кинетической теории газов; n — концентрация легкого газа. Умножая (5) на E_3 и интегрируя по dE_3 от 0 до ∞ , получаем релаксационное уравнение для средней колебательной энергии $\langle E_3 \rangle$

$$\langle E_3(t) \rangle = \int_0^\infty E_3 \Phi(E_3, t) dE_3 \quad (11)$$

в обычном виде

$$\frac{d \langle E_3 \rangle}{dt} = - \frac{1}{\tau_3} [\langle E_3(t) \rangle - \langle E_3(\infty) \rangle], \quad \tau_3 = \frac{kT}{b_3} = \frac{3}{2} \frac{M}{m} \frac{1}{\Omega^{*(1,1)}(T^*)} \tau_e \quad (12)$$

Здесь τ_3 — время колебательной релаксации.

Сравнивая τ_3 с временами τ_2 и τ_1 вращательной и поступательной релаксации [1], получаем

$$\tau_3 = 2\tau_2 = 2\tau_1 \quad (13)$$

Таким образом, времена колебательной, вращательной и поступательной релаксаций имеют одинаковый порядок, независимое рассмотрение этих процессов оказывается возможным в приближении, при котором выполняется условие (4).

Для модели твердых шариков

$$\tau_3^0 = \frac{3}{2} \frac{M}{m} \tau \quad (14)$$

где τ^0 — время свободного пробега молекулы в легком газе. В этом частном случае результат совпадает с выражением для времени колебательной релаксации, полученным по схеме Ландау — Теллера с использованием модели твердых сфер и квантово-механических вероятностей перехода гармонического осциллятора при неадиабатических соударениях [3, 4] (в этих работах не обсуждалась возможность независимого рассмотрения колебательной релаксации).

В заключение заметим, что аналогично поступательной и вращательной релаксации в рассматриваемой системе [1] решение уравнений (5), (6) сохраняет начальный вид Больцмановского распределения в течение всего релаксационного процесса, при этом температура θ_3 колебательных степеней свободы изменяется по закону

$$\theta_3(t) = T + (T_0 - T) e^{-t/\tau_3} \quad (15)$$

Поступила 24IX1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Сафарян М. Н., Ступоченко Е. В. Вращательная релаксация двухатомных молекул в легком инертном газе. ПМТФ, 1964, № 4.
2. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. Изд. иностр. лит., М., 1961.
3. Осипов А. И. Колебательная релаксация двухатомных молекул при неадиабатических столкновениях. Ж. физ. химии, 1963, т. 37, № 12.
4. Иванов Г. К., Саянов Ю. С. Теория колебательного возбуждения молекул в импульсном приближении. Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 6.

О СКОРОСТИ ЗВУКА В РЕАГИРУЮЩЕЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

Е. М. Черных (Воронеж)

Решается одномерная задача о распространении звука в двухкомпонентной смеси. Получено выражение для скорости звука в условиях химического равновесия. На примере диссоциации водорода проводится сравнение с результатами работы [1].

Обычно в задачах газовой динамики скорость звука вычисляют по формуле $c = \sqrt{\gamma p/\rho}$, где $\gamma = c_p/c_v$ — отношение удельных теплоемкостей при данной температуре. Однако если рассматривается распространение звука в смеси газов, то эта формула будет справедлива лишь для не реагирующей смеси. В случае изменения состава смеси вследствие химической реакции, когда удельные теплоемкости не остаются постоянными, коэффициент γ будет иметь иной смысл.

Ниже выражение для скорости звука выводится непосредственно из решения уравнений, описывающих распространение малых возмущений в реагирующей среде.

Смесь предполагается двухкомпонентной. Состояние ее характеризуется температурой T , массовой плотностью смеси $\rho = \rho_1 + \rho_2$, массовыми концентрациями $C_1 = \rho_1/\rho$, $C_2 = \rho_2/\rho$; так как $C_1 + C_2 = 1$, то независимой в процессе химической реакции будет одна из концентраций, например C_1 , обозначим ее через C . Предполагая в дальнейшем поток одномерным и пользуясь, как обычно в теории звука, адиабатическим приближением, т. е. пренебрегая вязкостью, диффузией и теплопроводностью, запишем уравнения, характеризующие течение смеси.

Уравнение неразрывности отдельной компоненты при наличии химической реакции будет

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} = -m \quad (1)$$

Здесь v — средняя скорость потока смеси, m — массовая скорость химической реакции, которая зависит от концентрации и температуры. В рассматриваемом случае при наличии обратимой равновесной реакции, протекающей в стехиометрическом соотношении [2], для m можно написать выражение

$$m = M (\nu_1' - \nu_1) \left[k_b \left(\frac{C}{\mu_1} \right)^{\nu_1'} \left(\frac{1-C}{\mu_2} \right)^{\nu_2'} \rho^{\nu_1'+\nu_2'-1} - k_f \left(\frac{C}{\mu_1} \right)^{\nu_1} \left(\frac{1-C}{\mu_2} \right)^{\nu_2} \rho^{\nu_1+\nu_2-1} \right] \quad (2)$$

Здесь M — масса молекулы первой компоненты, ν_1 и ν_1' — стехиометрические числа, μ_1 , μ_2 — молекулярные веса компонент, k_f и k_b — константы скоростей прямой и обратной реакций, экспоненциально зависящие от энергии активации (гипотеза Аррениуса)

$$k_f = k \exp \frac{E}{RT}, \quad k_b = k \exp \frac{-(E+r)}{RT} \quad (3)$$

Предполагается, что времена возбуждения прямой и обратной реакций одинаковы, поэтому стерический фактор k один и тот же у k_f и k_b . Отметим сразу, что $m = 0$ будет условием химического равновесия.

Уравнение неразрывности и уравнение количества движения для смеси имеют вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \rho v = 0, \quad \rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho v \frac{\partial v}{\partial x} = - \frac{\partial p}{\partial x} \quad (4)$$