

对振动弛豫方程的推广和讨论

严海星

(中国科学院力学研究所)

Extension and discussion of vibrational relaxation equations

Yan Haixing

(Institute of Mechanics, Academia Sinica)

Abstract

The extension of vibrational relaxation equations to the case of degenerate vibrational modes is given and the meaning of vibrational transition probability and the applicable conditions for the equations are discussed.

一、引 言

对振动弛豫方程,自1936年以来已作过广泛的研究^[1~4],并在分析弛豫实验数据和研究包含弛豫过程的物理、力学现象中,得到广泛的应用^[5]。

文献中对包含简并振型的弛豫方程的使用,一直存在着含混之处。如文献[4, 6, 7]都在弛豫项前未加说明地引入了一些系数,这是无法理解的。又有不少人采用的是近似的甚至是包含着错误的弛豫方程^[8~11]。这都会对包括弛豫过程的一些物理、力学问题的理论分析带来显著的影响^[5, 12],并且会在处理和使用弛豫数据时造成混乱。

本文的目的是将弛豫方程推广到每个振型都存在简并的普遍情况,明确弛豫方程成立的基本假设和适用条件,了解跃迁几率的具体含义,并对有关的一些问题进行讨论。

二、公 式

可以将 $V-T$, 分子内和分子间 $V-V$ 交换的振动弛豫过程用一种普遍形式表达:

$$A[A1(v_1), A2(v_2)] + B[B3(v_3)] \rightleftharpoons A[A1(v_1-m), A2(v_2+l)] + B[B3(v_3+n)] + \Delta E \quad (1)$$

设 $A1$ 、 $A2$ 、 $B3$ 振型的简并度分别为 g_1 、 g_2 、 g_3 。可以把简并振型看作由 g_i 个能量间隔彼此相等的子振型组成,用 $A11, \dots, A1g_1$; $A21, \dots, A2g_2$; $B31, \dots, B3g_3$ 表示。

考虑到所有(1)型反应对 $A1$ 振型的子振型的某种量子数分布 $\{v_{A1p}\} \left(\sum_{p=1}^{g_1} v_{A1p} = v_1 \right)$ 的粒子数 $n_{A1}(\{v_{A1p}\})$ 的影响, 可得

$$\begin{aligned} \frac{dn_{A1}(\{v_{A1p}\})}{dt} = & \sum_{v_{A21}} \dots \sum_{v_{B31}} \dots \sum_{v_{B3q}} Z_{AB} \{ \dots + P[\{v_{A1p} - \Delta v_{A1p} \rightarrow v_{A1p}\}, \\ & \{v_{A2q} + \Delta v_{A2q} \rightarrow v_{A2q}\}; \{v_{B3r} + \Delta v_{B3r} \rightarrow v_{B3r}\}] \times n_{A1, A2}(\{v_{A1p} - \Delta v_{A1p}\}, \\ & \{v_{A2q} + \Delta v_{A2q}\}) \times n_{B3}^{(V)}(\{v_{B3r} + \Delta v_{B3r}\}) - P[\{v_{A1p} \rightarrow v_{A1p} - \Delta v_{A1p}\}, \\ & \{v_{A2q} \rightarrow v_{A2q} + \Delta v_{A2q}\}; \{v_{B3r} \rightarrow v_{B3r} + \Delta v_{B3r}\}] \times n_{A1, A2}(\{v_{A1p}\}, \\ & \{v_{A2q}\}) \times n_{B3}^{(V)}(\{v_{B3r}\}) + P[\{v_{A1p} + \Delta v_{A1p} \rightarrow v_{A1p}\}, \{v_{A2q} - \Delta v_{A2q} \rightarrow v_{A2q}\}; \\ & \{v_{B3r} - \Delta v_{B3r} \rightarrow v_{B3r}\}] \times n_{A1, A2}(\{v_{A1p} + \Delta v_{A1p}\}, \\ & \{v_{A2q} - \Delta v_{A2q}\}) \times n_{B3}^{(V)}(\{v_{B3r} - \Delta v_{B3r}\}) - P[\{v_{A1p} \rightarrow v_{A1p} + \Delta v_{A1p}\}, \\ & \{v_{A2q} \rightarrow v_{A2q} - \Delta v_{A2q}\}; \{v_{B3r} \rightarrow v_{B3r} - \Delta v_{B3r}\}] \times n_{A1, A2}(\{v_{A1p}\}, \\ & \{v_{A2q}\}) \times n_{B3}^{(V)}(\{v_{B3r}\}) + \dots \} \end{aligned} \quad (2)$$

其中一个 A 分子与一个 B 分子的碰撞频率^[13]

$$Z_{AB} = (8\pi kT / \mu_{AB})^{\frac{1}{2}} \sigma_{AB}^2 \quad (3)$$

n 表示满足相应的量子数分布的粒子数; 上标 (V) 表示单位体积内的粒子数; n_{A1} 可为任意指定的一团 A 分子, 如既可为单位体积内的, 也可为单位质量混合气体中的 A 分子。(2)式中的跃迁量子数需满足

$$\sum_{p=1}^{g_1} \Delta v_{A1p} = m, \quad \sum_{q=1}^{g_2} \Delta v_{A2q} = l, \quad \sum_{r=1}^{g_3} \Delta v_{B3r} = n \quad (4)$$

(2)式中的 $\{\dots\}$ 中包括满足(4)的所有组合, 其数量为

$$G = \frac{\prod_{p=1}^{g_1-1} (m+p)}{(g_1-1)!} \times \frac{\prod_{q=1}^{g_2-1} (l+q)}{(g_2-1)!} \times \frac{\prod_{r=1}^{g_3-1} (n+r)}{(g_3-1)!} \quad (5)$$

当某振型简并度为 1 时, 式中相应的贡献项亦为 1。

在谐振子假设下, $A1$ 振型的振动能

$$E_{A1} = \sum_{v_{A11}} \dots \sum_{v_{A1g_1}} \left(\sum_{p=1}^{g_1} v_{A1p} \right) h\nu_1 \times n_{A1}(\{v_{A1p}\}) \quad (6)$$

便可将(2)式化为 dE_{A1}/dt 的形式。再利用细致平衡原理^[1~3]

$$\begin{aligned} & P[\{v_{A1p} - \Delta v_{A1p} \rightarrow v_{A1p}\}, \{v_{A2q} + \Delta v_{A2q} \rightarrow v_{A2q}\}; \{v_{B3r} + \Delta v_{B3r} \rightarrow v_{B3r}\}] \\ & = \rho_1^m \rho_2^{-l} \rho_3^{-n} \times P[\{v_{A1p} \rightarrow v_{A1p} - \Delta v_{A1p}\}, \{v_{A2q} \rightarrow v_{A2q} + \Delta v_{A2q}\}; \{v_{B3r} \rightarrow v_{B3r} + \Delta v_{B3r}\}] \end{aligned} \quad (7)$$

其中

$$\rho_i = \exp(-h\nu_i/kT) \quad (8)$$

和碰撞跃迁的 Landau-Teller 定则^[1, 3, 14]

$$\begin{aligned} & P[\{v_{A1p} + \Delta v_{A1p} \rightarrow v_{A1p}\}, \{v_{A2q} \rightarrow v_{A2q} + \Delta v_{A2q}\}; \{v_{B3r} \rightarrow v_{B3r} + \Delta v_{B3r}\}] \\ & = [(\Delta v_{A11})! \dots (\Delta v_{A21})! \dots (\Delta v_{B31})! \dots]^{-1} \\ & \times \left[\prod_{p=1}^{\Delta v_{A11}} (v_{A11} + p) \dots \prod_{q=1}^{\Delta v_{A21}} (v_{A21} + q) \dots \prod_{r=1}^{\Delta v_{B31}} (v_{B31} + r) \dots \right] \\ & \times P[\{v_{A1p} \rightarrow 0\}, \{0 \rightarrow \Delta v_{A2q}\}; \{0 \rightarrow \Delta v_{B3r}\}] \end{aligned} \quad (9)$$

并假设每个振型内部(包括各子振型)存在准平衡分布, 有共同的特征温度 T_i , 即

$$n_{A1, A2}(\{v_{A1p}\}, \{v_{A2q}\}) = N_A [1 - \exp(h\nu_1/kT_1)]^{g_1} [1 - \exp(h\nu_2/kT_2)]^{g_2} \times \exp\left[-\left(\sum_{p=1}^{g_1} v_{A1p}\right)h\nu_1/kT_1 - \left(\sum_{q=1}^{g_2} v_{A2q}\right)h\nu_2/kT_2\right] \quad (10)$$

$$n_{B3}^{(V)}(\{v_{B3r}\}) = N_B^{(V)} [1 - \exp(h\nu_3/kT_3)]^{g_3} \exp\left[-\left(\sum_{r=1}^{g_3} v_{B3r}\right)h\nu_3/kT_3\right] \quad (11)$$

可化简得到

$$\begin{aligned} \frac{dE_{A1}}{dt} = & Z_{AB} m h \nu_1 N_A N_B^{(V)} \times P[A1(m \rightarrow 0), A2(0 \rightarrow l); \\ & B3(0 \rightarrow n)] \times \left(\frac{\rho_1}{1-\rho_1}\right)^m \left(\frac{1}{1-\rho_2}\right)^l \left(\frac{1}{1-\rho_3}\right)^n \\ & \times \left\{ \left[1 - \rho_1 \left(1 - \frac{E_{A1}}{E_{A1}(T)}\right)\right]^m \left[\frac{E_{A2}}{E_{A2}(T)}\right]^l \left[\frac{E_{B3}}{E_{B3}(T)}\right]^n \right. \\ & \left. - \left[\frac{E_{A1}}{E_{A1}(T)}\right]^m \left[1 - \rho_2 \left(1 - \frac{E_{A2}}{E_{A2}(T)}\right)\right]^l \left[1 - \rho_3 \left(1 - \frac{E_{B3}}{E_{B3}(T)}\right)\right]^n \right\} \quad (12) \end{aligned}$$

其中简并振型的振动能^[13]

$$E_{A1} = \frac{g_1 N_A h \nu_1}{\exp(h\nu_1/kT_1) - 1} \quad (13)$$

其平衡值

$$E_{A1}(T) = \frac{g_1 N_A h \nu_1}{\exp(h\nu_1/kT) - 1} \quad (14)$$

E_{A2} 、 E_{B3} 表达式类似。(12)式中的跃迁几率

$$\begin{aligned} & P[A1(m \rightarrow 0), A2(0 \rightarrow l), B3(0 \rightarrow n)] \\ & = \sum P[\{\Delta v_{A1p} \rightarrow 0\}, \{0 \rightarrow \Delta v_{A2q}\}; \{0 \rightarrow \Delta v_{B3r}\}] \quad (15) \end{aligned}$$

其中是对满足(4)的所有组合求和。

可以类似地写出 $\frac{dE_{A2}}{dt}$ 等的表达式,并可方便地推广到更复杂的弛豫过程。

三、讨 论

1. 推导过程中采用的近似

和 LT^[1], SSH^[2] 理论一样,推导中采用了三个近似,一是谐振子假设;二是认为振型内部存在准平衡分布;三是使用了振动跃迁几率的互推公式。关于振动跃迁几率的互推公式,马兴孝最近作了专门的分析^[14],认为公式可用于包含振动—转动能量交换过程和任意形式的相互作用势;认为推导互推公式中所采用的一级微扰理论,在跃迁几率不很大时是可用的;推导中包含的其它近似均与谐振子近似相应。

非谐振子的能级可表示为^[15]

$$E_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e X_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (16)$$

非谐性一般可用第二项和第一项的比值 $X_e \left(v + \frac{1}{2}\right)$ 来估计。将几种有代表性的分子的数据列于表 1。由表可见,在 $v=5$ 的较高振动能级,非谐性一般为 1~4%,而含氢的分子可达百分之十几。但是,非谐性在体系内显现出的效应的大小,与该能级的实际集居数有关,因为即使非

表1 $v=5$ 时几种分子非谐性效应的估算

分子	ω_e (厘米 ⁻¹)	$\omega_e X_e$ (厘米 ⁻¹)	$X_e(v+\frac{1}{2})$	$v=5$ 能级与 $v=0$ 能级集居数之比		
				5000K	2000K	300K
$N_2 X^1 \Sigma_g^+$	2359.61	14.456	3.4%	0.038	2.8×10^{-4}	2.1×10^{-24}
$H_2 X^1 \Sigma_g^+$	4395.2 ₄	117.99 ₅	14.8%	0.0049	1.7×10^{-6}	3.1×10^{-39}
$CO_2(\nu_2)$	672.2	1.3	1.2%*	0.384	0.091	1.2×10^{-7}
$CO_2(\nu_3)$	2396.4	12.5	2.9%	0.037	2.6×10^{-4}	1.1×10^{-24}

* 由于振型为二度简并, 比值为 $X_e(v+1)$

谐性很强, 只要该能级的粒子数甚少, 这种非谐性仍对体系无实际影响。将此二方面因素结合起来看, 谐振子近似, 即使对于含氢的分子, 在几千度的高温下, 仍不失为一个好近似。

振型内存在准平衡分布的假设, 是基于振型内不同振动能级之间存在共振交换, 即使存在非谐性, 也是极好的近共振交换, 其速率要比一般的振型之间的弛豫速率大几个数量级^[16]。所以, 除涉及极快过程的问题(如强、短脉冲激光), 均可认为准平衡假设是一个相当好的近似。

2. 关于“过头”跃迁

推导中实际上还隐含了另一个近似, 即没考虑“过头”跃迁。本来, 为了实现振型的总跃迁量子数[即满足(4)式], 可以由某些子振型的“过头”跃迁与另外的子振型向相反方向的跃迁组合而成。比如, 二度简并振型的 $0 \rightarrow 1$ 跃迁, 除了可由二子振型的 $0 \rightarrow 1$ 与 $0 \rightarrow 0$ 跃迁组成外, 还可通过 $0 \rightarrow 2$ 与 $1 \rightarrow 0$, 甚至 $0 \rightarrow 3$ 与 $2 \rightarrow 0$ 组成。

按 SSH 理论^[2], 分子相互作用势为指数排斥势

$$V_{Ai}(S_{Ai}) = e^{-\beta_{Ai} S_{Ai}} \quad (17)$$

其中 S_{Ai} 为振动特征坐标, β_{Ai} 为位势参数。跃迁矩阵元为^[3]

$$\langle i | V_{Ai}(S_{Ai}) | i+m \rangle = \frac{C \beta_{Ai}^m}{m! 2^{m/2} \alpha_{Ai}^m} [(i+m)(i+m-1)\dots(i+1)]^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

$$\langle i | V_{Ai}(S_{Ai}) | i-m \rangle = \frac{C \beta_{Ai}^m}{m! 2^{m/2} \alpha_{Ai}^m} [i(i-1)\dots(i-m+1)]^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

其中 $\alpha_{Ai} = (\mu_{Ai} \nu_{Ai} / h)^{\frac{1}{2}}$, μ_{Ai} 为振子的折合质量, ν_{Ai} 为振动特征频率, C 为常数。跃迁几率正比于矩阵元平方的乘积。以 $0 \rightarrow 1$ 跃迁为例, 有

$$\frac{P[A_{11}(0 \rightarrow 2), A_{12}(1 \rightarrow 0)]}{P[A_{11}(0 \rightarrow 1), A_{12}(0 \rightarrow 0)]} = \frac{\beta^4}{8\alpha^4}$$

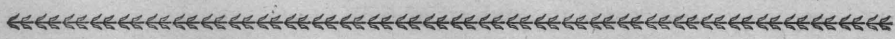
而 $\alpha \approx 20 \text{ \AA}$, $\beta \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$ ^[17], 此比值约为 6×10^{-5} , 因此, 忽略“过头”跃迁是合理的。

3. 与粒子数方程的比较

有人采用关于几个最低能级的粒子数方程来描述弛豫过程。由推导过程可知, 这里的能量弛豫方程是考虑了所有能级的所有同类型的能量交换过程, 并同时考虑了向上和向下的跃迁, 因而结果必然更带普遍性。而粒子数方程一般都只能考虑几个最低的激发态, 不可能包括所有能级的所有同类型过程。这在振型内部的能量交换速率远比所考虑过程大时(由[16], 此比值常可达 10^4), 显然是有甚多的遗漏。但若处理的过程速率甚大, 如水的弛豫过程, 跃迁几率可达 10^{-1} 量级, 一级微扰理论失效, 振型内部的交换速率也不再远较所处理过程的速率大, 振型内准平衡的假设可能已不再妥当, 就不宜再用能量弛豫方程, 而必须也可以采用粒子数方程了^[18]。

参 考 文 献

- [1] L. Landau, E. Teller; *Phys. Z. Sowietunion*, **10** (1936), 34.
- [2] R. N. Schwartz, Z. I. Slawsky, K. F. Herzfeld; *J. Chem. Phys.*, **20** (1952), 1591. K. F. Herzfeld, T. A. Litovitz; *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves*, Academia (1959).
- [3] J. D. MacDonald; AD-718131 (1970).
- [4] Y. Sato, S. Tsuchiya; *J. Phys. Soc. Jap.*, **30**, 5(1971), 1467.
- [5] 严海星, 陈丽吟; 《力学学报》, 4(1978), 274.
- [6] H. Г. Басов и др., *ЖТФ*, **38**, 12(1968), 2031.
- [7] A. L. Hoffman, G. C. Vlases; *IEEE, J. Quantum Electronics*, **QE-8**, 2, pt. 1 (1972), 46.
- [8] J. D. Anderson, Jr. et al.; *Phys. Fluids*, **13**, 8(1970), 1933.
- [9] K. R. Manes, H. J. Seguin; *J. Appl. Phys.*, **43**, 12(1972), 5073.
- [10] G. Lee; *Phys. Fluids*, **17**, 3(1974), 644.
- [11] A. T. Jones; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **9**, 8(1976), 1193.
- [12] D. J. Monson; *AIJA J.*, **15**, 11 (1977), 1660.
- [13] J. O. Herschfelder et al.; *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley & Sons (1964).
- [14] 马兴孝; 《中国科学技术大学学报》, **4**, 1~2(1974), 134.
- [15] G. Herzberg; *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand (1950); *Infrared and Raman Spectra (1945)*.
- [16] J. C. Stephenson et al.; *J. Chem. Phys.*, **48**, 10 (1968), 4790.
- [17] T. L. Cottrell, J. C. McCoubrey; *Molecular Energy Transfer in Gases*, Butterworths, London (1961).
- [18] J. Finzi, C. B. Moore et al.; *J. Chem. Phys.*, **67**, 9(1977), 4053.



测量万瓦级 CO₂ 激光连续输出的鼠笼式能量计

CO₂ 激光器连续输出功率可达数万瓦以上, 运转时间短的仅几秒, 一般的功率计很难兼顾承受高功率密度和响应时间快这两个要求。

鼠笼式能量计属于量热计型结构, 辐射接收器是用一根长漆包线混乱团成的线堆置于一玻璃容器中构成, 当激光射入线堆时被其反复多次散射吸收。这种能量计的特点是: 漆包线堆既是光热转换元件, 同时又是测温元件, 比较紧凑, 简单可靠; 因漆包线堆温升不大, 线堆总电阻的变化量可以认为是由它所吸收的总能量决定而与漆包线沿长度方向上的温度分布无关。所以测量时不必等待线堆整体温度平衡, 就可以读数, 这就表明此种能量计具有较快的

响应时间。

为使鼠笼式能量计可测高功率密度的连续激光输出, 在我们研制的 74-6* 鼠笼式能量计中还配合使用旋转盘式衰减器, 它由一适当大小的硬铝圆盘组成, 上面开有适当数量的扇形通光孔。

该能量计已实现对 CO₂ 激光器的 3×10^4 瓦连续输出激光功率的测量, 最大接收窗口为 180×120 毫米², 可承受的平均功率密度为 10^4 瓦/厘米², 在 1×10^4 瓦的测量误差小于 $\pm 4\%$ 。

(中国科学院力学研究所 陈致英
李伟 方慧英)