АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том VII 1961 Вып. 3

О РЕЛАКСАЦИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ МОЛЕКУЛ

В. А. Соловьев

Процесс установления равновесия в распределении энергии между трансляционными степенями свободы и внутримолекулярными колебаниями с учетом возбуждения высших уровней должен описываться большим числом времен релаксации. Для их вычисления необходимо ввести «нормальные координаты», в которых система уравнений реакции возбуждения распадается на независимые уравнения. Если вероятности переходов между уровнями имеют тот же вид, что и для дипольных переходов с излучением, то эта задача может быть решена. Получено точное решение для изотермической релаксации и решение в акустическом приближении для релаксации при переменной температуре. Случай, когда имеется также процесс прямого обмена колебательными квантами между молекулами, рассмотрен в акустическом приближении. Показано, что в звуковой волне малой амплитуды активна только одна «нормальная координата», имеющая смысл колебательной энергии. Обсуждается вопрос о характере решения для других значений вероятностей переходов.

Релаксационные процессы, связанные с установлением теплового равновесия между внутренними (колебательными) и внешними (трансляционными и вращательными) степенями свободы молекул — так называемые кнезеровские процессы — принадлежат к числу наиболее изученных экспериментально, но в теории этих процессов существуют еще некоторые неясности. Простейшая теория (Кнезер [1], Рутжерс [2]), учитывающая возбуждение только первого колебательного уровня, в ряде случаев оказывается недостаточной, так как вклад высших уровней в колебательную теплоемкость выходит за пределы погрешности измерений. Поэтому важно учесть также и возбуждение высших уровней.

Суть проблемы состоит в следующем. Если молекулы газа или жидкости могут находиться в любом из большого (теоретически бесконечного) числа колебательных состояний с энергиями 0, $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$ и так далее (ν — частота собственных колебаний, h — постоянная Планка), то неравновесное состояние единицы массы вещества должно описываться бесконечным множеством независимых переменных — чисел молекул на каждом из возбужденных уровней $n_1, n_2, n_3, \ldots$ Изменение состояния описывается системой уравнений релаксации — в данном случае это будут уравнения реакции возбуждения:

$$\dot{n}_j = -\sum_{\substack{k=0\\k\neq j}}^{\infty} a_{jk} n_j + \sum_{\substack{k=0\\k\neq j}}^{\infty} a_{kj} n_k \quad (j = 1, 2, 3, \ldots). \tag{1}$$

Для решения задачи о процессе установления равновесия (т. е. о процессе релаксации) в такой системе нужно найти «нормальные координаты» ξ_m, т. е. такие линейные комбинации «естественных координат» $n_1, n_2, n_3, \ldots$, каждая из которых подчиняется обычному релаксационному уравнению Мандельштама и Леонтовича:

$$\dot{\xi}_m = -\frac{1}{\tau_m}\left(\xi_m - \xi_m^e\right) \quad (m = 1, 2, 3, \ldots), \tag{2}$$

где ξ_m^e — равновесное значение переменной ξ_m, τ_m — время релаксации этой переменной. Уравнения (2) без труда решаются: например, если внешние условия (в данном случае температура среды) постоянны, и, следовательно, ξ_m^e постоянно, то решение имеет вид:

$$\xi_m - \xi_m^e = [\xi_m(0) - \xi_m^e]\, e^{-t/\tau_m}, \tag{3}$$

где $\xi_m(0)$ — начальное значение ξ_m. Если же температура T и, следовательно, ξ_m^e изменяются по синусоидальному закону, колеблясь около средних значений T^0, ξ_m^0 ($T = T^0 + \delta T$, $\xi_m^e = \xi_m^0 + \delta\xi_m^0$, $\delta\xi_m^e \sim \delta T \sim e^{i\omega t}$, где ω — частота колебаний), то для ξ_m получаем решение в виде $\xi_m = \overset{\circ}{\xi}_m + \delta\xi_m$, где

$$\delta\xi_m = \frac{\delta\xi_m^e}{1 + i\omega\tau_m}. \tag{4}$$

Поскольку число «нормальных координат» равно числу независимых переменных, описывающих систему, — в данном случае оно бесконечно, — то и число различных времен релаксации должно быть бесконечным. На опыте же в случае кнезеровских процессов обнаруживается, по-видимому, только одно время релаксации. Это обстоятельство требует объяснения.

Для решения этой проблемы необходимо знать явные выражения для коэффициентов a_{jk}. Они были вычислены Ландау и Теллером [3], а затем более детально Славским, Шварцем и Герцфельдом [4]. Для a_{jk} были получены те же правила, что и для вероятностей дипольных переходов при излучении: $a_{jk} = 0$, если $|j - k| \neq 1$; $a_{j+1,j} = (j+1)\ a_{10} \equiv (j+1)\ B$; $a_{j,j+1} = (j+1)\ a_{01} \equiv (j+1)\ A = (j+1)\ Be^{-x}$, где $x = h\nu/kT$. При выводе предполагалось, что энергию взаимодействия между молекулой, атомы которой колеблются, и другой молекулой, столкнувшейся с первой, можно представить линейной функцией смещения колеблющихся атомов от положения равновесия. Это не очень хорошее приближение, так как амплитуда колебаний атомов недостаточно мала по сравнению с радиусом действия межмолекулярных сил (существенны силы отталкивания). Поэтому можно ожидать заметных отклонений от указанных выше значений a_{jk}. Все же для расчетов приходится принимать эту модель Ландау и Теллера, хотя бы в качестве 1-го приближения.

Для такой модели система (1) принимает вид:

$$\dot{n}_j = -[jB + (j+1)A]\, n_j + jAn_{j-1} + (j+1)Bn_{j+1} \quad (j = 1, 2, 3, \ldots). \tag{5}$$

При равновесии все $\dot{n}_j = 0$, и соответствующие значения $n_j = n_j^e$ вычисляются по закону Больцмана:

$$n_j^e = N(1 - e^{-x})\, e^{-jx}, \tag{6}$$

где N — полное число молекул в единице массы.

Первый шаг в решении уравнений (5) был сделан Ландау и Теллером [3]. Они показали, что одной из «нормальных координат» является полное число колебательных квантов $Z = 1n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \ldots$ или полная колебательная энергия $U = Z \cdot h\nu$. Однако они не решили и даже не поставили вопроса о том, существуют ли другие «нормальные координаты», какова их роль в релаксационном процессе, и каково общее число времен релаксации. Позже Монтролл и Шулер [5] нашли общее решение системы (5) при постоянной температуре. Однако их решение нельзя непосредственно применить к релаксационным процессам в звуковой волне, где температура не постоянна. Кроме того, они не пользовались методом нормальных координат и потому не вычислили спектра времен

релаксации; для акустики же именно этот спектр имеет первостепенное значение. Наконец, метод Монтролла и Шулера не позволяет сделать никаких заключений о том, как изменятся результаты, если матрица коэффициентов a_{jk} будет отклоняться от указанной выше формы, т. е. если модель Ландау и Теллера непременима. Целью данной работы и является решение всех этих вопросов.

Нам нужно преобразовать систему (5) к новым переменным, таким, которые подчинялись бы уравнениям вида (2). Поскольку число уравнений в этой системе бесконечно, невозможно даже в принципе указать общий путь решения задачи. Однако для данного частного вида матрицы a_{jk} удалось угадать * преобразование переменных, приводящее систему (5) к форме (2). Это преобразование имеет вид:

$$\xi_m = \sum_{k=1}^{m} \frac{m!}{k!\,(m-k)!} \left(\frac{-A}{B-A}\right)^{m-k} \sum_{j=k}^{\infty} \frac{j!}{k!\,(j-k)!}\, n_j\,. \tag{7}$$

Обратное преобразование от «нормальных координат» к «естественным переменным» будет

$$n_j = \sum_{k=j}^{\infty} (-1)^{j+k} \frac{k!}{j!\,(k-j)!} \sum_{m=1}^{k} \frac{k!}{m!\,(k-m)!} \left(\frac{A}{B-A}\right)^{k-m} \xi_m. \tag{8}$$

Эти преобразования были найдены в несколько иной форме Монтроллом и Шулером [5], которые, впрочем, не обратили внимания на то, что переменные ξ_m имеют свойства нормальных координат, и не получили дифференциальных уравнений для ξ_m.

Умножая каждое из уравнений (5) на соответствующий коэффициент преобразования (7) и суммируя **, получим для ξ_m уравнения вида (2) с временами релаксации

$$\tau_m = 1/m\,(B-A). \tag{9}$$

Равновесные значения переменных ξ_m оказываются равными $\xi_m^e = -\left(\frac{A}{A-B}\right)^m N$. «Нормальная координата» ξ_1 совпадает с переменной Z, введенной Ландау и Теллером. Найденное ими время релаксации этой переменной $\tau_1 = 1/(B-A)$ оказывается в действительности только одним из целого спектра (9), простирающегося от τ_1 до $\tau_\infty = 0$.

Выведенные здесь уравнения позволяют решать любые задачи о процессах изотермической релаксации, т. е. находить временную зависимость функции распределения молекул по уровням для любых начальных условий $n_j(0)$. Для этого достаточно при помощи преобразования (7) найти начальные значения «нормальных координат» $\xi_m(0)$ и подставить в (3), а затем обратным преобразованием (8) найти значения $n_j(t)$. Практические расчеты требуют суммирования рядов и не всегда могут быть легко выполнены, но по крайней мере численное решение задачи всегда возможно.

В качестве примера рассмотрим больцмановское распределение $n_j = N(1-q)\,q^j$ ($q = e^{-h\nu/k\theta}$, где θ — эффективная температура, вообще говоря, не равная температуре среды T). Подставляя в (7) и выполняя суммирование ***, получаем

$$\xi_m = N\left\{\left(\frac{q}{1-q} - \frac{A}{B-A}\right)^m - \left(\frac{-A}{B-A}\right)^m\right\} = \xi_m^e + N\left(\frac{q}{1-q} - \frac{A}{B-A}\right)^m. \tag{10}$$

---

* См. Приложение.

** Для обоснования законности всех преобразований нужно доказать, что ряды (7) и (8) сходятся. Это легко доказывается для случая больцмановского распределения молекул по уровням (см. ниже).

*** Суммы по j вычисляются k-кратным дифференцированием формулы для суммы геометрической прогрессии. Сумма по k совпадает с формулой бинома Ньютона.

Из (10) видно, что для больцмановского распределения $\xi_m - \xi_m^e \sim \sim (\xi_1 - \xi_1^e)^m$. В частности, такое соотношение выполняется для начальных значений $\xi_m(0)$. Нетрудно видеть, что решение (3) при $\tau_m = 1/m \times \times (B - A)$ обеспечивает выполнение этого соотношения и для последующих моментов времени t. Таким образом, если в начальный момент распределение было больцмановским, то и в дальнейшем оно будет приближаться к равновесию, оставаясь больцмановским. Это — один из наиболее важных результатов, полученных (другим методом) в работе [5]. Мы не будем приводить вычисления $n_j(t)$, хотя сумма ряда (8) в этом случае легко получается в конечной форме. Окончательное выражение для $n_j(t)$ можно найти в работе [5].

Полученные результаты не могут быть непосредственно применены к решению акустических задач. Дело в том, что в этих задачах коэффициенты A и B в уравнениях реакции (5) не являются постоянными, а зависят от времени вследствие изменения внешних условий (в данном случае существенны изменения температуры в звуковой волне). Для уравнений с переменными коэффициентами в общем виде неприменим ни метод нормальных координат, ни метод производящей функции, использованный в работе [5]. Однако если амплитуда звуковой волны мала, то можно линеаризировать уравнения (5), т. е. представить их как уравнения для малых отклонений $\delta n_j = n_j - n_j^0$ от средних значений n_j^0. Разлагая (5) в ряд по степеням δn_j и ограничиваясь линейными членами, получим

$$\delta \dot{n}_j = -[(j+1)A + jB](\delta n_j - \delta n_j^e) + jA(\delta n_{j-1} - \delta n_{j-1}^e) + \\ + (j+1)B(\delta n_{j+1} + \delta n_{j+1}^e) \qquad (j = 1, 2, 3, \ldots), \tag{11}$$

где $\delta n_j^e = n_j^e - n_j^0$, а коэффициентам A и B должны быть приписаны их средние значения. В уравнении (11) коэффициенты уже постоянны; изменения внешних условий проявляются только в изменении величин δn_j^e.

Коэффициенты в уравнениях (11) имеют тот же вид, что и в (5). Поэтому мы можем непосредственно использовать полученные ранее результаты. Применяя к переменным n_j, n_j^e или, что то же, к их приращениям δn_j, δn_j^e преобразования (7), получим уравнения

$$\delta \dot{\xi}_m = -\frac{1}{\tau_m}(\delta \xi_m - \delta \xi_m^e), \tag{12}$$

что равносильно (2). Времена релаксации τ_m по-прежнему выражаются формулой (9).

Поскольку величины n_j^e выражаются формулой (6) (равновесное распределение — больцмановское), мы можем вычислить ξ_m^e по формуле (10). Вычисление дает

$$\delta \xi_m^e = \xi_m^e - \xi_m^0 = N\left(\frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} - \frac{A}{B - A}\right)^m. \tag{13}$$

Этим равенством определяется зависимость величин $\delta \xi_m^e$ от изменения температуры δT.

Уравнения (12) легко решаются для любого вида функции $\delta \xi_m^e(t)$, т. е. для любого закона изменения температуры со временем. В частности, для синусоидального процесса это решение имеет вид (4). Найдя решение для $\delta \xi_m(t)$, можно преобразованием (8) перейти к «естественным» переменным $\delta n_j(t)$; таким образом, задача полностью решена.

Из (13) видно, что для всех $m > 1$ приращения $\delta \xi_m^e$ имеют высший порядок малости. Иначе говоря, равновесные значения «нормальных

координат» $\xi_2^e, \xi_3^e, \ldots$ практически не меняются при изменении температуры в звуковой волне. Кроме того, поскольку колебательная энергия зависит только от $\xi_1 = Z$, изменения $\xi_2, \xi_3, \ldots$ не могут изменить величины внутренней энергии *. По обеим этим причинам «координаты» $\xi_2, \xi_3, \ldots$ не вносят вклада в колебательную теплоемкость — можно сказать, что они неактивны в акустических колебаниях малой амплитуды. Таким образом, никакие времена релаксации, кроме найденного Ландау и Теллером времени релаксации колебательной энергии $\tau_1 = 1/(B - A)$, в акустических измерениях не должны проявляться. Все это верно, конечно, только для модели Ландау и Теллера. Однако для малых отклонений от этой модели можно ожидать, что результаты будут не слишком отличаться от полученных выше. Именно, должен наблюдаться набор времен релаксации колебательной теплоемкости, близких к (9) **; одна из «нормальных координат» ξ_1 должна быть близка к Z; вклад остальных «нормальных координат» $\xi_2, \xi_3, \ldots$ в колебательную теплоемкость должен быть небольшим. Таким образом, форма кривых частотной зависимости скорости и поглощения звука не должна сильно отклоняться от простейшей, наблюдаемой при наличии только одного времени релаксации. Все же можно было бы ожидать, что такие отклонения окажутся в некоторых случаях заметными, если бы не существовало еще одного механизма, на который недавно указал Осипов [6] и который не учитывался в рассмотренных выше уравнениях.

Осипов обратил внимание на то, что необходимо одновременно с процессами обмена энергией между внутримолекулярными колебаниями и трансляционным движением молекул учесть процессы резонасного (изоэнергетического) обмена колебательными квантами между молекулами. Уравнение реакции для таких процессов было выведено Монтроллом и Шулером [5], но они рассматривали их только как одну из возможных альтернатив; Осипов же рассмотрел уравнение реакции, учитывающее и те и другие процессы одновременно. В наших обозначениях уравнение Осипова будет

$$\dot{n}_j = \{-[(j+1)A + jB]n_j + jAn_{j-1} + (j+1)Bn_{j+1}\} + \{-\alpha[(j+1)Z + j(Z+N)]n_j + \alpha_j Z n_{j-1} + \alpha(j+1)(Z+N)n_{j+1}\} \quad (j = 1, 2, 3, \ldots). \quad (14)$$

Здесь, как и раньше, $Z = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \ldots$ — общее число квантов в системе, а коэффициент α определяется вероятностью обмена квантами. Эта вероятность значительно больше, чем вероятность перехода колебательной энергии в трансляционную [4], что и позволило Осипову обсудить характер процессов, не решая уравнений (14). Мы получим общее решение этих уравнений для случая малых отклонений от равновесия.

Уравнения (14) нелинейны — в них входят произведения вида Zn_j, поэтому их необходимо линеаризировать. Применяя ту же процедуру, что и раньше, получим систему уравнений, в правую часть которой входят величины $\delta n_j - \delta n_j^e$ и $\delta Z - \delta Z^e$. Применяя к этим уравнениям преобразования (7), получаем снова уравнения вида (12). Таким образом, оказывается, что введенные выше переменные $\delta\xi_m$ сохраняют свойства нормальных координат и при наличии процесса обмена квантами.

---

* Для малых отклонений от равновесия можно показать, что и энтропия тоже зависит только от ξ_1.

** Непосредственно при акустических исследованиях измеряются адиабатические времена релаксации объемной вязкости, не совпадающие с определенными здесь изотермическими временами релаксации колебательной теплоемкости. Можно показать, однако, что для модели Ландау и Теллера все адиабатические времена релаксации за исключением τ_1 совпадают с изотермическими. Для τ_1 верна общеизвестная формула $\tau_1 = C_{Va}/C_V \; (B - A)$, где C_{Va} — теплоемкость внешних степеней свободы. Аналогичный результат получается и из уравнения Осипова (см. ниже). Вычислений мы не приводим за недостатком места.

При этом время релаксации для $\delta\xi_1$ по-прежнему выражается формулой Ландау и Теллера $\tau_1 = 1/(B - A)$, а остальные времена релаксации оказываются равными

$$\tau'_m = \frac{1}{m(\alpha N + B - A)}. \tag{15}$$

Переменные $\delta\xi_2$, $\delta\xi_3$, ..., очевидно, по-прежнему неактивны, так что их релаксация не должна проявляться в акустических измерениях.

Поскольку вероятность резонансного обмена очень велика, $\alpha N \gg B$, время релаксации колебательной энергии τ_1 оказывается изолированным. Физически это означает, что за счет обмена квантами происходит очень быстрое перераспределение молекул по уровням и устанавливается квазиравновесное больцмановское распределение. В дальнейшем же релаксация происходит как описано выше, без нарушения больцмановского характера распределения; на ход этого процесса обмен квантами уже не влияет.

Обсудим теперь вопрос о том, как могут измениться эти результаты при наличии отклонений от модели Ландау и Теллера. Выше уже говорилось, что если такие отклонения невелики, то следует ожидать лишь небольших изменений в величинах времен релаксации. Если переменные $\delta\xi_2$, $\delta\xi_3$, ... окажутся активными, можно ожидать, что акустические исследования обнаружат высокочастотную релаксационную область с временами релаксации, близкими к τ'_2, τ'_3, ... (15). Однако можно привести качественные соображения, показывающие, что при наличии очень быстрого процесса обмена квантами этого не должно быть. Действительно, пусть имеется всего L возбужденных уровней; тогда полное описание произвольного распределения молекул по этим уровням требует введения L «нормальных координат», и существует L времен релаксации. Процесс обмена квантами, если он идет гораздо быстрее, чем переход энергии из колебательной в трансляционную, должен привести к какому-то определенному квазиравновесному распределению за весьма короткое время, в течение которого общую колебательную энергию можно считать постоянной. Значения «координат» в течение этого времени связаны одним уравнением, определяющим величину энергии. Следовательно, число независимых переменных («нормальных координат») с очень малыми временами релаксации должно быть равно $L - 1$. Когда перераспределение закончится, значения всех «координат» будут однозначной функцией колебательной энергии, которая, таким образом, и будет играть роль последней «нормальной координаты».

Таким образом, если существуют очень быстрые процессы обмена квантами, то для любой системы, — а не только для модели Ландау и Теллера — должны быть верными полученные здесь результаты, а именно: изменение колебательной энергии будет описываться одним изолированным временем релаксации; остальные времена релаксации будут очень малы, и соответствующие «нормальные координаты» будут неактивными (так как внутреняя энергия и энтропия от них практически не зависят) *. Если вероятности процессов обмена квантами и перехода колебательной энергии в трансляционную различаются не очень сильно, то таких выводов сделать нельзя; в этом случае для системы, отклоняющейся от модели Ландау и Теллера, может быть обнаружен широкий спектр времен релаксации.

Приношу глубокую благодарность И. Г. Михайлову за внимание к работе и ценные указания, а также А. Г. Власову за любезно оказанную консультацию.

* Это означает, что акустические методы не позволяют провести детальное изучение процесса перераспределения энергии по колебательным уровням. К сожалению, в настоящее время, по-видимому, невозможно указать какой-либо другой практически осуществимый метод исследования этого процесса.

Приложение

ПРИВЕДЕНИЕ УРАВНЕНИЕ РЕЛАКСАЦИИ К ДИАГОНАЛЬНОЙ ФОРМЕ

Докажем, что преобразование (7) действительно позволяет разделить переменные в системе (5). Введем сначала переменные $Z_k = \sum\limits_{j \geqslant k} n_j j!/k! \times \times (j-k)! = \sum\limits_{j \geqslant 0} C_j^k n_j$ ($k = 1, 2, 3, \ldots$; C_j^k есть биномиальные коэффициенты; при $j < k$ $C_j^k = 0$). Умножая каждое из уравнений (5) на C_j^k и суммируя по всем $j \geqslant 0$, получим

$$\dot{Z}_k = \sum C_j^k \dot{n}_j = A \sum C_j^k [j n_{j-1} - (j+1) n_j] + B \sum C_j^k [(j+1) n_{j+1} - j n_j] =$$

$$= A \Sigma (C_{j+1}^k - C_j^k)(j+1) n_j + B \Sigma (C_{j-1}^k - C_j^k) j n_j =$$

$$= kA \Sigma C_{j+1}^k n_j - kB \Sigma C_j^k n_j = kA \Sigma (C_j^k + C_j^{k-1}) n_j - kB \Sigma C_j^k n_j, \qquad (16)$$

$$\dot{Z}_k = -kBZ_k + kA(Z_k + Z_{k-1}) \quad (k = 1, 2, 3, \ldots).$$

Эта система неоднородна, так как уравнение для $\dot{Z}_1$ содержит свободный член ($Z_0 = \Sigma C^\circ n = \Sigma n_j = N$).

Преобразование $Z_k = \Sigma C_j^k n_j$ было найдено нами при попытке обобщить результат Ландау и Теллера: мы пытались найти такие переменные Z_k, чтобы в уравнение для $\dot{Z}_m$ не входили Z_k ($k > m$), потребовав при этом, чтобы коэффициенты преобразования не зависели от A и B. Эта задача, как оказалось, имеет однозначное решение. Деталей расчета мы не приводим, так как этот прием не имеет общего значения: он оказался полезным чисто случайно, вследствие удачной формы коэффициентов в системе (5). По существу, можно сказать, что преобразование от n_j к Z_k было просто угадано, как это и сказано в тексте. То же относится и к методу, которым эти результаты получены в [5], хотя в этой работе случайный характер успеха замаскирован более сложным математическим аппаратом.

Переход от (16) к системе вида (2) выполняется стандартным методом. Введем переменные $\xi_m = \sum\limits_{k=1}^{m} d_{mk} Z_k$ и потребуем, чтобы система уравнений для $\dot{\xi}_m$ имела форму (2). Это дает следующую систему уравнений для d_{mk}:

$$\begin{cases} (A - B) d_{mk} + (k+1) A d_{m,k+1} = -\dfrac{1}{\tau_m} d_{mk} \quad (k = 1, 2, 3, \ldots, m-1) \\ m(A - B) d_{mm} = -\dfrac{1}{\tau_m} d_{mm}. \end{cases}$$

Из последнего уравнения получаем $\tau_m = 1/m(B - A)$, и, полагая $d_{mm} = 1$, без труда находим из остальных уравнений $d_{mk} = C_m^k [A / / (A - B)]^{m-k}$, откуда (7). Система уравнений для $\dot{\xi}_m$, как и система (16), неоднородна; свободные члены оказываются равными $A d_{m1} Z_0 = = A [A/(A - B)]^{m-1} N$, откуда $\xi_m^e = -[A/(A - B)]^m N$.

Поскольку коэффициенты d_{mk} зависят от A и B, ясно, что уравнения (2) справедливы, только если A и B постоянны (в противном случае $\dot{\xi}_m \neq \Sigma d_{mk} \dot{Z}_k$). Уравнения (16) верны всегда (чего, кстати, не видно, если выводить их методом, принятым в [5]).

Переход от линеаризованной системы (11) к системе (12) совершается сходным образом: вводя $\delta Z_k = \sum_{j\geqslant 0} C_j^k \delta n_j$ и $\delta Z_k^e = \sum_{j\geqslant 0} C_j^k \delta n_j^e$, получаем

$$\delta \dot{Z}_k = -k(B-A)(\delta Z_k - \delta Z_k^e) + kA(\delta Z_{k-1} - \delta Z_{k-1}^e) \quad (k = 1, 2, 3, \ldots), \tag{17}$$

а затем переходим к уравнениям (12), как описано выше. При этом в первом из уравнений (17) $\delta Z_0 = \sum_{j\geqslant 0} \delta n_j$ и $\delta Z_0^e = \sum_{j\geqslant 0} \delta n_j^e$ равны нулю, и поэтому (12) не содержит других свободных членов, кроме $\frac{1}{\tau_m}\delta\xi_m^e$.

Для вывода формулы (8) достаточно было найти несколько первых коэффициентов обратных преобразований от ξ_m к Z_k и от Z_k к n_j. Далее легко угадываются общие формулы этих преобразований:

$$n_j = \sum_{k\geqslant 0} (-1)^{j+k} C_k^j Z_k; \quad Z_k = \sum_{m\geqslant 1} C_k^m [A/(B-A)]^{k-m} \xi_m.$$

Они легко доказываются подстановкой в формулы прямых преобразований.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. O. Kneser. Schallabsorption in mehratomigen Gasen. Ann. Phys., 1933, **16**, 5, 337.
2. A. J. Rutgers. Zur Dispersionstheorie des Shalles. Ann. Phys., 1933, **16**, 5, 350.
3. Л. Ландау, Е. Теллер. Zur Theorie der Schallabsorption. Phys. Z. Sowietunion, 1936, **10**, 1, 34.
4. R. N. Scwartz, Z. I. Slawsky, K. F. Herzfeld. Calculation of vibrational relaxation times in gases. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 10, 1591—1599.
5. E. W. Montroll, K. E. Shuler. Studies in nonequilibrium rate processes. I, The relaxation of a system of harmonic oscillators. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 3, 454—464.
6. А. И. Осипов. О релаксации колебательного движения в изолированной системе гармонических осцилляторов. Докл. АН СССР, 1960, **130**, 3, 523—525.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию 17 ноября 1960 г.