

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.375.55

ОЦЕНКА РАЗМЕРА МОЛЕКУЛЫ С ПОМОЩЬЮ ИЗМЕРЕНИЙ
НЕСТАЦИОНАРНОГО КОГЕРЕНТНОГО АНТИСТОКСОВА
РАССЕЯНИЯ СВЕТА

С. Ю. Никитин

(кафедра общей физики и волновых процессов)

E-mail: nikitin@sr.phys.msu.su

В рамках модели твердых шаров вычислена корреляционная функция тепловой скорости молекулы газообразной среды. Показано, что время корреляции скорости вдвое превышает среднее время свободного пробега молекулы. На основе данных по нестационарному когерентному антистоксову рассеянию света проведена оценка размера молекулы водорода.

Введение

Применение сверхкоротких лазерных импульсов дает возможность изучать быстропротекающие процессы в различных средах. К числу таких процессов относится, в частности, дефазировка молекулярных колебаний или вращений, которую можно наблюдать с помощью методики нестационарного когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) [1–4]. Процесс дефазировки весьма чувствителен к химическому составу и термодинамическому состоянию среды, что позволяет определять параметры среды с высоким временным и пространственным разрешением.

Теоретическая модель доплеровской дефазировки [5] дает выражение импульсного отклика газообразной среды через корреляционную функцию тепловой скорости молекулы газа. В работе [5] эта корреляционная функция не вычислялась, а была выбрана экспоненциальной на основе общих соображений, излагаемых, например, в [6, 7]. Между тем возможен прямой расчет указанной корреляционной функции, поскольку тепловая скорость молекулы подчиняется классическому уравнению движения, а усреднение можно выполнить, используя распределение Пуассона (для числа столкновений молекулы на некотором интервале времени) и распределение Максвелла. Эта задача решается в настоящей работе.

1. Механика столкновения

Рассмотрим упругое столкновение двух одинаковых гладких твердых шаров. Сила взаимодействия при таком ударе направлена по линии, соединяющей центры шаров, следовательно момент силы относительно центра шара равен нулю. Угловая скорость вращения шара не будет меняться в процессе удара, поэтому вращательные степени свободы шаров можно не учитывать. Считая удар бесконечно коротким, изменением координат шаров в процессе удара можно пренебречь («ударное приближение»).

Результатом удара будет изменение скоростей шаров, которое можно рассчитать на основе законов сохранения импульса и энергии.

Пусть \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 — радиус-векторы центров шаров в момент удара, \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 — скорости шаров перед ударом, \mathbf{v}'_1 и \mathbf{v}'_2 — скорости шаров после удара, m — масса каждого из шаров. Используя законы сохранения импульса и энергии, запишем

$$m\mathbf{v}_1 + m\mathbf{v}_2 = m\mathbf{v}'_1 + m\mathbf{v}'_2 \quad (1)$$

и

$$\frac{mv_1^2}{2} + \frac{mv_2^2}{2} = \frac{mv_1'^2}{2} + \frac{mv_2'^2}{2}. \quad (2)$$

Кроме того, согласно второму закону Ньютона, изменение импульса шара происходит по направлению действующей на него силы. Это дает основание написать

$$\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}_1 = \alpha \mathbf{e}, \quad (3)$$

где α — некоторая скалярная величина,

$$\mathbf{e} = \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (4)$$

— единичный вектор, направленный по линии, соединяющей центры шаров в момент удара («вектор удара»).

Нетрудно найти решение системы (1)–(3). Обозначим приращения скоростей шаров в результате удара через $\Delta\mathbf{v}_1$ и $\Delta\mathbf{v}_2$. Тогда

$$\Delta\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}_1, \quad \Delta\mathbf{v}_2 = \mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}_2.$$

В силу уравнений (1), (3)

$$\Delta\mathbf{v}_1 = \alpha \mathbf{e}, \quad \Delta\mathbf{v}_2 = -\alpha \mathbf{e}. \quad (5)$$

Остается определить скалярный параметр α . Для этого используем уравнение (2). Предварительно запишем квадраты скоростей шаров после удара в следующем виде:

$$\begin{aligned} v_1'^2 &= \mathbf{v}'_1 \mathbf{v}'_1 = (\mathbf{v}_1 + \Delta\mathbf{v}_1)(\mathbf{v}_1 + \Delta\mathbf{v}_1) = \\ &= v_1^2 + (2\mathbf{v}_1 + \Delta\mathbf{v}_1)\Delta\mathbf{v}_1 \end{aligned} \quad (6)$$

и
$$v_2'^2 = v_2^2 + (2\mathbf{v}_2 + \Delta\mathbf{v}_2)\Delta\mathbf{v}_2. \quad (7)$$

Подставив (6), (7) в (2), получим уравнение
$$(2\mathbf{v}_1 + \Delta\mathbf{v}_1)\Delta\mathbf{v}_1 + (2\mathbf{v}_2 + \Delta\mathbf{v}_2)\Delta\mathbf{v}_2 = 0 \quad (8)$$

или, с учетом (5),
$$(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)\alpha\mathbf{e} + \alpha^2 = 0.$$

Последнее уравнение имеет два решения: $\alpha = 0$ и
$$\alpha = (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)\mathbf{e}.$$

Первое из них справедливо при отсутствии удара между молекулами, второе — если удар происходит. Итак, параметр α найден. Окончательный результат удобно представить в виде

$$\mathbf{v}_1' = \mathbf{v}_1 + (\mathbf{e}, \mathbf{v})\mathbf{e}, \quad \mathbf{v}_2' = \mathbf{v}_2 - (\mathbf{e}, \mathbf{v})\mathbf{e}, \quad (9)$$

где
$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 \quad (10)$$

— скорость относительного движения шаров перед ударом. Справедливость формул (9), (10) можно проверить прямой подстановкой в уравнения (1)–(3). Отметим, что модель, аналогичная представленной здесь, использована в [8] при вычислении интеграла столкновений в кинетическом уравнении Больцмана.

2. Статистика столкновения

Пусть v_z — декартова компонента скорости молекулы. Как показано в работе [5], тепловое движение молекул газообразной среды в отношении нестационарного когерентного антистоксова рассеяния света характеризуется корреляционной функцией $B(\tau) = \langle v_z(t)v_z(t+\tau) \rangle$. Вычислим эту функцию.

Начнем с вычисления коррелятора скоростей молекулы до и после столкновения

$$B_1 = \langle v_z v_z' \rangle. \quad (11)$$

Согласно формулам (9), (10),

$$v_{1z}' = v_{1z} + (\mathbf{e}, \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)e_z = v_{1z} + [e_x(v_{2x} - v_{1x}) + e_y(v_{2y} - v_{1y}) + e_z(v_{2z} - v_{1z})]e_z.$$

Декартовы компоненты векторов $\mathbf{e}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ представляют собой статистически независимые случайные величины с нулевыми средними значениями. Поэтому

$$\langle v_{1z}e_x v_{2x}e_z \rangle = \langle v_{1z} \rangle \langle e_x \rangle \langle v_{2x} \rangle \langle e_z \rangle = 0.$$

Аналогично

$$\langle v_{1z}e_x v_{1x}e_z \rangle = 0, \quad \langle v_{1z}e_y (v_{2y} - v_{1y})e_z \rangle = 0,$$

$$\langle v_{1z}e_z^2 v_{2z} \rangle = 0.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \langle v_{1z}v_{1z}' \rangle &= \langle v_{1z}(v_{1z} - v_{1z}e_z^2) \rangle = \\ &= \langle v_{1z}^2(1 - e_z^2) \rangle = \langle v_{1z}^2 \rangle (1 - \langle e_z^2 \rangle) = \frac{1}{2} \langle v_{1z}^2 \rangle. \end{aligned}$$

Здесь учтено, что

$$\langle e_z^2 \rangle = \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos^2 \theta d\theta = 1/2.$$

Буквой θ обозначен угол между декартовой осью z и вектором удара \mathbf{e} . Все возможные направления вектора \mathbf{e} в пространстве считаем равновероятными.

Итак, $\langle v_{1z}v_{1z}' \rangle = \langle v_{1z}^2 \rangle / 2$. Опуская индекс «1», нумерующий молекулу, получаем

$$B_1 = \langle v_z v_z' \rangle = \frac{1}{2} \langle v_z^2 \rangle. \quad (12)$$

Здесь v_z и v_z' — проекции скорости молекулы на ось z соответственно до и после столкновения. Таким образом, каждое столкновение ослабляет корреляцию скоростей молекулы в два раза. Коррелятор порядка n

$$B_n = \langle v_z v_z^{(n)} \rangle = (1/2)^n \langle v_z^2 \rangle. \quad (13)$$

В этом выражении $v_z^{(n)}$ — декартова компонента скорости молекулы, испытавшей n столкновений, v_z — ее начальная скорость.

Число столкновений молекулы за некоторый промежуток времени τ есть случайная величина, подчиняющаяся распределению Пуассона:

$$P(n) = e^{-\alpha} \frac{\alpha^n}{n!}, \quad (14)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$, параметр $\alpha = \langle n \rangle$ имеет смысл среднего числа столкновений молекулы за время τ . Эту величину можно записать как $\langle n \rangle = \nu\tau = \tau/\tau_c$, где ν — средняя частота столкновений, τ_c — среднее время свободного пробега молекулы.

Используя формулы (13), (14), нетрудно вычислить корреляционную функцию тепловой скорости молекулы:

$$B(\tau) = \langle B_n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} B_n P(n) = \quad (15)$$

$$= \langle v_z^2 \rangle \exp(-\alpha/2) = \langle v_z^2 \rangle \exp(-\tau/2\tau_c).$$

Это выражение справедливо при $\tau > 0$. Учитывая четность корреляционной функции, общее выражение можно представить в виде

$$B(\tau) = \langle v_z^2 \rangle \exp(-|\tau|/2\tau_c). \quad (16)$$

Итак, корреляционная функция тепловой скорости молекулы газообразной среды является экспоненциальной. Время корреляции тепловой скорости молекулы τ_v определим формулой

$$B(\tau) = \langle v_z^2 \rangle \exp(-|\tau|/\tau_v). \quad (17)$$

Сравнивая выражения (16) и (17), находим соотношение между параметрами τ_c и τ_v :

$$\tau_v = 2\tau_c. \quad (18)$$

Итак, время корреляции тепловой скорости вдвое превышает среднее время свободного пробега молекулы газообразной среды.

3. Численные оценки

Измерения нестационарного когерентного антистоксова рассеяния света в молекулярном водороде, выполненные в работе [5], позволили оценить время корреляции тепловых скоростей молекул. Согласно данным, полученным в [5],

$$\tau_v = B/\rho, \quad (19)$$

где

$$B = 0.13 \cdot 10^{-9} \text{ с}, \quad (20)$$

$\rho = N/N_0$ — плотность газа в единицах амага, N — число молекул в кубическом сантиметре газа, N_0 — число молекул в кубическом сантиметре газа при нормальных условиях (число Лошмидта).

Из молекулярной физики известна формула, связывающая между собой среднее время свободного пробега молекулы газа τ_c и диаметр молекулы d . Эта формула имеет следующий вид (см., напр., [9]):

$$\nu = \tau_c^{-1} = N\sqrt{2}\langle v \rangle \pi d^2. \quad (21)$$

Здесь N — число молекул в единице объема газа, $\sqrt{2}\langle v \rangle$ — средняя скорость относительного движения двух молекул газа,

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 kT}{\pi m}} \quad (22)$$

— среднее значение модуля скорости молекулы, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура газа, m — масса молекулы.

Из формул (18), (19), (21), (22) следует, что

$$d = (2\sqrt{\pi}N_0\sigma_v B)^{-1/2}. \quad (23)$$

Здесь d — диаметр молекулы, $N_0 = 2.7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ — число Лошмидта, $\sigma_v = \sqrt{kT/m} = \sqrt{\langle v_z^2 \rangle}$ — дисперсия тепловых скоростей молекул, B — параметр, определяемый формулой (19).

Формулу (23) можно использовать для определения размера молекулы. Сделаем оценку для молекулы водорода. Для этой молекулы при комнатной температуре $\sigma_v = 1.1 \cdot 10^5 \text{ см/с}$. Параметр B определяется формулой (20). Вычисление диаметра молекулы по формуле (23) приводит к оценке $d = 2.7 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Для сравнения укажем величину диаметра молекулы водорода, полученную на основе измерений теплопроводности газа [9]: $d = 2.74 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Видно, что обе оценки хорошо согласуются между собой.

Заключение

Расчет, основанный на использовании классического уравнения движения, показал, что корреляционная функция тепловой скорости молекулы газообразной среды является экспоненциальной. При этом время корреляции тепловой скорости равно удвоенному среднему времени свободного пробега молекулы газа. Последнее известным образом связано с размером молекулы. Поэтому возникает принципиальная возможность оценки размеров молекул на основе экспериментальных данных по нестационарному КАРС. Как показывает теория, представленная в работе [5], эти же самые измерения, выполненные в пределе низких давлений газа, дают возможность определять и дисперсию тепловых скоростей молекул. С учетом этого обстоятельства для оценки размера молекулы по данной методике требуется знание лишь одной физической постоянной, а именно числа Лошмидта.

Литература

1. Ахманов С.А., Никитин С.Ю. Физическая оптика. М., 1998.
2. Konovalov I.G., Morozov V.B., Tunkin V.G. et al. // J. Mol. Struct. 1995. **348**. P. 41.
3. Arakcheev V., Jakovlev D., Mochalov S. et al. // J. of Raman Spectroscopy. 2002. **33**. P. 884.
4. Морозов В.Б., Оленин А.Н., Тункин В.Г. Нестационарная КАРС спектроскопия высокого разрешения вращательных резонансов молекулярного водорода в области доплеровской дефазировки и сужения Дике. Препринт № 2/2000 физического факультета МГУ. М., 2000.
5. Дьяков Ю.Е., Крикунов С.А., Магницкий С.А., Никитин С.Ю., Тункин В.Г. // ЖЭТФ. 1983. **84**. С. 2013.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М., 1976.
7. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем. М., 2003.
8. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М., 1982.
9. Кикоин И.К., Кикоин А.К. Молекулярная физика. М., 1963.

Поступила в редакцию
23.06.03