

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 4 — 1966

УДК 533.7

А. И. ОСИПОВ, Н. А. ГЕНЕРАЛОВ

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В СРЕДЕ ЛЕГКОГО ГАЗА

Теоретически исследован процесс колебательной релаксации двухатомных молекул при одноквантовых передачах энергии в условиях, когда несправедлива теория Ландау—Теллера. Указаны области температур, где можно экспериментально наблюдать отклонения от теории Ландау—Теллера.

Процесс колебательной релаксации в газах происходит, как известно, в результате перехода энергии поступательных степеней свободы молекул при их столкновении в энергию колебаний. При температурах ниже или порядка характеристических обмен энергией между поступательными и колебательными степенями свободы молекул осуществляется одноквантовым путем. Это значит, что при каждом неупругом столкновении, сопровождающемся возбуждением колебательных степеней свободы, колебательная энергия молекулы изменяется на величину одного кванта.

Время колебательной релаксации при одноквантовых переходах энергии рассчитано в работе Ландау и Теллера [1] и имеет вид

$$\tau = [ZP_{10}(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}})]^{-1}, \quad (1)$$

где Z — число столкновений, испытываемое молекулой в единицу времени, P_{10} — вероятность перехода молекул из первого возбужденного колебательного состояния в основное, отнесенная к одному столкновению, $\hbar\omega$ — колебательный квант молекулы, которая в дальнейшем аппроксимируется гармоническим осциллятором.

При температурах, значительно превосходящих характеристические, одноквантовые переходы энергии сменяются многоквантовыми. Процесс колебательной релаксации в этих условиях в настоящее время теоретически не исследован.

Область температур, разграничивающая одноквантовые и многоквантовые переходы, определяется из условия

$$\omega\tau_{ст} \sim 1. \quad (2)$$

Здесь $\tau_{ст}$ — продолжительность столкновений. По порядку величины $\tau_{ст}$ определяется как $\frac{a}{\bar{v}}$, где a — радиус действия межмолекулярных сил, а \bar{v} — тепловая скорость молекул. (Более точно под \bar{v} следует понимать

скорость относительного движения, соответствующую максимальному вкладу в P_{10} (см., например [2]). Физически условие (2) можно понять следующим образом. Условие (2) разграничивает две области температур. В одной из них $\omega\tau_{ст} \gg 1$, в другой $\omega\tau_{ст} \ll 1$. При $\omega\tau_{ст} \ll 1$ продолжительность столкновений велика по сравнению с периодом собственных колебаний. Вероятность переходов при таких адиабатических столкновениях очень мала; практически разрешенными оказываются лишь переходы на соседние уровни. При этом P_{10} обладает характерной температурной зависимостью

$$P_{10} \sim \exp(-3\chi), \quad (3)$$

где $\chi = \frac{\pi^2 m \omega^2 a^2}{2kT}$, m — приведенная масса сталкивающихся частиц. В про-

тивоположном случае $\omega\tau_{ст} \ll 1$ столкновения сопровождаются неадиабатическими или внезапными возмущениями. Вероятности переходов в этих условиях велики, а передаваемая энергия может составлять несколько квантов.

Таким образом, условие (2) с физической точки зрения определяет граничную температуру, в области которой адиабатические столкновения, сопровождающиеся одноквантовыми переходами, сменяются неадиабатическими многоквантовыми переходами.

Время релаксации при адиабатических столкновениях определяется формулой Ландау—Теллера (1) с характерной температурной зависимостью (3). Эта температурная зависимость справедлива вплоть до граничной температуры, определяемой условием (2). (Для O_2 , например, такой границей является температура порядка $10\,000^\circ\text{K}$ [3].) При более высоких температурах формула (1) перестает быть справедливой, при этом одноквантовые переходы сменяются многоквантовыми. Так обстоит дело в чистых газах или в смесях, компоненты которых не сильно различаются по массе. В тяжелых газах, релаксирующих в атмосфере легкого одноатомного газа, положение несколько иное. Здесь между областью многоквантовых переходов и областью адиабатических столкновений (в которой время релаксации определяется формулой Ландау—Теллера с характерной температурной зависимостью) существует конечный диапазон температур, в котором время релаксации определяется формулой (1). При этом температурная зависимость P_{10} иная, чем в теории Ландау—Теллера. Физическая причина этого заключается в том, что при большой разнице масс сталкивающихся частиц одноквантовые переходы могут происходить и при неадиабатических столкновениях.

В настоящей работе исследуется процесс колебательной релаксации в таком диапазоне температур, при котором еще имеют место одноквантовые переходы, однако теория Ландау—Теллера уже перестает быть справедливой.

С практической точки зрения задача сводится к расчету P_{10} в формуле (1).

В первом порядке теории возмущений вероятность перехода как функция скорости определяется выражением

$$P_{10}(v) = \frac{1}{h^2} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} V_{10}(r(t)) \exp(i\omega t) dt \right|^2. \quad (4)$$

Конкретный расчет $P_{10}(v)$ для экспоненциального потенциала межмолекулярного взаимодействия $V = V_0 e^{-ar}$ проведен в работе [4]; там же

указана граница применимости (4). Выражение для $P_{10}(v)$ в случае лобовых столкновений имеет вид

$$P_{10}(v) = \frac{\pi^2 \omega m^2}{2\mu \hbar a^2} \cdot \frac{1}{\operatorname{sh}^2 \frac{\pi \omega}{av}}. \quad (5)$$

Здесь μ — приведенная масса молекулы.

Выражение (5) справедливо при условии

$$P_{10}(v) \ll 1. \quad (6)$$

Только в этом случае можно воспользоваться теорией возмущений и пренебречь многоквантовыми переходами, которые появляются в следующем порядке теории возмущений.

В теории Ландау—Теллера требование адиабатичности столкновений ($\omega \tau_{\text{ст}} \sim \frac{\omega}{av} \gg 1$) автоматически приводило к условию $P_{10}(v) \ll 1$.

Если отказаться от адиабатичности столкновений, то для выполнения (6) необходимо потребовать, чтобы $\frac{m}{\mu} < 1$ (или много меньше единицы). Последнее неравенство будет тем жестче, чем меньше $\omega \tau_{\text{ст}}$.

Для получения вероятности переходов $P_{10}(T)$, являющейся функцией температуры, необходимо $P_{10}(v)$ усреднить по максвелловскому распределению скоростей. Поскольку расчет $P_{10}(v)$ проводится в одномерном случае (лобовые столкновения), то для усреднений целесообразно воспользоваться одномерным максвелловским распределением. При этом

$$P_{10}(T) = \frac{m}{kT} \int_0^{\infty} P_{10}(v) v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv. \quad (7)$$

Выражение (7) удобно преобразовать

$$P_{10}(T) = \frac{\pi^2 \omega m^2}{2\mu \hbar a^2} I(\beta), \quad (8)$$

где

$$I(\beta) = \int_0^{\infty} \frac{e^{-x}}{\operatorname{sh}^2 \frac{\beta}{\sqrt{x}}} dx, \quad (9)$$

$$\beta = \frac{\pi \omega}{a} \sqrt{\frac{m}{2kT}}. \quad (10)$$

Как видим, параметр β совпадает с параметром адиабатичности $\omega \tau_{\text{ст}}$.

Интеграл (9) можно довольно просто вычислить в двух предельных случаях $\beta \gg 1$ и $\beta \ll 1$. В 1-м случае ($\beta \gg 1$), соответствующем адиабатическим столкновениям, $I(\beta)$ вычисляется методом скорейшего спуска

($\operatorname{sh}^2 \frac{\beta}{\sqrt{x}} \simeq \frac{1}{4} e^{-\frac{2\beta}{\sqrt{x}}}$):

$$I(\beta) = 4 \left(\frac{4}{3} \frac{\pi}{3}\right)^{1/2} \beta^{1/2} e^{-3\beta^{2/3}}. \quad (11)$$

Это интегрирование впервые проведено в работе [1], причем для $P_{10}(T)$ получена характерная температурная зависимость (3).

Во 2-м случае ($\beta \ll 1$), соответствующем внезапным, неадиабатическим столкновениям, $I(\beta)$ вычисляется непосредственно $\left(\text{sh}^2 \frac{\beta}{\sqrt{x}} \approx \frac{\beta^2}{x}\right)$:

$$I(\beta) = \frac{1}{\beta^2}. \quad (12)$$

Этот результат получен одним из авторов в работах [5, 6].

При промежуточных значениях параметра β интеграл $I(\beta)$ вычисляется численным методом. Результаты расчета приведены на рис. 1. Там же пунктирными линиями изображены асимптотические значения $I(\beta)$, соответствующие случаям $\beta \ll 1$ и $\beta \gg 1$.

Найденная кривая совместно с выражениями (8) и (1) фактически решает поставленную нами задачу расчета времени колебательной релаксации в системе с одноквантовыми переходами энергии в области, где адиабатическая теория Ландау—Теллера перестает быть справедливой.

Из рис. 1 видно, что характерная температурная зависимость времени колебательной релаксации, найденная в теории Ландау—Теллера справедлива лишь при $\beta \gg 3$. Во всех остальных случаях можно ожидать отклонения от этой зависимости. В частности, при $\beta \ll 1$ вероятность $P_{10} \sim T$, а $\tau \sim \text{const}$, если $\hbar\omega \ll kT$ [5, 6]. Возникает вопрос, можно ли наблюдать указанные отклонения в эксперименте?

Рассмотрим случай колебательной релаксации тяжелых молекул (I_2 , Br_2 , Cl_2) в легком газе (H_2 , He). Температура, при которой можно ожидать отклонения от теории Ландау—Теллера, определяется из соотношения (10)

$$T = \frac{\pi\omega^2 m}{\alpha^2 2k\beta^2}, \quad (13)$$

где $\beta \ll 3$. Множитель $\frac{\omega^2 m}{\alpha^2}$ удобно преобразовать так: $\frac{\omega^2 \mu}{\alpha^2} \cdot \frac{m}{\mu}$. Величина $\frac{\omega^2 \mu}{\alpha^2}$ примерно постоянна для разных молекул (для I_2 $\frac{\omega^2 \mu}{\alpha^2} = 1,08 \times 10^{-12}$, для Br_2 — $1,54 \cdot 10^{-12}$, для Cl_2 — $2,08 \cdot 10^{-12}$ $\alpha = 4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$, поэтому значение граничной температуры в (13) определяется главным образом отношением приведенных масс $\frac{m}{\mu}$. С уменьшением β , что соответствует повышению температуры системы, отклонения от формулы Ландау—Теллера растут. Вернее, значение температуры, при котором еще можно говорить об одноквантовых переходах, определяется из условия $P_{10}(T) \ll 1$.

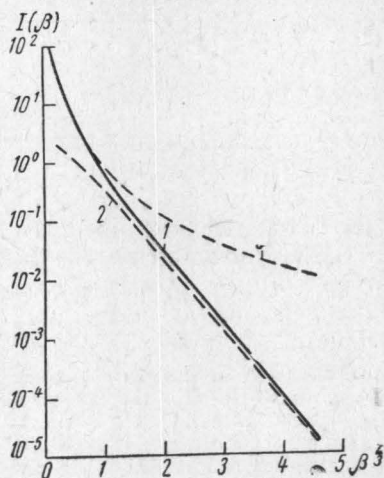


Рис. 1. Зависимость величины интеграла $I(\beta)$ от $\beta^2/3$: 1 — результаты численного расчета интеграла $I(\beta)$, 2 — асимптотическое поведение $I(\beta)$ в случае $\beta \gg 1$, 3 — асимптотическое поведение интеграла $I(\beta)$ в случае $\beta \ll 1$

Примерный диапазон температур, при котором можно наблюдать отклонения от формулы Ландау—Теллера, оставаясь в рамках одно-квантовых переходов, приведен в таблице.

Релаксирующий газ	Газ разбавитель	
	H_2 , К°	He, К°
I_2	200—1600	300—800
Br_2	500—1400	900—1200
Cl_2	900—1600	1700

Указанный диапазон температур в настоящее время доступен экспериментальному исследованию, хотя экспериментальных работ в этой области еще нет.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность проф. Е. В. Ступоченко за обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Теллер Э. *Phys. Z. Sowjetunion*, **10**, 34, 1936.
2. Осипов А. И., Ступоченко Е. В. «Успехи физ. наук», **79**, вып. 1, 81, 1963.
3. Лосев С. А., Осипов А. И. «Успехи физ. наук», **74**, 393, 1961.
4. Рарр D. J. *Chem. Phys.*, **40**, 9813, 1964.
5. Осипов А. И. *ДАН СССР*, **143**, 1392, 1962.
6. Осипов А. И. «Журн. физич. химии», **37**, 2757, 1963.

Поступила в редакцию
1. 4 1965 г.

Кафедра
молекулярной физики