

СРЕДНЯЯ ЗА СТОЛКНОВЕНИЕ ЭНЕРГИЯ, ПЕРЕДАННАЯ ОСЦИЛЛЯТОРОМ МОРЗЕ, ВОЗМУЩАЕМЫМ ВНЕШНЕЙ СИЛОЙ

© 2007 г. М. Л. Стрекалов

Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск

E-mail: strekalov@ns.kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 22.02.2006

В рамках модели осциллятора Морзе, возмущаемого внешней силой, получено точное аналитическое выражение для средней энергии, переданной за столкновение, в зависимости от начального колебательного состояния. Показано, что эта модель включает случаи “суперстолкновительной” передачи энергии. В случае вращательно-неадиабатических столкновений влияние вращений можно учесть также в аналитическом виде.

1. ВВЕДЕНИЕ

На протяжении многих лет столкновительная релаксация колебательно-возбужденных молекул является предметом многочисленных исследований, проводимых главным образом с целью измерения среднего количества энергии, переданной за столкновение, в зависимости от внутренней энергии исходных молекул [1]. Наиболее впечатляющие результаты в расчетах переданной энергии и ее моментов были достигнуты с помощью приближения классических траекторий (см., например, [2–8] и ссылки в них). Несмотря на значительный прогресс в численных расчетах, аналитические подходы позволяют глубже понять внутреннюю природу исследуемого процесса и правильно сформулировать задачи для численного моделирования. Вот уже многие годы простая модель колебательно-поступательного обмена энергией между осциллятором Морзе и бесструктурными атомами в коллинеарных столкновениях привлекает внимание с точки зрения аналитических расчетов как вероятностей переходов [9–11], так и средней переданной энергии [12, 13]. Алгебраический подход, развитый в [14] и примененный к колебательным переходам осциллятора Морзе с внешней силой, позволил найти аналитическое выражение для вероятностей этих переходов [9]. В дальнейшем была найдена формула факторизации [10], которая позволила выразить все вероятности через набор базовых вероятностей переходов из возбужденных состояний в основное. В настоящей работе мы покажем, что в рамках этого подхода средняя переданная за столкновение энергия вычисляется точно без всяких приближений.

Классические траекторные расчеты дали очень много для понимания процессов передачи колебательной энергии, но результирующая теоретиче-

ская картина все еще остается фрагментарной. Прогностические возможности теории требуют дальнейшего развития, в частности; необходимо более тщательно учесть вклад вращений в переданную энергию. Здесь мы покажем, что зависимость переданной энергии от начальной вращательной энергии можно установить в аналитическом виде в случае внезапных вращательно-неупругих столкновений.

2. ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ ОСЦИЛЛЯТОРОМ МОРЗЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕЙ СИЛЫ

Алгебраический подход для колебательного возбуждения осциллятора Морзе, введенный в [9] через динамическую алгебру $su(2)$, приводит к формуле факторизации для вероятностей переходов между связанными состояниями $0 \leq n, n' \leq N$ (имеется всего $N + 1$ связанных состояний) [10]:

$$P_{n \rightarrow n'} = \sum_{V=|n-n'|}^{U(n,n')} C_{nn'V}^{(N)} P_{V \rightarrow 0}, \quad (1)$$

где $U(n, n') = \min(n + n', 2N - n - n')$. Здесь $C^{(N)}$ – числовые коэффициенты, свойства которых подробно исследованы в [10], а базовые вероятности колебательных переходов $V \rightarrow 0$ даются уравнением

$$P_{V \rightarrow 0} = \binom{N}{V} \frac{\rho^V}{(1 + \rho)^N}, \quad (2)$$

в котором параметр ρ , зависящий от динамики столкновений, определяется возмущающей силой [9, 10, 14]. Эта модель описывает переходы только между связанными состояниями, так как переходы в континуум полностью отсутствуют в ал-

гебраической модели. В пределе гармонического осциллятора ($N \rightarrow \infty$) параметр ρ стремится к нулю, но величина $N\rho$ остается конечной и равной средней энергии (в единицах ω_e), приобретенной за столкновение первоначально покоящимся осциллятором (см. ниже (12)). В общем случае ρ может быть рассчитан из уравнений движения для параметров группы через возмущающие функции [14].

Связанные состояния осциллятора Морзе обладают энергией

$$E_n = \omega_e \left(n + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (3)$$

Напомним, что в этих обозначениях энергия диссоциации есть $D_e = \omega_e/4x_e$. Число связанных состояний N получается равным $(1 - x_e)/2x_e$, так как по определению принимаем, что $E_N = D_e$. Средняя энергия, переданная за столкновение, определяется как

$$\langle \Delta E_n \rangle = \sum_{n'=0}^N (E_{n'} - E_n) P_{n \rightarrow n'}. \quad (4)$$

Таким образом, $\langle \Delta E_n \rangle$, определенная в (4), есть первый момент вероятностей (1), т.е. среднее по всем возможным исходам столкновения с начальной энергией E_n . Другими словами, чтобы рассчитать $\langle \Delta E_n \rangle$, необходимо найти моменты $\langle n' - n \rangle$ и $\langle n'^2 - n^2 \rangle$, используя вероятности (1).

Перейдем теперь к расчету этих моментов. В *Приложении* мы вынесли вывод формул суммирования, включающих $C^{(N)}$ -коэффициенты:

$$\sum_{n'=|n-V|}^{U(n,V)} n' C_{nn'V}^{(N)} = n + V - \frac{2nV}{N}, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} & \sum_{n'=|n-V|}^{U(n,V)} n'^2 C_{nn'V}^{(N)} = \\ & = n^2 + V^2 + 4nV + \frac{6n^2V^2}{N(N-1)} - \frac{6(nV^2 + n^2V - nV)}{N-1}. \end{aligned} \quad (6)$$

Далее запишем два известных комбинаторных тождества:

$$\frac{1}{(1+\rho)^N} \sum_{v=0}^N \binom{N}{v} v \rho^v = \frac{N\rho}{1+\rho}, \quad (7)$$

$$\frac{1}{(1+\rho)^N} \sum_{v=0}^N \binom{N}{v} v^2 \rho^v = \frac{N\rho}{1+\rho} \left[1 + \frac{(N-1)\rho}{1+\rho} \right]. \quad (8)$$

Приведенные выше формулы решают поставленную задачу. Так, для первого момента сразу

находим простое выражение:

$$\sum_{n'=0}^N (n' - n) P_{n \rightarrow n'} = (N - 2n) \frac{\rho}{1 + \rho}. \quad (9)$$

Выражение для второго момента получается более сложным:

$$\begin{aligned} \sum_{n'=0}^N (n'^2 - n^2) P_{n \rightarrow n'} &= (N + 4nN - 6n^2) \frac{\rho}{1 + \rho} + \\ &+ [N(N-1) - 6n(N-n)] \left(\frac{\rho}{1 + \rho} \right)^2. \end{aligned} \quad (10)$$

В результате средняя переданная за столкновение энергия из уравнения (4) принимает вид

$$\begin{aligned} \langle \Delta E_n \rangle &= \omega_e \left(\frac{\rho}{1 + \rho} \right) (N - 2n) - \\ &- 2x_e \omega_e \left(\frac{\rho}{1 + \rho} \right) [(N - n)(2n + 1) - n^2] - \\ &- x_e \omega_e \left(\frac{\rho}{1 + \rho} \right)^2 [N(N - 1) - 6n(N - n)]. \end{aligned} \quad (11)$$

Уравнение (11) представляет наш главный результат. Видно, что переданная энергия может быть записана как сумма трех вкладов, имеющих разный порядок величины. В типичной ситуации при, т.е. при $\rho \ll 1$, они имеют порядок величин $D_e\rho$, $\omega_e\rho$ и $D_e\rho^2$ соответственно. Нелинейная зависимость от колебательного квантового числа n возникает только из-за эффекта ангармонизма. В пределе исчезающей ангармоничности из (11) следует хорошо известный результат: $\langle \Delta E_n \rangle = \omega_e \varepsilon$, где $\varepsilon \approx N\rho$ — классическая энергия, переданная первоначально покоящемуся осциллятору. Рассмотрим два важных частных случая, следующих из общей формулы.

1. Осциллятор находится в основном состоянии перед столкновением:

$$\langle \Delta E_0 \rangle = \omega_e (1 - 2x_e) \frac{N\rho}{1 + \rho} - x_e \omega_e N(N - 1) \left(\frac{\rho}{1 + \rho} \right)^2. \quad (12)$$

2. Осциллятор вступает в столкновение в состоянии $n = N$ вблизи континуума:

$$\begin{aligned} \langle \Delta E_N \rangle &= \\ &= -\omega_e (1 - 2x_e N) \frac{N\rho}{1 + \rho} - x_e \omega_e N(N - 1) \left(\frac{\rho}{1 + \rho} \right)^2. \end{aligned} \quad (13)$$

Ясно, что переданная энергия $\langle \Delta E_n \rangle$ имеет порядок величины $x_e \langle \Delta E_0 \rangle$, будучи отрицательной. Еще раз отметим, что переходы в континуум не учитываются в алгебраической модели. Итак, в нижних колебательных состояниях происходит

положительное приращение энергии за каждое столкновение, тогда как высоковозбужденный осциллятор только теряет энергию в среднем за каждое столкновение. Положение нуля дается уравнением

$$n_{zero} = \frac{N}{3} \left(1 + \frac{\rho}{4}\right) \times \left\{ 2 - \left[\frac{1 + 2x_e + (1 - x_e)(1 + \rho/2)\rho/2}{(1 - x_e)(1 + \rho/4)^2} \right]^{1/2} \right\}. \quad (14)$$

При еще больших n переданная энергия достигает отрицательного максимума при

$$n_{max} = \frac{2N}{3} \left(1 + \frac{\rho}{4}\right). \quad (15)$$

При малых ρ положение нуля и максимума фактически не зависит от этого параметра и определяется как $N/3$ и $2N/3$. Это отличительная черта передачи энергии, присущая осциллятору Морзе с внешней силой.

Рисунок 1 иллюстрирует характерное поведение переданной энергии как функции колебательного квантового числа на примере молекулы водорода с $\omega_e = 4401 \text{ см}^{-1}$ и $x_e\omega_e = 121 \text{ см}^{-1}$. Величина $\rho = 0.019$ приближенно представляет столкновения $\text{H}_2 + \text{He}$ при полной энергии в $8\omega_e$ [15].

3. ВЛИЯНИЕ ВРАЩЕНИЙ

Рассмотрим двухатомную молекулу, которая подвергается колебательно-вращательному переходу $nj \rightarrow n'j'$ в результате трехмерных столкновений с бесструктурными атомами. Факторизованное выражение для вероятностей этих переходов было получено в [16] для случая, когда колебания молекулы рассматривались – как гармонические, а вращение как очень медленное $\omega_R\tau_c \ll 1$, где ω_R – характерная частота вращения молекулы, а τ_c – время столкновения. Обобщение этого результата на случай медленно вращающегося осциллятора Морзе тривиально:

$$P_{nj \rightarrow n'j'} = (2j' + 1) \times \sum_{J=|j-j'|}^{j+j'} (2J+1) \begin{pmatrix} j & j' & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sum_{v=|n-n'|}^{U(n,n')} C_{nn'v}^{(N)} P_{vJ \rightarrow \infty}, \quad (16)$$

и сводится к замене коэффициентов C для гармонического осциллятора на коэффициенты $C^{(N)}$ для осциллятора Морзе, ибо эти коэффициенты не зависят от динамики столкновений и определяются только группой симметрии невозмущенного гамильтониана. Вся динамика столкновений сосредоточена в базовых вероятностях переходов, которые могут значительно различаться в этих двух случаях. Вероятности (16) нормированы на

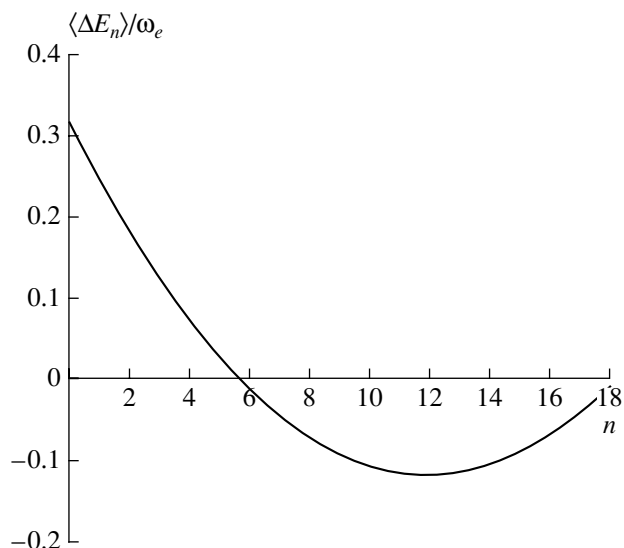


Рис. 1. Зависимость средней переданной за столкновение энергии от начального колебательного квантового числа.

единицу, поэтому для базовых вероятностей должно иметь место равенство

$$\sum_{J=0}^{\infty} \sum_{v=0}^N (2J+1) P_{vJ \rightarrow \infty} = 1. \quad (17)$$

Энергии колебательно-вращательных уровней теперь даются выражением

$$E_{nj} = E_n + B_e j(j+1) - \alpha_e \left(n + \frac{1}{2}\right) j(j+1), \quad (18)$$

в котором B_e – вращательная постоянная и α_e – константа взаимодействия колебаний с вращением. Аналогичным образом изменяется выражение для переданной энергии с вероятностями (16):

$$\langle \Delta E_{nj} \rangle = \sum_{j'=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^N (E_{n'j'} - E_{nj}) P_{nj \rightarrow n'j'}. \quad (19)$$

Перейдем теперь к расчету средней переданной за столкновение энергии. Наряду с формулами суммирования (5), (6) нам потребуется формула суммирования, включающая $3j$ -символ [17]:

$$\sum_{j'=|j-J|}^{j+J} (2j'+1) \begin{pmatrix} j & j' & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 j'(j'+1) = j(j+1) + J(J+1). \quad (20)$$

Исходя из определения (19), после долгих, но простых выкладок получаем для переданной энергии

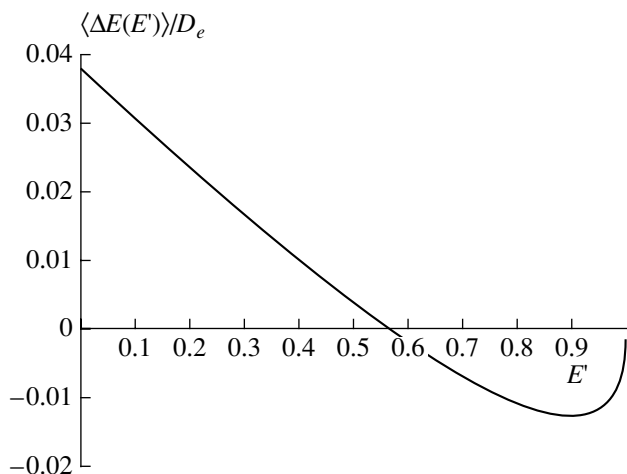


Рис. 2. Средняя переданная за столкновение энергия как функция энергии колебательного возбуждения ($\rho = 0.019$, $x_e = 0.027$).

следующее выражение:

$$\langle \Delta E_{nj} \rangle = A - Bn + Cn^2 - D \left(1 - \frac{2n}{N} \right) j(j+1), \quad (21)$$

в котором коэффициенты A , B , C и D имеют вид

$$A = \omega_e(1 - x_e) \langle V \rangle - x_e \omega_e \langle V^2 \rangle + \left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} \right) \langle J(J+1) \rangle - \alpha_e \langle VJ(J+1) \rangle, \quad (22)$$

$$B = \frac{2\omega_e}{N-1} [(2 - 3x_e) \langle V \rangle - 3x_e \langle V^2 \rangle] + \alpha_e \langle J(J+1) \rangle - \frac{2\alpha_e}{N} \langle VJ(J+1) \rangle, \quad (23)$$

$$C = \frac{6x_e \omega_e}{N-1} \left(\langle V \rangle - \frac{\langle V^2 \rangle}{N} \right), \quad (24)$$

$$D = \alpha_e \langle V \rangle. \quad (25)$$

В уравнениях (22)–(25) угловыми скобками обозначены средние от квантовых чисел V , V^2 , $J(J+1)$ и $VJ(J+1)$, рассчитанные с базовыми вероятностями. Например,

$$\langle V \rangle = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{V=0}^N (2J+1) P_{VJ \rightarrow 00} V \quad (26)$$

и т.д. Заметим, что уравнение (21) содержит результат (11) в том частном случае, когда по условиям задачи вращением можно пренебречь, а средние $\langle V \rangle$ и $\langle V^2 \rangle$ можно рассчитать с вероятностями (2), справедливыми для коллинеарных столкновений. Итак, формулы (21)–(25) представляют в аналитическом виде переданную энергию как функцию номера начального колебательно-вращатель-

ного уровня молекулы с использованием четырех расчетных параметров: $\langle V \rangle$, $\langle V^2 \rangle$, $\langle J(J+1) \rangle$ и $\langle VJ(J+1) \rangle$.

При отсутствии надежных сведений о межмолекулярном потенциале можно рассчитать эти средние, прибегая к моделированию базовых вероятностей в виде функциональной зависимости от квантовых чисел V , J с небольшим числом подгоночных параметров [18]. Предварительные расчеты показывают следующее. При больших квантовых числах численный расчет $3j$ -символов и $C^{(N)}$ -коэффициентов становится очень трудоемким, поэтому оценка переданной энергии непосредственно из определения (19) требует, как минимум, на два порядка больше затрат времени счета, чем по формуле (21), в которой все суммирование по n' , j' выполнены в аналитическом виде, а численный расчет сумм вида (26) не представляет труда.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обычно принято рассматривать переданную энергию как функцию внутренней энергии молекулы. Искомый результат получается из (11) при подстановке в это выражение квантового числа n как функции от энергии E_n . Эту зависимость можно найти из уравнения (3). В результате получаем

$$\langle \Delta E(E_n) \rangle = \frac{D_e \rho}{(1 + \rho)^2} \left\{ 6 \left(1 - \frac{E_n}{D_e} \right) - 2(1 - x_e) \left[x_e + \frac{\rho}{2} (1 - x_e) \right] - 4(1 - x_e) \left(1 - \frac{\rho}{2} \right) \left(1 - \frac{E_n}{D_e} \right)^{1/2} \right\}. \quad (27)$$

Второе слагаемое в этой формуле, не зависящее от E_n , дает потери энергии осциллятором вблизи предела диссоциации, т.е. при $E_n = D_e$. Заметим, что подобным образом можно переписать также уравнение (21), в котором учитывается вклад вращения.

На рис. 2 показана типичная зависимость переданной энергии от приведенной энергии колебательного возбуждения ($E' = E/D_e$). Как видно, переданная энергия убывает пропорционально приведенной энергии, проходит через нуль, достигает отрицательного максимума и резко убывает при $E' \approx 1$. В экспериментах пока не наблюдалось достижение максимума в зависимости $\langle \Delta E(E) \rangle$ от E , однако при самых высоких энергиях возбуждения существование максимума прогнозируется [19]. Линейная зависимость от E наблюдалась неоднократно (см., например, [7, 20] и ссылки в них). Для молекулы CS_2 в различных буферных газах типичной оказалась зависимость $\sim E^2$ [19]. В модели осциллятора Морзе с внешней силой такое по-

ведение будет типичным по обе стороны от вершины отрицательного максимума (рис. 2).

Классические траекторные расчеты подтвердили существование столкновений, в которых передается необычно большое количество энергии (“supercollisions”) [6–8]. Например, в случае возбужденного азулена, сталкивающегося с ксеноном, наблюдается суперстолкновительная передача энергии, которая не связана с определенной областью прицельных параметров и начальной кинетической энергии, но состоит из событий сближения атома ксенона с атомом водорода, который сжимается в связи С–Н азулена [6]. Это тесное сближение приводит затем к импульсному толчку атома ксенона со стороны азулена, сопровождающемуся большой передачей энергии. Предположим, что осциллятор Морзе деактивируется в результате таких импульсных суперстолкновительных событий. Траектории, ведущие к большой передаче энергии, характеризуются большими значениями параметра ρ . При $\rho \gg 1$ из (11) сразу получаем

$$\langle \Delta E_n \rangle = D_e(1-x_e)^2 \left(1 - \frac{2n}{N}\right) - \frac{\omega_e(1-x_e)}{2\rho} \left(1 + 4n - \frac{6n^2}{N}\right). \quad (28)$$

В этом предельном случае колебательная релаксация протекает очень эффективно. Достаточно сказать, что в случаях $n = N$ (или $n = 0$) осциллятор теряет (приобретает) энергию за столкновение, примерно равную энергии диссоциации. Для таких столкновений нелинейная зависимость $\langle \Delta E_n \rangle$ от колебательного квантового числа становится слабовыраженной. Суперстолкновения могли бы дать большой вклад в переданную энергию, но это очень редкие события. В лучшем случае их доля от всех колебательно-неупругих столкновений не превышает 1% [20].

Сравнение с классическими траекторными расчетами показывает ограниченность применимости алгебраической модели. В частности, в этой модели переданная энергия с уровнями, расположенными вблизи предела диссоциации, получается всегда отрицательной (потеря “горячим” осциллятором энергии), тогда как учет переходов в континуум делает эту величину положительной, хотя и не слишком большой [2]. Как замечено в [2], при $n \approx N$ примерно 80% траекторий ведут к диссоциации. Однако положение отрицательного максимума в зависимости $\langle \Delta E_n \rangle$ от n при $n = 2N/3$ предсказывается моделью достаточно хорошо, так как при таких n не замечено траекторий, ведущих к диссоциации. С другой стороны, из выражения (28) видно, что при больших ρ процессы передачи энергии из нижних колебательных состояний и из высоковозбужденных состояний

идут с одинаковой эффективностью. Это – прямое следствие приближения внешней силы, которое справедливо только в полуклассической картине неупругого рассеяния.

Несмотря на отмеченные недостатки, модель осциллятора Морзе с внешней силой обеспечивает простую и поучительную основу для интерпретации важных тенденций в расчетах передачи энергии из высоковозбужденных состояний молекул.

Для двухатомных молекул разделение полной внутренней энергии на две части, отвечающие колебаниям и вращениям, не представляет труда даже при наличии взаимодействия между ними. Поэтому легко разделяются вклады в переданную энергию от возбуждения колебаний и вращений при столкновениях. Если обратиться к уравнению (21), которое выведено для случая медленно вращающихся молекул с большим моментом инерции, то видно следующее. Из-за столкновений с атомами происходит передача энергии с данного (n, j) колебательно-вращательного уровня. При фиксированном n с ростом вращательного квантового числа j происходит “вращательный разогрев” молекулы, если это высоковозбужденный колебательный уровень с $n > N/2$, и “вращательное охлаждение” на нижних уровнях с $n < N/2$. Напомним, что $N/2$ – это высокотемпературный предел для среднего колебательного квантового числа осциллятора Морзе. Такое поведение можно объяснить зависимостью вращательной постоянной от колебательного квантового числа (см. (18)). Для высоковозбужденных колебательных уровней постоянная B_n может стать значительно меньше, чем B_e , что способствует более эффективному протеканию вращательной релаксации. При этом вклад в $\langle \Delta E_{nj} \rangle$ переходов вверх по вращательному спектру оказывается больше вклада переходов вниз из-за того, что вращательные уровни располагаются по спектру неэквидистантно.

В общем случае уравнение для вероятностей переходов (16) нуждается в адиабатической коррекции, с учетом которой проследить за вкладом вращений становится сложно. Для сравнения рассмотрим передачу энергии нелинейной молекулой SO_2 в столкновениях с аргоном, исследованную методом классических траекторий [3]. Зависимость переданной энергии от вращательной энергии получается более сложной, чем предсказывает формула (21). При фиксированной энергии колебательного возбуждения вращательный вклад $\langle \Delta E_j \rangle$, будучи положительным при малых E_j , затем проходит через нуль и становится отрицательным с дальнейшим ростом вращательной энергии E_j . При низких энергиях колебательного возбуждения вклад $\langle \Delta E_j \rangle$ везде отрицателен, за исключением энергий E_j , близких к нулю. Напротив, при высоких энергиях колебательного воз-

буждения вклад $\langle \Delta E_j \rangle$ преимущественно положителен и становится отрицательным лишь при очень больших значениях вращательной энергии. Следовательно, выводы нашей теории не противоречат этим результатам в той области изменения вращательной энергии, где имеет место линейная зависимость $\langle \Delta E_j \rangle$ от E_j . Эта линейная зависимость является скорее правилом, чем исключением [4]. Такое поведение есть следствие неадиабатической природы вращательно-неупругих столкновений присуще большинству молекул при высоких температурах. Эффект разогрева вращательных степеней свободы при высоких энергиях колебательного возбуждения отмечался в расчетах переданной энергии в SO_2 [3, 4], в бензоле и его производных [5, 7].

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим моменты вида

$$M_q^{(N)}(n, n') = \sum_{V=|n-n'|}^{U(n, n')} C_{nn'V}^{(N)} V^q, \quad (\text{П.1})$$

где q – целое число, $C^{(N)}$ – числовые коэффициенты, свойства которых подробно исследованы в [10]. В частности $M_0^{(N)} = 1$. Чтобы рассчитать последующие моменты, примем к сведению ряд соображений общего характера. Во-первых, $M_q^{(N)}(n, n')$ есть полином, симметричный по переменным n, n' , степени не выше q по каждой из переменных. Во-вторых, из свойства $C_{0n'V}^{(N)} = \delta_{n'V}$ вытекают равенство $M_q^{(N)}(0, n') = n'^q$ и аналогичное равенство по переменной n . В-третьих, $M_q^{(N)}(0, 0) = M_q^{(N)}(N, N) = 0$. Первое равенство в этой цепочке очевидно, а второе вытекает из свойства симметрии $C_{nn'V}^{(N)} = C_{N-n, N-n', N-V}^{(N)}$. Наконец, при $N \rightarrow \infty$ эти моменты должны совпадать с моментами, рассчитанными в гармоническом приближении [16], например, с $M_1 = n + n'$. Таким образом, первый момент можно записать в общем виде как

$$M_1^{(N)}(n, n') = n + n' + ann'. \quad (\text{П.2})$$

Поскольку при $n = n' = N$ этот момент должен обращаться в нуль, то сразу получаем $a = -2/N$. Чтобы рассчитать второй момент, общих соображений уже недостаточно. Нужно знать его величину хотя бы при одном наборе частных значений n, n' . Непосредственно из определения (П. 1) легко получаем $M_2^{(N)}(1, 1) = 6 - 6/N$ (см. определение (38) в

[10]). Принимая во внимание, что $M_2 = n^2 + n'^2 + 4nn'$ [16], второй момент представим в общем виде как

$$M_2^{(N)}(n, n') = n^2 + n'^2 + 4nn' + \frac{ann' + b(nn'^2 + n^2n')}{N-1} + \frac{cn^2n'^2}{N(N-1)}. \quad (\text{П.3})$$

Из этого уравнения при $n = n' = 1$ получаем $c = 6$ и $a + 2b + 6 = 0$, тогда как при $n = n' = N$ получаем $a = 6$ и $6 + 2b + c = 0$, т.е. имеем $a = -b = c = 6$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-03-32260).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flynn G.W., Parmenter C.S., Wodtke A.M. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 31. P. 12817.
2. Nesbitt D.J., Hynes J.T. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 12. P. 6002.
3. Schranz H.W., Troe J. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 23. P. 6168.
4. Koifman I., Dashevskaya E.I., Nikitin E.E., Troe J. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 42. P. 15348.
5. Lenzer T., Luther K. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1997. V. 101. № 3. P. 581.
6. Clarke D.L., Thompson K.C., Gilbert R.G. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 182. № 3. P. 357.
7. Lenzer T., Luther K., Troe J., Gilbert R.G., Lim K.F. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 2. P. 626.
8. Li Z., Sansom R., Bonella S., Coker D.F., Mullin A.S. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. № 34. P. 7657.
9. Levine R.D., Wulfman C.E. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 60. № 3. P. 372.
10. Korsch H.J., Ernesti A., Nunez J.A. // J. Phys. B. 1992. V. 25. № 12. P. 773.
11. Strekalov M.L. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 365. № 3. P. 216.
12. Сафарян М.Н. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. № 6. С. 1289.
13. Skrebkov O.V., Smirnov A.L. // Chem. Phys. 1995. V. 198. № 3. P. 297.
14. Alhassid Y., Levine R.D. // Phys. Rev. A. 1978. V. 18. № 1. P. 89.
15. Clark A.P., Dickinson A.S. // J. Phys. B. 1973. V. 6. № 1. P. 164.
16. Стрекалов М.Л. // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 6. С. 11.
17. Стрекалов М.Л. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 10. С. 1315.
18. Steinfeld J.I., Ruttenberg P., Millot G., Fanjoux G., Lavorel B. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 24. P. 9638.
19. Hippler H. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 3. P. 303.
20. Hold U., Lenzer T., Luther K., Reihs K., Symonds A. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1997. V. 101. № 3. P. 552.