

- [4] М. М. Сушинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Изд. «Наука», М., 1969.
 [5] J. R. Sheer, J. C. Evans, W. E. Muelder, J. Overend. Spectrochim. Acta, 18, 57, 1962.
 [6] В. Г. Дашевский. Ж. структ. хим., 7, 93, 1966.
 [7] А. И. Китайгородский, К. В. Мирская, А. В. Товбис. Кристаллография, 13, 225, 1968.
 [8] А. И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. Изд. «Наука», М., 1971.
 [9] D. E. Williams. J. Chem. Phys., 47, 11, 1967.
 [10] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Механика. Изд. «Наука», М., 1965.

Поступило в Редакцию 20 февраля 1974 г.

УДК 539.194

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ВРЕМЕН КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ МОЛЕКУЛЫ CO_2 С УЧЕТОМ ЭФФЕКТА ТРАНСЛЯЦИОННОГО НАГРЕВАНИЯ

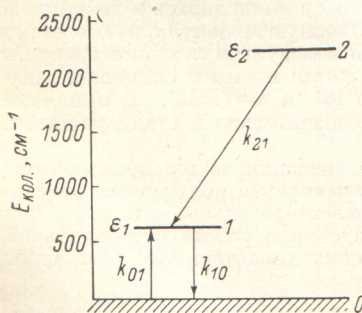
Т. М. Гуляева и П. И. Домнин

Определение скоростей переноса внутренней энергии в кинетическую из данных оптико-акустических измерений требует установления определенной зависимости между измеряемой величиной (сдвиг фазы сигнала от микрофона, регистрирующего изменение давления в оптико-акустической камере, относительно опорного сигнала, фиксирующего начальный момент возбуждения) и релаксационными параметрами исследуемой системы. Существует два подхода для установления подобной зависимости. В первом из них она выводится из кинетических уравнений для заселенностей различных колебательных состояний [1, 2]. Второй метод состоит в решении феноменологических уравнений, описывающих изменение энергии асимметричного, симметричного и деформационного колебаний на базе уравнений неравновесной термодинамики [3-5]. При этом, несмотря на тождественность теоретической модели релаксации, в обоих случаях окончательные выражения не совпадают. В [6] указывается, что подобное различие может быть объяснено учетом так называемого «эффекта трансляционного нагрева» в кинетическом рассмотрении релаксационного процесса. Суть его заключается в разогревании поступательных степеней свободы газовой системы, вследствие чего скорости прямых и обратных переходов будут меняться в течение процесса релаксации.

В данной работе сделана попытка учесть этот эффект при рассмотрении релаксации молекулы CO_2 из состояния 00^01 , пользуясь методикой, использованной в [7].

1. Чистый CO_2

Будем предполагать, что процесс передачи внутренней энергии из состояния (00^01) в кинетическую происходит в 2 этапа. В течение первого имеет место колебательно-колебательный обмен ($V-V$) между асимметричными и деформационно-симметричными колебаниями, характеризующийся временем релаксации τ_{VV} . При этом из одного асимметричного кванта может образоваться один или несколько деформационных квантов. На втором этапе происходит колебательно-поступательный ($V-T$) перенос энергии, характеризующийся параметром τ_{VT} .

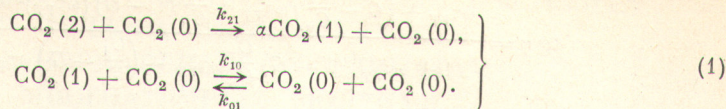


Пользуясь тем, что $V-V$ -обмен внутри данного типа колебаний происходит практически мгновенно, учитывая резонансный обмен между вторым обертоном деформационного колебания (030) и комбинационным уровнем (11^00), а также между основным симметричным состоянием (10^00) и первым обертоном деформационного колебания (020),

можно свести систему колебательных уровней молекулы CO_2 к трехуровневой модели, представленной на рисунке.

Здесь уровень 0 соответствует невозбужденному колебательному состоянию молекулы CO_2 , уровень 1 — состояниям (010), (020), (100), (030), (110); уровень

2 — асимметричному колебанию (001). На основании такой модели совокупность столкновительных реакций, описывающих релаксационный процесс, будет выглядеть следующим образом:



Основываясь на (1), запишем систему кинетических уравнений, определяющих изменение заселенностей колебательных уровней,

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_2(t)}{dt} &= I(t) - k_{21}N_2(t), \\ \frac{dN_1(t)}{dt} &= \alpha k_{21}N_2(t) - k_{10}(t)N_1(t) + k_{01}(t)N_0(t), \\ C_T \frac{dT(t)}{dt} &= \varepsilon_2 \left(1 - \frac{\alpha \varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right) k_{21}N_2(t) + \varepsilon_1 k_{10}(t)N_1(t) - \varepsilon_1 k_{01}(t)N_0(t), \\ N_2(t) + N_1(t) + N_0(t) &= \text{const}, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где $N_j(t)$ — заселенность уровня j ($j=0, 1, 2$) в единице объема газа, $T(t)$ — кинетическая температура газа, $I(t)$ — функция возбуждения уровня (001), C_T — удельная поступательная теплоемкость CO_2 , ε_2 и ε_1 — энергии уровней 2 и 1 соответственно, α — число деформационных квантов, образовавшихся на первом этапе релаксации

$$\alpha = \frac{3k_{21}^{(3)} + 2k_{21}^{(2)} + 1k_{21}^{(1)}}{k_{21}}. \quad (3)$$

Здесь $k_{21}^{(3)}$ — число переходов в единицу времени с уровня (001) на уровень (030) или (110), $k_{21}^{(2)}$ — число переходов в единицу времени с уровня (001) на уровень (020) или (100), $k_{21}^{(1)}$ — число переходов в единицу времени с уровня (001) на уровень (010).

Для решения системы (2) положим

$$\left. \begin{aligned} N_j(t) &= N_j^e + H_j(t), \\ T(t) &= T_e + J(t), \\ k_{10}(t) &= k_{10}^e + K_{10}(t), \\ k_{01}(t) &= k_{01}^e + K_{01}(t), \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где $j=0, 1, 2$; e обозначает равновесное значение параметров, а $H_j(t)$, $J(t)$, $K_{10}(t)$ и $K_{01}(t)$ — зависящие от времени малые отклонения от равновесных значений заселенностей, кинетической температуры и скоростей переходов.

Можно показать, что

$$K_{01}(t)N_0^e - K_{10}(t)N_1^e = k_{10}^e \frac{C_1}{\varepsilon_1} J(t), \quad (5)$$

где C_1 — колебательная теплоемкость уровня 1. Так как теплоемкость уровня 2 мала, можно положить $k_{21} = k_{21}^e$ равными нулю. Полагая, что возбуждение асимметричного колебания происходит по закону

$$I(t) = I + I_0 e^{i\omega t} \quad (6)$$

(ω — круговая частота модуляции радиационного сигнала), будем искать решение системы в виде

$$\left. \begin{aligned} H_j(t) &= \overline{\Delta N_j} + \Delta N_j e^{i\omega t}, \\ J(t) &= \overline{\Delta T} + \Delta T e^{i\omega t}, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

и $\overline{\Delta T}$ — отклонения от равновесных значений заселенностей и температуры при облучении системы немодулированным светом I .

Таким образом, получается система уравнений для ΔN_j и ΔT . В конечном счете нас интересует скорость изменения кинетической температуры $dT(t)/dt$, а точнее, связанная с ней величина тангенса сдвига фазы между исследуемым и опорным сигналами

$$\text{tg } \varphi = \frac{\text{Im} \frac{dT(t)}{dt}}{\text{Re} \frac{dT(t)}{dT}}. \quad (8)$$

Опуская подробные выкладки приведем конечное выражение для $\operatorname{tg} \varphi$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\omega \tau_{VV} + \left(G - \frac{C_1}{C_n}\right) \omega \tau_{VT} + \frac{C_T}{C_n} (1-G) (\omega \tau_{VT})^2 \omega \tau_{VV}}{1 + \omega \tau_{VT} \left[(1-G) \frac{C_T}{C_n} \omega \tau_{VT} + \left(\frac{C_1}{C_n} - G\right) \omega \tau_{VV} \right]}, \quad (9)$$

где $\tau_{VV}/k\xi_1$; $\tau_{VT} = 1/k\xi_0$; $C_n = C_T + C_1$ — полная удельная теплоемкость системы. $G = \alpha \varepsilon_1 / \varepsilon_2$.

Не вдаваясь в подробный анализ выражения (9), скажем только, что оно полностью совпадает с соответствующим ему выражением для $\operatorname{tg} \varphi$, приведенном в [4] и полученном на основе термодинамического рассмотрения процесса релаксации.

2. Смесь $[\text{CO}_2 + \text{благородные газы}]$

В этом случае формула для $\operatorname{tg} \varphi$ имеет вид (9) со следующими обозначениями

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\tau_{VV}} &= \frac{1-x}{\tau_{VV}^{CC}} + \frac{x}{\tau_{VV}^{CY}}, & \frac{1}{\tau_{VT}} &= \frac{1-x}{\tau_{VT}^{CC}} + \frac{x}{\tau_{VT}^{CY}}, \\ \frac{G}{\tau_{VV}} &= \frac{1-x}{\tau_{VV}^{CC}} G^{CC} + \frac{x}{\tau_{VV}^{CY}} G^{CY}, & G^{CC} &= \alpha \varepsilon_1 / \varepsilon_2, & G^{CY} &= \beta \varepsilon_1 / \varepsilon_2, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

$C_n = C_T + C_1$ — полная удельная теплоемкость смеси. Здесь Y означает инертный газ, а x — его молярная доля в смеси, β — число деформационных квантов, образующихся на первом этапе релаксации при столкновениях CO_2 — Y.

3. Смесь $\text{CO}_2 + \text{N}_2$

Уровни $v=1$ молекулы N_2 и 001 молекулы CO_2 находятся в резонансе и их можно объединить в один уровень. Не останавливаясь на подробных выкладках, приведем лишь конечное выражение для $\operatorname{tg} \varphi$ в случае смеси $\text{CO}_2 + \text{N}_2$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\omega \tau_{VV} + (1-x) \left(G - \frac{C_1}{C_n}\right) \omega \tau_{VT} + (1-G) \frac{C_T}{C_n} (\omega \tau_{VT})^2 \omega \tau_{VV}}{(1-x) + \omega \tau_{VT} \left[(1-G) (1-x) \frac{C_T}{C_n} \omega \tau_{VT} + \left(\frac{C_1}{C_n} - G\right) \omega \tau_{VV} \right]}. \quad (11)$$

Обозначения здесь такие же, как в (10), только под Y следует понимать молекулу N_2 .

Можно отметить, что вид формулы (11) полностью совпадает с соответствующей ей формулой (3.1), полученной из термодинамических рассмотрений в работе [5].

Литература

- [1] M. Huetz-Aubert et al. Compt. Rend., B268, 1068, 1969.
- [2] F. Cannemeijer, M. H. De Vasconcelos, A. E. De Vries. Physica, 53, 77, 1971.
- [3] R. Tripodi, W. G. Vincenti. J. Chem. Phys., 55, № 5, 1971.
- [4] M. Huetz-Aubert, Ph. Chevalier, R. Tripodi. J. Chem. Phys., 54, 2289, 1971.
- [5] M. Huetz-Aubert, R. Tripodi. J. Chem. Phys., 55, 5724, 1971.
- [6] R. Tripodi. J. Chem. Phys., 52, 3298, 1970.
- [7] J. T. Yardley, C. B. Moore. J. Chem. Phys., 49, 1111, 1968.

Поступило в Редакцию 14 марта 1974 г.