

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ
НЕРЕЗОНАНСНОГО КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ОБМЕНА

В. Н. Файзулаев
(Москва)

Рассчитывается тепловой эффект нерезонансного колебательного обмена в молекулярном газе, находящемся в неравновесном состоянии. Рассмотрение ведется применительно к бинарной смеси, моделируемой системой гармонических осцилляторов разных частот. Предполагается, что колебательный обмен является наиболее быстрым релаксационным процессом и полностью определяет распределение колебательной энергии в системе.

Показано, что в неравновесных условиях нерезонансный колебательный обмен может приводить как к нагреву, так и к охлаждению газовой смеси. Для этих случаев приводятся соответствующие оценки энергии и мощности теплового эффекта.

Для ряда приложений кинетики колебательного обмена важное значение имеют эффекты нагрева или охлаждения газа, обусловленные релаксационными процессами и, в частности, нерезонансным колебательным обменом. Роль этого процесса в теплообмене неравновесной колебательной системы с поступательными степенями свободы особенно существенна при низких температурах газа, когда колебательно-поступательная релаксация протекает крайне медленно. В этих условиях [1] быстрый нерезонансный колебательный ($V - V'$)-обмен приводит к значительному перераспределению энергии в колебательной системе. При этом оказывается возможным выделение и поглощение тепла колебательной системой. Анализ этих эффектов и посвящена данная работа.

Рассмотрим количественно тепловой эффект в случае нерезонансного колебательного обмена в бинарной смеси молекул различного сорта, моделируемой системой гармонических осцилляторов A, B разных частот $\omega_a \neq \omega_b$. Будем считать, что времена колебательного обмена $\tau_{VV'}$ много меньше характерных времен колебательно-поступательной релаксации τ_{VT} ($\tau_{VV'} \ll \tau_{VT}$) и в системе $A+B$ возможно квазиравновесное распределение энергии с колебательными температурами осцилляторов T_a и T_b , отличными от газовой T . Для квазиравновесного распределения при многоквантовом колебательном обмене, протекающем по каналу, в котором P_a квантов осциллятора A нерезонансно обмениваются с P_b квантами осциллятора B , соотношение между колебательными температурами T_a и T_b имеет вид [2, 3]

$$(1) \quad P_a \omega_a / T_a - P_b \omega_b / T_b = (P_a \omega_a - P_b \omega_b) / T.$$

Существенно, что при колебательном обмене $P_a \rightleftharpoons P_b$ общий запас квазичастиц, представляющих собой любые P_a квантов осциллятора A или P_b квантов осциллятора B , в системе $A+B$ остается неизменным [3]:

$$(2) \quad n_a \varepsilon_a / P_a + n_b \varepsilon_b / P_b = \text{const},$$

где n_i ($i=a, b$); $\varepsilon_i = [\exp(\hbar \omega_i / k T_i) - 1]^{-1}$ — концентрация ($n_a + n_b = 1$) и среднее число квантов осцилляторов i -го типа соответственно.

Вычислим количество тепловой энергии E (в расчете на одну молекулу), которое выделяется или поглощается колебательной системой при установлении квазиравновесного распределения (1), если первоначально она находилась в неравновесном состоянии. Выражение для E непосредственно следует из уравнений сохранения полной энергии молекулярной системы (колебательной + тепловой):

$$E + \hbar\omega_a n_a \varepsilon_a + \hbar\omega_b n_b \varepsilon_b = \hbar\omega_a n_a \varepsilon_a^0 + \hbar\omega_b n_b \varepsilon_b^0$$

и сохранения запаса квантов (2)

$$(3) \quad E = -(\Delta\omega_{a,b}/P_b) n_b (\varepsilon_b^0 - \varepsilon_b),$$

где $\Delta\omega_{a,b} = (\hbar/k)(\omega_a P_a - \omega_b P_b)$ — дефект резонанса при колебательном обмене (в $^\circ\text{K}$); $\varepsilon_i^0, \varepsilon_i$ — средние числа квантов до и после установления квазиравновесия в системе $A+B$ соответственно. Значение ε_b , соответствующее квазиравновесному распределению энергии (1), определяется общим запасом квазичастиц K_0 в системе и температурой газа T , $K_0 = n_a \varepsilon_a / P_a + n_b \varepsilon_b / P_b$. Действительно, представляя (1) в виде $\varepsilon_a = f_{a,b}(T, \varepsilon_b) \varepsilon_b$, где

$$(4) \quad f_{a,b}(T, \varepsilon_b) = \varphi_{a,b}^{1/P_a} x_b^{P_b/P_a} \varepsilon_b^{-1} [1 - \varphi_{a,b}^{1/P_a} x_b^{P_b/P_a}]^{-1},$$

$$\varphi_{a,b} = \exp(-\Delta\omega_{a,b}/T); \quad x_b = \varepsilon_b / (\varepsilon_b + 1),$$

из уравнения (2) получим

$$(5) \quad \varepsilon_b = K_0 (n_b / P_b + n_a / P_a f_{a,b}(T, \varepsilon_b))^{-1}.$$

С учетом (5) выражение для энергии теплового эффекта нерезонансного колебательного обмена примет вид

$$(6) \quad E = \frac{n_b n_a}{P_a n_b + P_b n_a f_{a,b}} \Delta\omega_{a,b} [\varepsilon_a^0 - f_{a,b} \varepsilon_b^0].$$

Выше был рассмотрен тепловой эффект при установлении в системе $A+B$ (за время $\sim \tau_{VV'}$) квазиравновесного распределения энергии. Температура газа T и запас квазичастиц K_0 в процессе релаксации предполагались неизменными. Выясним теперь особенности теплообмена неравновесной колебательной системы с поступательными степенями свободы молекул при изменении газовой температуры и запаса квантов в осцилляторах A и B . Будем считать изменение $T, \varepsilon_a, \varepsilon_b$, обусловленное воздействием внешних факторов, сравнительно медленным и в каждый момент времени распределение энергии в системе $A+B$ близким к квазиравновесному для заданных $T(t)$ и $K_0(t)$. В этом приближении мощность теплового эффекта не зависит от скорости протекания нерезонансного колебательного обмена в газовой смеси и рассчитывается на основании полученных ранее результатов (3) — (6). В частности, при изменении газовой температуры $T(t)$ ($K_0 = \text{const}$) доля энергии, выделяемой системой $A+B$ в результате нерезонансного $(V - V')$ -обмена за малый интервал времени $(t, t + \Delta t)$, согласно (6), равна:

$$(7) \quad \Delta E = -\Delta\omega_{a,b} \delta(t^*) [f_{a,b}(t + \Delta t) - f_{a,b}(t)] \varepsilon_b(t),$$

где $\delta = n_b n_a / (P_a n_b + P_b n_a f_{a,b})$, $t < t^* < (t + \Delta t)$.

При этом учтено, что значения ε_b и ε_a , установившиеся в момент времени t и удовлетворяющие в силу квазистационарности условию $\varepsilon_a(t) = f_{a,b}(t) \varepsilon_b(t)$, являются начальными для момента времени $t + \Delta t$, т. е. $\varepsilon_b(t) = \varepsilon_b^0(t + \Delta t)$; $\varepsilon_a(t) = \varepsilon_a^0(t + \Delta t)$.

Из (7) следует, что мощность теплового эффекта $Q = \Delta E / \Delta t$ равна

$$(8) \quad Q = -C_V dT/dt, \quad C_V = +\delta\Delta\omega_{a,b} \varepsilon_b df_{a,b}/dT,$$

где C_V — теплоемкость квазиравновесной колебательной системы.

Аналогично рассчитывается мощность теплового эффекта Q нерезонансного ($V - V'$)-обмена для квазиравновесной колебательной системы при наличии источников накачки энергии в осцилляторы A и B :

$$(9) \quad Q = \delta\Delta\omega_{a,b} (R_a - f_{a,b} R_b),$$

где $R_a = d\varepsilon_a/dt$, $R_b = d\varepsilon_b/dt$ — скорости возбуждения осцилляторов A и B соответственно.

Входящие в (8), (9) величины ε_b и $f_{a,b}$ определяются из уравнений (4), (5), в которых параметры квазиравновесного распределения, т. е. T и K_0 могут быть функциями времени. Отметим, что при наличии накачки $R_i \neq 0$, когда $\sum_i R_i/P_i = 0$, запас квазичастиц в системе $A+B$ не меняется: $K_0 = \text{const}$. В аналитическом виде решение уравнения (5) удается получить лишь в простейшем случае одноквантового колебательного обмена. Этому решению в наиболее интересной области низких температур $T < \Delta\omega_{a,b}$ соответствуют следующие выражения для ε_b и $f_{a,b}$:

$$\begin{aligned} \varepsilon_b(K_0, T) &\approx K_0/n_b [1 - \varphi_{a,b} n_a / (n_b + K_0(1 - \varphi_{a,b}))]; \\ f_{a,b}(K_0, T) &\approx \varphi_{a,b} n_b / (n_b + K_0(1 - \varphi_{a,b}) - \varphi_{a,b} n_a); \\ \varphi_{a,b} &= \exp(-\Delta\omega_{a,b}/T) \ll 1, \quad \Delta\omega_{a,b} > 0. \end{aligned}$$

В области температур $T < \Delta\omega_{a,b}$ теплообмен квазиравновесной колебательной системы с поступательными степенями свободы молекул при одноквантовом нерезонансном ($V - V'$)-обмене характеризуется теплоемкостью C_V , равной

$$(10) \quad C_V \approx \frac{K_0 n_a (n_b + K_0)}{[n_b + K_0(1 - \varphi_{a,b})]^2} \left(\frac{\Delta\omega_{a,b}}{T}\right)^2 \varphi_{a,b}.$$

Отметим, что при низких температурах ($T \sim \Delta\omega_{a,b}/2$) теплоемкость квазиравновесной колебательной системы C_V имеет максимум, величина которого существенно зависит от неравновесного запаса квантов K_0 и состава смеси n_a, n_b .

Кратко обсудим полученные результаты и проиллюстрируем их количественными оценками теплового эффекта в некоторых типичных случаях. Как следует из выражения (6), нерезонансный колебательный обмен $P_a \rightleftharpoons P_b$ может сопровождаться выделением или поглощением тепла лишь при наличии неравновесного запаса колебательной энергии в системе $A+B$. Знак теплового эффекта (при охлаждении $E, Q < 0$, при нагреве $E, Q > 0$) определяется преимущественным направлением перекачки колебательной энергии в системе осцилляторов $A+B$. Если энергия в результате нерезонансного обмена перекачивается в осциллятор с большей величиной кванта квазичастицы, допустим из B в A ($P_a \omega_a > P_b \omega_b$), что возможно лишь при $\varepsilon_a^0 < f_{a,b} \varepsilon_b^0$, то система вынуждена поглощать тепловую энергию и $E < 0$. Таким образом, нерезонансный колебательный обмен позволяет за счет неравновесности газа обеспечить его охлаждение. Если же энергия перекачивается из осциллятора с большим квантом квазичастицы, т. е. из A в B ($\varepsilon_a^0 > f_{a,b} \varepsilon_b^0$), то часть колеба-

тельной энергии системы переходит в тепло, что приводит к нагреву газа, и $E > 0$.

Остановимся на тепловом эффекте нерезонансного колебательного обмена в важном для практики случае стационарной колебательной неравновесности системы в условиях постоянного действия источников накачки. Допустим, что в осциллятор A энергия поступает извне со скоростью $R_a > 0$, а из осциллятора B , нерезонансно связанного с A , в результате потерь (на излучение, в $(V - T)$ -процессах) энергия отводится со скоростью $R_b < 0$, и в системе поддерживается стационарный баланс энергии. Предполагается, что нерезонансный колебательный обмен является быстрым процессом по сравнению с процессами возбуждения ($\tau_{VV} \cdot R_i / \epsilon_i \ll 1$), и распределение колебательной энергии близко к квазиравновесному $\epsilon_a \approx f_{a,b}(K_0, T) \epsilon_b$. В этом случае тепловая мощность, выделяемая или поглощаемая системой при нерезонансном обмене, будет определяться формулой (9). Если возбуждение подводится к осциллятору с меньшим квантом, а осциллятор с большим квантом затухает, то система будет поглощать тепло с постоянной мощностью, $Q < 0$. В противном случае система выделяет тепло, $Q > 0$.

Приведем некоторые оценки. В качестве примера рассмотрим тепловой эффект нерезонансного колебательного обмена при установлении квазиравновесного распределения энергии в колебательной системе $N_2(A) - CO(B)$, $\Delta\omega_{a,b} = 270^\circ K$. Если первоначально были возбуждены молекулы N_2 , $\epsilon_a^0 = 1$ ($\epsilon_b^0 \ll 1$), то энергия, которая при этом выделится, составит для смеси с параметрами $n_a = 0,9$, $n_b = 0,1$ и температурой газа $T = 270^\circ K$ $E \approx 120^\circ K$. Если же вначале были возбуждены молекулы CO , $\epsilon_b^0 = 1$, ($\epsilon_a^0 \ll 1$), то при $(V - V')$ -релаксации в газовой смеси $N_2 - CO$ с параметрами $n_a = 0,5$, $n_b = 0,5$ следует ожидать охлаждения $E \approx -30^\circ K$. Мгновенная мощность теплового эффекта нерезонансного колебательного обмена $E/\tau_{VV'}$ в этих случаях при полном давлении смеси 1 атм оказывается равной соответственно:

$$E/\tau_{VV'} \approx 1 \cdot 10^7 \text{ град/с, } \tau_{VV'} \approx 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ с [4];}$$

$$E/\tau_{VV'} \approx -0,6 \cdot 10^7 \text{ град/с, } \tau_{VV'} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ с [4].}$$

Оценим также теплоемкость квазиравновесной колебательной системы $A+B$, газовой смеси $N_2 - CO$, $n_a = 0,9$, $n_b = 0,1$. Согласно (10), при $K_0 = 1$ и $T = 200^\circ K$ $C_v \approx 0,6$.

Отметим, что эти оценки получены для молекул, моделируемых гармоническими осцилляторами. Что же касается теплового эффекта нерезонансного $(V - V')$ -обмена в системе ангармонических осцилляторов, то расчет его сложнее и требует более детального анализа.

В заключение автор благодарит Н. Н. Соболева за интерес к работе и полезные замечания.

Поступила 31 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетика нерезонансного колебательного обмена и молекулярные лазеры.— ЖЭТФ, 1971, т. 60, № 1, с. 108.
2. Кузнецов Н. М. К колебательной релаксации многоатомных газов и газовых смесей.— «Докл. АН СССР», 1969, т. 185, № 4, с. 866.
3. Кузнецов Н. М. Колебательное квазиравновесие при быстром обмене квантами.— ЖЭТФ, 1971, т. 61, вып. 3 (9), стр. 949.
4. Rapp D. Interchange of Vibrational Energy between Molecules in Collissions.— «J. Chem. Phys.», 1965, v. 43, N 1, p. 317.