

мерялись с помощью малоинерционных индуктивных датчиков давления. Во время экспериментов был пройден диапазон частот 0—50 Гц.

В газовом тракте устанавливалось течение смеси со средней температурой $T_{см}=520$ К и скоростью $w=70$ м/с. При этом $M=0,15$, $\Psi=0,26$, $G_r=0,57$. Длина газового тракта $l=1,47$ м. Расстояние от решетки до датчика, измерявшего пульсации давления в газовом тракте, равно $l/2=0,73$ м.

Результаты экспериментов в виде амплитудных и фазовых частотных характеристик представлены на рис. 2, 1; кривая 2 — результаты расчета частотных характеристик по формуле (2.1). Сопоставление приведенных на рис. 2 расчетных кривых с экспериментальными точками показывает, что результаты экспериментов подтверждают методику расчетов в области безразмерных частот θ от 0 до 6,3.

Поступила в редакцию
15/X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Раушенбах. Вибрационное горение. М., Физматгиз, 1961.
2. К. С. Колесников. Изв. АН СССР, Механика и машиностроение, 1963, 4.

УДК 541.124

КИНЕТИКА КОЛЕБАТЕЛЬНО-ПОСТУПАТЕЛЬНОГО ОБМЕНА ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ — АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ В СРЕДЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА

М. Н. Сафарян, О. В. Скребков
(Москва)

Вопрос о роли ангармоничности в колебательной релаксации двухатомных молекул, в частности в кинетике колебательно-поступательного $V-T$ -обмена, рассматривался в ряде работ. Это в определенной степени было вызвано результатами экспериментов по колебательной релаксации в расширяющихся газовых потоках и обнаружению в первых работах существенного различия между величинами времени колебательной релаксации, измеренными в экспериментах на ударных трубах и в соплах [1—3].

Роль ангармоничности в кинетике $V-T$ -обмена теоретически рассматривалась в двух предельных случаях взаимодействия осцилляторов с термостатом: в квантово-механическом варианте расчета для адиабатического ($\xi_0 \gg 1$, ξ_0 — параметр адиабатичности) [4, 5] и в рамках диффузионной теории для неадиабатического ($\xi_0 \rightarrow 0$) [6] взаимодействия. Между тем в расширяющихся потоках, ударных волнах, при оптической или химической накачке высоковозбужденных состояний реализуются и промежуточные по параметру адиабатичности случаи взаимодействия, тем более что характер этого взаимодействия зависит не только от температуры и давления газа, но и от степени возбуждения осцилляторов.

Полученное в [7] диффузионное кинетическое уравнение для функции распределения ангармонических осцилляторов позволяет детально исследовать роль ангармоничности в кинетике $V-T$ -обмена при произвольном значении параметра адиабатичности. Результаты такого исследования для широкого интервала ξ_0 и степени начального возбуждения молекул (для начальных больцмановского и инверсного распределений) приведены в данной работе.

Постановка задачи

Для описания колебательной релаксации двухатомных молекул-осцилляторов при условии слабого взаимодействия с термостатом используем диффузионное кинетическое уравнение для функции распределения $f(\epsilon, t)$ по колебательной энергии ϵ , которое имеет следующий общий вид (подробнее см. [7]):

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \eta_1 \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left\{ kTD \left[\sum_{n=1}^{\infty} 4n^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 |\beta r_n|^2 \mathcal{F}_n \right] f^0 \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{f}{f^0} \right) \right\}. \quad (1)$$

Здесь T — температура термостата; $f^0(\epsilon)$ — больцмановская функция при температуре T ; D — энергия диссоциации молекулы; $\omega(\epsilon)$ — циклическая частота колебаний осциллятора с энергией ϵ ; ω_0 — основная частота колебаний; $\beta = \omega_0 \sqrt{\mu/2D}$; μ — приведенная масса осциллятора; $\beta r_n = (1/2\pi) \int_{-\pi}^{\pi} \beta r(z) \exp(-inz) dz$; $z = \omega t + \varphi$; φ — фаза колебаний; $r(t)$ — траектория колебательного движения невзаимодействующего осциллятора; $\xi_0 \approx \omega_0 \tau_{вз}$; $\tau_{вз}$ — характерное время взаимодействия осциллятора с частицей термостата $\mathcal{F}_n(\epsilon, \xi_0)$ — функция адиабатичности [7]

$$\mathcal{F}_n = \frac{\langle |F_n|^2 \rangle}{\langle |F_{г.о}|^2 \rangle}, \quad F_n = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega n t} F(t) dt, \quad F_{г.о} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega_0 t} F(t) dt, \quad (2)$$

где $F(t)$ — сила, действующая на осциллятор в результате столкновения; угловые скобки означают усреднение по всем параметрам столкновения; η_1 — параметр не зависящий от ϵ (расчет в рамках классической механики дает $\eta_1 = (1/2\tau_n) \langle |F_{г.о}|^2 / \mu kT \rangle$; τ_n — время свободного пробега осцилляторов в газе.

Одним из основных свойств уравнения (1) является переход при $\omega = \omega_0$ в известное диффузионное уравнение для гармонических осцилляторов с коэффициентом диффузии, линейно зависящим от ϵ . При этом величина η_1 однозначно связана с временем колебательной релаксации гармонических осцилляторов $\tau_1 (\eta_1 = \tau_1^{-1})$ и при определении роли ангармоничности η_1 можно не конкретизировать.

В выводе (1) использованы допущения, типичные для расчета V — T -обмена при слабом взаимодействии. Изменение колебательной энергии осциллятора в результате столкновения рассчитывается в первом порядке теории возмущений; считается, что это изменение не влияет на траекторию движения частицы термостата и сила $F(t)$ не зависит от колебательной координаты осциллятора. Эти допущения вносят наибольшую погрешность в области энергий $\epsilon \sim D$ и записанное ниже уравнение (6) следует, строго говоря, рассматривать при $\epsilon \sim D$ как некоторую экстраполяцию.

Далее в (1) нужно определить $\mathcal{F}_n$ и $|\beta r_n|^2$. Расчет $\mathcal{F}_n$ наиболее прост для динамической картины столкновения, используемой в теории Шварца — Славского — Герцфельда; результат имеет вид [7, 8]:

$$\mathcal{F}_n = \Phi(n\xi) / \Phi(\xi_0); \quad (3)$$

$$\Phi(z) = z^2 \int_0^{\infty} \exp(-y) \operatorname{ch}^2(z/\sqrt{y}) dy; \quad (4)$$

$$\xi = \xi_0 \omega(\epsilon) / \omega_0, \quad \xi_0 = \omega_0 \pi \alpha^{-1} (M/kT)^{1/2}, \quad (5)$$

где M — приведенная масса осциллятора и частицы термостата; α — параметр потенциала взаимодействия экспоненциального вида.

Величина $\mathcal{F}_n$ для короткодействующих сил слабо зависит (гораздо слабее, чем $\langle |F_n|^2 \rangle$) от вида межмолекулярного потенциала взаи-

модействия W и динамики столкновения; отметим, что из (3), (4) при $\xi_0 \gg 1$ следует

$$\mathcal{F}_1 \simeq (\omega/\omega_0)^{7/3} \exp \left\{ 3\xi_0^{2/3} \left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^{2/3} \right] \right\} (\mathcal{F}_n \ll \mathcal{F}_1),$$

тогда как для случая трехмерного столкновения с использованием потенциала Леннарда — Джонса на основе работы [9] можно получить при $\xi_0 \gg 1$

$$\mathcal{F}_1 \simeq (\omega/\omega_0)^{20/9} \exp \left\{ \frac{19}{7} \xi_0^{12/19} \left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^{12/19} \right] \right\}.$$

Таково, по-видимому, максимальное различие, связанное с выбором W , и оно быстро падает с уменьшением ξ_0 .

Для определения $|\beta r_n|^2$ нужно конкретизировать вид внутримолекулярного потенциала; в качестве последнего используется потенциал Морзе. В результате получается следующее уравнение, записанное в удобном для численного интегрирования виде¹

$$\frac{a \exp(-ax)}{\sqrt{1-x}} \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{x \cdot \exp(-ax)}{\sqrt{1-x}} \mathcal{B}(x, \xi_0) \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right\}; \quad (6)$$

$$\mathcal{B}(x, \xi_0) = B/B_{r.o.} = \frac{1-x}{x} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \mathcal{F}_n,$$

$$A_n = \frac{n^2 x^{n-1}}{2^{2n-2}} \left(\sum_{s=0}^{\infty} a_{sn} x^s \right)^2, \quad a_{sn} = \frac{2^{-2s} \binom{n+2s}{s}}{2s+n}. \quad (7)$$

Здесь $x = \varepsilon/D$; $\tau = t/\tau_1$; $\varphi = f/f^0$; $a = D/kT$; $\mathcal{F}_n$ задается (3) с использованием (4), (5); $\omega = \omega_0 \sqrt{1-x}$, а $\mathcal{B}(x, \xi_0)$ равно отношению коэффициентов диффузии осцилляторов Морзе (B) и гармонических осцилляторов ($B_{r.o.}$). Следует отметить, что использование диффузионного уравнения (6) предполагает выполнение условия

$$\left(\frac{M}{\mu} \right) \frac{kT}{\varepsilon} \Phi \left(\xi_0 \frac{\omega}{\omega_0} \right) \ll 1, \quad \left(\frac{\mu}{M} \right) \frac{\varepsilon}{kT} \Phi \left(\xi_0 \frac{\omega}{\omega_0} \right) \ll 1, \quad (8)$$

так что при $M/\mu \ll 1$ диффузионное приближение применимо практически для любых значений ξ_0 и x , а при $\frac{\mu}{M} \sim 1$ условие слабого взаимодействия (8) выполняется лишь при $\xi_0 \gg 1$ и тем лучше, чем больше ξ_0 , т. е. чем адиабатичнее взаимодействие.

Уравнение (6) решалось с граничными условиями

$$\left\{ x \cdot \exp(-ax) \cdot (1-x)^{-1/2} \mathcal{B}(x, \xi_0) \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right\} \Big|_{x=0}^{x=1} = 0. \quad (9)$$

В качестве начальных условий использовались два вида распределений:

1) больцмановское с температурой T_0 (ударная труба, сопло)

$$\varphi(x, 0) = \frac{A(T_0)}{A(T_0)} e^{(a-a_0)x}, \quad (f(x, 0) = \frac{\exp(-a_0 x)}{D \cdot A(T_0) \sqrt{1-x}}); \quad (10)$$

2) сильно инверсное распределение (химическая или оптическая накачка)

$$\varphi(x, 0) = \frac{c A(T) \sqrt{1-x}}{\exp[-ax + p(x-x_m)^2]}, \quad (f(x, 0) = c \cdot e^{-p(x-x_m)^2}). \quad (11)$$

¹ Для A_n (см. М. Н. Сафарян, А. М. Бережковский. Препринт ИПМ АН СССР, 1975, 55) можно записать более простую формулу

$$A_n = 4n^2 |\beta r_n|^2 = 4[1 - \sqrt{1-x}]^{2n}/x^n.$$

Здесь $A(T) = \int_0^1 \exp(-ax)(1-x)^{-1/2} dx$; $a_0 = D/kT_0$; $p \gg 1$; c определяется

из условия $\int_0^1 f(x, 0) dx = 1$; x_m — координата пика распределения.

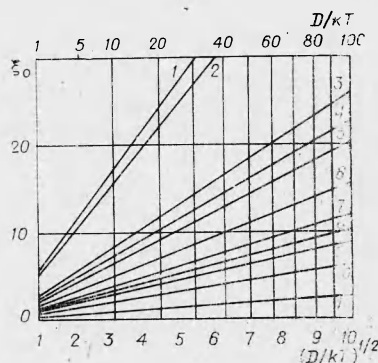
Ниже на основе численного решения (6) с (9)–(11) определены характер и степень отклонения кинетических закономерностей от известных для гармонических осцилляторов.

Общие замечания о влиянии ангармоничности на кинетику процесса

Некоторые качественные оценки роли ангармоничности можно сделать, не решая (6), исходя из зависимости $\mathcal{B}(x, \xi_0)$ (7). Для оценки $\mathcal{B}(x, \xi_0)$ следует учесть, что при $\xi_0 \gg 1$ $\mathcal{F}_1 \sim \exp[3\xi_0^{2/3}(1 - \sqrt[3]{1-x})]$, а при $\xi_0 \ll 1$ $\mathcal{F}_1 \simeq 1$. Максимальное отличие от единицы величины $\mathcal{B} = B/B_0$ имеет место для $\xi_0 \gg 1$, при этом $\mathcal{B}(x, \xi_0) \gg 1$ уже при $x \gtrsim 0,2$; в противоположном случае ($\xi_0 \leq 1$) $\mathcal{B}(x, \xi_0) \leq 1$ в основной области x и $\mathcal{B}(x, \xi_0) \ll 1$ лишь при $x \sim 1$. Поэтому ангармоничность должна оказывать наибольшее влияние на кинетику процесса в случае адиабатического взаимодействия. При $\xi_0 \ll 1$ ангармоничность может проявляться уже

Рис. 1. Зависимость ξ_0 от температуры термостата (D/kT) для пар сталкивающихся частиц.

1 — HF — Ar, HBr — Ar, HJ — Ar; 2 — HCl — Ar; 3 — F₂ — Ar, N₂ — Ar, NO — Ar, HF — He; 4 — H₂ — Ar, CO — Ar, O₂ — Ar; 5 — HCl — He, HBr — He, HJ — He, H₂ — He; 6 — Cl₂ — Ar; 7 — N₂ — He, F₂ — He, 8 — NO — He, CO — He, O₂ — He; 9 — Br₂ — Ar; 10 — J₂ — Ar, Cl₂ — He; 11 — Br₂ — He, J₂ — He.



в области $x \ll 1$, тогда как при $\xi_0 < 1$ в этой области энергий ангармоничность можно не учитывать. Далее, поскольку $\mathcal{B}(x, \xi_0) \gg 1$ при $\xi_0 \gg 1$ и $\mathcal{B}(x, \xi_0) < 1$ при $\xi_0 \leq 1$ ангармоничность должна в случае адиабатического взаимодействия приводить к увеличению скорости колебательной релаксации, а при неадиабатическом — к уменьшению ее. Соответственно должно существовать такое значение ξ_0 , при котором эти эффекты частично взаимно компенсируются, так что влияние ангармоничности становится минимальным.

Отметим также, что зависимость $\mathcal{B}(x)$ при $\xi_0 \gg 1$ и $\xi_0 < 1$ имеет монотонный характер, а для промежуточных значений ξ_0 ($2 \leq \xi_0 \leq 10$) $\mathcal{B}$ от x зависит немонотонно: имеется максисум, который сдвигается с увеличением ξ_0 в область более высоких энергий возбуждения. Такое поведение $\mathcal{B}(x, \xi_0)$ связано с тем, что с увеличением ε характер взаимодействия может измениться от адиабатического ($\omega(\varepsilon)\tau_{vib} \gg 1$ при $x \ll 1$) к почти неадиабатическому ($\omega(\varepsilon)\tau_{vib} < 1$ при $x \sim 1$).

Из сказанного следует, что при оценке роли ангармоничности весьма существенно значение ξ_0 . Рис. 1 иллюстрирует область изменения ξ_0 для реальных молекул в широком интервале значений D/kT (на рис. 1 принято $\alpha^{-1} = 0,2 \text{ \AA}$). Видно, что ξ_0 линейно зависит от $(D/kT)^{1/2}$:

$$\xi_0 = \gamma(D/kT)^{1/2}, \quad \gamma = \pi\beta\alpha^{-1}(M/\mu)^{1/2}, \quad (12)$$

а γ зависит только от вида молекулы и частицы термостата; для более точного учета ангармоничности при $x \ll 1$ из трех возможных спектроскопических констант D , ω_0 и $\omega_e x_e$ в качестве исходных следует исполь-

зовать ω_0 и $\omega_e x_e$, т. е. в (12) величине D соответствует значение¹ $(h^* \omega_0)^2 / 4 \omega_e x_e (\omega_e x_e - \text{константа ангармоничность, } 1/\text{см})$.

Из общих соображений также следует, что влияние ангармоничности должно быть тем больше, чем значительнее заселенность высоковозбужденных состояний, для которых существенна ангармоничность колебаний. Именно поэтому ангармоничность должна по-разному проявляться в процессах возбуждения и дезактивации колебаний. Она должна оказывать большее влияние на кинетику дезактивации, поскольку с самого начала процесса имеется значительная заселенность высоковозбужденных состояний, а в процессе активации такие состояния заселяются не в наиболее важной для кинетики начальной неравновесной стадии, а ближе к переходу — в околоравновесное состояние.

Релаксация средней колебательной энергии осцилляторов

Одна из главных характеристик системы — это средняя колебательная энергия $\bar{\epsilon} = \int_0^1 f d\epsilon$. Для гармонических осцилляторов независимо от вида начального распределения для $\bar{\epsilon}$ справедлива экспоненциальная зависимость

$$\bar{\epsilon}(t) = \bar{\epsilon}_p - (\bar{\epsilon}_p - \bar{\epsilon}_0) \exp(-t/\tau_1) \quad (13)$$

$\bar{\epsilon}_0$ и $\bar{\epsilon}_p$ — соответствуют $\bar{\epsilon}$ при $t=0$ и $t \rightarrow \infty$; время релаксации τ_1 есть величина постоянная.

Для описания зависимости $\bar{\epsilon}(t)$ в случае ангармонических осцилляторов введем по аналогии с (13) следующую величину

$$g(\tau) = \frac{\tau}{\ln [(\bar{\epsilon}_0 - \bar{\epsilon}_p) / (\bar{\epsilon}(\tau) - \bar{\epsilon}_p)]} \equiv \frac{\tilde{\tau}_k}{\tau_1}, \quad \tau = \frac{t}{\tau_1}. \quad (14)$$

Здесь $\tilde{\tau}_k(\tau)$ — «каждомоментное» время релаксации — определяет формально величину времени релаксации в каждый момент времени τ ; при этом соотношение (13) с $\tilde{\tau}_k = g \cdot \tau_1$ вместо τ_1 формально будет описывать изменение во времени средней энергии системы ангармонических осцилляторов. Причем постоянство во времени величины g будет указывать на выполнение экспоненциальной зависимости (14) для $\bar{\epsilon}(t)$ и, напротив, отклонение $g(\tau)$ от постоянной — на ее отсутствие.

Обычно в качестве характерного (или эффективного) времени релаксации используется значение $t = \tau_k$, при котором начальное отклонение от равновесия изменяется в e раз; здесь $\tau_k = g(1) \cdot \tau_1$. Ниже приведены результаты расчета в основном с начальным бoльцмановским

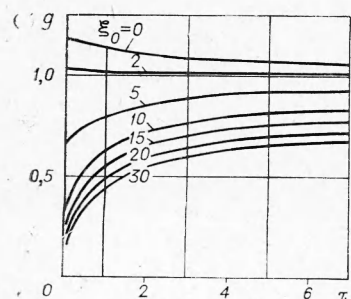


Рис. 2. Зависимость $g(\tau)$: $a_0=7$; $a=40$.

распределением (10), поскольку релаксация $\bar{\epsilon}(t)$ представляет наибольший интерес при газодинамических экспериментах.

Типичные зависимости $g(\tau)$ для процесса дезактивации показаны на рис. 2. Видно, что $g(\tau)$ величина переменная: $g(\tau)$ растет от некоторых малых значений при $\tau \approx 0$ (оставаясь меньше единицы), если характер столкновений адиабатический, и уменьшается от некоторых значений $g(0) \geq 1$ (оставаясь больше единицы), если характер столкновений неадиабатический, а при $t \rightarrow \infty$ выходит на асимптоту со значением $g(\tau) \neq 1$, т. е. в основной неравновес-

¹ Здесь и далее $h^* = h/2\pi$.

ной стадии процесса $\bar{\varepsilon}(t)$ не является экспоненциальной. При $\tau \gg 5$, когда $\bar{\varepsilon} \approx \varepsilon_p$, $g(\tau) \rightarrow \text{const}$. Это соответствует известному факту: околоравновесный процесс описывается экспоненциальной зависимостью, но здесь его характерное время ($\tilde{\tau}_k(\infty) = g(\infty) \cdot \tau_1$) зависит от ξ_0 .

В случае возбуждения колебаний $g(\tau)$ от значений, близких к единице, со временем уменьшается при $\xi_0 \gg 1$ и, напротив, увеличивается для $\xi_0 \leq 1$. Значения g при $\tau \rightarrow \infty$ не зависят ни от $(\varepsilon_0 - \varepsilon_p)$, ни от собственно ε_0 ; $g(\infty) < 1$ при $\xi_0 \geq 3$ и несколько больше единицы при $\xi_0 < 1$.

Поскольку влияние ангармоничности на $g(\tau)$ противоположно в предельных случаях взаимодействия $g(\tau) > 1$ при $\xi_0 \ll 1$ и $g(\tau) < 1$ при $\xi_0 \gg 1$, естественно ожидать, что существует такое ξ_0 , при котором это влияние минимально ($g(\tau) \approx 1$). В данном случае при $\xi_0 \approx 2$ в течение всего процесса $g(\tau)$ примерно постоянна: при дезактивации ($a=40$) $g(\tau) \approx 1$, при возбуждении ($a=7$) $g(\tau) \approx 1,15$.

Следует отметить, что зависимость, подобная $g(\tau)$, рассматривалась и в работе [5], авторы которой указывают, что качественно близкий к расчетному характер поведения $\tilde{\tau}_k(t)$ наблюдается в экспериментах на ударной трубе ($\text{O}_2 + \text{Ar}$).

Варьирование начальной колебательной температуры и расчеты с начальным универсальным распределением показывают (подробнее см. [10]), что в отличие от предельного ($\tau \gg 1$) околоравновесного значения времени релаксации, которое зависит только от T и ξ_0 , величина $\tilde{\tau}_k(t)$ существенно (особенно при $\tau \ll 1$) зависит как от степени начального отклонения от равновесия $(\varepsilon_0 - \varepsilon_p)$, так и от значения ε_0 , определяющего начальную заселенность высоковозбужденных состояний. И, вообще, в течение всего процесса отличие $\tilde{\tau}_k(t)$ от $\tilde{\tau}_k(\infty)$ определяется величиной $(\bar{\varepsilon}(t) - \varepsilon_p)$; эта закономерность, по-видимому, является определяющей вне зависимости от характера газодинамического процесса. Этот факт может в определенной степени объяснить расхождение данных разных авторов, измерявших отношение времен релаксации для процессов возбуждения (τ_A) и дезактивации колебаний (τ_d). Остановимся на этом несколько подробнее.

Экспериментально τ_A/τ_d получено для системы $\text{CO}-\text{Ar}$; согласно [1—3] $1 \leq \tau_A/\tau_d \leq 5$. Этот результат можно понять, если учесть, что фактически измеряется величина $\tilde{\tau}_A/\tilde{\tau}_d$, которая зависит от величины отклонения системы, от равновесия в момент измерения. Так, в экспериментах с «жесткими» газодинамическими условиями, т. е. при значительном отклонении от равновесия, измеренные τ_k соответствуют нашим расчетным значениям $\tilde{\tau}_k$ при $\tau \ll 1$. Напротив, в «мягких» газодинамических условиях, т. е. при малых отклонениях от равновесия, измеряемая величина τ_A/τ_d соответствует расчетным $\tilde{\tau}_k$ при $\tau \gg 1$. В работе [3] приведены результаты измерения величины τ_A/τ_d на установке ударная труба — сопло, которая позволяла получать результаты при различной степени отклонения от равновесия. Из приведенного в [3] рисунка для зависимости колебательной температуры от скорости отраженной ударной волны следует, что с увеличением скорости (т. е. с ростом величин начального отклонения от равновесия) измеренные значения τ_A/τ_d изменяются от 1 до $2 \div 5$. Наш расчет при $a=40$ и $\xi_0=12$, что приблизительно соответствует условиям экспериментов [3, 5], дает $1 \leq \tilde{\tau}_A/\tilde{\tau}_d \leq 3$ ($\tau \gg 1$ $\tilde{\tau}_A/\tilde{\tau}_d \approx 1$, $\tau \ll 1$ $\tilde{\tau}_A/\tilde{\tau}_d \approx 3$). При сравнении различных экспериментальных данных полезно использовать величину τ_k . Расчет показывает (подробнее см. [10]), что значение $\tau_k = g(1) \cdot \tau_1$ в среднем правильно описывает зависимость $\bar{\varepsilon}(t)$. Поэтому в качестве некоторой поправки на ангармоничность для $\bar{\varepsilon}(t)$ можно использовать (13) с заменой τ_1 на τ_k .

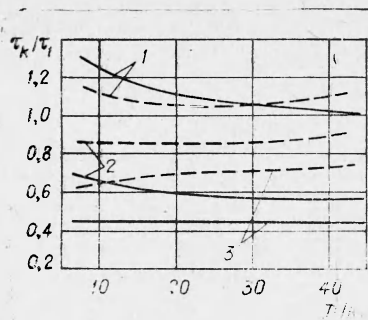


Рис. 3. отношение τ_k/τ_1 в зависимости от температуры термостата. 1 — $\gamma=0,31$ (Br_2-He); 2 — $\gamma=2,3$ ($\text{CO}-\text{Ar}$); 3 — $\gamma=4,9$ ($\text{HCl}-\text{Ar}$). — — — дезактивация, $a_0=7$ ($\tau_k=\tau_D$); — — — активация, $a_0=43$ ($\tau_k=\tau_A$).

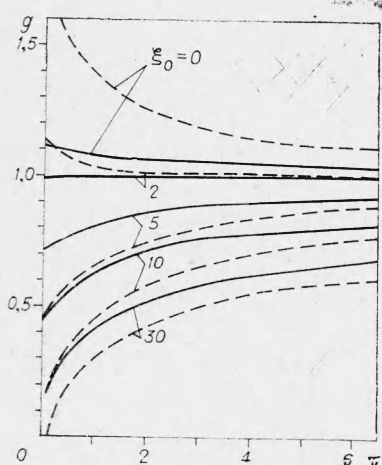


Рис. 4. Зависимость $g(\tau)$ для сильно инверсного начального распределения (11); $a=40$. — $x_m=0,3$; — — — $x_m=0,7$.

Значения τ_k/τ_1 показаны на рис. 3. Анггармоничность может привести к отличию τ_k от τ_1 в 2÷3 раза. Из рис. 3 легко можно определить значения τ_A/τ_D ($\tau_A \equiv \tau_k$ в процессе возбуждений колебаний, $\tau_D \equiv \tau_k$ в процессе дезактивации). Для системы $\text{CO}-\text{Ar}$ τ_A/τ_D изменяется от 1,4 до 1,7 при изменении температуры от 8000 до 2500 К.

Рассмотрим далее релаксацию ε при начальном инверсном распределении (11): при этом отмеченные выше закономерности фактически не меняются. Зависимость $g(\tau)$ приведена на рис. 4, из сравнения его с рис. 2 следует, что отличие g от единицы несколько больше из-за больших ε_0 ($\varepsilon_0 \cong x_m D$). Характер зависимости $g(\tau)$ и (τ_k) определяется как значением ξ_0 , так и величиной x_m . Из рис. 4 можно видеть, что при $\xi_0 \geq 5$ $\tau_k = g \cdot \tau_1$ и уменьшается с увеличением x_m (это совпадает с выводом [4]); при $\xi_0 \leq 2$ реализуется обратная зависимость от x_m (или ε_0). Варьирование температуры при a больше 30 сказывается только на величине $g(\infty)$, но это изменение невелико (не более 10%) и им можно пренебречь.

В заключение приведем вывод полезного аналитического соотношения для $g(\tau)$, которое удастся получить в случае адиабатического взаимодействия. При $\xi_0 \gg 1$ в области сравнительно невысоких энергий возбуждения ($x < \xi_0^{2/3}$) уравнение (1) упрощается:

$$a \frac{\partial f}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[x \cdot \exp(x \cdot \xi_0^{2/3}) \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial x} + a f \right) \right]. \quad (15)$$

Уравнение (15) является аналогом квантовомеханического рассмотрения с условиями эквидистантности уровней и одноконтактных переходов осцилляторов, в выражении для вероятностей которых учтена поправка на анггармоничность [4, 5]. Умножая (15) на x и интегрируя результат по dx , получаем (с точностью до величин порядка e^{-a} , e^{-a_0})

$$\frac{d\bar{x}}{d\tau} = \frac{\bar{x}_p - \bar{x}}{g(\tau)}, \quad \bar{x} = \bar{\varepsilon}/D, \quad \bar{x}_p = \bar{\varepsilon}_p/D \cong a^{-1},$$

$$g(\tau) = \frac{a^{-1} - \bar{x}}{a^{-1} \int_0^\infty \exp(x \xi_0^{2/3}) f dx + \left(\frac{\xi_0^{2/3}}{a} - 1 \right) \int_0^\infty x \exp(x \xi_0^{2/3}) f dx}. \quad (16)$$

Соотношение (16) позволяет определить величину g по известной средней энергии $\bar{\varepsilon} = x \cdot D$. Отвлекаясь от свойств функции распределения,

формально примем для $f(x, \tau)$ больцмановскую форму с эффективной колебательной температурой T_k^* , соответствующей $\bar{\varepsilon}(t)$ (см. ниже (19) и (20))¹. Тогда

$$g(\tau) = [\bar{x}(\tau) \cdot \xi_0^{2/3} - 1]^2, \quad \bar{x} < \xi_0^{-2/3}. \quad (17)$$

С учетом (14) из (16) для нахождения $g(\tau)$ получаем

$$g = \{[\bar{x}_p - (\bar{x}_0 - \bar{x}_p) \exp(-\tau/g) \cdot \xi_0^{2/3} - 1]^2\}. \quad (18)$$

Сравнение результата (18) с полученным из решения (6) показывает более широкую, чем следует из вывода, область применимости этой формулы. Так, при $\xi_0 \geq 5$ (18) дает для $g(\tau)$ погрешность не более 10–15%. Полагая в (18) $\tau=1$, получим τ_k для данных $\xi_0, \bar{x}_0, \bar{x}_p$.

Влияние ангармоничности на релаксацию функции распределения

Наибольшее влияние ангармоничность оказывает на релаксацию функции распределения. Остановимся ниже лишь на основных особенностях этого влияния (подробнее (см. [10])).

В отличие от гармонических осцилляторов начальный больцмановский вид распределения ангармонических осцилляторов в течение релаксационного процесса не сохраняется. Это иллюстрируется рис. 5, на котором показана величина $\tilde{T}_k(x, \tau)/T$ для случая дезактивации. $\tilde{T}_k(x, \tau)$ имеет чисто формальный смысл ($x > 0$)

$$\tilde{T}_k = T \{1 + \ln[\varphi(0, \tau)/\varphi(x, \tau)]/ax\}^{-1}, \quad T_k^* = \frac{\bar{\varepsilon}(\tau)}{k}. \quad (19)$$

Отсутствие единой для всех значений x величины T_k является следствием нарушения больцмановского вида распределения, а степень этого нарушения можно получить из отличия функции φ от φ^* , где φ^* определяется формально по аналогии с гармоническими осцилляторами с помощью формулы

$$\varphi^* = (T/T_k^*) \exp[ax(1 - T/T_k^*)] \quad (20)$$

(напомним, что для гармонических осцилляторов $T_k^* = T_k(\tau) = \bar{\varepsilon}(\tau)/k$, а $\bar{\varepsilon}(\tau)$ дается (13)). Отношение φ/φ^* для случая дезактивации показано на рис. 6. Процесс дезактивации ангармонических осцилляторов идет при $\xi_0 \geq 10$ со значительной недозаселенностью высоковозбужденных состояний, возникающей в начальные моменты времени; а при $\xi_0 < 2$ с некоторой их перезаселенностью, возникающей при $\tau \geq 1$. Процесс возбуждения колебаний (см. [10]) идет с перезаселенностью возбужденных состояний при $\xi_0 \gg 1$ и с менее значительной недозаселенностью при $\xi_0 < 1$, причем отличие φ от φ^* наибольшее в начальные

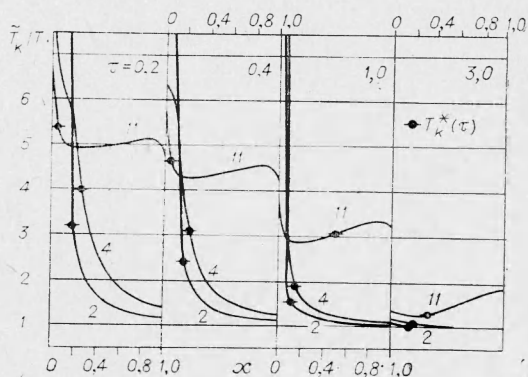


Рис. 5. Зависимость $\tilde{T}_k/T$ от степени возбуждения молекул для различных γ (2—4,9; 4—2,3; 11—0,31) в случае дезактивации ($a=7, a=40$). (Нумерация кривых соответствует рис. 1).

¹ Это не означает предположения о наличии колебательной температуры.

(но более короткие по сравнению с процессом деактивации) моменты времени. В случае возбуждения колебаний T_k также отличается от T_k^* , но это отличие, а особенно φ от φ^* значительно меньше, чем при деактивации.

Рассмотрим далее влияние ангармоничности на релаксацию инверсного распределения (11). Процесс происходит как бы в две стадии: сначала очень быстро пик начального распределения «размывается», а затем процесс по характеру аналогичен релаксации с начальным больцмановским распределением.

Наиболее интересно влияние ангармоничности на изменение заселенности $f_m = f_m(x_m, \tau)$ состояний с $x \approx x_m$. Из рис. 7 видно, что относительное влияние ангармоничности на f_m меняется со временем и при некотором значении $\tau = \tau_m$ оно максимально. Значения τ_m , как и отличие f_m от $f_m^{r.o.}$ ($f_m^{r.o.} = f_m$ для гармонических осцилляторов), зависят от ξ_0 и в еще большей степени (см. [10]) от x_m : τ_m уменьшается с ростом ξ_0 и для $\xi_0 \approx 30$, $x_m \approx 0,3$ имеем $\tau_m \approx 0,5$; при $\xi_0 \gg 1$ τ_m практически соответствует времени исчезновения начальной инверсности.

Отметим в заключение основные особенности влияния ангармоничности на кинетику $V-T$ -обмена. Это влияние зависит от ξ_0 и x и растет с их увеличением. Характер отклонений от закономерностей для гармонических осцилляторов при адиабатическом и неадиабатическом взаимодействии — противоположный; причем качественно взаимодействие можно считать адиабатическим при $\xi_0 \gtrsim 3$, неадиабатическим при $\xi_0 \lesssim 2$, но при определении величины отклонений под адиабатическим следует понимать взаимодействие с $\xi_0 \gtrsim 10$, а под неадиабатическим при $\xi_0 \lesssim 1$. Наибольшее влияние ангармоничность оказывает на релаксацию функции распределения; понятие колебательной температуры неприменимо. Экспоненциальная зависимость для $\varepsilon(t)$ не реализуется, но она может служить приемлемой аппроксимацией, если в (13) вместо τ_1 взять τ_k ; для $\xi_0 \gtrsim 5$ значения τ_k/τ_1 даются формулой (18).

Эффекты ангармоничности наиболее существенны в кинетике изменения инверсного распределения; в моменты $t \lesssim \tau_1/2$ определяющим в кинетике процесса является влияние ангармоничности; при $\xi_0 \gg 1$ ангармоничность может на порядок уменьшить время существования исходной инверсности. Более конкретная характеристика роли ангармоничности в кинетике $V-T$ -обмена дана выше и в работе [10].

Выше все результаты получены для классических осцилляторов. Для оценки возможности распространения их на квантовые системы

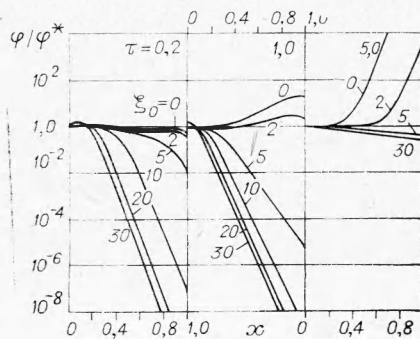


Рис. 6. Зависимость φ/φ^* от x для различных ξ_0 в случае деактивации ($a=7$, $a=40$).

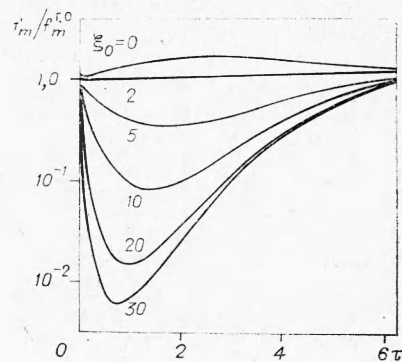


Рис. 7. Зависимость от времени отношения $f_m = f(x_m, \tau)$ к соответствующей величине для гармонических осцилляторов при $a=40$, $x_m=0,3$.

был выполнен квантовомеханический расчет при условии одноквантовых ($\xi_0 \gg 1$) переходов осцилляторов с выражениями для вероятностей переходов из [11]. Из сравнения с результатами этого расчета следует¹, что проведенное выше рассмотрение обеспечивает вполне достаточную точность при $\frac{h^*\omega_0}{kT} \leq 1$; такому условию при $\frac{D}{kT} \leq 45$ удовлетворяют молекулы O_2 , N_2 , NO , CO , Br_2 , J_2 , Cl_2 . Для относительных величин τ_A/τ_d и f/f^0 (при $\tau \leq 1$) совпадение с квантовомеханическим расчетом имеет место практически (с погрешностью не более 20%) при любых реальных $h^*\omega_0/kT$. Значения $\phi = f/f^0$ и $g(\tau)$ более чувствительны к этому параметру. К примеру, при $h^*\omega_0/kT = 4$, $\xi_0 = 30$ $\phi_{кв}$ отличается от классического ϕ при $\tau = 0,2$ в 2÷3 раза, но с ростом τ это различие быстро уменьшается; $g_{кв}$ отличается от $g_{кл}$ на 30÷50% в сторону усиления эффекта ангармоничности.

Из сказанного следует, что для использования результатов решения уравнения (6) не требуется жесткого выполнения условия $h^*\omega_0/kT \ll 1$. Приведенные результаты имеют более широкую область применения.

Поступила в редакцию
20/IX 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Лосев. ФГВ, 1973, 9, 6, 767.
2. T. I. McLaren, J. P. Appleton. J. Chem. Phys., 1970, 53, 7, 2850.
3. C. W. Rosenbergl, R. L. Taylor and o. J. Chem. Phys., 1971, 54, 5, 1974.
4. Е. Е. Никитин. Докл. АН СССР, 1959, 124, 5, 1085.
5. С. А. Лосев, О. П. Шаталов, М. С. Яловик. Докл. АН СССР, 1970, 195, 3, 585.
6. М. Н. Сафарян, Н. М. Пручкина. Теорет. и эксперим. химия, 1970, 6, 3, 306.
7. М. Н. Сафарян. Препринт ИПМ АН СССР, М., 1974, 41.
8. М. Н. Сафарян. ПМТФ, 1974, 2.
9. Н. К. Shin. J. Phys. Chem., 1973, 77, 1666.
10. М. Н. Сафарян, О. В. Скребков. Препринт ИПМ АН СССР, М., 1974, 42.
11. J. Keesk, G. Carrieger. J. Chem. Phys., 1965, 43, 2284.
12. М. Н. Сафарян, О. В. Скребков. Препринт ИПМ АН СССР, М., 1975, 56.

УДК 534.222.2

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДЕТОНАЦИИ ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАННОМ ПОДВОДЕ ЭНЕРГИИ

В. А. Левин, В. В. Марков

(Москва)

При концентрированном подводе энергии (взрыве) [1] в горючей смеси газов, например, с помощью взрыва ВВ, взрывающейся проводочки, электрической или лазерной искры наблюдаются различные режимы горения смеси [2—10]. Если выделяющаяся энергия достаточно велика, то реализуется детонационное горение. При энергии взрыва, меньшей некоторой критической величины, образующаяся при взрыве детонационная волна распадается на обычную ударную волну и фронт медленного горения. При этом ударная волна быстро затухает и горение смеси происходит во фронте пламени, скорость которого определяется процессами переноса.

¹ Последовательное сравнение результатов классического и квантовомеханического расчетов дано в [12].