

由衰减常数确定振动弛豫速率

严海星

(中国科学院力学研究所)

分子的振动弛豫过程,在高速气体动力学、化学动力学及超声的许多过程中,特别是在分子激光器中^[1],起着重要的作用。已积累了丰富的弛豫实验数据^[2]。但是,弛豫实验中只能测得某宏观物理量的变化,如在激波管或激光荧光实验中,观察特定波长的光辐射随时间的变化,可监视相应振型的弛豫过程^[3,4]。这种变化除开始的短暂时期外,呈 $I - I_\infty = I_0 e^{-\lambda t}$ 形式。衰减常数 λ 中包含着体系内各种弛豫速率的信息,但除纯双原子分子外,它并不简单地就是某一过程的速率。这就提出了一个如何由衰减常数确定弛豫速率的问题。

已往的工作大都采用了简化处理,模型过于粗糙,使用范围也有限,并且处理 $V-T$ 数据的 Schäfer 公式^[5]与处理 $V-V$ 数据的公式互不相关。

本文提出了一种普遍的数据处理方法,得到了不同具体情况(如单 λ 和双 λ) 下的公式;并将 $V-V$ 与 $V-T$ 速率的处理统一起来,说明 Schäfer 公式只是普遍公式在特定条件下的近似。还以 CO_2 体系为例,指出 [2-4] 所给的数据不够准确。

1. 方法和普遍公式 对于实验体系,根据一定的弛豫机制,列出描述各种传能过程的弛豫方程组,再对相对偏差

$$X_i = 1 - \frac{E_i}{E_i(T)} \quad (1)$$

展开,由线性化的方程组的特征方程 $f(\lambda, K_i) = 0$ 得到指数常数 λ 与速率 K_i 的关系,据此即可反解出 $K_i = K_i(\lambda, K_{i+j})$,用实验测得的 λ 和已知的 K_j 得到欲求的 K_i 。

以 CO_2 体系为例,给出具体公式。在 $\text{CO}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}$ 混合物中,弛豫机制为^[4] $\nu_N \leftrightarrow T$, $\nu_N \leftrightarrow \text{CO}_2(\nu_3)$, $\text{CO}_2(\nu_3 \leftrightarrow \nu_1 + \nu_2)$, $\text{CO}_2(\nu_1 \leftrightarrow 2\nu_2)$, $\text{CO}_2(\nu_2) \leftrightarrow T$ 。其弛豫方程组为

$$\begin{cases} \frac{dE_1}{dt} = \left(\frac{dE_1}{dt}\right)_{\nu_1 \rightarrow 2\nu_2} - \frac{\theta_1}{\theta_2} \left(\frac{dE_2}{dt}\right)_{\nu_3 \rightarrow \nu_1 + \nu_2} \\ \frac{dE_2}{dt} = \left(\frac{dE_2}{dt}\right)_{\nu_3 \rightarrow \nu_1 + \nu_2} - \frac{2\theta_2}{\theta_1} \left(\frac{dE_1}{dt}\right)_{\nu_1 \rightarrow 2\nu_2} + \left(\frac{dE_2}{dt}\right)_{\nu_2 \rightarrow T} \\ \frac{dE_3}{dt} = -\frac{\theta_3}{\theta_2} \left(\frac{dE_2}{dt}\right)_{\nu_3 \rightarrow \nu_1 + \nu_2} + \left(\frac{dE_3}{dt}\right)_{\nu_3 \rightarrow \nu_N} \\ \frac{dE_N}{dt} = \left(\frac{dE_N}{dt}\right)_{\nu_N \rightarrow T} - \frac{\theta_N}{\theta_3} \left(\frac{dE_3}{dt}\right)_{\nu_3 \rightarrow \nu_N} \end{cases} \quad (2)$$

本文于1978年6月29日收到。

其中弛豫项见 [1, 6]. 关于 X_i 的线性化方程组的解为

$$X_i = \sum_j C_{ij} e^{-\lambda_j t} \quad (3)$$

其中 C_{ij} 为依赖于初始条件的常数, 指数常数所满足的特征方程是关于 λ 的四次多项式.

由于存在 Fermi 共振, $\nu_1 \rightarrow 2\nu_2$ 的速率甚快, 加之至今缺乏此过程精确完整的速率数据, 所以实用上常取 ν_1 和 ν_2 平衡的近似, 即认为 $\nu_1 \rightarrow 2\nu_2$ 的速率远较 λ 和其它所有速率大. 这时特征方程变为

$$\begin{aligned} f(\lambda) = & \frac{1}{\tau_N \tau_2 \tau_{3 \rightarrow N}} \cdot \frac{(1-\rho_3)(1-\rho_1)}{(1-\rho_N)(1-\rho_2)^2} + \frac{1}{\tau_{3 \rightarrow 1+2}} \left[\frac{1}{\tau_N \tau_2} \cdot \frac{1-\rho_3}{(1-\rho_2)^3} + \frac{1}{\tau_N \tau_{3 \rightarrow N}} \right. \\ & \cdot \frac{9\rho_3}{2\rho_2(1-\rho_2)(1-\rho_N)} + \frac{1}{\tau_2 \tau_{3 \rightarrow N}} \cdot \frac{\psi_c \rho_3 (1-\rho_N)}{\psi_N \rho_N (1-\rho_2)^3} \left. \right] - \left[\frac{1}{\tau_2 \tau_N} \cdot \frac{1-\rho_1}{(1-\rho_2)^2} \right. \\ & + \frac{1}{\tau_N \tau_{3 \rightarrow N}} \cdot \frac{(1-\rho_1)(1-\rho_3)}{(1-\rho_2)^2(1-\rho_N)} + \frac{1}{\tau_N \tau_{3 \rightarrow N}} \cdot \frac{2\rho_1(1-\rho_3)}{\rho_2(1-\rho_1)(1-\rho_N)} + \frac{1}{\tau_2 \tau_{3 \rightarrow N}} \\ & \cdot \frac{\psi_c \rho_3 (1-\rho_N)(1-\rho_1)}{\psi_N \rho_N (1-\rho_3)(1-\rho_2)^2} + \frac{1}{\tau_2 \tau_{3 \rightarrow N}} \cdot \frac{(1-\rho_1)(1-\rho_3)}{(1-\rho_2)^2(1-\rho_N)} \left. \right] \lambda - \frac{\lambda}{\tau_{3 \rightarrow 1+2}} \left\{ \left[\frac{1}{\tau_N} \right. \right. \\ & + \frac{1}{\tau_{3 \rightarrow N}} \cdot \frac{\psi_c \rho_3 (1-\rho_N)}{\psi_N \rho_N (1-\rho_3)} \left. \right] \cdot \left[\frac{9\rho_3}{2\rho_2(1-\rho_2)(1-\rho_3)} + \frac{1-\rho_3}{(1-\rho_2)^3} \right. \\ & + \left. \left. \frac{2\rho_1(1-\rho_3)}{\rho_2(1-\rho_1)^2(1-\rho_1)} \right] + \frac{1}{\tau_2} \cdot \frac{1-\rho_3}{(1-\rho_2)^3} + \frac{1}{\tau_{3 \rightarrow N}} \cdot \frac{9\rho_3}{2\rho_2(1-\rho_2)(1-\rho_N)} \right\} \\ & + \left\{ \frac{1}{\tau_2} \cdot \frac{1-\rho_1}{(1-\rho_2)^2} + \frac{1}{\tau_{3 \rightarrow N}} \cdot \frac{(1-\rho_1)(1-\rho_3)}{(1-\rho_2)^2(1-\rho_N)} + \frac{1}{\tau_{3 \rightarrow N}} \cdot \frac{2\rho_1(1-\rho_3)}{\rho_2(1-\rho_1)(1-\rho_N)} \right. \\ & + \left. \left[\frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_{3 \rightarrow N}} \cdot \frac{\psi_c \rho_3 (1-\rho_N)}{\psi_N \rho_N (1-\rho_3)} \right] \cdot \left[\frac{1-\rho_1}{(1-\rho_2)^2} + \frac{2\rho_1}{\rho_2(1-\rho_1)} \right] \right\} \lambda^2 + \frac{\lambda^2}{\tau_{3 \rightarrow 1+2}} \\ & \cdot \left[\frac{9\rho_3}{2\rho_2(1-\rho_2)(1-\rho_3)} + \frac{1-\rho_3}{(1-\rho_2)^3} + \frac{2\rho_1(1-\rho_3)}{\rho_2(1-\rho_1)^2(1-\rho_2)} \right] \\ & - \left[\frac{1-\rho_1}{(1-\rho_2)^2} + \frac{2\rho_1}{\rho_2(1-\rho_1)} \right] \lambda^3 = 0 \quad (4) \end{aligned}$$

其中

$$\rho_i = \exp(-\theta_i/T) \quad (5)$$

过程 A 的

$$\frac{1}{\tau_A} = N^{(V)} \sum_M \phi_M \cdot K[A; M] \quad (6)$$

ϕ 为克分子分数, θ 为振动特征温度, $N^{(V)}$ 为单位体积内粒子数, 式 (6) 为对体系内各组分求和, K 为该过程的弛豫速率.

在谐振子近似下, 不难证明, 跃迁量子数为 1 的基频辐射的强度 I 与该振型的振动能 E 成正比^[7]. 实验中测量基频辐射的强度随时间的变化, 定出衰减常数. 显然, 这种衰减常数应与该振型的 X_i 的特征根完全对应. 若有些特征根甚大, 其对 (3) 的贡献将在极短的时间内衰减至 0. 这样, 包含多个特征根的体系, 就变得只能从实验测得一、二个衰减常数了. 单 λ 时, 可由 (4), 用此 λ 和其它已知的速率求出一个欲知的速率, 进而由式 (6), 用纯 CO_2 实验中得到的 $K[A; C]$ 和已知的 ϕ , 求得未知的 $K[A; N]$. 若实验可测

得双 λ , 则将 $f(\lambda_1) = 0$ 与 $f(\lambda_2) = 0$ 联立, 解得两个欲求的速率.

在纯 CO_2 和 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中, 弛豫过程只有 $\text{CO}_2(\nu_3 \leftrightarrow \nu_1 + \nu_2)$, $\text{CO}_2(\nu_1 \leftrightarrow 2\nu_2)$, $\text{CO}_2(\nu_2) \leftrightarrow T$. 取 ν_1 与 ν_2 平衡后所得的特征方程, 相当于在 (4) 中取 $\frac{1}{\tau_N} = \frac{1}{\tau_{3 \rightarrow N}} = 0$. 单 λ 时可得

$$\frac{1}{\tau_{3 \rightarrow 1+2}} = \left\{ \frac{\lambda}{\tau_2} \cdot \frac{1 - \rho_1}{(1 - \rho_2)^2} - \lambda^2 \left[\frac{1 - \rho_1}{(1 - \rho_2)^2} + \frac{2\rho_1}{\rho_2(1 - \rho_1)} \right] \right\} / \left\{ \frac{1}{\tau_2} \cdot \frac{1 - \rho_3}{(1 - \rho_2)^3} - \lambda \left[\frac{9\rho_3}{2\rho_2(1 - \rho_2)(1 - \rho_3)} + \frac{1 - \rho_3}{(1 - \rho_2)^3} + \frac{2\rho_1(1 - \rho_3)}{\rho_2(1 - \rho_1)^2(1 - \rho_2)} \right] \right\} \quad (7)$$

若取 $\nu_3 \rightarrow 3\nu_2$ 作为 CO_2 分子内的 $V\text{-}V$ 交换的机制, 需在 (2) 中用 $\nu_3 \rightarrow 3\nu_2$ 的弛豫项代替 $\nu_3 \rightarrow \nu_1 + \nu_2$ 的项. 所得特征方程在取 ν_1 与 ν_2 平衡的近似后, 与 (4) 或 (7) 相比, 有简单的换算关系

$$\frac{1}{\tau_{3 \rightarrow 2}} = \frac{(1 - \rho_2)^2}{1 - \rho_1} \cdot \frac{1}{\tau_{3 \rightarrow 1+2}} \quad (8)$$

2. 作为极限情况的 $V\text{-}T$ 速率公式 由一些传统实验 (如超声和激波管) 测得的总弛豫时间 $\tau_{\text{总}}$, 换算出体系最低振动能级的 $V\text{-}T$ 弛豫时间 τ_i 的 Schäfer 公式为^[5]

$$\tau_i = \frac{C_V(\nu_i)}{C_V} \cdot \tau_{\text{总}} \quad (9)$$

C_V 为总振动定容比热, $C_V(\nu_i)$ 为 ν_i 振型的贡献. 它一直被广泛地应用.

实际上, $V\text{-}T$ 速率公式, 可由体系内 $V\text{-}V$ 速率远大于 $V\text{-}T$ 速率的极限情况得出. 如对于纯 CO_2 , 在式 (7) 中取 $\frac{1}{\tau_{3 \rightarrow 1+2}} \gg \frac{1}{\tau_2}$, λ , 所得形式和式 (9) 类似. 与代入振动比热表达式后的式 (9) 相比, 可知 Schäfer 公式只是这种极限情况下的近似. 由表 1 可见, 对于 CO_2 , 在低温下它是一个较好的近似.

表 1 Schäfer 公式与取极限情况的式 (7) 的比较

$T(K)$	(7) 式的因子	Schäfer 公式的因子	相对偏差(%)
1576	0.5966	0.5531	-7.3
1052	0.6472	0.6092	-5.9
800	0.7007	0.6691	-4.5
300	0.9439	0.9393	-0.5

对于其它体系和其它弛豫机制, 结果类似.

3. 数值结果 表 2 和表 3 列出 $K_{\nu_3 \rightarrow 3\nu_2}$ 的数据处理结果. K_{TB} 和 K_{RWG} 分别为采用 [2, 3] 和 [4] 所使用的近似而得到的结果, 或直接取自文献的数据; K 为本文结果 (衰减常数的实验数据取自 [3, 4]).

由表可见, 除 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 外, 差别都较大, 可高达约百分之四十. 由于不同温度下偏差不同, 还会造成温度依赖关系上的差别.

4. 讨论 本文方法的基础是对非线性的弛豫方程组进行线性化. 实验测量和理论分析均表明, X_i 随时间的变化呈指数衰减. 这就意味着二次以上的项都比一次项快得多地

表 2 单衰减常数的结果 K 单位: $10^{-15} \text{cm}^3/\text{part} \cdot \text{sec}$. (下同)

体 系	$T(K)$	K_{TB}	K	相对偏差(%)
纯 CO_2	2297	287	228	25.9
	1520	243	201	20.9
	1000	151	132	14.4
	800	82.3	74.2	10.9
	500	26.9	25.9	3.9
	300	9.18	9.16	0.2
$\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	970.6	500.7	530.8	-5.7
	787.3	683.9	709.5	-3.6
	500	935.0	939.6	-0.49
	300	798.96	799.02	-0.0075
$\text{CO}_2\text{-N}_2$	1380	919.8	1435.1	-35.9
	1192	157.2	234.8	-33.0
	1056	97.55	100.7	-3.3
	963.0	58.45	46.69	25.2
	852.0	31.46	30.25	4.0
	792.0	47.65	35.84	33.0

表 3 $\text{CO}_2\text{-N}_2$ 双衰减常数结果

$T(K)$	900	700	500	300
K_{RWG}	44.18	17.36	7.72	3.02
K	49.52	21.39	8.931	2.776
相对偏差(%)	-10.8	-18.8	-13.5	8.7

趋于 0, 即高次项只可能对信号在初始的短时间内的行为有影响, 而我们感兴趣的是相当长时间以后的信号衰减情况, 它将主要依赖线性项。对于激光荧光实验的具体条件所做的估算表明, 即使在偏离平衡程度很大的初始阶段, 方程中线性项仍是主要的。在其它偏离平衡程度甚小 ($X_i \ll 1$) 的实验中, 线性化近似无疑更是始终成立的。

TB^[2,3] 和 RWG^[4] 分别对单 λ 和双 λ 作了处理。我们来分析一下他们采用的近似的本质。不难证明, 由本文公式出发, 取 $\frac{1}{\tau_2} \rightarrow \infty$ (相当于认为 $X_2 = 0$), 便能得到他们使用的公式。他们采用的这种近似, 显然过于粗糙。

弛豫机制是数据处理的出发点。一般说来, 弛豫机制的确定, 主要靠理论分析。近年来, 许多人从理论和实验的结合上对弛豫机制进行研究, 取得了不少进展^[6]。指出在不同混合物中, 甚至同一体系在不同温度下, 可能有不同的机制。

按 Schäfer 公式求出的 $V\text{-}T$ 速率, 会有一定误差。特别是当体系内 $V\text{-}V$ 速率并不

比 $V-T$ 速率大很多时,采用 Schäfer 公式是不妥的,而按本文公式可恰当地处理数据。

由于总是用某些过程的数据来求得其它过程的速率,若作为基础的数据不准,将可能使求得的速率有大的误差,甚至无意义(如为负值)。在光声法中,也有类似情况出现^[8]。因此,对以何种速率作为数据处理的出发点,要慎重选择。但从另一角度看,这也提供了一种对已有速率数据进行检验、鉴别的有力手段。

参 考 文 献

- [1] 严海星,陈丽吟,力学学报, 4(1978), 274.
- [2] Taylor, R. L. & Bitterman, S., *Rev. Mod. Phys.*, **41**, 1 (1969), 26.
- [3] Taylor, R. L. & Bitterman, S., *Shock Tube*, ed. by Glass, I. I., (7 届激波管会议录), Univ. of Toronto Press (1969), 577.
- [4] Rosser, W. A., Wood, A. D. & Gerry, E. T., *J. Chem. Phys.*, **50**, 11 (1969), 4996.
- [5] Schäfer, K., *Z. Phys. Chem.*, **B 46** (1940), 212.
- [6] 严海星,激光, **6**, 10(1979), 1.
- [7] Decius, J. C., *J. Chem. Phys.*, **32**, 4 (1960), 1262.
- [8] Huetz-Aubert, M. & Lepoufre, F., *Physica*, **78**, 3 (1974), 435; Huetz-Aubert, M., et al., *Physica*, **93** c, 2 (1978), 237.

DETERMINATION OF VIBRATIONAL RELAXATION RATES FROM DECAY CONSTANTS

Yan Hai-xing

(Institute of Mechanics, Academia Sinica)