УДК 333.6.011

КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ ЧАСТОТЫ УПРУГИХ СТОЛКНОВЕНИЙ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А.В. Лазарев, Н.Н. Застенкер, Д.Н. Трубников

(кафедра физической химии; e-mail: tdn@phys.chem.msu.ru)

Для потенциала Леннарда–Джонса в квазиклассическом приближении получено выражение для частоты упругих столкновений в виде разложения по приведенной температуре T^*. Нулевое приближение ($T^* \to 0$) учитывает влияние только ветви притяжения потенциала, в то время как первое приближение связано с влиянием потенциальной ямы. Показано, что для температур, представляющих интерес при расширении сверхзвуковых струй, можно ограничиться расчетом частоты столкновений в нулевом приближении.

Макроскопической характеристикой взаимодействия частиц без изменения внутреннего состояния является частота упругих столкновений. Для низкотемпературных явлений в газах и, в частности, при расширении свободных струй, когда при столкновениях доминирующая роль принадлежит ветви притяжения потенциала взаимодействия частиц, частота упругих столкновений рассчитывается на ее основе. Однако представляет практический интерес оценить поправки к этой величине, связанные с влиянием потенциальной ямы. Это и является целью настоящей работы.

Частота упругих столкновений может быть представлена в виде разложения по приведенной температуре $T^* = kT/\varepsilon$, где k – постоянная Больцмана, ε – глубина потенциальной ямы. Нулевое приближение ($T^* \to 0$) соответствует частоте столкновений для ветви притяжения потенциала взаимодействия, а следующий член учитывает влияние потенциальной ямы. В качестве модельного использовали потенциал Леннарда–Джонса

$$U(r) = 4\varepsilon[(\frac{\sigma}{r})^{12} - (\frac{\sigma}{r})^{6}]. \quad (1)$$

Здесь σ и ε – параметры потенциала.

В общем случае частота упругих столкновений определяется следующим образом:

$$\nu = \frac{8}{5} n\Omega^{(22)}(T),$$

где n – числовая плотность газа, $\Omega^{(22)}(T)$ – интеграл Чепмена–Каулинга [1]:

$$\Omega^{(22)}(T) = (\frac{kT}{2\pi\mu})^{1/2} \int_0^\infty \gamma^7 \exp(-\gamma^2) Q^{(2)}(E) d\gamma,$$

$$\gamma^2 = \frac{E}{kT}, \quad (2)$$

где μ – приведенная масса сталкивающихся частиц, E – энергия их относительного движения. Эффективное сечение $Q^{(2)}(E)$ для бозе-частиц при низких энергиях, которые и рассматриваются в данной работе, определяется выражением [2]:

$$Q^{(2)}(E) = \frac{4\pi}{\kappa^2} \sum_{l=0,2,4}^{\infty} \frac{(l+1)(l+2)}{(l+3/2)} \sin^2(\delta_{l+2} - \delta_l),$$

$$\kappa = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}, \quad (3)$$

где δ_l – фазовый сдвиг, l – орбитальное квантовое число, а $\hbar$ – постоянная Планка.

В квазиклассическом приближении фазовый сдвиг δ_l выражается через $U(r)$ следующим образом [3]:

$$\delta_l = -\frac{\mu}{\kappa\hbar^2} \int_{l/\kappa}^{\infty} \frac{U(r)dr}{\sqrt{1 - l^2/(\kappa^2 r^2)}}. \quad (4)$$

Для потенциала Леннарда–Джонса фазовый сдвиг получается подстановкой (1) в (4):

$$\delta_l = \frac{a}{l^5} - \frac{b}{l^{11}}, \quad (5)$$

где $a = \dfrac{\sqrt{\pi}\varepsilon\mu\kappa^4\sigma^6}{\hbar^2}\Gamma(\dfrac{5}{3}),\ b = \dfrac{\sqrt{\pi}\varepsilon\mu\kappa^{10}\sigma^{12}}{60\hbar^2}\Gamma(\dfrac{11}{2}),$

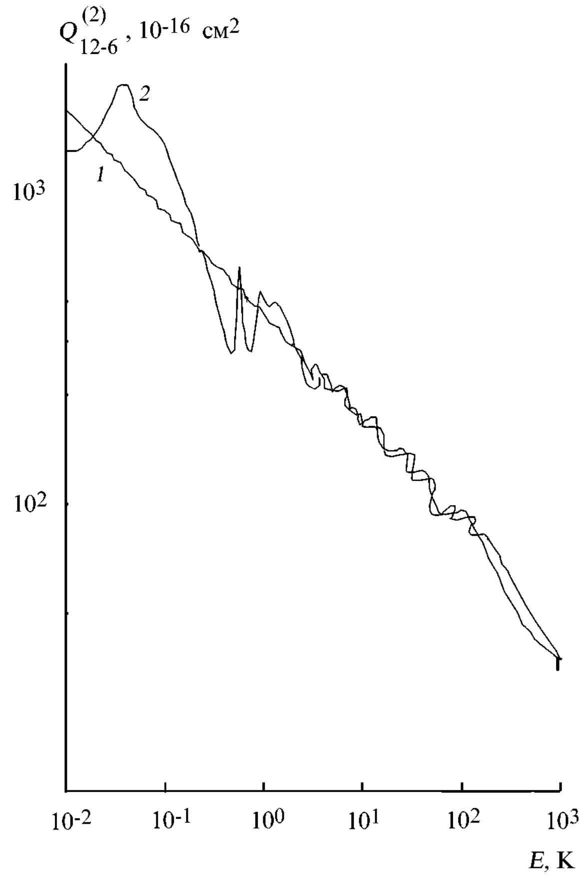

Рис. 1. Эффективное сечение второго порядка в зависимости от относительной энергии: *1* – расчет по формуле (6); *2* – квантово–механический расчет [5]

Γ(x) – гамма–функция. Тогда (3) в квазиклассическом приближении приводится к интегралу

$$Q^{(2)}_{12-6}(E^*) = \frac{4\pi}{3\kappa^2} A^{1/3} \int_0^\infty t^{-4/3} \sin^2(t - \alpha t^2)dt,$$

где $A = 5a/2^5$, $\alpha = B/A^2$ и $B = 11b/2^{11}$, а $E^* = E/\varepsilon$. Окончательно $\alpha = 0{,}1225\ E^*$.

Выполнив разложение при $\alpha \to 0$ ($E^* \to 0$), можно получить выражение для $Q^{(2)}_{12\text{-}6}(E^*)$ в виде:

$$Q^{(2)}_{12\text{-}6}(E^*) = Q^{(2)}_{6}(E^*)[1+\Phi(E^*)], \qquad (6)$$

где $Q^{(2)}_{6}(E^*) = 5{,}280\sigma^2(E^*)^{-1/3}$. Отметим, что постоянная в выражении для $Q^{(2)}_{6}(E^*)$ в случае классического расчета [4] равна 5,929. Поправка $\Phi(E^*)$ представляет осциллирующую функцию:

$$\Phi(E^*) = -0{,}110(E^*)^{1/3} \cos(4{,}082/E^*).$$

Отброшенные члены имеют порядок $\sim(E^*)^{4/3}$.

На рис. 1 приведены зависимости $Q^{(2)}_{12\text{-}6}$ от E, рассчитанные по формуле (6) (кривая *1*) и квантово-механическим методом [5] (кривая *2*) для случая азота (ε = 91,5 K, σ = 3,681 Å). Из рис. 1 видно, что квазиклассический расчет по формуле (6) хорошо совпадает "в среднем" с квантово-механическим расчетом в области $E = 10^{-2}$–$2{\cdot}10^2$ K. Заметим, что в случае азота, согласно [3], это квазиклассическое приближение справедливо в области $3{\cdot}10^{-3}\ K < E < 10^5\ K$. Отсюда следует, что в области температур, соответствующих расширению свободных струй (обычно от 10^3 до 1 K), для расчета эффективного сечения $Q^{(2)}_{12\text{-}6}(E^*)$ вполне достаточно иметь квазиклассическое приближение (6) при $E^* \le 1$.

Теперь вычислим $\Omega^{(22)}$-интеграл, определяющий в основном температурную зависимость частоты упругих столкновений. Для этого подставим (6) в (2) и выполним интегрирование. Переходя в полученном выражении к пределу $T^* \to 0$, приводим $\Omega^{(22)}_{12\text{-}6}(T)$ к виду:

$$\Omega^{(22)}_{12\text{-}6}(T^*) = 1{,}896(T^*)^{-1/3}[1 - 4{,}382{\cdot}10^{-2}\Psi(T^*)]. \qquad (7)$$

Здесь $\Omega^{(22)*} = \Omega^{(22)} / \Omega^{(22)}_{TC}$, где $\Omega^{(22)}_{TC}$ – интеграл

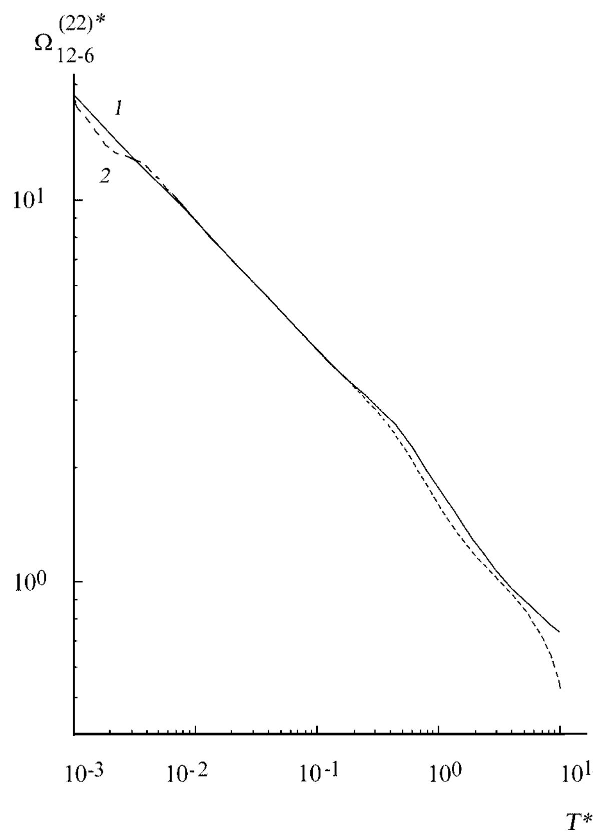

Рис. 2. $\Omega^{(22)*}_{12-6}$ – интеграл как функция приведенной температуры: *1* – расчет по формуле (7); *2* – расчет с использованием квантово–механических данных [5]

Чепмена–Каулинга, рассчитанный для модели твердых сфер диаметра σ. $\Psi(T^*)$ представляет собой довольно громоздкую функцию $x = 4{,}08/T^*$:

$$\Psi(x) = \sqrt{\pi} x^{17/12} \exp(-\sqrt{2x}) \cos(\frac{7\pi}{8} -$$

$$- \sqrt{2x}) \{1 + \frac{63}{16} \frac{1}{\sqrt{2x}} [1 + f(x)] +$$

$$+ \frac{3465}{256} \frac{1}{2x} f(x) + R\},$$

где

$$R = \{-\Theta \frac{45045}{4096} \frac{1}{(2x)^{3/2}} [1 - f(x)]\},$$

$$\Theta < 1, \quad f(x) = tg(\frac{7\pi}{8} - \sqrt{2x}).$$

На рис. 2 приведены зависимости $\Omega^{(22)*}_{12-6}(T^*)$, рассчитанные по формуле (7) (кривая 1) и с использованием квантово–механического расчета эффективного сечения $Q^{(2)}(E^*)$ [5] (кривая *2*). Из рисунка видно, что для области температур от 10^{-1} до 10^3 K в случае азота расхождение кривых не превышает 1%, что свидетельствует о возможности использования с хорошей точностью при расчете частоты упругих столкновений квазиклассического приближения.

Таким образом, в настоящей работе в квазиклассическом приближении получено выражение для эффективного сечения второго порядка в пределе низких энергий. Сравнение с квантово-механическим расчетом методом сильной связи для азота показало, что для течений в струях вычисление частоты упругих столкновений может быть выполнено на основе квазиклассического приближения. Подобные выводы были сделаны в работе [6] для случая инертных газов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чепмен С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов. М., 1960. С. 191.
2. *Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961. С. 529.
3. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. III. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М., 1974.
4. *Beijerinck H.C.W., Verster N.F.* // Physica. 1981. **111C**. P. 327.
5. *Жданов В.М., Белобородов В.Н., Гервидс В.И.* Создание теоретических моделей релаксации в сверхзвуковых струях и молекулярных пучках одноатомных и двухатомных газов и их смесей. Научно–технический отчет № 134. МИФИ. М., 1993.
6. *Лазарев А.В., Ларин А.В., Трубников Д.Н.* // Хим. физика. 1992. **11.** № 8. С. 1034.

Поступила в редакцию 11.12.03

QUASICLASSICAL APPROXIMATION FOR ELASTIC COLLISION FREQUENCY AT LOW TEMPERATURES

A.V. Lazarev, N.N. Zastenker, D.N. Trubnikov

(Division of Physical Chemistry)

For the Lennard–Jones potential in the quasiclassical approximation, the expression for the elastic collision frequency was obtained as an expansion over reduced temperature *T. The zero approximation ($T^* \to 0$) takes account only of the influence of an attractive part of potential as the first approximation is concerned with the influence of a potential depth. For the temperatures of interest in the supersonic jet expansion, it was shown that calculation of the collision frequency can be limited in the zero approximation.**