

**АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ
СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ
МОЛЕКУЛАМИ SO₂ И CS₂ В БУФЕРНЫХ ГАЗАХ**

© 2007 г. М. Л. Стрекалов

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

Поступила в редакцию 21.07.2006

Развита аналитическая модель, объясняющая зависимость средней переданной за столкновение энергии от начальной энергии молекулы. Выводы теории проверены на примере передачи энергии молекулами SO₂ и CS₂ в столкновениях с различными буферными частицами. Показано, как можно извлечь из этих экспериментов числа столкновений, характеризующих приход к равновесию в колебательной релаксации.

1. ВВЕДЕНИЕ

Вследствие громадного прогресса в компьютерных вычислениях становятся осуществимыми сложные трехмерные расчеты передачи энергии при столкновениях высоковозбужденных молекул. Тем не менее аналитические подходы позволяют глубже понять суть рассматриваемых явлений, делать общие выводы и правильно ставить задачи по численному моделированию. Наконец, необходимо располагать надежным теоретическим руководством, чтобы извлекать осмысленную информацию из опытных данных. Это особенно актуально для понимания механизма процессов, идущих при очень высоких уровнях возбуждения вблизи порога диссоциации, когда многочисленные колебательные моды населены и колебательные плотности состояний высоки. Наиболее впечатляющие результаты были достигнуты благодаря теоретическим достижениям в траекторных расчетах (см., например, [1–3] и ссылки в них). К сожалению, поверхность потенциальной энергии часто неизвестна для молекул в высоковозбужденных колебательных состояниях. В таком случае согласие с экспериментом зачастую достигается за счет моделирования межмолекулярного потенциала [2]. Впрочем, с равным успехом можно моделировать не только поверхность потенциальной энергии, но и результат столкновений, а именно – вероятности переходов.

Столкновительная передача энергии с высоковозбужденных колебательных уровней молекул – важная часть многих химических реакций. Несмотря на значительные усилия, полная теоретическая картина явления все еще далека не ясна. В частности, остается неясным ответ на вопрос: почему для одних молекул средняя переданная энергия $\langle \Delta E \rangle$ зависит линейно от начальной энергии E , а для других молекул эта зависимость нели-

нейная? Может ли показатель степени в соотношении $\langle \Delta E \rangle \propto E^n$ быть больше $n = 2$? Для решения этой задачи мы выразим вероятности колебательных переходов $P_{n \rightarrow n'}$ через проекторы, которые связаны с полиномами Готлиба от дискретной переменной n (или n'). Такой подход позволяет вывести для средней переданной за столкновение энергии простую формулу в виде двухпараметрической зависимости от начальной энергии молекулы. Один из параметров этой зависимости напрямую связан со средним числом столкновений, необходимых для достижения равновесия. Другим параметром учитывается влияние энгармонизма колебаний на переданную энергию.

2. ТЕОРИЯ

Полиномы Готлиба оказались очень удачным математическим аппаратом для исследования колебательной релаксации ансамбля гармонических осцилляторов, взаимодействующих с тепловым резервуаром [4]. Они определены на интервале изменения переменной x от нуля до бесконечности с весовой функцией

$$w_n(x) = (1 - e^{-x})e^{-nx}. \quad (1)$$

Для наших целей удобно выразить полиномы Готлиба через гипергеометрическую функцию

$$\Psi_k(n, x) = \exp\left(-\frac{kx}{2}\right) F\left(-k, -n; 1; 1 - e^x\right). \quad (2)$$

Эти полиномы удовлетворяют соотношению ортогональности и условию полноты:

$$\sum_{n=0}^{\infty} w_n(x) \Psi_k(n, x) \Psi_{k'}(n, x) = \delta_{kk'}, \quad (3)$$

$$w_n(x) \sum_{k=0}^{\infty} \Psi_k(n, x) \Psi_k(n', x) = \delta_{nn'}. \quad (4)$$

В качестве первого шага рассмотрим одну изолированную колебательную моду с частотой ω и введем обозначение $\theta = \omega/k_B T$. Здесь и далее ω и $k_B T$ даются в см^{-1} . В результате столкновения молекула испытывает неупругий переход между колебательными уровнями n и n' с вероятностью $P_{n \rightarrow n'}$. В большинстве случаев вращательное равновесие устанавливается рано и продолжает существовать на временной шкале V - T -релаксации, поэтому представляющие интерес вероятности усреднены по всем начальным вращательным состояниям и просуммированы по всем конечным. Условие полноты (4) позволяет выразить вероятности переходов через подходящий набор проекторов:

$$P_{n \rightarrow n'} = w_{n'}(\theta) \sum_{k=0}^{\infty} p_k \Psi_k(n, \theta) \Psi_k(n', \theta), \quad (5)$$

где p_k – коэффициенты разложения, зависящие от температуры. С помощью соотношения ортогональности (3) получаем обратное преобразование:

$$p_k = \sum_{n, n'=0}^{\infty} w_n(\theta) \Psi_k(n, \theta) P_{n \rightarrow n'} \Psi_k(n', \theta) \quad (6)$$

Определение (2) показывает, что $\Psi_0(n, \theta) = 1$, поэтому из (6) сразу получаем $p_0 = 1$.

С целью иллюстрации возможностей метода рассмотрим два предельных случая. Модель сильных столкновений получается, когда все $p_k = 0$, за исключением $p_0 = 1$. В этом случае равновесное распределение восстанавливается за каждое столкновение. Модель слабых столкновений получается, когда $p_k = 1 - \lambda k$, где $\lambda k \ll 1$. В этом случае отличны от нуля вероятности переходов с $n' = n, n \pm 1$, причем

$$P_{n \rightarrow n-1} = \frac{n\lambda}{1 - e^{-\theta}}, \quad P_{n \rightarrow n+1} = \frac{(n+1)\lambda e^{-\theta}}{1 - e^{-\theta}}. \quad (7)$$

После этих разъяснений приступим к вычислению средней переданной за столкновение энергии $\langle \Delta E_n \rangle$ как функции начального колебательного квантового числа. Усреднение этой величины с микроканоническим распределением даст нам возможность найти зависимость переданной энергии $\langle \Delta E \rangle$ от колебательной энергии молекулы. Для достижения этой цели необходимо рассчитать первый и второй моменты вида ($k = 1, 2$)

$$M_k(n) = \sum_{n'=0}^{\infty} (n'^k - n^k) P_{n \rightarrow n'}. \quad (8)$$

Эта задача легко решается, если в (8) n' и n'^2 выразить через полиномы Готлиба и воспользоваться свойством их ортогональности. Итак,

$$n = m_1(\theta) [\Psi_0(n, \theta) - \Psi_1(n, \theta) e^{\theta/2}], \quad (9)$$

$$n^2 = m_2(\theta) \Psi_0(n, \theta) - m_1(\theta) [1 + 4m_1(\theta)] \times \\ \times \Psi_1(n, \theta) e^{\theta/2} + 2m_1^2(\theta) \Psi_2(n, \theta) e^{\theta}, \quad (10)$$

где через m_1 и m_2 обозначены средние $\langle n \rangle$ и $\langle n^2 \rangle$, рассчитанные с функцией распределения $w_n(x)$:

$$m_1(x) = \frac{1}{e^x - 1}, \quad (11)$$

$$m_2(x) = \frac{e^x + 1}{(e^x - 1)^2}. \quad (12)$$

После этого простые выкладки приводят к выражениям для первого и второго моментов:

$$M_1(\theta, n) = -(1 - p_1)[n - m_1(\theta)], \quad (13)$$

$$M_2(\theta, n) = -(1 - p_1)[1 + 4m_1(\theta)][n - m_1(\theta)] - \\ - (1 - p_2)\{n^2 + 2m_1^2(\theta) - [1 + 4m_1(\theta)]n\}. \quad (14)$$

Заметим, что каждый из этих моментов обращается в нуль, если его усреднить с больцмановским распределением $w_n(\theta)$. Это очевидный результат в условиях теплового равновесия. Видно, что эффективность передачи энергии зависит только от двух параметров. При $p_1 \approx p_2 \approx 1$ передача энергии становится крайне неэффективной, а, при $p_1 \approx p_2 \approx 0$, напротив, передается максимальная энергия за столкновение. В принципе, другие p_k с $k > 2$ могут появиться в теории, когда в зависимости собственных значений E_n от n необходимо учитывать слагаемые вида n^3 и более высоких степеней.

Мы ограничим наше рассмотрение случаем, когда энергию колебательного уровня можно представить в виде

$$E_n = \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\xi \omega^2}{4D} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (15)$$

где D – энергия диссоциации молекулы, $\xi \omega / 4D$ – эффективная константа энгармонизма. В частности, для изолированного осциллятора Морзе $\xi = -1$, для осциллятора Пешля–Теллера $\xi = 1$. В первом случае речь идет о валентных колебаниях, а во втором – о деформационных. Средняя переданная за столкновение энергия как функция начального колебательного состояния получается равной

$$\langle \Delta E_n \rangle = \omega \left(1 + \frac{\xi \omega}{4D} \right) M_1(\theta, n) + \frac{\xi \omega^2}{4D} M_2(\theta, n). \quad (16)$$

Обсудим это выражение. Вблизи порога диссоциации энгармонизм колебаний оказывает сильное влияние на колебательную релаксацию и его учет является принципиальным и совершенно необходимым условием для правильного нахождения зависимости переданной энергии от начальной энергии молекулы. По этой причине мы будем рассматривать колебательные моды как ангармонические осцилляторы с эффективными ангармоничностями $\xi\omega\alpha/4D$. С другой стороны, для многоатомных молекул доля фазового пространства, связанного с диссоциацией, настолько мала, а число степеней свободы столь велико, что энергия передается преимущественно из состояний с несколькими квантами возбуждения на колебательную моду, так что для оценки первого и второго моментов в (16) достаточно гармонического приближения. Как мы увидим ниже, этот разумный подход хорошо работает во многих случаях, но не во всех. Он не работает, когда имеет место выход зависимости $\langle\Delta E\rangle$ от E на плато при высоких энергиях возбуждения для SO_2 и CS_2 [5–7]. По-видимому, такое поведение связано с сильным взаимодействием ангармонических мод.

Второе слагаемое в уравнении (16), возникающее из-за энгармонизма, имеет смысл малой поправки при малых квантовых числах, но радикально изменяет зависимость переданной энергии от n при больших n . На рис. 1 показано характерное поведение $\langle\Delta E_n\rangle$ как функции n . Численные значения параметров p_1, p_2 выбраны так, чтобы показать два графика в масштабе одного рисунка. Кривая 1 отвечает случаю валентного колебания молекулы SO_2 с частотой ω_1 , а кривая 2 – случаю деформационного колебания с частотой ω_2 . Как видно, в случае $\xi < 0$ передача энергии зависит от колебательного квантового числа немонотонным образом. Во втором случае, при $\xi > 0$, осциллятор только теряет энергию в среднем за каждое столкновение. Такое поведение зависимости $\langle\Delta E_n\rangle$ от n подтверждается классическими траекторными расчетами [1].

3. УСРЕДНЕНИЕ С МИКРОКАНОНИЧЕСКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ

Как уже отмечалось выше, расчет моментов можно провести в гармоническом приближении. Микроканоническое распределение, справедливое в гармоническом приближении, будет достаточно для этой цели. Пусть имеется s гармонических осцилляторов с частотами ω_α . Вероятность найти молекулу в состоянии, характеризуемом

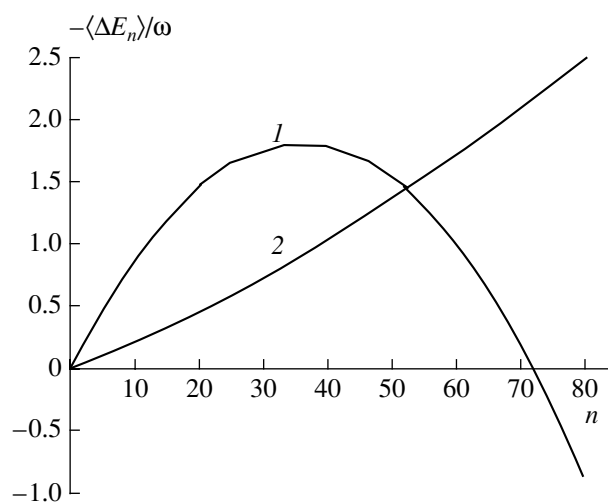


Рис. 1. Зависимость с средней переданной за столкновение энергии от начального колебательного квантового числа: 1 – $p_1 = 0.9, p_2 = 0.78, \xi = -1$; 2 – $p_1 = 0.98, p_2 = 0.95, \xi = 1$.

квантовыми числами $n_1 \dots n_s$, с энергией возбуждения E дается выражением

$$N_{n_1 \dots n_s}(E) = C \delta \left[E - \omega_1 \left(n_1 - \frac{1}{2} \right) - \dots - \omega_s \left(n_s - \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (17)$$

По определению одна колебательная мода частоты ω вносит в переданную энергию вклад, равный

$$\langle\Delta E\rangle_\omega = \sum_{n_1 \dots n_s} N_{n_1 \dots n_s}(E) \langle\Delta E_n\rangle. \quad (18)$$

Полная переданная энергия получится суммированием вкладов от всех мод.

Для вычисления нормировочной постоянной C были предложены различные методы. Здесь мы рассмотрим метод скорейшего спуска первого порядка [8]. Этот метод можно применить для конкретного вычисления ряда (18). Поскольку все необходимые детали вычислений приведены в [8], то выпишем лишь окончательный результат:

$$\langle\Delta E\rangle_\omega = \left[\frac{f''(\beta)}{2\pi} \right]^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{1}{2} f''(\beta) y^2 \right] \times \langle\Delta E(\beta + iy)\rangle dy, \quad (19)$$

где

$$f''(\beta) = \frac{1}{\beta^2} \sum_{\alpha=1}^s \left(\frac{\beta\omega_\alpha}{2} \right)^2 \text{sh}^{-2} \left(\frac{\beta\omega_\alpha}{2} \right) \quad (20)$$

и параметр $\beta(E)$ определяется из обращения уравнения

$$E = \sum_{\alpha=1}^s \frac{\omega_{\alpha}}{2} \operatorname{cth}\left(\frac{\beta\omega_{\alpha}}{2}\right). \quad (21)$$

Энергия $\langle \Delta E(\beta + iy) \rangle$ дается выражением (16), в котором n и n_2 надо заменить величинами $m_1[(\beta + iy)\omega]$ и $m_2[(\beta + iy)\omega]$ соответственно. Теперь сделаем необходимые оценки. При высоких энергиях приближенное решение уравнения (21) можно записать как $\beta \approx s/E$, т.е. видно, что этот параметр очень мал. При малых β из (20) сразу находим оценку $f''(\beta) \approx s/\beta^2$, т.е. это большой параметр. Например, при $E = 3000 \text{ см}^{-1}$ и $s = 3$ получаем $f''(\beta) = 3 \cdot 10^6 \text{ (см}^{-1}\text{)}^2$. При таких численных значениях этого параметра под знаком интеграла в (19) стоит фактически дельта-функция

$$\delta(y) = \lim_{x \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{x}{\pi}} e^{-xy^2}. \quad (22)$$

В результате получаем $\langle \Delta E \rangle_{\omega} = \langle \Delta E(\beta) \rangle$. Перепишем это соотношение еще раз, перегруппировав должным образом слагаемые и принимая к сведению, что момент m_2 равен сумме $2m_1^2 + m_1$. Таким путем получаем следующую зависимость:

$$\begin{aligned} \langle \Delta E \rangle_{\omega} = & -(1 - p_1)\omega[m_1(\beta\omega) - m_1(\theta)] - \\ & - \frac{\xi\omega^2(p_1 - p_2)}{2D}[m_1(\beta\omega) - m_1(\theta)]^2 - \\ & - \frac{\xi\omega^2(1 - p_1)}{2D}[m_1(\beta\omega)(1 + m_1(\beta\omega) - m_1(\theta)(1 + m_1(\theta)))]. \end{aligned} \quad (23)$$

Это наш главный результат. Средняя переданная за столкновение энергия получается сложением вкладов от всех мод с учетом их вырождения:

$$\langle \Delta E \rangle = \sum_{\alpha=1}^s \langle \Delta E \rangle_{\omega_{\alpha}}. \quad (24)$$

В принципе, каждая колебательная мода должна характеризоваться двумя параметрами — $p_1^{(\alpha)}$ и $p_2^{(\alpha)}$, следовательно, должно быть $2s$ таких параметров. Например, в случае азулена это число равно 96 только для одной температуры. Нерельно извлечь такое количество параметров из теории или эксперимента. Поэтому будем считать, что p_1 и p_2 это эффективные параметры. Эффективный параметр ξ изменяется в пределах $-1 \leq \xi \leq 1$. В конкретных расчетах его величину можно найти, сравнивая $\langle \Delta E \rangle$ с экспериментальными данными.

4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ $\langle \Delta E \rangle$

Переданная энергия, определяемая по формуле (23), зависит от колебательной энергии молекулы неявным образом через момент $m_1(\beta\omega)$, который зависит от E через параметрическую зависимость $\beta(E)$ из (21). Здесь мы покажем, как использовать эти сведения, чтобы определить зависимость определяемой формулой (24) полной переданной энергии от E в явном виде. Начнем с первой суммы:

$$\sum_{\alpha=1}^s \omega_{\alpha}[m_1(\beta\omega_{\alpha}) - m_1(\theta_{\alpha})] = E - E_T, \quad (25)$$

где через E_T обозначена средняя тепловая энергия молекулы,

$$E_T = \sum_{\alpha=1}^s \frac{\omega_{\alpha}}{2} \operatorname{cth}\left(\frac{\theta_{\alpha}}{2}\right). \quad (26)$$

Это строгий результат, следующий просто из определения энергий E и E_T . Две оставшиеся суммы можно оценить уже только приближенно. Таким образом, имеем

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^s \omega_{\alpha}^2 [m_1(\beta\omega_{\alpha})(1 + m_1(\beta\omega_{\alpha}) - \\ - m_1(\theta_{\alpha})(1 + m_1(\theta_{\alpha})))] \approx \frac{1}{s}(E^2 - E_T^2). \end{aligned} \quad (27)$$

Эта сумма равна $f''(\beta) - f''(1/k_B T)$ точно. Используя оценки, сделанные перед выводом (23), приходим к формуле (27). При тех же предположениях имеем

$$\sum_{\alpha=1}^s \omega_{\alpha}^2 [m_1(\beta\omega_{\alpha}) - m_1(\theta_{\alpha})]^2 \approx \frac{1}{s}(E - E_T)^2. \quad (28)$$

Заметим, что в обоих случаях отброшены слагаемые порядка $\sum \omega_{\alpha}^2/E_2$. Следовательно, эти формулы справедливы, когда энергия E значительно больше энергии нулевых колебаний, E_0 . Для проверки этих формул мы выбрали в качестве примера молекулу SO_2 при $E = 2500 \text{ см}^{-1}$ ($E_0 = 1552 \text{ см}^{-1}$). Оценка сумм по формулам (27), (28) дает относительную погрешность 5% и 7% соответственно. Относительная погрешность в обоих случаях уменьшается до 1% уже при энергии 5000 см^{-1} .

Итогом проведенного выше рассмотрения является вывод простой двухпараметрической зави-

симости для средней переданной энергии:

$$\langle \Delta E \rangle = -(1-p_1)(E-E_T) - \frac{\xi(p_1-p_2)}{2sD}(E-E_T)^2 - \frac{\xi(1-p_1)}{2sD}(E^2-E_T^2). \quad (29)$$

Напомним, что параметр ξ появляется в теории в виде эффективной ангармоничности. Величина $\xi = -1$ означает, что основной вклад в $\langle \Delta E \rangle$ вносят валентные колебания молекулы, а $\xi = 1$ означает, что преобладающий вклад дают деформационные колебания. В принципе, можно рассматривать ξ как еще один подгоночный параметр модели: $-1 \leq \xi \leq 1$. Конкретные расчеты с молекулами SO_2 , CS_2 показывают, что это приводит лишь к незначительному улучшению качества подгонки. Для наших приложений положим $\xi = 1$. Такой выбор продиктован сравнением с экспериментом [5–7], так как только при положительных ξ численные значения параметров p_1 и p_2 , получаемые в результате подгонки. Оказываются меньше единицы. Этот вывод находится в согласии с общепринятым мнением, что основной вклад в колебательную релаксацию вносят низкочастотные моды [9, 10], принадлежащие в случае SO_2 , CS_2 деформационным колебаниям.

Приведенное выражение справедливо для V - T -процессов, от которых зависят параметры p_1 и p_2 . Это подгоночные параметры модели, зависящие от динамики столкновений: $0 \leq p_1 \leq 1$ и $0 \leq p_2 \leq 1$. Заметим, что ограничение $p_k \leq 1$ прямо следует из определения (6) для коэффициентов разложения вероятности переходов. Подчеркнем особую роль параметра p_2 в формировании нелинейной зависимости $\langle \Delta E \rangle$ от E . При $p_2 = 1$ переданная энергия перестает зависеть от n_2 . Следовательно, имеет место только линейный рост $\langle \Delta E \rangle$ в зависимости от E . Специально подчеркнем, что этот параметр появляется в теории благодаря эффекту энгармонизма колебаний. Как видно из (29), для многоатомных молекул с большим числом колебательных мод, т.е. в пределе $s \gg 1$, следует зависимость $\langle \Delta E \rangle \propto E$. Следовательно, линейная зависимость возникает из-за большого числа колебательных степеней свободы. Этот вывод справедлив, если в пределе $s \gg 1$ два последних слагаемых в (29) имеют смысл малой поправки по отношению к первому слагаемому. Насколько величина $1 - p_1$ отлична от нуля, зависит как от релаксирующей молекулы, так и от партнера по столкновению. Действительно, трехатомные молекулы, такие как CS_2 и SO_2 , показывают зависимость $\langle \Delta E \rangle \propto E^2$ [5–7], тогда как большие молекулы, такие как азулен, демонстрируют линейную зависимость [11, 12]. Молекулой промежуточного размера является SF_6 [13, 14]. Теперь для уяснения физиче-

ского смысла параметра p_1 рассмотрим характерное время колебательной релаксации.

5. ВРЕМЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

При высоких энергиях колебательного возбуждения вблизи порога диссоциации необходимо учитывать многоквантовые переходы. Согласно формальной кинетической теории молекулярных газов [15] характерное время колебательной релаксации оценим через средний квадрат приращения энергии в колебательно неупругих столкновениях:

$$\frac{1}{\tau_{VT}} = \frac{Z}{2^s} \sum_{n_1, n'_1=0}^{\infty} w_{n_1} P_{n_1 \rightarrow n'_1} \cdots \sum_{n_s, n'_s=0}^{\infty} w_{n_s} P_{n_s \rightarrow n'_s} \times \frac{(E_{n'_1 \dots n'_s} - E_{n_1 \dots n_s})^2}{\langle E^2 \rangle_{eq} - \langle E \rangle_{eq}^2}, \quad (30)$$

где Z – средняя частота столкновений. В гармоническом приближении несложные выкладки приводят к результату

$$\frac{1}{\tau_{VT}} = Z \left\{ \sum_{\alpha=1}^s (1 - p_1^{(\alpha)}) \omega_\alpha^2 [m_2(\theta_\alpha) - m_1^2(\theta_\alpha)] \right\} \times \left\{ \sum_{\alpha=1}^s \omega_\alpha^2 [m_2(\theta_\alpha) - m_1^2(\theta_\alpha)] \right\}^{-1}. \quad (31)$$

Для большей наглядности перепишем это выражение в виде

$$\frac{1}{\tau_{VT}} = Z \left[(1 - p_1^{(1)}) \frac{C_1}{C} + \dots + (1 - p_1^{(s)}) \frac{C_s}{C} \right], \quad (32)$$

где C – колебательная часть теплоемкости газа в расчете на одну молекулу, C_s – колебательная теплоемкость s -моды. Выражение в квадратных скобках можно рассматривать как определение параметра p_1 , если известны величины $p_1^{(\alpha)}$ для каждой моды. Таким образом,

$$\frac{1}{\tau_{VT}} = Z(1 - p_1). \quad (33)$$

Поскольку такая информация обычно отсутствует, то, как и раньше, будем считать p_1 эффективным параметром. Часто скорость колебательной релаксации характеризуют эффективным числом столкновений Z_{vib} , которое определяется как произведение частоты столкновений на время колебательной релаксации. Следовательно, уравнение (33) дает искомую связь между p_1 и числом

**Параметры модели, найденные в результате моделирования экспериментальных данных [5–7]
с помощью формулы (29)**

M	SO ₂ + M			CS ₂ + M		
	10 ⁴ (1 – P ₁)	P ₂	χ ² /ν	10 ⁴ (1 – P ₁)	P ₂	χ ² /ν
He	0.61	0.993	0.99	7.92	0.977	1.22
Ne	0.60	0.994	0.68	1.49	0.992	0.12
Ar	0.52	0.995	0.68	0.86	0.995	0.11
Kr	0.50	0.995	0.68	1.03	0.994	0.11
Xe	0.69	0.993	0.58	0.69	0.996	0.11
H ₂	2.18	0.981	0.49	56.5	1.0	0.83
N ₂	1.50	0.988	0.49	3.40	0.984	0.23
HCl	13.4	0.976	2.78	305	0.951	0.29
CO ₂	7.60	0.953	1.11	0.0	0.966	22.3
SO ₂	19.2	0.83	21.3	–	–	–
CS ₂	–	–	–	112	0.946	4.51
CH ₄	7.44	0.69	3.36	57	0.662	0.11
SF ₆	6.50	0.882	1.72	113	0.946	4.51
C ₂ H ₆	7.92	0.67	3.26	57.5	0.662	0.11
C ₇ H ₁₆	22.8	0.31	1.80	222	0.038	0.37

столкновений, раскрывая физический смысл этого параметра, а именно:

$$1 - p_1 = \frac{1}{Z_{vib}}. \quad (34)$$

Возвращаясь к уравнению (29), замечаем. Что для многоатомных молекул с большим числом колебательных степеней свободы, оно приобретает особенно простой вид:

$$\langle \Delta E \rangle = -\frac{E - E_T}{Z_{vib}}. \quad (35)$$

Таким образом, в пределе $s \gg 1$ вклад в $\langle \Delta E \rangle$ слагаемых, обусловленных эффектами энгармонизма, становится малым и молекулу можно рассматривать как систему гармонических осцилляторов, приходящих к равновесию с одним временем релаксации.

Наконец, ответим на вопрос, поставленный во Введении. Энергетическая зависимость переданной энергии вида $\langle \Delta E \rangle \propto E^k$ с $k > 2$ в принципе возможна, если уравнении энергии низкочастотной моды, E_n , описываются выражением, в котором нельзя пренебречь слагаемыми с n^3 и с n в более высоких степенях.

6. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Чтобы провести сравнение теории с экспериментом, мы выбрали детальные исследования трехатомных молекул CS₂ [5, 6] и SO₂ [7] при

очень высоких уровнях колебательного возбуждения с прямым определением абсолютных значений переданной энергии. Перечислим использованные в расчетах спектроскопические параметры этих молекул. Для нелинейной молекулы SO₂ $\omega_1 = 1151$ см⁻¹, $\omega_2 = 518$ см⁻¹, $\omega_3 = 1362$ см⁻¹ и $D = 45600$ см⁻¹. Для линейной молекулы CS₂ $\omega_1 = 673$ см⁻¹, $\omega_2 = 398$ см⁻¹, $\omega_3 = 1559$ см⁻¹ и $D = 36800$ см⁻¹. Напомним, что для линейной молекулы колебание с частотой ω_2 – дважды вырожденное. В обоих случаях $\xi = 1$. Результирующие значения параметров модели, найденные в результате подгонки опытных данных, приведены в таблице. Подгонка экспериментальных данных по формуле (29) осуществлялась так, чтобы сделать минимальным отношение χ^2/ν .

Анализ численных значений χ^2/ν показывает, что наилучшим образом (в среднем) формула (29) описывает опытные данные, в случае, когда партнером по столкновению является атом благородного газа. На рис. 2 приведены результаты моделирования процесса передачи энергии между SO₂ и благородными газами. Для молекулы CS₂ качество подгонки в этом случае получается еще выше. Как видно, зависимость $\langle \Delta E \rangle \propto E^2$ имеет место не только при высоких уровнях колебательного возбуждения, но и при низких тоже. Вклад в $\langle \Delta E \rangle$ двух ангармонических слагаемых из (29) превышает вклад слагаемого $\propto E$, чем и объясняется такое поведение. Для благородных газов параметр $1 - p_1$ приблизительно равен $5 \cdot 10^{-5}$ или, другими словами, требуется примерно 20000 столк-

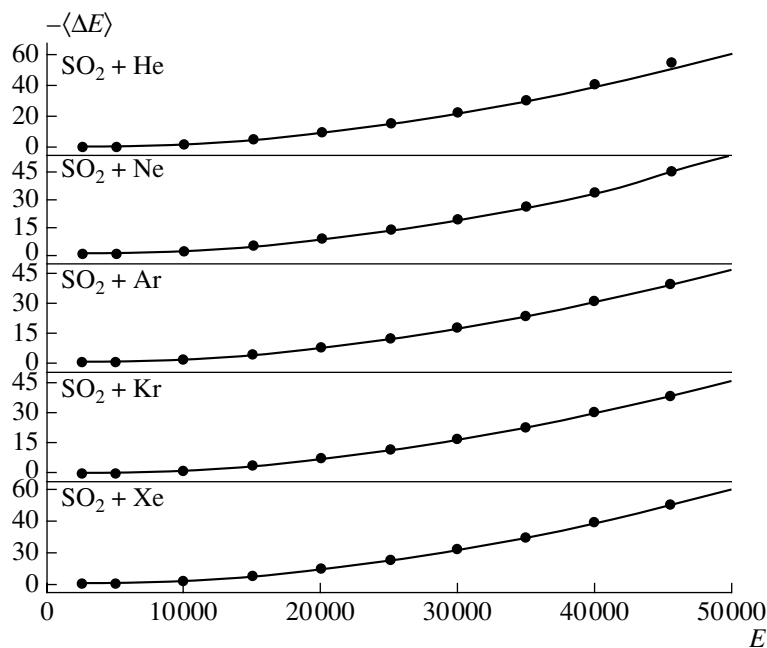


Рис. 2. Средняя переданная за столкновение энергия как функция энергии колебательного возбуждения (в см^{-1}); ● – эксперимент [7].

новений для прихода к равновесию. Так как число колебательных степеней свободы невелико, то слагаемое $\propto (E - E_T)^2$ дает основной вклад в переданную энергию. Аналогичные результаты получаются и для CS_2 . Но есть одно исключение. Для $\text{CS}_2 + \text{H}_2$ параметр p_2 не отличим от единицы (см. таблицу), поэтому имеет место линейный рост переданной энергии в зависимости от E даже в случае, когда активная молекула является трехатом-

ной. Разумеется, феноменологическая теория не в состоянии объяснить, почему параметр p_2 в одном случае равен единице, а в другом, скажем, 0.996. Для этого нужны расчеты вероятности переходов с конкретным межмолекулярным потенциалом.

В увеличении сложности (количества атомов) партнера по столкновению в среднем качество подгонки ухудшается. Но и здесь есть свои исключения. На рис. 3 показана зависимость $\langle \Delta E \rangle$

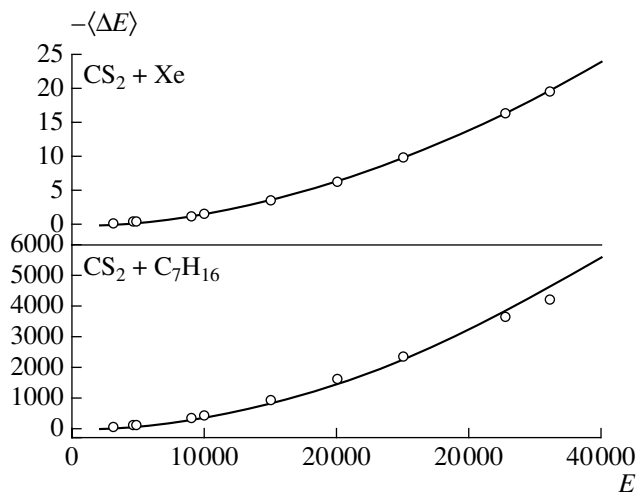


Рис. 3. Средняя переданная за столкновение энергия как функция энергии колебательного возбуждения (в см^{-1}); ○ – эксперимент [5, 6].

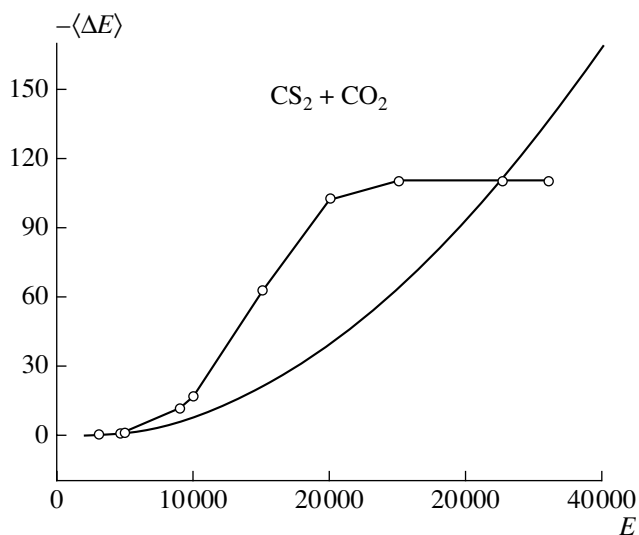


Рис. 4. Выход на плато зависимости средней переданной энергии от энергии колебательного возбуждения (в см^{-1}); ○ – экспериментальные точки [5, 6].

от E для CS_2 в столкновениях с ксеноном и н-гептаном. Так, при $E = 36000 \text{ см}^{-1}$ абсолютные значения переданной энергии отличаются в двести раз, тем не менее теория объясняет поведение $\langle \Delta E \rangle$ одинаково хорошо в этих двух случаях.

Отчего происходит ухудшение качества подгонки? Во всех исследованных случаях причиной является выход зависимости $\langle \Delta E \rangle$ от E на плато при больших уровнях колебательного возбуждения. Характерным в этом плане является рис. 4. При низких значениях колебательной энергии согласие с экспериментом вполне удовлетворительное, но при высоких энергиях теория прогнозирует рост переданной энергии, вопреки эксперименту. Дело заключается в следующем. Моменты переданной энергии, определяемые выражениями (13) и (14), рассчитаны в гармоническом приближении. Они выражаются через моменты m_1 и m_2 , справедливые для гармонического осциллятора. Так, при $\beta\omega \approx s\omega/E \ll 1$ получаем $m_1(\beta\omega) \approx 1/\beta\omega$, тогда как для “обрезанного” гармонического осциллятора это предел должен быть равным $N/2$, где N – полное число уровней [16], и, следовательно, не должен зависеть от энергии. Казалось бы, естественное улучшение теории должно состоять в замене выражений (11), (12) на аналогичные, скажем, для обрезанного осциллятора. Такая замена позволяет получить выход зависимости $\langle \Delta E \rangle$ от E на плато, но поведение кривой этой зависимости при низких E не укладывается на экспериментальную кривую. Более того, получающиеся в результате такой подгонки численные значения N малы и не равны ожидаемым значениям, например, когда валентное колебание моделируется осциллятором Морзе. Эти наблюдения позволяют сделать вывод, что модель ангармонических, но независимых осцилляторов неприемлема в данном случае. Интересные соображения по этому поводу можно найти в [17]. По-видимому, эффект выхода на плато зависимости $\langle \Delta E \rangle$ от E при очень высоких уровнях колебательного возбуждения связан с сильным взаимодействием перекрывающихся мод. В настоящее время трудно ответить на вопрос, почему в конкретном буферном газе выход на плато этой зависимости имеет место, а в других буферных газах он отсутствует вплоть до предела диссоциации?

Двуокись серы является примером молекулы, для которой требуется два времени релаксации, чтобы описать частотную зависимость скорости звука в газе [18]. В этом случае число столкновений можно выразить через экспериментальные числа столкновений $Z_{vib}^{(1)}$ и $Z_{vib}^{(2)}$ согласно (32):

$$\frac{1}{Z_{vib}} = \left(1 - \frac{C_2}{C}\right) \frac{1}{Z_{vib}^{(1)}} + \frac{C_2}{C} \frac{1}{Z_{vib}^{(2)}}. \quad (36)$$

В наших обозначениях индекс “1” соответствует частоте ω_1 и т.д. Вкладом колебания с частотой ω_3 можно пренебречь из-за малого отношения C_3/C , равного 0.078. Из акустических измерений [18] находим средние числа столкновений $Z_{vib} = 710$ для $\text{SO}_2 + \text{SO}_2$ и $Z_{vib} = 8000$ для $\text{SO}_2 + \text{Ar}$. Наша оценка этих величин (см. таблицу) дает соответственно 520 и 19000 столкновений. Так как в чистой двуокиси серы величина Z_{vib} находится в удивительном согласии с нашей оценкой, то причину расхождения для смеси с аргоном можно объяснить низкой чувствительностью метода [18] при малых добавках двуокиси серы к аргону. Разобранный пример показывает, как с помощью измерений переданной энергии можно находиться средние числа столкновений, необходимые в колебательной релаксации.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 04-03-32260).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nesbitt D.J., Hynes J.T. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 12. P. 6002.
2. Lenzer T., Luther K. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 24. P. 10944.
3. Gilbert R.G. // Aust. J. Chem. 1995. V. 48. № 11. P. 1787.
4. Montroll E.W., Shuler K.E. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. № 3. P. 454.
5. Dove J.E., Hippler H., Troe J. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 4. P. 1907.
6. Heymann M., Hippler H., Plach H.J., Troe J. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 3867.
7. Heymann M., Hippler H., Nahr D., Plach H.J., Troe J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 92. № 19. P. 5507.
8. Hoare M.R., Ruijgrok Th.W. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 1. P. 113.
9. Никитин Е.Е., Осипов А.И. // Итоги науки и техники. Сер. “Кинетика и катализ”. М.: ВИНТИ, 1977. Т. 4.
10. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шеленин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.
11. Rossi M.J., Pladziewicz J.R., Barker J.R. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 11. P. 6695.
12. Hold U., Lenzer T., Luther K., Reihls K., Symonds A. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1997. V. 101. № 3. P. 552.
13. Ахманов С.Я., Гордиенко В.М., Лазарев В.В., Михеенко А.В., Панченко В.Я. // ЖЭТФ. 1980. Т. 78. Вып. 6. С. 2171.
14. Braun W., Scheer M.D., Cvitanovic R.J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 6. P. 3715.
15. Жданов В.М., Алиевский М.Я. Процессы переноса и релаксации в молекулярных газах. М.: Наука, 1989.
16. Strekalov M.L. // J. Chem. Phys. 2004. V. 393. № 1. P. 192.
17. Русанов В.Д., Шолин Г.В., Фридман А.А. // Неравновесная колебательная кинетика. М.: Мир, 1989. С. 339.
18. Shields F.D. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 3. P. 1063.