

К ТЕОРИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

А. И. Осипов, Н. А. Генералов
(Москва)

Процесс установления равновесия по колебательным степеням свободы в газах (колебательная релаксация) происходит в результате обмена энергией между поступательными и колебательными степенями свободы молекул при их столкновении. При температурах ниже или порядка характеристических (для колебательных степеней свободы) процесс обмена энергией между поступательным движением молекул и их колебаниями носит одноквантовый характер. Это значит, что при неупругом столкновении молекула может перейти только на соседний колебательный уровень. При температурах значительно выше характеристических колебательные переходы не ограничены правилом отбора $\Delta V = \pm 1$, т. е. носят многоквантовый характер. Рубежом, разделяющим области одноквантовых и многоквантовых переходов, в случае двухатомных газов является интервал температур, определяемых из условия

$$\frac{\omega}{2\pi} \tau_{ст} \sim 1, \quad (1)$$

где ω — круговая частота колебательного движения (модель гармонического осциллятора); $\tau_{ст}$ — продолжительность столкновения. Физический смысл условия (1) очевиден. При температурах ниже характеристических продолжительность столкновения велика по сравнению с периодом колебаний, поэтому возмущения, вносимые столкновениями, носят адиабатический характер. В этих условиях вероятности перехода малы и практически разрешены лишь переходы на соседние уровни. При высоких температурах продолжительность столкновений мала по сравнению с периодом колебаний. Возмущения, вызываемые столкновениями, носят неадиабатический, внезапный характер. Вероятности перехода в этом случае велики и для многоквантовых переходов.

Условие (1) можно переписать в виде

$$\frac{\omega}{2\pi} \cdot \frac{2}{\alpha \bar{v}} = \frac{\omega}{\pi \alpha} \sqrt{\frac{m}{3kT}} \sim 1, \quad (2)$$

где α^{-1} — радиус действия межмолекулярных сил отталкивания ($\alpha = 2-5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$); \bar{v} — тепловая скорость молекул; m — приведенная масса сталкивающихся частиц. Для бинарной смеси O_2 —Ar или для однокомпонентной системы O_2 граничная температура T^* определяется из условия (2) и составляет примерно $4000-5000^\circ \text{ К}$. С уменьшением частоты колебаний или с уменьшением приведенной массы

сталкивающихся частиц (для бинарной смеси газов) значения T^* уменьшаются.

В настоящее время колебательная релаксация двухатомных газов изучена достаточно полно в интервале температур от комнатных до T^* . Теория Ландау—Теллера [1] (и последующие ее модификации [2]) удовлетворительно объясняет большинство имеющихся экспериментальных данных [3]. В соответствии с [1] релаксация колебательной энергии E единицы объема описывается уравнением

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{E - E_0}{\tau}, \quad (3)$$

где

$$\tau = [Z P_{10} (1 - e^{-\frac{h\omega}{kT}})]^{-1}. \quad (4)^1$$

Здесь τ — время релаксации; $E_0 = \frac{N h \omega e^{-\frac{h\omega}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\omega}{kT}}}$ — равновесное значение

колебательной энергии; N — плотность числа молекул; P_{10} — вероятность перехода молекулы из первого возбужденного состояния в основное, отнесенная к одному столкновению; Z — число столкновений, испытываемое молекулой в секунду.

Колебательная релаксация при температурах $T > T^*$ теоретически не исследовалась. В последнее время, однако, появились экспериментальные работы, в которых колебательная релаксация изучена как раз в этом диапазоне температур [4—6].

Для объяснения полученных результатов необходимо теоретически рассмотреть процесс колебательной релаксации при высоких температурах. Это и является целью настоящей работы.

Рассмотрим для простоты бинарную смесь, состоящую из одноатомного газа с небольшой примесью релаксирующих двухатомных молекул. Время колебательной релаксации в обычных условиях (исключая случай очень высоких температур) значительно больше времени релаксации поступательной и вращательной энергии. Кроме того, колебательная релаксация не приводит к заметному нарушению равновесного распределения энергии по остальным степеням свободы. Поэтому процесс колебательной релаксации можно рассматривать изолированно, считая, что по остальным степеням свободы энергия распределена равновесным образом. При очень высоких температурах (для кислорода выше $10\,000^\circ\text{K}$) время колебательной релаксации оказывается сравнимым со временем установления максвелловского распределения и химического равновесия. Поэтому дальнейшие рассуждения будут ограничены областью не слишком высоких температур.

Изучение колебательной релаксации при высоких температурах значительно упрощается, если учесть два обстоятельства. В рассматриваемой области температур

$$h\omega \ll kT, \quad (5)$$

$$\Delta s \ll \frac{mv^2}{2}. \quad (6)$$

¹ Под h надо понимать $\frac{h}{2\pi}$.

Здесь $\Delta \epsilon$ — колебательная энергия, передаваемая молекуле при одном столкновении с атомом. Условие (5) позволяет рассматривать задачу в терминах классической механики, а условие (6) разрешает воспользоваться формализмом Фоккера — Планка.

Уравнение Фоккера — Планка в пространстве колебательных энергий ϵ имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left[B_{\epsilon} \left(\frac{\partial f}{\partial \epsilon} + \frac{f}{kT} \right) \right]. \quad (7)$$

Здесь $f(\epsilon, t)$ — плотность распределения молекул в пространстве ϵ в момент времени t . Считается, что f не зависит от координат конфигурационного пространства. Величина B_{ϵ} определяется следующим образом:

$$B_{\epsilon} = \frac{1}{2} \int (\Delta \epsilon)^2 W(\epsilon, \Delta \epsilon) d(\Delta \epsilon), \quad (8)$$

где $W(\epsilon, \Delta \epsilon)$ — число столкновений молекулы в единицу времени, каждое из которых переводит молекулу из точки ϵ в окрестность $d(\Delta \epsilon)$ точки $\epsilon + \Delta \epsilon$.

Уравнение (7) получается из обычного уравнения Фоккера — Планка [7], если потребовать, чтобы при $t \rightarrow \infty$ f стремилось к своему равновесному значению. Непосредственный вывод (7) дан также в работе [8].

Для определения коэффициента B_{ϵ} необходимо рассмотреть динамическую задачу о столкновении осциллятора с атомом. Такая задача для одномерных столкновений решена в [2], где для $\Delta \epsilon$ получено следующее выражение:

$$\Delta \epsilon = \frac{1}{2\mu} \left| \int_{-\infty}^{\infty} F(t) e^{i\omega t} dt \right|^2 - \omega x \cos \delta \left| \int_{-\infty}^{\infty} F(t) e^{i\omega t} dt \right|, \quad (9)$$

где $\epsilon = \frac{\mu \omega^2 x^2}{2}$ — начальная колебательная энергия осциллятора; μ — приведенная масса осциллятора; δ — начальная фаза осциллятора. Выражение (8) получено в предположении, что неупругое рассеяние слабо влияет на траекторию центров масс сталкивающихся частиц. Последнее условие выполняется, если справедливо (6). В этом случае воздействие налетающего атома на молекулу можно представить как действие внешней силы $F(t)$. Коэффициент B_{ϵ} в уравнении Фоккера — Планка (7) можно записать, ограничиваясь одномерными столкновениями в виде

$$B_{\epsilon} = \frac{1}{2} Z \frac{m}{kT} \int_0^{\infty} [\Delta \epsilon(v)]^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v dv. \quad (10)$$

Из уравнений (9) и (10) после усреднения по всем начальным фазам осциллятора получаем

$$B_{\epsilon} = A + B_{\epsilon},$$

$$A = \frac{1}{2} Z \frac{m}{\mu^2 kT} \int_0^{\infty} \Phi^2(v) \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v dv,$$

$$B = Z \frac{m}{2\mu k T} \int_0^{\infty} \Phi(v) \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v dv, \quad (11)$$

$$\Phi(v) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} F(t) e^{i\omega t} dt \right|^2.$$

С учетом (11) уравнение Фоккера — Планка (7) принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[(A + B\varepsilon) \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} + \frac{f}{kT} \right) \right]. \quad (12)$$

Ограничимся рассмотрением случая, когда можно пренебречь величиной A по сравнению с $B\varepsilon$, т. е. будем рассматривать такие энергии ε , при которых

$$A \ll B\varepsilon. \quad (13)$$

Оценки показывают, что в достаточно широком интервале температур $A \ll BkT$, поэтому условие (13) выполняется, если средняя энергия на молекулу $\bar{\varepsilon} \sim kT$. Может показаться, что последнее условие ограничивает применимость полученных результатов для анализа состояний газа за фронтом сильной ударной волны. Непосредственно за фронтом сильной ударной волны $\bar{\varepsilon} \ll kT$, где T — температура поступательных степеней свободы. Поэтому в этой области условие (13) может не выполняться. Однако это обстоятельство не является существенным, поскольку подавляющее большинство экспериментальных измерений скорости колебательной релаксации проводится не в области, непосредственно примыкающей к фронту ударной волны, где результаты наименее точны, а относится к некоторому среднему участку релаксационной зоны, где $\bar{\varepsilon} \sim kT$. Поэтому практически условие (13) не вносит дополнительных ограничений по сравнению с (5) и (6). С учетом (13) уравнение (12) можно записать в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[B\varepsilon \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} + \frac{f}{kT} \right) \right], \quad (14)$$

с граничными условиями

$$B\varepsilon \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} + \frac{f}{kT} \right) \Big|_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\infty} = 0. \quad (15)$$

Начальное распределение осцилляторов в пространстве энергий является произвольным. В практических задачах, например при изучении колебательной релаксации за фронтом ударной волны, с хорошим приближением можно считать, что

$$f(\varepsilon, 0) = \frac{N}{kT_0} e^{-\frac{\varepsilon}{kT_0}}. \quad (16)$$

Чтобы остаться в рамках развитого формализма, необходимо потребовать выполнения условия

$$h\omega \ll kT_0. \quad (17)$$

Только в этом случае можно пренебречь квантованием колебательной энергии в течение всего процесса колебательной релаксации. Однако условие (17) не является новым по сравнению с условием $\bar{\varepsilon} \sim kT$ ($h\omega \ll kT$). С помощью уравнения (14) легко получить релаксационное уравнение для средней колебательной энергии

$$E = \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon, t) dt.$$

Умножая (14) на ε и интегрируя по $d\varepsilon$ от 0 до ∞ , получаем независимо от начального распределения релаксационное уравнение

$$\frac{dE}{dt} = \frac{E - E_0}{\tau^*}, \quad (18)$$

где

$$\tau^* = \frac{kT}{B}. \quad (19)$$

По форме уравнение (18) совпадает с релаксационным уравнением (3), полученным в теории Ландау—Теллера. Времена релаксации τ и τ^* отличаются, поскольку они относятся к разным интервалам температур. Однако в промежуточной области температур вблизи τ^* , где справедлива и та, и другая теория, $\tau = \tau^*$. Чтобы убедиться в этом, преобразуем τ и τ^* . Вблизи T^* $h\omega \ll kT$, поэтому

$$\tau = \frac{kT}{Z P_{01} h \omega}, \quad (20)$$

$$P_{10} = P_{01} e^{\frac{h\omega}{kT}} \approx P_{01}.$$

Величину B в формуле (12) для τ^* можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} B &= Z \frac{m}{kT} \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{2v} \left| \int_{-\infty}^{\infty} F(t) e^{i\omega t} dt \right|^2 \right] e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v dv = \\ &= Z \frac{m}{kT} \int_0^{\infty} \Delta \varepsilon \Big|_{\varepsilon=0} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v dv, \end{aligned} \quad (21)$$

где $\Delta \varepsilon \Big|_{\varepsilon=0}$ равно энергии передаваемой невозбужденному ($\varepsilon=0$) осциллятору при столкновении последнего с атомом. Если воспользоваться принципом соответствия, то для осциллятора можно написать

$$\Delta \varepsilon \Big|_{\varepsilon=0} = h\omega \sum n P_{0n}(v). \quad (22)$$

В справедливости (22) можно убедиться и непосредственными расчетами (см., например, [9]).

С помощью (22) формулу (21) можно записать в виде

$$B = Z h \omega \sum_{n=1}^{\infty} n P_{0n},$$

где

$$P_{0n} = Z \frac{m}{kT} \int_0^{\infty} P_{0n}(v) \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v dv.$$

Вблизи T^* $P_{0n} \ll P_{01}$ ($n \neq 1$), поэтому $B = Zh\omega P_{01}$, а $\tau = \tau^*$.

На основе полученных результатов можно предложить следующую общую формулу для времени колебательной релаксации τ :

$$\tau = \frac{e^{-\frac{h\omega}{kT}}}{Z \left(\sum_n n P_{0n} \right) \left(1 - e^{-\frac{h\omega}{kT}} \right)}. \quad (23)$$

Выражение (23) является обобщением формулы Ландау — Теллера (4) и справедливо во всей области температур, где можно отделить колебательную релаксацию от остальных релаксационных процессов. Уравнение Фоккера — Планка (14) обладает еще одним интересным свойством, его частное решение при начальном условии (16) имеет вид

$$f(\varepsilon, t) = \frac{N}{k\Theta(t)} e^{-\frac{\varepsilon}{k\Theta(t)}}, \quad (24)$$

где

$$\Theta(t) = T + (T_0 - T) \exp\left(-\frac{t}{\tau^*}\right).$$

Таким образом, в процессе колебательной релаксации сохраняется начальная больцмановская форма функции распределения осцилляторов, меняется только колебательная температура осцилляторов. Аналогичный результат справедлив и при низких температурах в области одно-квантовых переходов [10]. Время релаксации, определяемое формулой (23), можно сравнить с экспериментальными значениями, полученными при изучении колебательной релаксации в чистом кислороде [6] и в смеси $O_2 - Ar$ [5].

На рис. 1 и 2 сплошная кривая 2 соответствует значениям, полученным по формуле (23), в предположении, что потенциал межмолекулярного взаимодействия описывается выражением $V = V_0 \exp(-ar)$, где r — расстояние между налетающим атомом и ближайшим атомом мо-

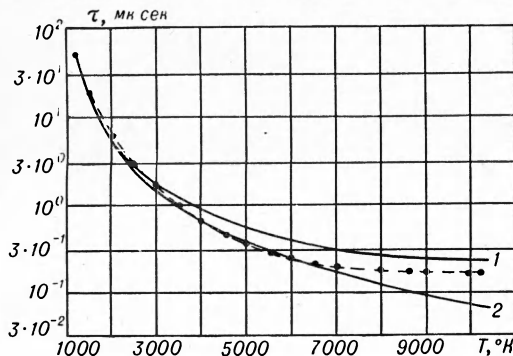


Рис. 1. Зависимость времени колебательной релаксации чистого кислорода от температуры.

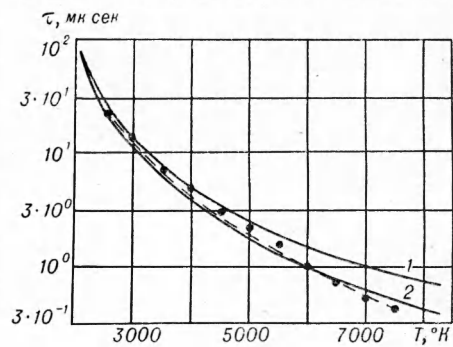


Рис. 2. Зависимость времени колебательной релаксации молекул кислорода в смеси с аргоном от температуры.

лекулы. Для столкновений O_2-Ar α' принимается равным¹ $3,37 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$, для O_2-O_2 $\alpha' = 4,17 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$. Сплошной кривой 1 обозначено время релаксации, определенное формулой Ландау — Теллера (4). Экспериментальные значения отмечены точками.

Из рис. 1 и 2 видно, что в области низких температур значения, рассчитанные по формулам (4) и (23), совпадают между собой и с экспериментальными данными. Фигурирующие в расчетах значения $\alpha(O_2-Ar)$ и $\alpha(O_2-O_2)$ как раз и выбирались из условия совпадения теоретических и экспериментальных τ при низких температурах.

При высоких температурах формула Ландау — Теллера (4) приводит к завышенным значениям τ , поскольку она не учитывает многоквантовых переходов, ускоряющих процесс релаксации. Экспериментальные точки в этой области температур лежат вблизи кривой 2, определенной формулой (23). Сравнение экспериментальных и теоретических значений имеет смысл только при $T \leq 7000-8000^\circ \text{ К}$. При $T > 7000-8000^\circ \text{ К}$ время колебательной релаксации оказывается сравнимым со временем установления диссоционного равновесия. В этой области температур измеряемые значения τ соответствуют единому процессу установления полного статического равновесия, который не описывается формулами (4) и (23).

Развитая теория описывает колебательную релаксацию двухатомных молекул, составляющих небольшую примесь в одноатомном газе. Однако теоретические значения времени релаксации хорошо согласуются с экспериментальными и в чистых газах (см. рис. 2). Причина этого заключается в следующем. При столкновении двухатомных молекул наряду с процессом перехода поступательной энергии в колебательную происходит также обмен колебаниями. Однако это не меняет полного запаса колебательной энергии, не сказывается на релаксационном уравнении. Таким образом, несмотря на очевидную грубость исходных предположений (одномерные столкновения, пренебрежение колебательно-вращательным взаимодействием при столкновении молекул и т. д.) совпадение теоретических и экспериментальных значений очень хорошее. Последний момент является очень обнадеживающим и подтверждает перспективность применения чисто классических методов для описания процесса колебательной релаксации.

Поступила в редакцию
9/XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. L. D. Landau, E. Teller. Phys. Z. Sowjetunion, 1936, 10.
2. K. Tokayanagi. Suppl. Progr. Theor. Phys., 1963, 25, 1.
3. А. И. Осипов, Е. В. Ступоченко. УФН, 1963, 79, 81.
4. М. Сатас. J. Chem. Phys., 1961, 34, 448.
5. Н. А. Генералов, С. А. Лосев. Изв. АН СССР, серия физ., 1963, XXVII, 8.
6. Н. А. Генералов. Вестн. МГУ, 1962, 2.
7. И. Киттель. Элементарная статистическая физика. ИЛ, 1960.
8. М. Н. Сафарян, Е. В. Ступоченко. ПМТФ, 1964, 4.
9. И. Д. Гольдман, В. Д. Кривченко. Сборник задач по квантовой механике. М., 1957.
10. E. Montroll, K. Shuler. J. Chem. Phys., 1957, 26, 454.

¹ В формуле (23) сумма $\sum n P_{0,n}$ рассчитывается с помощью выражения (21). Величина $\Delta \varepsilon \Big|_{\varepsilon=0} = \frac{\pi^2 \omega^2 m^2}{2\mu \alpha^2} \cdot \frac{1}{\text{Sh} \frac{\pi \omega}{\alpha v}}$, интегрирование в (21) производится чис-

ленным образом.