

В.В. Зуев, Л.И. Петрова

К ВОПРОСУ О ДЕТЕРМИНИСТСКОЙ СВЯЗИ МЕЖДУ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ МОЛЕКУЛ ПО КВАНТОВЫМ СОСТОЯНИЯМ И СКОРОСТЯМ ДВИЖЕНИЯ

На примере самоуширения СО показано, что сильные бинарные столкновения молекул через распределение молекул по квантовым состояниям задают каждому квантовому числу J вероятнейшую скорость молекулы v_J .

В УАТКФ-модели, описанной нами в [1], вводилось предположение о том, что каждое внутреннее состояние молекулы характеризуется определенной вероятнейшей скоростью v_J . В этой статье на конкретном примере самоуширения СО подтвердим правильность нашего предположения о том, что распределение молекул по скоростям действительно тесно связано с квантовым распределением по J .

Рассмотрим идеальную газовую среду. В ней, благодаря сильным столкновениям молекул, всегда наступает термодинамическое распределение. Причем согласно квантовой механике устанавливается больцмановское распределение молекул по квантовым состояниям J [2, 3] в то же время для молекул аналогичное распределение по скоростям в литературе отсутствует (экспериментально определена только функция распределения для всего газа).

При исследовании поставленного вопроса зависимости матрицы плотности молекул ρ_J от вероятнейших скоростей v_J воспользуемся тем, что только сильные столкновения молекул могут изменять внутреннюю энергию взаимодействующих частиц. На первом этапе убедимся в том, что каждой паре сталкивающихся частиц, находящихся в J_1 и J_2 состояниях, соответствует вероятнейшая относительная скорость

$$v_{J_1 J_2} = \sqrt{v_{J_1}^2 + v_{J_2}^2}, \quad (1)$$

зависящая от вероятнейших скоростей v_{J_1}, v_{J_2} двух сталкивающихся молекул. Самая большая вероятность такого сорта столкновений определяется $S_2(b_{J_1 J_2}, v_{J_1 J_2}) = 0,5$. С уменьшением $v_{J_1 J_2} (v_{J_1 J_2}^{\text{нзм}})$ до нуля вероятность такого столкновения $S_2(v_{J_1 J_2}^{\text{нзм}}, b_{J_1 J_2}^{\text{нзм}})$ также уменьшается до нуля (см. рис. 1, случай самоуширения СО для разных чисел J). При этом учитываем тот факт, что одинаковые столкновения в один и тот же момент наибольшего сближения ($t = 0$ [4, 5]) происходят под действием неизменной величины силы (выполняется закон сохранения момента количества движения $b_{J_1 J_2} v_{J_1 J_2} = b_{J_1 J_2}^{\text{нзм}} v_{J_1 J_2}^{\text{нзм}} = \text{const}$).

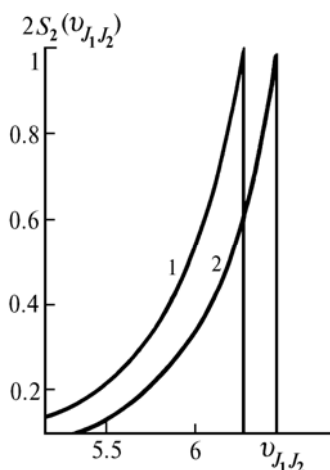


Рис. 1. Зависимость вероятности сильных столкновений от величины относительной скорости при столкновении молекул СО с $J_1 = 10$. Для примера рассмотрено два случая: кривая 1 — $J_2 = 1$; 2 — $J_2 = 7$

Поскольку для сильного столкновения условия $S_2 > 0,5$ не существует [4, 5], то и $v_{J_1 J_2}^{\text{нзм}}$ не может превысить значение $v_{J_1 J_2}$ и, следовательно, это значение — самое вероятное для пары взаимодейст-

вующих молекул. Если рассмотрим сильные столкновения всех молекул термостата с одной молекулой, находящейся в J_1 состоянии, то вероятность таких столкновений характеризуется

$$\sum_{J_2} \rho_{J_2} S_2(v_{J_1 J_2}),$$

где ρ_{J_2} — доля всех частиц молекул термостата, находящихся в J_2 состоянии. При столкновениях молекул в состояниях J_1 с термостатом вероятность сильных столкновений определится функцией

$$\bar{S}_2(v_{J_1}) = \rho_{J_1} \sum_{J_2} \rho_{J_2} S_2(v_{J_1 J_2}), \quad (2)$$

зависящей только от скорости первой молекулы. Согласно представленным зависимостям (рис. 1) при всех $S_2(v_{J_1 J_2}^{\text{изм}} = 0) = 0$ значение \bar{S}_2 равно нулю

$$\bar{S}_2(v_{J_1}^{\text{изм}} = 0) = 0, \quad (3)$$

а при $S_2(v_{J_1 J_2}^{\text{изм}} = v_{J_1 J_2}) = 0,5$ получаем связь

$$2\bar{S}_2(v_{J_1}^{\text{изм}} = v_{J_1}) = \rho_{J_1}. \quad (4)$$

Из (3) и (4) следует, что относительное число молекул ρ_{J_1} , находящихся в данном квантовом состоянии J_1 , обладает вероятнейшей скоростью v_{J_1} .

На примере самоуширения СО определим зависимость $\rho_J(v_J)$. Для этого воспользуемся условиями из УАТКФ-модели столкновений [1]

$$\begin{cases} S_2(v_{J_1 J_2}, b_{J_1 J_2}) = 0,5, \\ v_{J_1 J_2} b_{J_1 J_2} = \text{const}. \end{cases} \quad (5)$$

Для случая, когда первая молекула находится в наиболее заселенном состоянии $J_{1\text{max}} (J_{1\text{max}} = 7$ для СО при $T = 300$ К), проанализируем изменение величины средней скорости \bar{v} в зависимости от значений наивероятнейших скоростей первых и вторых частиц (согласно (4) это скорости $v_{J_1\text{max}}$ и $v_{J_2\text{max}}$) и через электрооптический параметр $q_{\text{СО}}$ от потенциала взаимодействия. В случае самоуширения нет разницы, какую из скоростей $\bar{v}_1 = \sum_{J_1} \rho_{J_1} v_{J_1}$ или $\bar{v}_2 = \sum_{J_2} \rho_{J_2} v_{J_2}$ нам выбрать, поэтому остановимся на \bar{v}_2 , которая в случае нахождения первой молекулы СО в состоянии $J_1 = J_{1\text{max}} = 7$, согласно

$$\bar{v}_2 = \sqrt{\left(\sum_{J_2} \rho_{J_2} v_{J_1 J_2}\right)^2 - v_{J_1}^2}. \quad (6)$$

зависит от набора относительных скоростей $\{v_{7J_2}\}$ и скорости первой частицы v_7 [6]. Очень хорошо видно из столбцов 1, 3, 7 табл. 1, что зависимость средней скорости \bar{v}_2 от вероятнейшей v_{J_1} практически отсутствует. При значении наиболее вероятной скорости молекулы термостата $v_{J_2\text{max}} = 4,22 \cdot 10^4$ см/с, при существенном изменении скорости $v_{J_1\text{max}}$ (~ на 30%) средняя скорость \bar{v}_2 также очень слабо изменяется (~ на 2%). Однако полученные значения в столбцах 5, 9 табл. 1 показывают, что величина \bar{v}_2 сильно зависит от величины наивероятнейшей скорости $v_{J_2\text{max}}$. Существенное изменение величины q незначительно влияет на значения $\bar{v}_{J_1 J_2}$ и \bar{v}_2 (изменение \bar{v}_2 находится на уровне ошибки расчета, см. табл. 1 столбцы 3, 5 и 8, 9). Это, так же как в эксперименте (см. ф. (6)), указывает на отсутствие явной зависимости средней скорости \bar{v} от электростатических параметров.

$$\bar{v}_{\text{экс}} = \sqrt{8kT/\pi m}. \quad (7)$$

Таким образом, результаты расчета вероятнейших скоростей v_J молекул CO показывают (см. табл. 1), что средняя скорость \bar{v} (на примере молекул термостата CO) сильно зависит только от величины наивероятнейшей скорости $v_{J_{\max}}$ движения молекул, находящихся в наиболее заселенном состоянии J_{\max} . Причем эта зависимость

$$\bar{v} \cong 2v_{J_{\max}} / \sqrt{\pi} \quad (8)$$

полностью соответствует экспериментальной максвелловской. Так, для CO ($T = 300$ К) при $v_{J_{\max}} = 4,22 \cdot 10^4$ см/с численно полученное нами значение средней скорости (табл. 1) $\bar{v} = 4,97 \cdot 10^4$ см/с близко $\bar{v}_{\text{эксп}} = 4,76 \cdot 10^4$ см/с.

Таблица 1

Значения \bar{v}_2 (10^4 см/с) молекул CO в зависимости от параметров скоростей и квадрупольного момента ($q_{\text{CO}}, D \text{ \AA}$) в состоянии поглощающей молекулы $J_{1\max} = 300$ К

$v_{J_{1\max}}$	$q_{\text{CO}} = 8,0$				$q_{\text{CO}} = 5,0$			
	$v_{J_{2\max}} = 4,22$		$v_{J_{2\max}} = v_{J_{1\max}}$		$v_{J_{2\max}} = 4,22$		$v_{J_{2\max}} = v_{J_{1\max}}$	
	\bar{v}_{7J_2}	\bar{v}_2	\bar{v}_{7J_2}	\bar{v}_2	\bar{v}_{7J_2}	\bar{v}_2	\bar{v}_{7J_2}	\bar{v}_2
3,7	6,15	4,91	5,72	4,36	6,04	4,77	5,66	4,28
4,22	6,52	4,97	6,52	4,97	6,38	4,78	6,38	4,78
4,5	6,73	5,0	6,92	5,26	6,55	4,76	6,75	5,03
4,9	7,01	5,01	7,46	5,62	6,84	4,77	7,25	5,34

Таблица 2

Значения относительных вероятнейших скоростей v_{7J_2} при сильных столкновениях молекул CO (10^4 см/с) при $T = 300$ К

J_2	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
v_{7J_2}	6,09	6,21	6,19	6,11	6,31	6,38	6,19	5,97	6,19	6,43
J_2	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
v_{7J_2}	6,48	6,44	6,65	6,93	7,23	7,44	7,59	7,68	7,73	7,73
J_2	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
v_{7J_2}	7,73	7,73	7,76	7,76	7,76	7,76	7,76	7,76	7,76	7,77
J_2	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
v_{7J_2}	6,09	6,21	6,19	6,11	6,31	6,38	6,19	5,97	6,19	6,43
J_2	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
v_{7J_2}	6,48	6,44	6,65	6,93	7,23	7,44	7,59	7,68	7,73	7,73
J_2	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
v_{7J_2}	7,73	7,73	7,76	7,76	7,76	7,76	7,76	7,76	7,76	7,77

В табл. 2 представлены значения относительных скоростей v_{7J_2} полученные по нашей столкновительной модели [1, 6] с $v_{J_{2\max}} = 4,22 \cdot 10^4$ см/с, совпадающей с наибольшим значением $v_{\text{эксп}}$ из всей совокупности вероятнейших скоростей молекул CO.

$$v_{\text{эксп}} = \sqrt{2kT/m} \quad (9)$$

Отсюда следует, что значение наивероятнейшей скорости молекулы $v_{J_{\max}}$ конкретного газа, находящейся в наиболее заселенном состоянии J_{\max} равно значению наиболее вероятной скорости, полученной из максвелловского распределения. Используя этот момент, получаем распределение молекул по вероятнейшим скоростям движения молекул CO (см. рис. 2, $\rho_J(v_J)$), из которого отчетливо видна область наиболее заселенных состояний (для $J = 5 \div 10$ заселенности молекул наибольшие по величине). Этим J соответствуют вероятнейшие скорости, близкие по величине наиболее вероятной скорости $v_7 = 4,22 \cdot 10^4$ см/с (зависимость v_J).

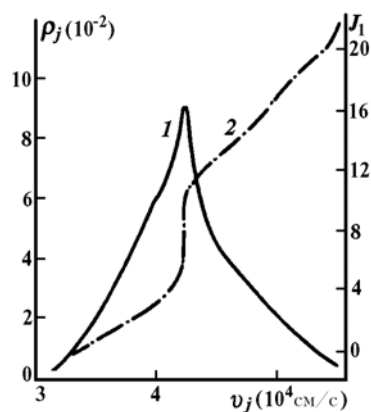


Рис. 2. Распределение молекул СО по скоростям движения при $T = 300$ К. Обозначения: 1 — зависимость $\rho_j(v_j)$; 2 — v_j

Таким образом, сильные столкновения не только определяют параметры уширения и сдвига спектральной линии, но и через распределение $\rho_j(v_j)$ задают каждому квантовому числу J вероятнейшую скорость молекулы v_j . При этом для молекулы с большим моментом энергии численно полученные по УАТКФ модели значения средней и наиболее вероятной скоростей совпадают по величине с аналогичными характеристиками, полученными из максвелловского распределения.

1. Зуев В.В., Петрова А.И. // Оптика атмосферы 1990. Т. 3. № 11. С. 1123.
2. Карякин Н.Н., Быстров К.Н., Киреев П.С. Краткий справочник по физике. М.: Высшая школа, 1969. 170 с.
3. Давыдов А.С. // Квантовая механика. М.: Наука, 1973. С. 64.
4. Anderson P.W. // Phys. Rev. 1949. V. 76. P. 64
5. Tsao C.J., Curnutte B. // JQSRT. 1962. V. 2. P. 41.
6. Зуев В.В., Петрова А.И. // Оптика атмосферы. 1991. Т. 4. № 5. С. 535.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
23 октября 1991 г.

V.V. Zuev, A.I. Petrova. **On a Deterministic Connection Between the Molecular Distribution over Quantum States and Their Distribution over Velocities.**

It is shown in this paper that strong binary collisions of molecules determine via the distribution of molecules over quantum states the most probable velocity v_s of a molecule for each quantum number J .