

ЛИТЕРАТУРА

1. Лифшиц И. М. ЖЭТФ, 17, 1017, 1947.
2. Faulkner R. A. Phys. Rev., 175, 991, 1968.
3. Baldereschi A., Hopfield J. J. Phys. Rev. Lett., 28, 171, 1972.
4. Morita A., Nara H. J. Phys. Soc. Japan, 21, Suppl., 234, 1966.
5. Weinreich G. J. Phys. Chem. Solids, 8, 216, 1959.
6. Martin R. M. Phys. Rev., B1, 4005, 1970.

Поступила в редакцию
19.9 1972 г.

Кафедра
полупроводников

УДК 533.72

А. И. ОСИПОВ, А. Н. ХМЕЛЕВСКИЙ, Р. В. ХОХЛОВ

О СОХРАНЕНИИ ФОРМЫ БОЛЬЦМАНОВСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ РЕЛАКСИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ В СРЕДЕ С НЕМАКСВЕЛЛОВСКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПО СКОРОСТЯМ

Известно, что в процессе колебательной релаксации двухатомных молекул, моделируемых гармоническими осцилляторами и составляющих малую примесь в одноатомном газе, сохраняется форма больцмановского распределения по колебательным уровням [1]. Это значит, что в такой системе процесс установления полного статистического равновесия идет через непрерывную последовательность больцмановских распределений с различными колебательными температурами T_k , если в начальный момент времени малая примесь двухатомных молекул (гармонических осцилляторов) имела больцмановское распределение колебательной энергии с колебательной температурой T_k , отличной от температуры поступательных степеней свободы T_n . Причем, с течением времени $T_k \rightarrow T_n$.

Рассмотренные начальные условия сравнительно легко реализуется в экспериментах. Например, при прохождении сильных ударных волн через смесь газов или при внезапном расширении смеси газов. Вообще говоря, любые воздействия, продолжительность которых мала по сравнению с временем колебательной релаксации, приводят к отрыву поступательной температуры от колебательной.

Сохраняемость больцмановского распределения в процессе релаксации ведет к большому удобству, поскольку вместо функции распределения по колебательным уровням теоретическому или экспериментальному определению подлежит только один параметр — колебательная температура.

До сих пор почти все работы по колебательной релаксации предполагали существование максвелловского распределения по скоростям. Однако в реальных экспериментах возможна ситуация, когда происходит нарушение равновесного максвелловского распределения по скоростям. Например, при изучении процессов в системах с источниками быстрых частиц (так называемая химия горячих атомов) или при изучении химических процессов, где продуктами реакции являются быстрые частицы, и т. д.

Возникает вопрос — по какому закону релаксирует колебательная энергия в таких системах. В настоящей работе изучается колебательная релаксация в системах с немаксвелловским распределением скоростей.

Рассмотрим простейший случай, когда малая примесь двухатомных молекул (гармонических осцилляторов) релаксирует в немаксвелловском термостате одноатомного инертного газа. Уравнения, описывающие релаксацию, представляют собой уравнения баланса числа молекул на каждом колебательном уровне и имеют вид [2]:

$$\frac{dx_n}{dt} = z\rho_{10} \left\{ (n+1)x_{n+1} - \left[(n+1)\frac{\rho_{01}}{\rho_{10}} + n \right] x_n + n\frac{\rho_{01}}{\rho_{10}} x_{n-1} \right\} \quad (1)$$

$$n=0, 1, 2, \dots$$

Здесь z — число столкновений молекулы с окружающими атомами в единицу времени, x_n — заселенность n -го колебательного уровня,

$$p_{ij} = \frac{\int_0^{\infty} p_{ij}(v) f(v) v^3 dv}{\int_0^{\infty} f(v) v^3 dv}$$

вероятность колебательного перехода ($i \rightarrow j$), отнесенная к одному столкновению, $f(v)$ — нематвелловское распределение в термостате, которое, вообще говоря, может зависеть от времени. При решении (1) необходимо учитывать, что параметры z, p_{10}, p_{01} могут быть функциями времени. Ищем решение (1), которое в начальный момент времени соответствует больцмановскому распределению:

$$x_n(t=0) = N \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT_k(0)}} \right) e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT_k(0)}}, \quad N = \sum x_n \quad (2)$$

с $T_k \neq T_n$. Для этого выполняем в (1) замену вида

$$x_n(t) = N (1 - e^{-g}) e^{-ng}, \quad (3)$$

которая приводит к уравнению для определения $g(t)$:

$$\frac{dg}{dt} = zp_{10} (1 - e^{-g}) e^g (e^{-g} - e^{-\theta}),$$

где

$$\theta \equiv \ln \frac{p_{10}}{p_{01}}. \quad (4)$$

После интегрирования (4) имеем (с учетом начального условия $g(0) = g_0$, где $g_0 = \hbar\omega/kT_k(0)$):

$$g(t) = \ln (1 + 1/\psi(t))^{-1},$$

где

$$\psi(t) = e^F \left\{ \frac{e^{g_0}}{1 - e^{g_0}} - \int_0^t zp_{10} e^{-F} dt \right\}, \quad (3nT)F(t) = \int_0^t zp_{10} (e^{-\theta} - 1) dt. \quad (5)$$

Распределение (3) является решением системы (1) с начальным условием (2). Это значит, что процесс колебательной релаксации малой примеси двухатомных молекул в нематвелловском термостате идет (как и в максвелловском термостате) через непрерывную последовательность больцмановских распределений (если начальное распределение было больцмановским), что позволяет описать колебательные заселенности введением колебательной температуры $T_k(t) = \hbar\omega/kg(t)$.

Подчеркнем, что сохраняемость больцмановского распределения в процессе релаксации имеет место только для модели гармонического осциллятора. Процесс релаксации ангармонических осцилляторов будет описываться системой, аналогичной (1), в которой коэффициенты при x_m в правой части уравнений уже не будут линейными функциями m . Такой системе уравнений не удовлетворяет больцмановское распределение с зависящей от времени температурой.

Если функция распределения в термостате $f(v)$ является нематвелловской, но стационарной, то параметры z, p_{10}, p_{01} не зависят от времени. В этом случае выражение (5) для $g(t)$ принимает вид:

$$g(t) = \ln \left(\frac{e^{-\frac{t}{\tau_{vT}}} [1 - e^{\theta - g_0}] - e^{\theta} [1 - e^{-g_0}]}{e^{-\frac{t}{\tau_{vT}}} [1 - e^{\theta - g_0}] - [1 - e^{-g_0}]} \right),$$

где

$$\tau_{vT} = [zp_{10} (1 - e^{-\theta})]^{-1}. \quad (6)$$

Из (6) следует, что при $t \rightarrow \infty \lim g(t) = \ln \frac{p_{10}}{p_{01}}$. Т. е. в процессе релаксации в нематвелловском термостате устанавливается больцмановское распределение по колебательным уровням. При этом колебательная температура, вообще говоря, не будет

равна поступательной, если последнюю определить через средний запас поступательной энергии $\frac{3}{2} kT_n = \frac{m\bar{v}^2}{2}$.

В качестве примера немаквелловского термостата можно рассмотреть систему с источниками быстрых частиц [3]. В этом случае нарушения максвелловского распределения сосредоточены в области далеких энергий, поэтому в определенном смысле можно говорить о поступательной температуре. Как показано в [3], процесс релаксации в такой системе приводит к состоянию, в котором $T_h > T_n$. В соответствии с предыдущим это состояние достигается путем непрерывного изменения колебательной температуры от начального значения к конечному, при этом, конечно, начальная больцмановская форма функции распределения сохраняется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Montroll E. W., Shuler K. E. J. Chem. Phys., 26, 454, 1957.
2. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., 1965.
3. Осипов А. И., Ступоченко Е. В. «Прикладная математика и техническая физика», № 3, 41, 1963.

Поступила в редакцию
19.3 1973 г.

Кафедра
волновых процессов