Из уравнения (4) следует, что поглощение на длине волны $\epsilon = 2\pi q''/q'$ достигает максимума при частоте $\omega_{max} = 1/\tau$.

На рис. 1 приведены результаты численного расчета по формулам (6) величины ω_{max} и максимального поглощения на длине волны ϵ_{max} в зависимости от T_V. Видно, что, например, при $T_V = 11000$ К максимум поглощения достигается на частоте $\omega_{max} = 10^5 c^{-1}$, при которой звук затухает на расстоянии порядка трех длин волн.

В широком диапазоне колебательной температуры частота ω_{max} слабо зависит от T_V. Поэтому измерение ω_{max} позволяет достаточно точно найти скорость L обмена колебательными квантами. После этого измерение затухания звука в максимуме дает возможность определить колебательную температуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., Химия, 1970, гл. 2.
2. Кузнецов Н. М. Кинетика молекулярных реакций. М., Наука, 1982, с. 46.
3. Мандельштам Л. И., Леонтович М. А. ЖЭТФ, 7, 438 (1937).
4. Knezer H. O. Ann. d. Phys., 11, 761 (1951).
5. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика, т. 2, М., Мир, 1978, гл. 13.
6. Резибуа П., Де Ленер М. Классическая кинетическая теория жидкостей и газов. М., Мир, 1980, с. 130.
7. Алексеев В. А., Федоров П. Г. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 4, 7 (1985).
8. Ландау Л. Д., Лифшиц М. А. Механика сплошных сред. М., ГИФМЛ, 1954.

Поступила в редакцию 11 мая 1986 г.

Краткие сообщения по физике № 8-1986 г.

УДК 534.833.53

ЗАТУХАНИЕ ЗВУКА В КОЛЕБАТЕЛЬНО КВАЗИРАВНОВЕСНОМ МОЛЕКУЛЯРНОМ ГАЗЕ

В.А. Алексеев, П.Г. Федоров

Исследовано влияние столкновений, сопровождающихся обменом колебательным возбуждением молекул, на затухание и дисперсию скорости звука в молекулярном газе, заселенность колебательных состояний которого описывается триноровским распределением.

Обычно сечения квазирезонансного обмена колебательными квантами в молекулярных газах на несколько порядков превышают сечения тушения колебаний (см., напр., /1/). Поэтому в процессе релаксации к равновесному состоянию газ довольно долго пребывает в состоянии квазиравновесия по колебательным уровням, характеризующимся функцией распределения Тринора /2/:

$$N_n = NF^{-1}\exp\left(-\frac{E_n-\mu n}{T}\right), \quad F = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n-\mu n}{T}\right), \tag{1}$$

где N_n – заселенность колебательного уровня с номером n и энергией E_n; T – поступательно-вращательная температура газа в энергетических единицах. Параметр μ (как правило, $\mu > 0$) произволен, и в случае эквидистантного спектра ($E_n = \hbar\omega_0 n$) характеризует отрыв колебательной температуры газа от поступательной.

Ниже показано, что исследование затухания звука и дисперсии его скорости в молекулярном газе с функцией распределения (1) по колебательным уровням позволяет определить параметр μ триноровского распределения и скорость обмена квантами подобно тому, как в равновесной системе аналогичное исследование дает возможность определить скорость тушения молекулярных колебаний /3,4/.

При описании звуковых колебаний использовался развитый в /5,6/ кинетический подход. Для молекулярного газа с колебательными степенями свободы линеаризованное уравнение для функции распределения $f_i(\vec r,\vec v,t) = N_i\varphi(\vec v)[1 + U_i(\vec r,\vec v,t)]$, где i – номер колебательного состояния, $\varphi(\vec v)$ – максвелловская функция распределения по скоростям, имеет вид:

$$\begin{gathered} -i\omega\chi_i + i\vec q\,\vec v\chi_i + \hat K^T\chi_i + \hat K^Y\chi_i = 0, \\ \vec U_i(\vec r,\vec v,t) = \vec\chi_i(\vec v)\exp(i\vec q\,\vec r - i\omega t). \end{gathered} \tag{2}$$

Здесь $\hat K^T\chi_i$ – интеграл столкновений, сопровождающихся обменом колебательными квантами

$$\hat K^T\chi_i = \sum_k \sum_{s=\pm1} \int w_{i,k;\,i+s,k-s}(\vec v,\vec v\,';\vec v_1,\vec v_1')\varphi(\vec v\,')[\chi_i(\vec v) + \chi_k(\vec v\,') - \chi_{i+s}(\vec v_1) - \chi_{k-s}(\vec v_1')] \times d\vec v\,'d\vec v_1 d\vec v_1'; \tag{3}$$

$w_{i,k;\,i+s,k-s}(\vec v,\vec v\,';\vec v_1,\vec v_1')$ – вероятность обмена колебательными возбуждениями. Тушение колебаний предполагается достаточно слабым и в уравнении (2) не учитывается. Интеграл упругих столкновений получается из (3) при s = 0.

Скалярное произведение векторных (в пространстве колебательных индексов) функций $\vec\chi$ и $\vec\psi$ по аналогии с /7/ определим соотношением

$$(\vec\chi,\vec\psi) = \sum_i (N_i/N)\int\varphi(\vec v)\chi_i(\vec v)\psi_i(\vec v)\,d\vec v.$$

Можно показать, что при таком определении скалярного произведения операторы $\hat K^T$ и $\hat K^Y$ эрмитовы и их собственные значения неотрицательны.

Неравные нулю собственные значения оператора $\hat{K}^Y$ имеют порядок величины $Nv\sigma_y$, где v – скорость молекул, σ_y – сечение упругого рассеяния. Поскольку условие существования звуковых колебаний с частотой ω имеет вид $\omega \ll Nv\sigma_y$, все собственные функции $\hat{K}^Y$, соответствующие положительным собственным значениям, при построении функций, описывающих звуковые колебания, можно опустить. Из функций, соответствующих нулевым собственным значениям оператора $\hat{K}^Y$, для построения звуковых колебаний используем следующие:

$$\chi_i^{(1)} = 1, \quad \chi_i^{(2)} = mv_x/\sqrt{mT}, \quad \chi_i^{(3)} = \sqrt{2/5}\,(mv^2/2T - 3/2),$$

$$\chi_i^{(4)} = Q\,(i-\delta), \quad \chi_i^{(5)} = A[E_i - \alpha\chi_i^{(1)} - \beta\chi_i^{(4)}]. \tag{4}$$

Здесь m – масса молекулы;

$$\delta = \sum_n nN_n/N \equiv \langle n\rangle; \quad \alpha = \langle E\rangle; \quad Q = [\langle n^2\rangle - \langle n\rangle^2]^{-1/2};$$

$$\beta = [\langle nE_n\rangle - \langle E\rangle\langle n\rangle]Q; \quad A = [\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 - \beta^2]^{-1/2}$$

(угловые скобки означают усреднение по колебательным состояниям молекулы). Предполагается, что сечения передачи вращательных возбуждений по порядку величины равны газокинетическим сечениям. В этом случае учет вращательных степеней свободы молекул приводит лишь к изменению нормировки $\vec{\chi}^{(3)}$, что и было учтено в (4). Функция $\vec{\chi}^{(1)}$ описывает флуктуации, соответствующие полному изменению числа частиц в единице объема; $\vec{\chi}^{(2)}$ – движение газа как целого вдоль оси $\vec{x}$; $\vec{\chi}^{(3)}$ отражает закон сохранения энергии при упругих столкновениях; $\vec{\chi}^{(4)}$ описывает флуктуации, при которых изменяется параметр μ триноровского распределения (1) (дополнительное слагаемое δ возникает при ортогонализации с функцией $\vec{\chi}^{(1)}$); $\vec{\chi}^{(5)}$ в комбинации с $\vec{\chi}^{(3)}$ отражает закон сохранения полной энергии (поступательной и колебательной) при столкновениях, сопровождающихся обменом колебательными квантами.

При достаточно больших частотах $\omega \gg \|\hat{K}^T\|$ столкновения, сопровождающиеся обменом квантами, не играют существенной роли и звуковые колебания описываются линейной комбинацией функций $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ и $\chi^{(3)}$. В другом предельном случае $\omega \ll \|\hat{K}^T\|$ столкновения, сопровождающиеся обменом квантами, успевают за период колебания перераспределить энергию между поступательными и колебательными степенями свободы, так что звуковые колебания описываются комбинацией функций, отвечающих нулевому собственному значению оператора $\hat{K}^T$. Такими функциями являются $\vec{\chi}^{(1)}$, $\vec{\chi}^{(2)}$, $\vec{\chi}^{(4)}$ и линейная комбинация $\vec{\chi}^{(3)} + \sqrt{2/5}\,(AT)^{-1}\vec{\chi}^{(5)}$, соответствующая закону сохранения полной энергии.

Используя равенство $\hat{K}^T(\vec{\chi}^{(3)} + \sqrt{2/5}\,(AT)^{-1}\vec{\chi}^{(5)}) = 0$, можно все отличные от нуля матричные элементы $\hat{K}^T$ по функциям (4) выразить через $\hat{K}^T_{33}$:

$$K^T_{33} = (1/10T^2N)\,[\sum_{i,k} N_iN_k(E_i + E_k - E_{i-1} - E_{k+1})^2 \int \varphi(\vec{v})\varphi(\vec{v}')\,w_{i,k;\,i-1,k+1}\,d\vec{v}\,d\vec{v}'\,d\vec{v}_1\,d\vec{v}'_1],$$

$$K^T_{35} = -\gamma K^T_{33}, \quad K^T_{55} = \gamma^2 K^T_{33}, \quad \gamma^2 = \frac{5}{2}A^2T^2.$$

Дальнейшие вычисления проводятся обычным образом /5–7/. Следующее из (2) секулярное уравнение на собственные значения $\lambda = i\omega$ оператора $i\vec{q}\,\vec{v} + \hat{K}^T$ в базисе функций (4) имеет вид:

$$\omega^3 + i\omega^2(1+\gamma^2)K^T_{33} - \omega(qv_\infty)^2 - ik^T_{33}(qv_\infty)^2(\gamma^2 + 5/7) = 0, \tag{5}$$

где $v_\infty = \sqrt{7T/5m}$. Это уравнение устанавливает связь между волновым вектором звуковой волны $\vec{q}$ и ее частотой ω. После введения обозначений

$$\frac{1}{\tau} = K^T_{33}(1+\gamma^2), \quad v_0 = \sqrt{\frac{7\gamma^2/5+1}{\gamma^2+1}} \sqrt{\frac{T}{m}}$$

оно совпадает с уравнением, описывающим дисперсию и поглощение звука при термодинамическом рассмотрении с феноменологически введенной константой релаксации /8/.

В высокочастотном пределе $\omega \gg 1/\tau$ получаем

$$q = q' + iq'' = \omega/v_\infty + iK^T_{33}/7v_\infty.$$

В низкочастотном пределе $\omega \ll 1/\tau$

$$q = \frac{\omega}{v_0} + i\omega^2 \frac{v_\infty^2 - v_0^2}{2K^T_{33}(1+\gamma^2)v_0^3}.$$

Полагая энергию колебательных уровней E_n равной $E_n = \hbar\omega_0(1/2 + n - \kappa_e n^2)$, где κ_e – постоянная ангармоничности, для K^T_{33} и γ^2 получаем:

$$K^T_{33} = \frac{1}{5}\kappa_e^2\left(\frac{\hbar\omega_0}{T}\right)^2 L\frac{Z(1+Z)^2}{(1-Z)^5}; \quad \gamma^{-2} = \frac{8}{5}\kappa_e^2\left(\frac{\hbar\omega_0}{T}\right)^2\frac{Z^2}{(1-Z)^4}, \tag{6}$$

$$Z = \exp\left[-\frac{\hbar\omega_0 - \mu}{T}\right], \quad L = N\int\varphi(\vec{v})\varphi(\vec{v}')P^{01}_{10}\,d\vec{v}\,d\vec{v}'d\vec{v}_1 d\vec{v}'_1.$$

В выражении для K^T_{33} учтено, что $w_{i,k;\,i-1,k+1} = P^{01}_{10}(k+1)i$ /1/, P^{01}_{10} – вероятность столкновения частиц в основном и первом возбужденном состояниях, сопровождающегося обменом возбуждением.

Проиллюстрируем эти результаты вычислением затухания звука в газообразном азоте N_2 (постоянная ангармоничности $\kappa_e = 6\cdot10^{-3}$, частота колебаний $\hbar\omega_0 = 3030$ К). Поступательную температуру и скорость обмена колебательными квантами при атмосферном давлении положим равными $T = 300$ К, $L = 10^4$ с$^{-1}$ атм$^{-1}$. Константа μ обычным образом связана с колебательной температурой T_V: $\mu = \hbar\omega_0(1 - T/T_V)$.

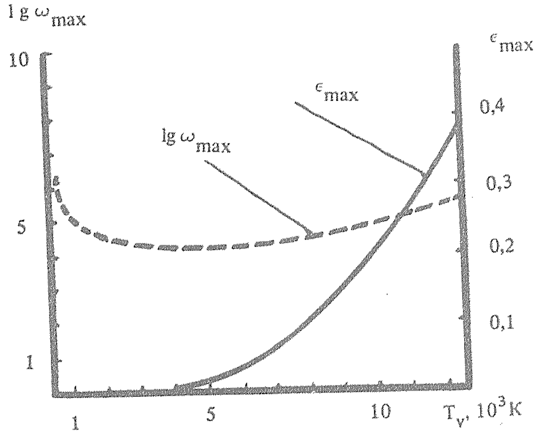

Рис. 1. Зависимость частоты ω_{max} и максимального поглощения ϵ_{max} от колебательной температуры.