

УДК 539.196

## О ВЛИЯНИИ АНГАРМОНИЗМА НА ВРЕМЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ МОЛЕКУЛ В ГАЗЕ

В. Н. Файзулаев

*Дается аналитическая оценка времени колебательно-поступательной релаксации двухатомных молекул, учитывающая влияние ангармонизма на форму колебательного распределения в условиях сильной неравновесности.*

Одной из особенностей установления равновесия при колебательно-поступательном обмене в газе является то, что для гармонического осциллятора процесс релаксации энергии характеризуется временем  $\tau_0$ , не зависящим от распределения молекул по колебательным уровням [1, 2].

Это свойство является следствием ступенчатого характера релаксации и линейной зависимости вероятности  $k_{n,n-1}$  одноквантовых  $V$ - $T$  переходов от номера уровня  $n$  для гармонических осцилляторов (ГО):  $k_{n,n-1} = nk_{10}$ .

В ангармоническом осцилляторе (АО) из-за неэквидистантности спектра  $E_n = nE_1 - \Delta E n(n-1)$  зависимость  $k_{n,n-1}$  от  $n$  оказывается более сильной:

$$k_{n,n-1} = nk_{10} \exp(d(n-1)), \quad (1)$$

где  $\Delta E$  – постоянная ангармонизма,  $d$  – адиабатический фактор ангармонизма [2]. Это приводит к отличию времени релаксации  $\tau$  от  $\tau_0$  и зависимости его от условий неравновесности. В предположении бoльцмановского распределения по колебательным уровням [3]:

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{(1 - \exp(-q + d))^2}{(1 - \exp(-q))^2}, \quad (2)$$

где  $q = E_1/kT_1$ ,  $T_1$  – текущее значение колебательной температуры.

Следует, однако, иметь в виду, что в АО колебательное распределение не сохраняет своей формы в процессе релаксации. Поэтому данная оценка может быть неточна и

применима, по-видимому, лишь в случае слабой неравновесности [4], когда вкладом энергии высоколежащих уровней в процессе релаксации можно пренебречь.

Настоящая работа посвящена аналитическому исследованию влияния ангармонизма на колебательную релаксацию малой примеси двухатомных молекул в бесструктурном газе в условиях сильной неравновесности.

Анализ проведем на основе уравнения баланса для среднего числа квантов  $e = \sum_m m x_m$  в АО при одноквантовых переходах:

$$\frac{de}{dt} = - \sum_n (k_{n,n-1} - k_{n,n+1}) x_n, \quad (3)$$

где  $X_n$  – населенность  $n$ -го уровня,  $k_{n,m}$  – вероятность колебательного перехода  $n \rightarrow m$  в единицу времени. При этом для  $X_n$  воспользуемся аналитическим решением [5], полученным в приближении слабой зависимости относительной населенности  $y_n = X_n/X_{n-1}$  от номера уровня. Тогда в случае постоянных коэффициентов имеем

$$X_n = X_0 \prod_{m=1}^n y_m \quad (4)$$

$$y_m = \frac{fb \exp(-t/t_m) + \bar{y}_m}{b \exp(-t/t_m) + 1},$$

$$b = \frac{y_m^0 - \bar{y}_m}{f - y_m^0}, \quad f = \frac{k_{m+1,m} - k_{m,m-1}}{k_{m+2,m+1} - k_{m+1,m}},$$

$$\frac{1}{t_m} = k_{m+1,m} - k_{m+1,m+2} + k_{m,m+1} - k_{m,m-1},$$

где  $y_n^0, \bar{y}_n$  – начальное и текущее равновесное значения относительной населенности  $n$ -го уровня. Для гармонического осциллятора это решение описывает эволюцию сохраняющего свой вид бальцмановского распределения с

$$1/t_n = 1/\tau_0 = k_{10}(1 - \bar{y}). \quad (5)$$

В ангармоническом осцилляторе свойство канонической инвариантности нарушается, так как  $t_n$  оказывается зависящим от номера уровня и при  $d \ll 1$  определяется приближенно выражением

$$1/t_n = (1 + dn) \exp(dn)/\tau_0. \quad (6)$$

В этом случае наблюдается более резкий по сравнению с бальцмановским распределением спад населенности верхних уровней с течением времени.

Оценим влияние распределения на время релаксации АО при сильной неравновесности в начальной стадии этого процесса. Тогда, полагая  $t < t_n$  и  $y_n^0 \gg \bar{y}_n$ , для  $y_n$  имеем

$$y_n = y_n^0 \exp(-at/t_n), \quad a = (f - y_n^0)/f. \quad (7)$$

С учетом этого зависимость населенности уровня от времени принимает вид

$$X_n(t) = X_n(0) \exp(-at/t_{nn}), \quad (8)$$

где

$$1/t_{nn} = k_{n,n-1} - k_{n,n+1}$$

или приближенно

$$1/t_{nn} = n \exp((n-1)d)/t_0. \quad (9)$$

Используя разложение экспоненты (9) в ряд  $\exp(d(n-1)) = 1 + d(n-1) + \dots$ , представим  $X_n(t)$  следующим образом:

$$X_n(t) = Q^{-1} \exp(-qn + xn(n-1)), \quad (10)$$

где

$$q = q_0 + ak_{10}t, \quad x = x_0 - adk_{10}t$$

$$q_0 = E_1/kT_0, \quad x_0 = \Delta E/T_0,$$

$T_0$  – начальная температура газа,  $Q$  – статистическая сумма. При таком описании влияние ангармонизма на распределение учитывается зависящим от времени параметром  $x$ . Возникающее при  $x < 0$  сильное отклонение распределения на верхних уровнях от больцмановского может заметно сказываться на времени релаксации АО. Представление (8) позволяет легко оценить этот эффект аналитически на основе уравнения (4).

Суммирование в (4) проведем, используя известный метод расчета статистических сумм АО [6]. Тогда, полагая  $x \ll q$  и

$$X_n = Q^{-1} \exp(-qn)(1 + xn(n-1)), \quad (11)$$

получим

$$\frac{de}{dt} = -\frac{e - \bar{e}}{\tau}$$

$$e = \frac{1}{\exp(q) - 1} \left( 1 + \frac{4x \exp(q)}{(\exp(q) - 1)^2 + 2x} \right)$$

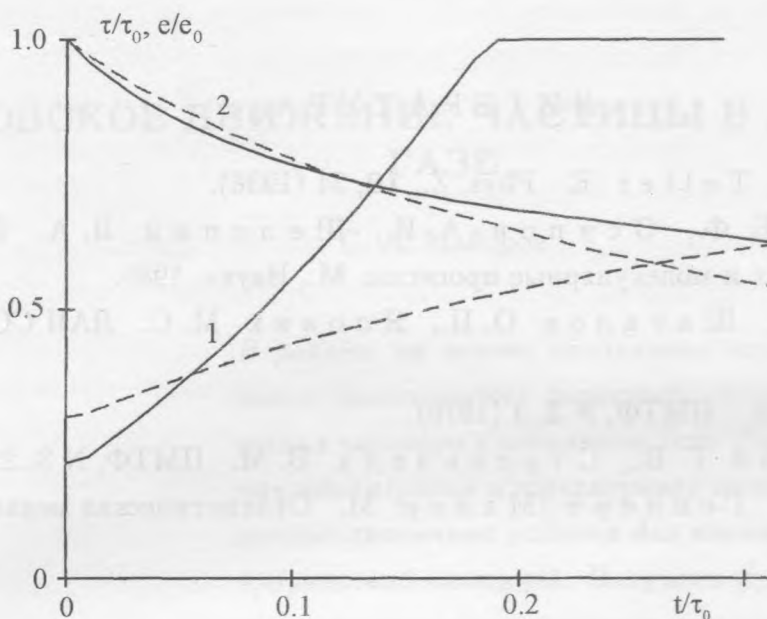


Рис. 1. Изменение времени релаксации  $\tau/\tau_0$  (1) и колебательной энергии  $e/e_0$  (2) при мгновенном охлаждении малой примеси  $O_2$  в инертном газе. Сплошные линии – решение (12),  $e_0 = 2.34$ ; пунктирные – модель [3],  $e_0 = 2.17$ .

$$\tau = \tau_1 \left( 1 + \frac{2x(1 + 2 \exp(q))}{(\exp(q) - 1)^2} \right) / \left( 1 + \frac{2x(1 + 2 \exp(q - d))}{(\exp(q - d) - 1)^2} \right), \quad (12)$$

где  $\bar{e}$  – равновесное значение  $e$ ,  $\tau_1$  – значение  $\tau$ , определяемое формулой (2).

На рис. 1 представлены результаты расчета времени  $V$ - $T$  релаксации  $\tau$  и колебательной энергии  $e$  малой примеси молекул кислорода в аргоне при резком охлаждении газа от  $T_0 = 6000 \text{ K}$  до  $T = 1000 \text{ K}$  ( $E_1 = 2270 \text{ K}$ ,  $E = 17 \text{ K}$ ,  $d = 0.2$ ). Там же пунктиром показаны соответствующие временные зависимости указанных величин для модели [3]. Расчеты проводились согласно (12) при  $x = x_0 - d(q - q_0)$ , где значение  $q$  находилось из соотношения (12) для  $e$ . При этом считалось, что  $\tau$  ограничено сверху значением  $\tau_0$ . Из рис. 1 видно, что процесс релаксации может быстро выходить на режим, соответствующий ГО с  $\tau = \tau_0$ . Этому способствует сильное искажение бальцмановского распределения молекул на верхних уровнях АО, возникающее в начальной стадии релаксации. Неучет влияния меняющейся формы распределения на время релаксации  $\tau$  может приводить к заметной погрешности в оценке энергии, что иллюстрирует сравнение  $e(t)$  с данными модели [3] на рис. 1. Отметим, что сказанное относится к условиям

сильной неравновесности, реализующимся при охлаждении газа с  $q_0 = (1 - 2)d$ .

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Landau L., Teller E. Phys. Z., **10**, 34 (1936).
- [2] Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные процессы. М., Наука, 1980.
- [3] Лосев С. А., Шаталов О. П., Ялович М. С. ДАН СССР, **195**, 585 (1970).
- [4] Найдис Г. В. ПМТФ, N 2, 3 (1976).
- [5] Дубровский Г. В., Стрельченя В. М. ПМТФ, N 3, 22 (1986).
- [6] Майер Дж., Гепперт-Майер М. Статистическая механика, М., ИЛ, 1952.

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 4 декабря 2000 г.