

ВЛИЯНИЕ АНГАРМОНИЗМА НА СКОРОСТЬ РЕЛАКСАЦИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛ

А. А. Овчинников и Н. С. Эрихман

В работе получена зависимость скорости реакции от ширины колебательных уровней молекулы и температуры. Показано, что если в молекуле имеется долгоживущий колебательный уровень, то в формуле Аррениуса для скорости реакции энергию активационного уровня E_a следует заменить на энергию долгоживущего колебательного уровня $E_{кр}$. При низких температурах скорость реакции описывается формулой Аррениуса.

Введение

При рассмотрении процессов релаксации колебательной энергии в конденсированной фазе очень важным является учет ангармонизма колебаний [1, 2]. Рассмотрим молекулярный кристалл, состоящий из многоатомных молекул. Пусть некоторая молекула находится в колебательно-возбужденном состоянии. Из-за ангармонизма спектр ее собственных частот перенормируется и вследствие этого молекула выходит из резонанса со своими соседями. Это создает затруднения для процессов поглощения или испускания энергии данной молекулой, т. е. для процесса релаксации. В [1, 2] показано, что ангармонизм колебаний приводит к тому, что вероятность перехода с уровня M на $M+1$ (M — квантовое число какого-либо типа колебания молекулы) является очень резкой немонотонной функцией M (в отличие от гармонического случая, рассмотренного Крамерсом [3] и позднее Пригожиным [4], где ширина Γ_M просто пропорциональна M). Приведем, например, соответствующую зависимость для кристалла метана [2] (см. таблицу).

M	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\Gamma_M, \text{см}^{-1}$	10	6	6	6	6	10^{-6}	$6 \cdot 10^{-2}$	10^{-5}	10^{-2}	10^{-2}	4

Из таблицы видно, что наиболее медленно происходит релаксация энергии для молекул метана, находящейся на уровне $M_{кр.} = 6$ ($\tau_6 = 1/\Gamma_6 = 10^{-4}$ сек.). Такой M назовем критическим. Следует сказать, что релаксация энергии в подобной ситуации имеет некоторые особенности. Например, если мы рассматриваем процесс распада молекулы, то при определенных условиях скорость такого процесса будет определяться медленной стадией, т. е. временем прохождение молекулы через критический уровень. При этом температурная зависимость константы скорости будет содержать не $e^{-\frac{E_a}{kT}}$, где E_a — энергия активации реакции, а $e^{-\frac{E_{кр.}}{kT}}$ ($E_{кр.}$ — энергия критического уровня). В работе это явление будет описано количественно.

Рассмотрим другой процесс, когда в результате химической реакции (или какого-либо другого процесса) молекулы оказываются в сильно возбужденном колебательном состоянии. В этом случае в результате релаксации энергия молекулы будет снижаться и накапливаться на критическом уровне. Если пытаться использовать эту энергию для получения ко-

Подставляя (12) в правую часть (11) и складывая затем все уравнения системы, получим следующую формулу для времени достижения уровня M :

$$t_M = \sum_{m=1}^M \frac{\sigma_m}{\alpha_m} + \sum_{m=2}^M \frac{1 - \alpha_{m-1}}{\alpha_{m-1}} \frac{\sigma_m}{\alpha_m} + \dots + \sum_{m=n}^M \frac{(1 - \alpha_{m-n+1}) \dots (1 - \alpha_{m-1}) \sigma_m}{\alpha_{m-n+1} \dots \alpha_{m-1}} \frac{\sigma_m}{\alpha_m} + \dots + \frac{(1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2) \dots (1 - \alpha_{M-1}) \sigma_M}{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{M-1}} \frac{\sigma_M}{\alpha_M}. \quad (13)$$

Выражение (13) решает поставленную задачу о нахождении среднего времени, необходимого молекуле, чтобы достигнуть уровня $(M+1)$, а также скорости реакции, определяемой формулой (4).

Применим соотношение (13) для исследования релаксации колебательной энергии молекулы в процессах, о которых говорилось во введении. Рассмотрим первый случай, когда в молекулярном кристалле имеется молекула, находящаяся в высоковозбужденном колебательном состоянии. Ввиду того что в молекулярных кристаллах всегда выполнено условие $T \ll \omega$ (T — абсолютная температура, ω — внутримолекулярная частота), движение такой молекулы по колебательным уровням практически будет происходить в одном направлении — с более высоких уровней на более низкие. Кинетика такого процесса описывается системой уравнений (1), в которой параметры $\Gamma_{m,m+1}$ положены равными нулю, а начальное условие (7) заменяется на условие $w_1(0) = \dots = w_M(0) = 1$. Однако нет никакой необходимости заново решать систему (1) с новыми начальными условиями. Достаточно заметить, что ввиду полной математической аналогии уравнений, описывающих движение молекулы по колебательным уровням только сверху вниз и только снизу вверх, функциональная зависимость времени достижения наименьшего уровня в первом случае и наивысшего во втором от параметров $\Gamma_{m+1,m}$ и $\Gamma_{m,m+1}$ соответственно будет одинаковой, и потому можно чисто формально воспользоваться формулой (13), подставив в нее $\alpha_m = 1$ и $\sigma_m = \Gamma_{m,m+1}^{-1}$ [это соответствует равенству нулю величины $\Gamma_{m+1,m}$, см. также формулу (9)], после чего в окончательном выражении для t_M заменить $\Gamma_{m,m+1}$ на $\Gamma_{m+1,m}$ и t_M на t_1 . В результате получим следующее выражение для времени релаксации t_1 колебательной энергии с высоковозбужденного колебательного уровня $(M+1)$ молекулы на первый колебательный уровень

$$t_1 = \sum_{m=1}^M \frac{1}{\Gamma_{m+1,m}}. \quad (14)$$

Из (14) видно, что время t_1 определяется наименьшей из ширин $\Gamma_{m+1,m}$. Рассмотрим теперь второй из упомянутых во введении процессов релаксации, а именно, процесс диссоциации молекулы или ее переход на активационный уровень. В этом случае движение по колебательным уровням возможно в обоих направлениях, т. е. $\alpha_m < 1$, и для вычисления времени достижения активационного уровня t_M следует пользоваться формулой (13). Выражение (13) для t_M принимает особенно простой вид в двух предельных случаях. Первый, когда выполняется условие

$$\frac{(1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2) \dots (1 - \alpha_{M-1}) \sigma_M}{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{M-1}} \frac{\sigma_M}{\alpha_M} \gg \sum_{m=1}^M \frac{\sigma_m}{\alpha_m}, \quad \alpha_m \ll 1. \quad (15)$$

В этом случае для t_M получим формулу

$$t_M = \frac{\sigma_M}{\alpha_1 \dots \alpha_{M-1}} = \frac{1}{\alpha_1 \dots \alpha_{M-1}} \cdot \Gamma_{M,M+1}^{-1}. \quad (16)$$

Для скорости реакции K , используя (4), найдем

$$K = \left(\prod_{m=1}^{M-1} \alpha_m \right) \Gamma_{M, M+1}. \quad (17)$$

Величины α_m определяются по формулам (9). В силу принципа детального равновесия

$$\alpha_m = \exp \left\{ - \frac{E_{m+1} - E_m}{T} \right\}, \quad (18)$$

где E_m и E_{m+1} — энергии m и $(m+1)$ колебательных уровней. Подставляя (18) в (17), получим известную формулу Аррениуса для скорости диссоциации

$$K = \Gamma_{M, M+1} \exp \left\{ - \frac{(E_M - E_1)}{T} \right\}. \quad (19)$$

Другой предельный случай получается при выполнении условия

$$\left. \begin{aligned} \frac{\sigma_{m_{\text{кр.}}}}{\alpha_{m_{\text{кр.}}}} &\gg \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq m_{\text{кр.}}}}^M \frac{\sigma_m}{\alpha_m}, \\ \frac{\sigma_{m_{\text{кр.}}}}{\alpha_{m_{\text{кр.}}}} &\gg \frac{(1 - \alpha_1) \dots (1 - \alpha_{M-1}) \sigma_M}{\alpha_1 \dots \alpha_{M-1}} \frac{1}{\alpha_{m_{\text{кр.}}}}, \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

где $m_{\text{кр.}}$ — номер критического уровня. С учетом (20) формула для t_M принимает вид

$$t_M = \frac{(1 - \alpha_1) \dots (1 - \alpha_{m_{\text{кр.}}-1}) \sigma_{m_{\text{кр.}}}}{\alpha_1 \dots \alpha_{m_{\text{кр.}}-1}} \frac{1}{\alpha_{m_{\text{кр.}}}} \approx \frac{\sigma_{m_{\text{кр.}}}}{\prod_{m=1}^{m_{\text{кр.}}} \alpha_m} = \frac{1}{\Gamma_{m_{\text{кр.}}, m_{\text{кр.}}+1} \left(\prod_{m=1}^{m_{\text{кр.}}-1} \alpha_m \right)}. \quad (20')$$

Откуда для скорости диссоциации K_1 , учитывая (9) и (18), получим выражение

$$K_1 = \exp \left\{ - \frac{E_{m_{\text{кр.}}} - E_1}{T} \right\} \Gamma_{m_{\text{кр.}}, m_{\text{кр.}}+1}. \quad (21)$$

Таким образом, мы приходим к заключению, что если имеется $(m_{\text{кр.}} + 1)$ -уровень, ширина которого $\Gamma_{m_{\text{кр.}}+1, m_{\text{кр.}}}$ много меньше ширины остальных колебательных уровней [точное количественное условие малости $\Gamma_{m_{\text{кр.}}+1, m_{\text{кр.}}}$ выражается соотношениями (20)], скорость диссоциации K определяется шириной $\Gamma_{m_{\text{кр.}}, m_{\text{кр.}}+1}$, причем температурная зависимость скорости K определяется значением $(E_{m_{\text{кр.}}} - E_1)$, а не $(E_M - E_1)$, как это должно было бы быть согласно формуле Аррениуса.

Представляет интерес найти стационарное решение уравнения (1) в случае, когда в систему вводится в единицу времени j молекул в основном колебательном состоянии. Поток частиц через m колебательный уровень j_m определяется формулой

$$j_m = \frac{dw_m}{dt}. \quad (22)$$

В стационарном случае справедливо равенство

$$j_m = j, \quad j_m = -\Gamma_{m+1, m} j_{m+1} + \Gamma_{m, m+1} j_{m+1}. \quad (23)$$

Система (23) имеет решение

$$j_m = j \left\{ \frac{1}{\Gamma_{m, m+1}} + \frac{\Gamma_{m+1, m}}{\Gamma_{m, m+1}} \frac{1}{\Gamma_{m+1, m+2}} + \dots + \frac{\Gamma_{m+1, m} \dots \Gamma_{M, M-1}}{\Gamma_{m, m+1} \dots \Gamma_{M-1, M}} \frac{1}{\Gamma_{M, M+1}} \right\}. \quad (24)$$

В случае, когда периоды возможны в одном направлении, т. е. $\Gamma_{m+1, m} = 0$, имеем

$$\rho_m = \frac{j}{\Gamma_{m, m+1}}. \quad (25)$$

В случае низких температур, когда главный вклад в (25) дает последний член, для ρ_m получаем выражение

$$\rho_m = \left(\prod_{j=n}^{M-1} \frac{\Gamma_{j+1, j}}{\Gamma_{j, j+1}} \right) \frac{1}{\Gamma_{M, M+1}}. \quad (26)$$

Отношение $\Gamma_{j+1, j}/\Gamma_{j, j+1}$ зависит от температуры следующим образом:

$$\frac{\Gamma_{j+1, j}}{\Gamma_{j, j+1}} = \exp \left\{ \frac{E_{j+1} - E_j}{T} \right\}. \quad (27)$$

Подставляя (29) в (28), получим следующее окончательное выражение для ρ_m при низких температурах

$$\rho_m = \frac{j!}{\Gamma_{M, M+1}} \exp \left\{ \frac{E_M - E_m}{T} \right\}. \quad (28)$$

Формулы (25), (26) и (28) определяют распределение молекул по колебательным уровням при непрерывном поступлении энергии в физическую систему.

В заключение отметим, что уравнения, аналогичные уравнениям (1), рассматривались ранее в работах [7, 8] при исследовании релаксационных процессов, связанных с атомно-молекулярными столкновениями.

Литература

- [1] А. А. Овчинников. ЖЭТФ, 57, 263, 1969.
- [2] А. А. Овчинников, Н. С. Эрхман. ЖЭТФ, 1971.
- [3] Н. А. Крамерс. Physica, 7, 284, 1940.
- [4] И. Пригожин. Неравновесная статистическая механика. Изд. «Мир», 1964.
- [5] Л. Понтрягин, А. Андронов, А. Витт. ЖЭТФ, 3, 172, 1933.
- [6] Н. Н. Туницкий. Диффузия и случайные процессы. Изд. «Наука», СО, 1970.
- [7] Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов. Релаксационные процессы в ударных волнах. Физматгиз, М., 1965.
- [8] Е. Е. Никитин. Теория элементарных атомномолекулярных процессов. Изд. «Химия», М., 1970.

Поступило в Редакцию 12 мая 1971 г.