ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1984, т. 25, № 6

УДК 533.72

КИНЕТИЧЕСКОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ ПРИ ДВУХКВАНТОВОМ ОБМЕНЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИЕЙ

У. С. Джурабеков, А. И. Осипов

(кафедра молекулярной физики)

В работе [1] предложен метод определения характерных времен одноквантового колебательно-колебательного (VV'-) и колебательно-поступательного (VT-) обмена в двух- и многоатомных газах из одного эксперимента по кинетическому охлаждению. Однако в ряде случаев, когда колебательные частоты компонент значительно отличаются друг от друга, существенными оказываются многоквантовые переходы колебательной энергии.

Целью настоящей работы является расчет эффекта кинетического охлаждения в бинарной смеси молекулярных газов в предположении двухквантового обмена колебательной энергией между компонентами (два кванта одной молекулы переходят в один квант второй — $2V—V'$-обмен).

Рассмотрим бинарную смесь молекулярных газов, которые моделируются гармоническими осцилляторами с плотностью числа молекул N_i и энергией колебательных квантов E_i. Предположим, что между разными осцилляторами идет процесс двухквантового $2V—V'$-обмена (одноквантовый VV'-обмен считается менее вероятным). В предложении быстрого VV-процесса, приводящего к установлению больцмановских распределений внутри каждой из компонент с колебательной температурой T_i, релаксационные уравнения для среднего числа колебательных квантов α_i, приходящихся на каждую молекулу i-й компоненты, с учетом вырождения мод, для случая двухквантового обмена колебательной энергией имеют вид [2]

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = 2\,\frac{\alpha_2 (r_1+\alpha_1)^2 e^{\Delta} - \alpha_1^2 (r_2+\alpha_2)}{r_2 \tau_{2V-V'}} - \frac{\alpha_1-\alpha_{1\infty}}{\tau_{VT}^{(1)}},$$

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = -\varkappa\,\frac{\alpha_2 (r_1+\alpha_1)^2 e^{\Delta} - \alpha_1^2 (r_2+\alpha_2)}{r_2 \tau_{2V-V'}} - \frac{\alpha_2-\alpha_{2\infty}}{\tau_{VT}^{(2)}}, \tag{1}$$

где $\alpha_i = r_i [\exp(E_i/(kT_i) - 1]^{-1}$, $\varkappa = N_1/N_2$, $\Delta = (E_2 - 2E_1)/(kT)$, $\alpha_{i\infty} = \alpha_i(\infty)$ — равновесное (при температуре газа T) значение α_i, r_i — степень вырождения колебательной моды i-й компоненты. В (1) справа стоят члены, учитывающие двухквантовый $2V—V'$-обмен ($E_2 \rightleftarrows 2E_1$) с временем релаксации $\tau_{2V-V'} = \left(Z_{12}^0 Q_{01}^{20} \frac{r_1+1}{2r_1} N_2 \right)^{-1}$ и VT-обмен в каждой компоненте с временем релаксации

$$\tau_{VT}^{(i)} = \left\{ Z_{ij}^0 (N_j P_{10}^{ij} + N_i P_{10}^{ii}) \left[1 - \exp\left(-\frac{E_i}{kT} \right) \right] \right\}^{-1},$$

$Z_{ij}{}^0 N_j$ — число отклонений молекулы i-й компоненты со всеми молекулами j-й компоненты в единицу времени, Q_{01}^{20} — вероятность двухквантового обмена $2E_1 \rightleftarrows E_2$, P_{10}^{ij} — вероятность VT-обмена при столкновении молекул i-й и j-й компонент. Если в молекулярном газе присутствует инертный разбавитель с плотностью числа частиц N_k, то в выражение для $\tau_{VT}^{(i)}$ добавляется еще один член вида $Z_{ik}^{0} N_k P_{10}^{ik}$.

Рассмотрим эффект кинетического охлаждения в случае накачки в колебательные степени свободы молекул путем коротких импульсов с длительностью $\tau_{\text{имп}} \ll \tau_{2V-V'}$. Процесс колебательной релаксации в такой системе описывается уравнениями (1) с неравновесными начальными условиями $\alpha_1(0) = \alpha_{10}$, $\alpha_2(0) = \alpha_{20}$ и $T(0) = T_0$. Предположим также, что избыточная колебательная энергия идет только на нагрев газа. В этом случае систему (1) необходимо дополнить уравнением закона сохранения энергии:

$$N_1 E_1 \alpha_1(t) + N_2 E_2 \alpha_2(t) + \frac{5}{2} k (N_1 + N_2) T(t) =$$

$$= N_1 E_1 \alpha_{10} + N_2 E_2 \alpha_{20} + \frac{5}{2} k (N_1 + N_2) T_0, \qquad (2)$$

где k — постоянная Больцмана.

Характерными параметрами временной зависимости температуры газа в рассматриваемом эффекте, которые определяются из эксперимента, являются глубина охлаждения $\Delta T_{2V-V'} = T_0 - T_{\min}$, время ее достижения t_0 и время существования охлаждения t_1. Как правило, эффект кинетического охлаждения сопровождается незначительным общим нагревом газа. Поэтому систему (1), (2) можно линеаризовать, предполагая, что $|\alpha_k(t) - \alpha_{k0}| < r_k$. Пренебрежем также температурными изменениями вероятностей P_{10} и Q_{01}^{20} в интервале $T_\infty - T_{\min}$. С учетом этих упрощений система (1) принимает вид

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = 2\,\frac{A\alpha_2(t) - B\alpha_1(t) + C}{\tau_{2V-V'}} - \frac{\alpha_1(t) - \alpha_{1\infty}}{\tau_{VT}^{(1)}},$$

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = -\varkappa\,\frac{A\alpha_2(t) - B\alpha_1(t) + C}{\tau_{2V-V'}} - \frac{\alpha_2(t) - \alpha_{2\infty}}{\tau_{VT}^{(2)}}. \qquad (3)$$

Здесь

$$A = [(r_1 + \alpha_{10})^2 e^{\Delta} - \alpha_{10}^2]/r_2,$$

$$B = [2(r_2 + \alpha_{20})\alpha_{10} - 2\alpha_{20}(r_1 + \alpha_{10}) e^{\Delta}]/r_2,$$

$$C = [\alpha_{10}^2 (r_2 + 2\alpha_{20}) - 2\alpha_{10}\alpha_{20}(r_1 + \alpha_{10}) e^{\Delta}]/r_2.$$

Совместное решение (2) и (3) позволяет найти зависимость α_1, α_2 и газовой температуры от времени:

$$\alpha_1(t) = \Lambda_1 e^{-\lambda_1 t} + \Lambda_2 e^{-\lambda_2 t} + \alpha_{1\infty}, \qquad (4)$$

$$\alpha_2(t) = \Lambda_3 e^{-\lambda_1 t} + \Lambda_4 e^{-\lambda_2 t} + \alpha_{2\infty},$$

$$T(t) - T_0 = \frac{m_1\Lambda_3 - m_2\Lambda_1}{\lambda_1}(1 - e^{-\lambda_1 t}) - \frac{m_1\Lambda_4 - m_2\Lambda_2}{\lambda_2}(1 - e^{-\lambda_2 t}), \qquad (5)$$

где

$$\lambda_1 = \frac{1}{\tau_{VT}^{(1)}}\,\frac{A\varkappa}{A\varkappa + 2B} + \frac{1}{\tau_{VT}^{(2)}}\,\frac{2B}{A\varkappa + 2B},$$

$$\lambda_2 = \frac{A\varkappa + 2B}{\tau_{2V-V'}} + \frac{1}{\tau_{VT}^{(1)}}\,\frac{2B}{A\varkappa + 2B} + \frac{1}{\tau_{VT}^{(2)}}\,\frac{A\varkappa}{A\varkappa + 2B},$$

а коэффициенты A_i и m_j ($i=1, 2, 3, 4, j=1, 2$) определяются из начальных условий и ввиду их громоздкости здесь не приводятся.

Если воспользоваться определением t_0 и t_1 из условий

$$\left.\frac{dT}{dt}\right|_{t=t_0}=0,\ \Delta T=T(t_1)-T_0=0,$$

то можно получить выражения, определяющие $\tau_{2V-V'}$ и τ_{VT} через экспериментально определяемые величины t_0, t_1, $\Delta T_{2V-V'}$ и $\Delta T_\Sigma=T(\infty)-T_0$:

$$\tau_{2V-V'}=t_0(A\varkappa+2B+\xi_1+\xi_2)\times$$
$$\times\left\{\ln\left[\frac{(A\varkappa+2B+\xi_1+\xi_2)^2}{\xi_1 A\varkappa+\xi_2\cdot 2B+\xi_1\xi_2}\frac{\Delta T_{2V-V'}}{\Delta T_\Sigma}\left(1+\frac{\Delta T_{2V-V'}}{\Delta T_\Sigma}\right)^{-1}\right]\right\}^{-1}, \tag{6}$$

при $\tau_{VT}^{(1)}\ll\tau_{VT}^{(2)}$

$$\tau_{VT}^{(1)}=t_1\frac{A\varkappa}{A\varkappa+2B}\left[\ln\left(1+\frac{\Delta T_{2V-V'}}{\Delta T_\Sigma}\right)\right]^{-1}. \tag{7}$$

Если $\tau_{VT}^{(1)}\gg\tau_{VT}^{(2)}$, то

$$\tau_{VT}^{(2)}=t_1\frac{2B}{A\varkappa+2B}\left[\ln\left(1+\frac{\Delta T_{2V-V'}}{\Delta T_\Sigma}\right)\right]^{-1}. \tag{8}$$

$$\Delta T_{2V-V'}=\frac{2E_1}{5K}\frac{\varkappa}{1+\varkappa}\times$$
$$\times\frac{[B(\delta-1)-\xi_1](\alpha_{10}-\alpha_{1\infty})-[A(\delta-1)+\xi_2(1+\delta)/\varkappa](\alpha_{20}-\alpha_{2\infty})}{A\varkappa+2B+\xi_1+\xi_2},$$

$$\Delta T_\Sigma=\frac{2E_1}{5k}\frac{\varkappa}{1+\varkappa}\left[\alpha_{10}-\alpha_{1\infty}+\frac{\delta+1}{\varkappa}(\alpha_{20}-\alpha_{2\infty})\right],$$

$$\delta=\frac{E_2-E_1}{E_1},\ \xi_i=\frac{\tau_{2V-V'}}{\tau_{VT}^{(i)}}.$$

Обычно $\Delta T_{2V-V'}/\Delta T_\Sigma\ll 1$. Тогда

$$\tau_{2V-V'}=t_0\frac{A\varkappa+2B}{x_0} \tag{6'}$$

и при $\tau_{VT}^{(1)}\ll\tau_{VT}^{(2)}$

$$\tau_{VT}^{(1)}=t_1\frac{A\varkappa}{A\varkappa+2B}\frac{\Delta T_\Sigma}{\Delta T_{2V-V'}}. \tag{7'}$$

В противоположном случае $\tau_{VT}^{(1)}\gg\tau_{VT}^{(2)}$

$$\tau_{VT}^{(2)}=t_1\frac{2B}{A\varkappa+2B}\frac{\Delta T_\Sigma}{\Delta T_{2V-V'}}. \tag{8'}$$

В (6′) x_0 — решение трансцендентного уравнения

$$e^{x_0}/x_0=t_1/t_0,\ x_0>1.$$

Формулы (6)—(8) или (6′)—(8′) позволяют определять время двухквантового $2V-V'$-обмена из данных по кинетическому охлаждению. Подчеркнем, что полученные формулы (6), (6′) — (8), (8′) справедливы при условии, что двухквантовый $2V-V'$-обмен более эффективен, чем одноквантовый. Такой случай встречается, например, в смеси CH_4—O_2. В настоящее время отсутствуют эксперименты по кинетическому охлаждению смеси CH_4—O_2, однако колебательная релаксация в этой смеси изучена достаточно подробно. Так в работе [3] оптико-акустическим методом определены константы скорости колебательных переходов в смеси CH_4—O_2, возбуждаемой гелий-неоновым лазером. В этой же работе указывается, что при двухквантовом обмене энергией между колебаниями метана ν_1 (2917 см$^{-1}$), ν_3 (3020 см$^{-1}$) и молекулы кислорода ($2v=3100$ см$^{-1}$) энергия поступательных степеней свободы будет переходить в колебательную, понижая газовую температуру T.

Величину кинетического охлаждения в этом эксперименте можно оценить на основе полученного в настоящей работе выражения для газовой температуры T.

Для смеси CH_4—O_2 $E_1(O_2)=1556$ см$^{-1}$, $E_2(CH_4)=2948$ см$^{-1}$; $r_1=1$, $r_2=4$. Мода 2 в CH_4 в соответствии с [3] объединяет колебания ν_3 (3020 см$^{-1}$) и ν_1 (2917 см$^{-1}$). По оценке [3]

$$\tau_{2V-V'}=4{,}1\cdot10^{-7}(1+\varkappa^{-1})\ \text{с},$$

$$\tau_{VT}=\tau_{VT}^{(2)}=1{,}26\cdot10^{-4}\,\frac{1+\varkappa^{-1}}{1+6\varkappa^{-1}}\ \text{с}.$$

При $T=300$ К, $P=60$ Тор, $\varkappa=5$, $\alpha_{10}=0{,}2$, $\alpha_{20}=1$ из (6) и (8) для параметров кинетического охлаждения получаем $\Delta T_{2V-V'}=3$ К, $t_0=0{,}59$ мкс, $t_1=1{,}8$ мкс.

Влияние двухквантового обмена будет сказываться и на величине эффекта кинетического охлаждения в смеси CH_3F—N_2, где в резонансе находятся уровни энергии $2\nu_6(CH_3F)=2364$ см$^{-1}$ и $v(N_2)=2359$ см$^{-1}$.

В работе [4] наблюдался небольшой эффект кинетического охлаждения в смеси CH_3F—Ar при импульсном возбуждении CH_3F CO_2-лазером. Добавление N_2 приведет к заметному увеличению глубины охлаждения.

Таким образом, проведенные оценки показывают, что эффект кинетического охлаждения, обязанный двухквантовому колебательному обмену, вполне доступен экспериментальному наблюдению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Джурабеков У. С., Осипов А. И., Панченко В. Я. Химическая физика, 1982, № 9, с. 1205. [2] Бирюков А. С., Гордиец Б. Ф. Журн. прикл. мех. и технич. физики, 1972, № 6, с. 29. [3] Avramides E., Hunter T. F. Mol. Phys., 1983, 48, p. 1333. [4] Shamah J., Flynn G. J. Chem. Phys., 1979, 70, p. 4928.

Поступила в редакцию
13.01.84