

М. Н. САФАРЯН

УЧЕТ АНГАРМОНИЧНОСТИ КОЛЕБАНИЙ В ДИФфуЗИОННОЙ ТЕОРИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 22 X 1973)

В процессе дезактивации (и возбуждения) колебаний высоковозбужденных молекул необходимо учитывать ангармоничность колебаний. Для учета ангармоничности, как и для описания колебательной кинетики с возбуждением значительного числа уровней, оказывается полезным диффузионное приближение, в котором кинетическим уравнением служит уравнение фоккер-планковского типа для функции распределения молекул по колебательной энергии. Такое уравнение практически известно лишь для гармонических осцилляторов; для ангармонических осцилляторов оно известно только в случае неадиабатического взаимодействия молекул с частицами инертного газа (термостата) (см. (1)); в работе (2) с использованием известных допущений развит в общем виде путь получения уравнения для ангармонических осцилляторов в однокомпонентной системе при произвольном характере взаимодействия, но конечный результат для коэффициента диффузии ввиду его сложности не доведен до приемлемого для расчетов вида. В данном сообщении вычислен коэффициент диффузии (и сформулировано диффузионное уравнение) для классических ангармонических осцилляторов в среде инертного газа в рамках предположений, используемых обычно при расчете квантовомеханических вероятностей возбуждения колебаний в первом порядке теории возмущений (3, 4).

Искомое уравнение имеет следующий общий вид (см., например, (5)):

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left\{ B \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} - f \frac{\partial \ln f^0}{\partial \varepsilon} \right) \right\}, \quad B = \frac{\langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle}{2\tau_{\text{н}}}, \quad (1)$$

где $f(\varepsilon, t)$ — функция распределения по колебательной энергии ε , $f^0(\varepsilon)$ — бoльцмановская функция при температуре T термостата, $\Delta \varepsilon$ — изменение энергии осциллятора в результате столкновения с частицей термостата, $\langle \dots \rangle$ — результат осреднения по всем столкновениям в единицу времени, $\tau_{\text{н}}$ — время свободного пробега осцилляторов. Взаимодействие осцилляторов с частицами термостата предполагается слабым, т. е. относительное изменение энергии ε за столкновение в среднем мало; считаем также, что релаксация затрагивает значительное число колебательных уровней, $n \gg 1$.

Задача состоит в расчете коэффициента диффузии B . Величину $\Delta \varepsilon$ при принятом условии $\Delta \varepsilon \ll \varepsilon$ можно определить в первом порядке теории возмущений по взаимодействию

$$\Delta \varepsilon = - \int_{-\infty}^{\infty} \dot{r}(t) F(t) dt, \quad (2)$$

где $\dot{r} = dr/dt$, $F(t)$ — сила, действующая на осциллятор в результате столкновения, $r(t)$ — траектория колебательного движения невзаимодействующего осциллятора. Представляя $r(t)$ в виде ряда Фурье, из (2) для четной

по t функции $F(t)$ получаем

$$\Delta \varepsilon = -\omega \sum_{n=1} n b_n F_n, \quad b_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} r(t) \sin n\omega t d(\omega t), \quad F_n = \int_{-\infty}^{\infty} F(t) \cos n\omega t dt, \quad (3)$$

где ω — частота колебаний осциллятора, ω зависит от ε , b_n — от ε и φ (φ — начальная фаза колебаний), а F_n — от вида потенциала межмолекулярного взаимодействия. Для обычно используемого короткодействующего потенциала экспоненциального вида в случае коллинеарного столкновения и взаимодействия с одним из атомов молекулы имеем (подробнее см. (3))

$$F(t) = \lambda \frac{\alpha M v^2}{2kT} \operatorname{sch}^2 \frac{\alpha v t}{2},$$

где v — относительная скорость частицы, M — приведенная масса частицы и осциллятора, λ — параметр, зависящий от соотношения масс атомов осциллятора, α — параметр потенциала взаимодействия, причем $\alpha r_e > 1$, $|\lambda \alpha (r - r_e)| < 1$, r_e — равновесное значение r . Соответственно для фурье-компоненты силы $F(t)$ имеем

$$F_n = \lambda \frac{2\pi}{\alpha} M n \omega \operatorname{csch} \left(\frac{\pi n \omega (\varepsilon)}{\alpha v} \right).$$

Далее с учетом (3) после осреднения $(\Delta \varepsilon)^2$ по φ и по v с максвелловским распределением для одномерного потока получаем

$$B = \eta \mu \omega^2 kT \sum_{n=1} n^2 \overline{b_n^2}(\varepsilon) \Phi(n\xi), \quad (4)$$

$$\Phi(n\xi) = (n\xi)^2 \int_0^{\infty} \exp(-y) \operatorname{csch}^2 \left(\frac{n\xi}{y^{1/2}} \right) dy, \quad \xi = \frac{\omega \pi}{\alpha} \sqrt{\frac{M}{2kT}}, \quad (5)$$

где $\overline{b_n^2}$ соответствует осредненному по φ значению b_n^2 ; $\overline{b_m b_n} = 0$ при $m \neq n$; в (4) также введен коэффициент η , который в нашем расчете равняется

$$\eta = \frac{\lambda^2 4M}{\tau_n \mu} \quad (\mu — \text{приведенная масса осциллятора}), \text{ но здесь важно не абсо-}$$

лютное значение η , а связь этой величины с временем релаксации гармонических осцилляторов. Соответствующий расчет для гармонических осцилляторов дает $B_{r0} = \eta kT \varepsilon \Phi(\xi_0)$, а из решения (1) с этим коэффициентом следует

$$\eta = \frac{1}{\tau_1 \Phi(\xi_0)}, \quad \xi_0 = \frac{\omega_0 \pi}{\alpha} \sqrt{\frac{M}{2kT}}, \quad (6)$$

где τ_1 — время колебательной релаксации гармонических осцилляторов. При слабом взаимодействии вид межмолекулярного потенциала изменяет в (4) преимущественно величину η , поэтому при определении относительной роли ангармоничности η может служить в выражении для коэффициента диффузии (4) полуэмпирическим множителем, не зависящим от ε и вида внутримолекулярного потенциала $V(r)$.

Выражения (4) — (6) определяют в общем виде коэффициент диффузии ангармонических осцилляторов. Для вычисления $\overline{b_n^2}$ следует конкретизировать вид $V(r)$.

Далее в качестве ангармонического осциллятора используем осциллятор Морзе $(V(r) = D(1 - \exp(-\beta(r - r_e)))^2)$, D — энергия диссоциации, β —

параметр), для которого

$$r(t) = r_e + \frac{1}{\beta} \ln \frac{1 + \sqrt{x} \sin(\omega t + \varphi)}{1 - x}, \quad \omega = \omega_c \sqrt{1 - x}, \quad \omega_c = \beta \sqrt{\frac{2D}{\mu}}, \quad x = \frac{\varepsilon}{D}$$

и с учетом (4) получаем следующее выражение для коэффициента диффузии осцилляторов Морзе:

$$B = B(x, \xi_0) = \eta k T \sum_{n=1} x(1-x) [A_{2n-1} \Phi((2n-1)\xi) + A_{2n} \Phi(2n\xi)], \quad (7)$$

$$A_n = \frac{n^2 x^{n-1}}{2^{2n-2}} \sum_{k=0} c_k x^k, \quad x = \frac{\varepsilon}{D} < 1, \quad \xi = \xi_0 \sqrt{1-x}, \quad (7a)$$

$$c_0 = a_0^2, \quad c_m = \frac{1}{ma_0} \sum_{s=1}^m (3s-m) a_s c_{m-s}, \quad a_s = \frac{1}{2^{2s}} \frac{1}{n+2s} \binom{n+2s}{s};$$

в частности, с точностью до членов порядка x^4 ,

$$A_1 = 1 + \frac{1}{2} x + \frac{5}{16} x^2 + \frac{7}{32} x^3, \quad A_2 = \frac{1}{4} x (1 + x + \frac{7}{8} x^2), \\ A_3 = \frac{1}{16} x^2 (1 + \frac{3}{2} x), \quad A_4 = \frac{1}{64} x^3.$$

Полученные соотношения (4) — (7) позволяют учесть ангармоничность колебаний молекул при описании колебательной кинетики в рамках диффузионной теории.

Из них следует, что влияние ангармоничности зависит от характера взаимодействия ($\Phi(n\xi)$) и степени возбуждения молекул x . Величина $\Phi(\xi)$ (так называемый фактор адиабатичности ⁽⁶⁾ (см. также ⁽⁴⁾, гл. 2)) зависит от значения параметра адиабатичности ξ_0 . При неадиабатических столкновениях $\xi_0 \ll 1$, $\Phi(\xi) \simeq 1$, при адиабатическом взаимодействии $\xi \gg 1$, $\Phi(\xi) = 8\sqrt{\pi/3} \xi^{1/3} \exp(-3\xi^{2/3})$, что при $\xi = \xi_0$ соответствует зависимости Ландау — Теллера.

В выражении (4) для коэффициента диффузии наряду с $\Phi(\xi)$ имеются члены с $\Phi(n\xi)$, $n > 1$. Физически появление этих членов соответствует (в терминах квантовой механики) влиянию многоквантовых переходов осцилляторов, проявляющемуся в первом порядке теории возмущений. Нетрудно видеть, что роль членов с $\Phi(n\xi)$ в (7) возрастает с уменьшением параметра адиабатичности ξ_0 и увеличением энергии возбуждения ε и быстро уменьшается с ростом n ; вклад членов с $\Phi(n\xi)$ составляет величину

$$\sim \frac{x^n}{2^{2n-2}} \Phi(n\xi).$$

В предельных случаях $\xi_0 \ll 1$ и $\xi \gg 1$ диффузионное уравнение принимает наиболее простой вид; при $\xi_0 \ll 1$ уравнение (1) с (7) переходит в ранее известное ⁽¹⁾, а при $\xi \gg 1$ в области сравнительно невысоких энергий оно может быть записано в виде

$$\tau_1 \frac{\partial f}{\partial t} \simeq \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left\{ \varepsilon \exp\left(\xi_0^{2/3} \frac{\varepsilon}{D}\right) \left(kT \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} + f \right) \right\}, \quad \frac{\varepsilon}{D} < \xi_0^{-1/3};$$

при этом множитель $\exp(\xi_0^{2/3} \varepsilon/D)$ в (8) определяет отклонение характеристик процесса от закономерности Ландау — Теллера; как оказывается, он совпадает с множителем, учитывающим ангармоничность колебаний в выражении для $P_{n+1, n}$ ⁽⁷⁾ (P_{mn} — вероятность перехода осциллятора с m -го на n -й уровень); это совпадение естественно, поскольку расчеты $P_{n+1, n}$ и $\langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle$ для (8) основаны на одинаковых предположениях о характере взаимодействия и ангармоничности.

Полученное выше уравнение (1) с (7) имеет более общий характер и представляет обобщение диффузионного уравнения на случай произвольного значения параметра адиабатичности *; его решение позволяет определить влияние ангармоничности на кинетику процесса при различных значениях ξ_0 .

Институт проблем механики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Н. Сафарян, Н. М. Пручкина, Теоретич. и эксп. хим. т. 6, 306 (1970). ² С. А. Брау, Physica, v. 58, 533 (1972). ³ Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов, Релаксационные процессы в ударных волнах, «Наука», 1965. ⁴ Е. Е. Никитин, Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах, М., 1970. ⁵ М. Н. Сафарян, Е. В. Ступоченко, Журнал прикл. мех. и техн. физ., № 4, 29 (1964). ⁶ J. Keesk, G. Car-gier, J. Chem. Phys., v. 43, 2284 (1965). ⁷ Е. Е. Никитин, ДАН, т. 124, 1085 (1959). ⁸ М. Н. Сафарян, Препринт Ин-та проблем механики АН СССР, № 44, 1974.

* Недавно в работе (⁸) дан вывод соответствующего уравнения в более общем виде и рассмотрены его особенности.