

НЕРАВНОВЕСНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ
ПО КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ МОЛЕКУЛ
ПРИ НАРУШЕНИИ МАКСВЕЛЛОВСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

А. И. Осипов, Е. В. Ступоченко

(Москва)

Рассмотрено распределение колебательной энергии в газе, возмущенном источниками «быстрых» частиц. Для модели гармонических осцилляторов, составляющих небольшую примесь в легком одноатомном газе, возмущенном источниками таких же частиц, начальная кинетическая энергия которых меньше $h\nu$, это распределение характеризуется температурой θ . Для θ отличающейся от температуры легкого газа получено явное выражение через параметры источников.

Нарушение максвелловского распределения сопровождается, вообще говоря, нарушением равновесного распределения энергии по всем степеням свободы. Для ряда процессов представляют интерес возмущения функции распределения, сосредоточенные в области далеких энергий. Применительно к максвелловскому распределению это означает, что возмущения сосредоточены в хвосте максвелловской функции, вдали от области тепловых энергий. Неравновесные распределения такого рода будут по-разному сказываться на различных степенях свободы молекул. Обмен энергией между поступательными и вращательными степенями свободы происходит с участием молекул в области средних тепловых скоростей. Поскольку в этой области максвелловское распределение заметным образом не нарушено, то распределение энергии по вращательным степеням свободы будет близко к равновесному. Иное положение дел будет с колебательными и электронными степенями свободы. Переход энергии от поступательных к колебательным и электронным степеням свободы при не слишком высоких температурах происходит с участием молекул, лежащих в хвосте максвелловского распределения. Заметное нарушение максвелловского распределения в этой области приведет к нарушению равновесного распределения энергии по колебательным и электронным степеням свободы.

Целью настоящей работы является определение функции распределения энергии по колебательным степеням свободы при наличии квазистационарного, но не равновесного распределения по поступательным степеням свободы. Задачи такого рода представляют интерес в химии «горячих» атомов, а также при изучении реакций, в которых возникают быстрые частицы.

Рассмотрим для простоты следующий случай. В одноатомном газе с небольшой примесью двухатомных молекул действует источник, создающий такие же одноатомные частицы с кинетической энергией E_0 , удовлетворяющей неравенству $\exp(-E_0/kT) \ll 1$. Примем, что масса m одноатомной частицы мала по сравнению с массой M молекулы и, следовательно, обмен кинетической энергией при соударениях этих частиц затруднен. Тогда, независимо от относительной концентрации, распределение кинетической энергии молекул практически будет максвелловским. Функция распределения легкой компоненты (при не слишком малой ее концентрации) практически будет совпадать с распределением для однокомпонентной системы, возмущенной источником частиц. Это распределение определено в [1,2] и имеет вид:

$$\begin{aligned} f_-(x) &= [\rho + J(x)(x - 3/2)] f^0(x) + N\tau_0\delta(x - x^0) & (x \leq x^0) \\ f_+(x) &= [\rho + J(x^0)(x - 3/2)] f^0(x) + N\tau_0\delta(x - x^0) & (x \geq x^0) \end{aligned} \quad (1)$$

В этих равенствах

$$J(x) = \frac{N}{V} \frac{1}{e} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \frac{(x^0 - 3/2)^{x+1/2}}{d^2\rho} \int_{\eta}^{x+1/2} \frac{e^t dt}{(t^2 - 2t)^2}$$

$(x = mv^2/2kT, x^0 = E_0/kT)$

Здесь $f^\circ(x)$ — максвелловское распределение, нормированное на единицу, τ_0 — время свободного пробега частицы с энергией E_0 в одноатомном газе, N — число частиц с энергией E_0 , возникающих в системе в единицу времени в единице объема, d — диаметр частиц (модель твердых сфер). Значение ρ определяется из условия нормировки $f_+(x)$, практически можно положить

$$\int_0^{\infty} f_{\mp}(x) dx = \rho \quad (\rho = \rho_0 + Nt)$$

Постоянная η определяется так, чтобы знаменатель в подынтегральном выражении при $t = \eta$ был порядка единицы. При таком выборе η функция $f_{\mp}(x)$ оказывается нечувствительной к η и коэффициент при $f^\circ(x)$ в правой части (1) определяется с точностью до величин порядка $\rho \exp(-x^\circ) \ll \rho$. В выражении (1) число возникающих частиц N принимается малым по сравнению с общим числом столкновений в единице объема в единицу времени. Однако метод не предполагает малости возмущения в области далеких энергий и (1) описывает также конечные возмущения в хвосте распределения. Распределение энергии по колебательным степеням свободы двухатомных молекул найдем следующим образом. Система уравнений, описывающая распределение молекул по колебательным уровням, имеет вид [4]

$$\frac{dx_n}{dt} = Z (P_{n+1, n} x_{n+1} - P_{n, n+1} x_n + P_{n-1, n} x_{n-1} - P_{n, n-1} x_n) \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

где Z — число столкновений молекулы в сек., $x_n(t)$ — концентрация молекул на n -м колебательном уровне, P_{mn} — вероятность перехода молекулы с уровня m на уровень n , отнесенная к одному столкновению.

Стационарное решение системы (2) (учитывая постоянство концентрации молекул) удовлетворяет уравнению

$$\frac{x_{n+1}}{x_n} = \frac{P_{n, n+1}}{P_{n+1, n}} \quad (3)$$

В условиях равновесия (3) удовлетворяется больцмановским распределением и $P_{n+1, n}$ и $P_{n, n+1}$ связаны соотношением

$$P_{n+1, n} \exp(-\varepsilon_{n+1}) = P_{n, n+1} \exp(-\varepsilon_n) \quad (\varepsilon_n = E_n^\circ / kT) \quad (4)$$

являющимся выражением принципа детального равновесия.

В условиях квазистационарного, но не равновесного распределения (1) соотношение (4) не выполняется. Для определения функции распределения x_n в этих условиях необходимо рассчитать P_{mn} .

Исходим из общего выражения [4]

$$Z P_{mn} = \int_0^{\infty} v p_{mn}(v) \sigma f(v) dv \quad \left(\sigma = \frac{\pi d_{12}^2}{4} \right) \quad (5)$$

Здесь d_{12} — диаметр столкновения одноатомной частицы с молекулой, p_{mn} — вероятность перехода $m \rightarrow n$ при столкновении с относительной скоростью v , $f(v) dv$ — распределение по скоростям относительного движения молекул и одноатомных частиц. Ввиду малости отношения m/M вместо $f(v)$ может быть подставлено распределение (1). При вычислении вероятности дезактивации основную роль в подынтегральном выражении играет область средних тепловых скоростей. В этой области распределение (1) практически не отличается от максвелловского.

Поэтому для $P_{n+1, n}$ можно воспользоваться выражением, которое получается в условиях равновесия

$$P_{n+1, n} = P_{n+1, n}^{\circ} \quad (6)$$

Вероятность $P_{n+1, n}^{\circ}$ получается из формулы (5) при подстановке вместо $f(v)$ максвелловского распределения.

При вычислении $P_{n, n+1}$ предположим, что

$$E_0 < \Delta E \equiv E_1^{\circ} - E_0^{\circ}$$

Поскольку основной вклад в $P_{n, n+1}$ вносит довольно узкая область энергий $mv^2/2$ порядка ΔE (в соответствии с теорией адиабатических столкновений [3])

$$p_{n, n+1} \sim \exp(-\Delta E\tau/h)$$

где $\tau \sim 1/v$ — продолжительность столкновения), то в (5) вместо $f(v) dv$ можно подставить $f_+(x) dx$, не меняя пределов интегрирования и опуская δ -образную компоненту. В таком случае

$$P_{n, n+1} = \frac{\rho + J(x^{\circ})(x^* - 3/2)}{\rho} 2 \left(\frac{m}{2kT}\right)^2 \int_0^{\infty} v^3 p_{n, n+1}(v) \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right) dv \equiv \\ \equiv (1 + \alpha) P_{n, n+1}^{\circ}, \quad \alpha = \frac{J(x^{\circ})(x^* - 3/2)}{\rho} \quad (7)$$

Здесь $P_{n, n+1}^{\circ}$ — значение вероятности $P_{n, n+1}$ в условиях равновесия, x^* — значение x , при котором подинтегральное выражение в (7) достигает максимума. Интеграл, входящий в (7), обычно вычисляется методом перевала [3]. В таком случае x^* — точка перевала. С учетом (6) и (7) уравнение (3) принимает вид

$$\frac{x_{n+1}}{x_n} = (1 + \alpha) \frac{P_{n, n+1}^{\circ}}{P_{n+1, n}^{\circ}}$$

Равновесные значения P_{mn}° связаны соотношением (4), поэтому

$$\frac{x_{n+1}}{x_n} = (1 + \alpha) \exp(\varepsilon_n - \varepsilon_{n+1}) \quad (8)$$

Распределение (8) неявно зависит от времени через ρ и T и справедливо для любых (не слишком малых) значений времени. Действительно, оно удовлетворяет условию (4) с точностью до членов порядка $N/Z\rho P_{10}$, которые считаются малыми.

Малость этого параметра означает, что характерное время, связанное с изменением плотности числа частиц и температуры одноатомного газа в результате действия источника, значительно больше времени колебательной релаксации, определяемого обменом энергии между поступательными и колебательными степенями свободы.

В этих условиях можно говорить о существовании в каждый данный момент времени квазистационарного распределения, которое определяется значением ρ и T в этот же момент времени.

Для оценки распределения (8) воспользуемся моделью гармонического осциллятора. В этом случае

$$\frac{x_{n+1}}{x_n} = (1 + \alpha) \exp\left(\frac{-h\nu}{kT}\right) \quad (9)$$

Распределение (9) можно представить как больцмановское распределение, соответствующее температуре, определяемой соотношением

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{T} \left[1 - \frac{kT}{h\nu} \ln(1 + \alpha) \right]. \quad (10)$$

При $\alpha \ll 1$, что соответствует источникам малой интенсивности

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{T} \left(1 - \alpha \frac{kT}{h\nu} \right)$$

Для достаточно интенсивных источников (при выполнении обязательного условия $N / Z\rho P_{10} \ll 1$) может оказаться, что $\alpha \gg 1$.

В таком случае

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{T} \left[1 - \frac{kT}{h\nu} \ln \alpha \right]$$

и температура колебательных степеней свободы Θ может значительно превосходить температуру T .

Существенно отметить, что этот результат — конечное отклонение распределения колебательной энергии от равновесного — связан с относительно незначительным возмущением максвелловского распределения (незначительным в том смысле, что конечным возмущением охвачена лишь небольшая доля всех частиц одноатомного газа, принадлежащая области далеких энергий).

Поступила 14 III 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. С т у п о ч е и к о Е. В. О распределении кинетической энергии в системах с источниками частиц. ДАН СССР, 1949, т. 67, № 4, стр. 635.
2. С т у п о ч е н к о Е. В. О распределении кинетической энергии в «однокомпонентной» системе с источниками частиц. Вестн. Моск. унив., 1953, № 8, стр. 57.
3. О с и п о в А. И., С т у п о ч е н к о Е. В. Неравновесные распределения энергии по колебательным степеням свободы в газах. Успехи физич. наук. 1963, т. 79, вып. 1, стр. 81.
4. Ч е п м е н С., К а у л и н г Т. Математическая теория неоднородных газов. ИЛ, 1960.