УДК 539.186.3.01

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПО СКОРОСТЯМ ЧАСТИЦ ПРИ ЭНДОТЕРМИЧЕСКИХ УДАРАХ ВТОРОГО РОДА

В. А. Дудкин

В классическом приближении рассматриваются эндотермические удары второго рода между частицами газовой смеси. Обсуждаются случаи столкновений частиц с различными соотношениями масс и «дефектами резонанса» для выяснения степени отклонения функции распределения по скоростям частиц от равновесности и влияния этого на форму контура спектральной линии. Показано, что по сравнению с экзотермическими ударами второго рода отклонение функции распределения по скоростям от равновесной мало.

Известно, что при ударах второго рода в газовых смесях могут иметь место экзотермические или эндотермические процессы. В первом случае при соударениях часть внутренней энергии сталкивающихся частиц превращается в энергию поступательного движения, во втором — для обмена частиц энергией необходимо превращение некоторой величины энергии поступательного движения во внутреннюю энергию частицы, возбуждаемой при соударении. Нас будут интересовать случаи, когда величина «дефекта резонанса» при ударах второго рода по порядку величины больше или равна средней энергии поступательного движения частиц ($\Delta E \geqslant kT$). Для типичных смесей нейтральных атомных газов (см. например смесь Na—Hg [1] или Tl—Hg [2]) температура среды в экспериментах не превышает 1000° C ($kT \leqslant 0.1$ эв), так что для ряда энергетических уровней сталкивающихся частиц условие $\Delta E \geqslant kT$ выполняется при достаточно большой величине соответствующих сечений ударов второго рода [1, 2].

Вообще говоря, экзотермические и эндотермические процессы приводят к отклонениям распределений частиц по скоростям от максвелловских и в том случае, когда форма контура спектральных линий определяется главным образом допплеровским уширением, могут повлиять на линию излучения частиц, возбуждаемых при ударах второго рода. В работе [4] было проведено рассмотрение экзотермических ударов второго рода, показано заметное влияние на неравновесную функцию распределения таких параметров, как отношение масс сталкивающихся частиц и величина «дефекта резонанса» ΔE, а также был получен вид функций распределения для некоторых конкретных значений параметров. Представляется интересным выяснить этот же круг вопросов для случая эндотермических ударов второго рода при $\Delta E \geqslant kT$, когда можно ожидать заметных отклонений от равновесности.

Исходные предпосылки при рассмотрении остаются теми же, что и в [4]: частицы m_1, передающие энергию при соударении, и частицы m_2 до возбуждения имеют максвелловские распределения по скоростям с температурой T; относительная доля возбужденных частиц мала и практически не влияет на температуру газа, который рассматривается как однородная изотропная среда. Возбужденные энергетические уровни лежат достаточно высоко, так что концентрация частиц m_2 на возбужденном электронном уровне практически определяется только ударами второго рода. Вероятность радиационного ухода частиц m_2 с этого уровня намного превышает частоту соударений с прочими частицами газа. Все рассмотрение проводится в классическом приближении, без учета внутренних степеней свободы сталкивающихся частиц. Считаем также, что для осуществления обмена энергией при столкновении частиц достаточно того, чтобы их энергия относительного движения превышала «дефект резонанса» ΔE.

Рассмотрим сначала отдельный акт соударения. Частица m_1 до соударения имеет скорость V_1, а частица m_2 — V_2, угол между направлениями скоростей χ, относительная скорость частиц до соударения $V_{\text{отн.}}$, а после соударения W (везде рассматриваются абсолютные значения скоростей).

Эти величины связаны уравнениями

$$V_1^2 - 2V_1V_2\cos\chi + V_2^2 = V_{\text{отн.}}^2,$$
$$V_{\text{отн.}}^2 = W^2 + \frac{2\Delta E}{\mu}, \tag{1}$$

ΔE — абсолютная величина «дефекта резонанса», $\mu = m_1m_2/m_1+m_2$ — приведенная масса.

Если рассматривать совокупность таких соударений в газовой среде, то функцию распределения относительных скоростей частиц после соударения $q(W)\,dW$, как и в [4], будем определять отношением частоты соударений m_1 и m_2 с заданной величиной относительной скорости $V_{\text{отн.}}$ к полному числу ударов второго рода в единице объема за единицу времени

$$q(W)\,dW = \left.\frac{P(V_{\text{отн.}})\,V_{\text{отн.}}\,\sigma(V_{\text{отн.}})\,dV_{\text{отн.}}}{\int\limits_0^\infty P(V_{\text{отн.}})\,V_{\text{отн.}}\,\sigma(V_{\text{отн.}})\,dV_{\text{отн.}}}\right|_{V_{\text{отн.}} = \sqrt{W^2 + \frac{2\Delta E}{\mu}}}. \tag{2}$$

Зависимость сечения ударов второго рода от относительной скорости $V_{\text{отн.}}$ будем задавать в виде

$$\left.\begin{aligned} &\sigma = 0 \quad \text{при} \quad V_{\text{отн.}} \leqslant \sqrt{\frac{2\Delta E}{\mu}}, \\ &\sigma = \frac{\text{const}\sqrt{V_{\text{отн.}}^2 - \frac{2\Delta E}{\mu}}}{V_{\text{отн.}}^2} \quad \text{при} \quad \sqrt{\frac{2\Delta E}{\mu}} < V_{\text{отн.}} < \infty. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Поведение сечения вблизи порога возбуждения вида $\sqrt{V_{\text{отн.}}^2 - V_{\text{порог.}}^2}$ имеет место для широкого круга процессов. В частности, зависимость типа (3) получается при спин-орбитальном взаимодействии сталкивающихся атомов [3]. Для нас важна именно область вблизи порога, так как рассматривается случай $\Delta E \geqslant kT$, поведение же $\sigma(V_{\text{отн.}})$ при больших $V_{\text{отн.}}$ гораздо менее существенно, ввиду быстрого спада $P(V_{\text{отн.}})$.

Отличием от случая экзотермических ударов второго рода оказывается уже то, что $P(V_{\text{отн.}})$ не является максвелловским распределением. Причина этого в том, что при $|V_1 - V_2| < \sqrt{\frac{2\Delta E}{\mu}}$ удары второго рода (в нашей модели) происходят лишь в некотором интервале углов между направлениями скоростей — от $\chi_0 = \arccos\dfrac{V_1^2 + V_2^2 - \frac{2\Delta E}{\mu}}{2V_1V_2}$ до π.

Очевидно, что в области значений $|V_1 - V_2| > \sqrt{\frac{2\Delta E}{\mu}}$, относительная скорость частиц при любых значениях χ превышает $\sqrt{\frac{2\Delta E}{\mu}}$, а значит, и удары второго рода происходят при любых χ.

Чтобы найти распределение $P(V_{\text{отн.}})$, нужно распределение относительных скоростей частиц при заданных V_1 и V_2 $P(V_1, V_2, V_{\text{отн.}}) = \frac{V_{\text{отн.}} dV_{\text{отн.}}}{2V_1V_2}$ [4] проинтегрировать по всем возможным значениям V_1 и V_2 и по соответствующему интервалу углов между ними с учетом функций распределения по V_1, V_2 и χ. Область интегрирования по V_1 и V_2 показана на рис. 1 штриховкой. В области I, определяемой соотношениями $V_1 + V_2 \geqslant V_{\text{отн.}}$ и $|V_1 - V_2| < \sqrt{\frac{2\Delta E}{\mu}}$, возможные значения углов между V_1 и V_2 лежат в интервале от χ_0 до π, а в области II, определяемой $V_1 + V_2 \geqslant V_{\text{отн.}}$ и $\sqrt{\frac{2\Delta E}{\mu}} \leqslant |V_1 - V_2| \leqslant V_{\text{отн.}}$, — 0 до π.

Усредненное по углам распределение $P(V_{\text{отн.}})$ может быть записано в виде

$$P(V_{\text{отн.}})\, dV_{\text{отн.}} = \frac{V_{\text{отн.}} dV_{\text{отн.}}}{2} \left[\iint\limits_{II} \frac{M_1(V_1) M_2(V_2)}{V_1V_2} dV_1 dV_2 + \iint\limits_{I} \frac{M_1(V_1) M_2(V_2)}{V_1V_2} \frac{(V_1+V_2)^2 - \frac{2\Delta E}{\mu}}{4V_1V_2} dV_1 dV_2 \right], \quad (4)$$

$M_1(V_1)$ и $M_2(V_2)$ — усредненные по углам максвелловские распределения по абсолютным значениям скоростей соответственно для частиц m_1 и m_2.

Интегрируя (4), подставляя в (2) с учетом (3) и произведя замену переменных, получим функцию распределения относительных скоростей частиц после соударения $q(W)\,dW$. При этом знаменатель в выражении (2), являющийся нормировочным множителем, обозначим буквой A

$$q(W)\, dW = A \frac{4\pi e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{3/2}} e^{-\frac{\mu W^2}{2kT}} W^2 dW - A \frac{W^2 dW}{\frac{4kT}{m_1+m_2}\sqrt{2\pi\left(W^2 + \frac{2\Delta E}{\mu}\right)}} \times$$

$$\times \int\limits_0^{\sqrt{\frac{2\Delta E}{kT}}} \left\{ 2 - \Phi\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{(m_1+m_2)W^2}{kT} + \frac{(m_1+m_2)^2}{m_1m_2}\frac{2\Delta E}{kT}} + \frac{m_2 - m_1}{\sqrt{m_1m_2}} z\right] - \right.$$

$$\left. - \Phi\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{(m_1+m_2)W^2}{kT} + \frac{(m_1+m_2)^2}{m_1m_2}\frac{2\Delta E}{kT}} - \frac{m_2 - m_1}{\sqrt{m_1m_2}} z\right] \right\} e^{-\frac{z^2}{2}} \left(\frac{2\Delta E}{kT} - z^2\right) dz, \quad (5)$$

где $\Phi(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int\limits_0^z e^{-\frac{x^2}{2}} dx$.

Видно, что первый член в формуле (5) представляет собой максвелловское распределение относительных скоростей, второй же характеризует отклонения от этого распределения. Рассмотрим некоторые предельные случаи выражения (5).

Если отношение масс сталкивающихся частиц очень велико ($m_1/m_2 + m_2/m_1 \gg 1$), то второй член по сравнению с первым убывает как $e^{-(m_1/m_2 + m_2/m_1)\Delta E/4kT}$ и при $\Delta E \sim kT$ много меньше первого. В пределе очень большого отношения масс функция распределения относительных скоростей частиц после соударения будет практически максвелловской. Умножив эту функцию на распределение скоростей центра инерции (тоже максвелловское) и перейдя к новым переменным скоростям частиц после соударения, получим максвелловские распределения скоростей и для легкой, и для тяжелой частицы. Таким образом, в рамках рассматриваемой модели ударов второго рода соударения между частицами, сильно различающимися по массе, практически не оказывают влияния на исходные максвелловские функции распределения по скоростям частиц, а следовательно, и не влияют на форму линии излучения (гауссовский контур).

Относительная роль второго члена в (5) возрастает, когда $m_1 \approx m_2$. При $m_1 = m_2$ выражение (5) упрощается и становится удобным для численных расчетов (массы m_1 и m_2 выражены через 2μ)

$$q(W)\,dW = A\frac{4\pi e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{3/2}} e^{-\frac{\mu W^2}{2kT}} W^2 dW - A\left[\left(\frac{2\Delta E}{kT} - 1\right)\Phi\left(\sqrt{\frac{2\Delta E}{kT}}\right) + \sqrt{\frac{4\Delta E}{\pi kT}}\, e^{-\frac{\Delta E}{kT}}\right] \times$$

$$\times \frac{\left[1 - \Phi\left(\sqrt{\frac{\mu W^2}{kT} + \frac{2\Delta E}{kT}}\right)\right] W^2 dW}{\frac{kT}{\mu}\sqrt{W^2 + \frac{2\Delta E}{\mu}}}. \qquad (6)$$

Расчеты показывают, что даже при сравнительно больших «дефектах резонанса» $\Delta E \approx (2-5)kT$ вид функций распределения (6) очень слабо

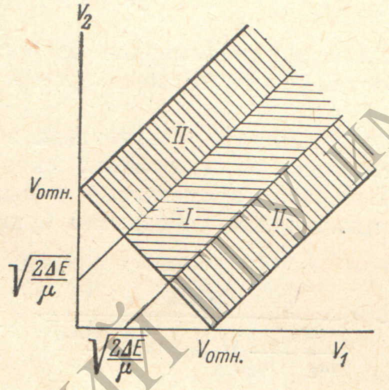

Рис. 1.

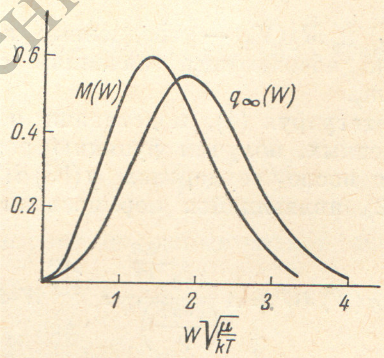

Рис. 2. $M(W)$ — максвелловское распределение, $q_\infty(W)$ — предельное распределение.

меняется. Эту слабую зависимость от величины ΔE нетрудно понять, если рассмотреть предельный случай $\Delta E \gg kT$. Оказывается, что асимптотическое выражение $q(W)dW$ при $\Delta E/kT \to \infty$ не сильно отличается от максвелловского

$$q_\infty(W)\,dW = \frac{\pi}{\left(\frac{2\pi kT}{\mu}\right)^{3/2}} e^{-\frac{\mu W^2}{2kT}}\left(\frac{\mu W^2}{kT} + 1\right) W^2 dW. \qquad (7)$$

Разумеется, общее число ударов второго рода в единице объема за единицу времени уменьшается при этом как $e^{-\Delta E/kT}\Big/\frac{\Delta E}{kT}$, но соответственно этому увеличивается нормировочный множитель A.

Распределения $M(W)$ и $q_\infty(W)$ изображены на рис. 2.

Все другие функции распределения представляют собой промежуточный случай между двумя данными распределениями и поэтому сравнительно слабо меняются при различных соотношениях m_1/m_2 и $\Delta E/kT$. Функцию распределения по скоростям для отдельной частицы можно получить подобно тому, как это делалось в [4]. Здесь это делать необязательно, так как очевидно, что она тоже будет близка к максвелловской.

Рассмотрим связь между формой линии излучения возбужденных частиц и распределением их по абсолютным значениям скоростей в предположении, что основную роль играет допплеровское уширение. В первом приближении форма контура будет определяться распределением по лучевым скоростям излучающих частиц [4] путем замены аргумента $V = (\omega - \omega_0)c/\omega_0$.

При заданном изотропном распределении излучающих частиц по абсолютным значениям скоростей $Q\,(x)dx$ связь с распределением по лучевым скоростям $\mathscr{P}\,(y)\;dy$ дается [6] выражением

$$\mathscr{P}\,(y)\;dy = dy \int\limits_{y}^{\infty} \frac{Q\,(x)}{2x}\,dx, \tag{8}$$

где $\mathscr{P}\,(y)$ — четная функия.

Пользуясь этим выражением, найдем для примера форму контура линии при распределении излучающих частиц по скоростям, описываемом формулой (7)

$$\mathscr{P}\,(\omega)\;d\omega = \frac{d\omega}{4\sqrt{\pi}\,\delta}\left[2\,\frac{(\omega-\omega_0)^2}{\delta^2} + 3\right] e^{-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{\delta^2}}, \tag{9}$$

где $\delta = \frac{\omega_0}{c}\sqrt{\frac{2kT}{\mu}}$.

По форме этот контур мало отличается от гауссовского, а по ширине оказывается на 30% шире гауссовского распределения с той же величиной δ.

Автор выражает благодарность Л. П. Преснякову, В. И. Малышеву и Л. А. Шелепину за полезные обсуждения.

Литература

[1] Э. К. Краулиня. Опт. и спектр., *17*, 464, 1964.
[2] Э. К. Краулиня, А. Х. Лездинь. Опт. и спектр., *20*, 539, 1966.
[3] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. Физматгиз, М., 1963.
[4] И. И. Собельман. Введение в теорию атомных спектров. Физматгиз, М., 1963.
[5] В. А. Дудкин. Опт. и спектр., *24*, 367, 1968.

Поступило в Редакцию 28 марта 1968 г.