

А. И. ОСИПОВ

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛ, ПОРОЖДАЕМЫХ ИСТОЧНИКАМИ

В системе, состоящей из одноатомного газа с равномерно распределенными постоянно действующими источниками, создающими колебательно возбужденные двухатомные молекулы, найден вид функции распределения колебательной энергии молекул. Считается, что во все время действия источников двухатомные молекулы составляют небольшую примесь в одноатомном газе. Полученные результаты применены для определения вероятности превращения колебательной энергии кислорода при столкновении с молекулой двуокиси азота из экспериментов Норриша.

В последние годы началось интенсивное изучение реакций, приводящих к возникновению колебательно возбужденных молекул. Простейшие реакции такого типа происходят, например, при импульсном фотоллизе газовых смесей в экспериментах Норриша [1]. Колебательно возбужденные молекулы могут также возникать под действием электрического разряда, как в экспериментах Двайера [2], или в реакциях обмена, как в экспериментах Кошани и Поляньи [3] и т. д. Изучение этих систем представляет интерес с точки зрения экспериментального исследования процессов обмена энергии при столкновении молекул, находящихся на высоких колебательных уровнях. Последние процессы играют большую роль в теории горения, а также во многих вопросах кинетики химических газовых реакций.

С теоретической точки зрения эти системы вызывают особый интерес, поскольку в них обычно отсутствует равновесное распределение энергии по различным степеням свободы.

В настоящей работе рассмотрен простейший случай системы с источником, имеющий практическое значение. Исследуется система, состоящая из одноатомного газа A с небольшой примесью двухатомных молекул B . Считается, что в этой системе возникают колебательно возбужденные молекулы B с некоторым запасом колебательной энергии $E_{n,}$. Целью работы является определение функции распределения молекул B по колебательным уровням.

Процесс колебательной релаксации молекул B при наличии источника описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{d\chi_n}{dt} = Z(P_{n+1,n}\chi_{n+1} - P_{n,n+1}\chi_n + P_{n-1,n}\chi_{n-1} - P_{n,n-1}\chi_n) + N\delta_{nn_0}, \quad (1)$$
$$n = 0, 1, 2, \dots,$$

где χ_n — число молекул на n -м колебательном уровне, Z — число столкновений молекулы в секунду, N — мощность источника, то есть число возбужденных молекул с энергией E_{n_0} , возникающих в секунду, δ_{nn_0} — символ Кронекера. P_{mn} — вероятность перехода молекулы из m -го состояния в n -е, рассчитанная на одно столкновение.

Уравнение (1) является обычным уравнением баланса, записанным для числа молекул на n -м колебательном уровне. При выводе (1) учитывались только столкновения молекул с одноатомным газом, при этом считалось, что в результате таких столкновений возможны лишь одно-квантовые переходы. Последнее утверждение справедливо для систем, температура которых ниже или порядка характеристической.

При рассмотрении систем с источниками интерес обычно представляет квазистационарное распределение. Это связано с тем обстоятельством, что характерные времена источников, как правило, значительно больше времени установления квазистационарного распределения, поэтому можно считать, что в каждый момент времени существует квазистационарное распределение, которое определяется мощностью источника в этот же момент времени. В настоящей работе источник считается постоянно действующим, искомой величиной является квазистационарная функция распределения.

В соответствии с предыдущим квазистационарное решение системы уравнений (1) ищем в форме, предложенной в [4]:

$$\chi_n(t) = tN\chi_n^{(0)} + f_n \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (2)$$

где $\chi_n^{(0)}$ — бoльцмановская функция, нормированная на единицу, а f_n — неизвестная функция, которую мы будем называть функцией возмущения [4]. Функция возмущения f_n считается не зависящей от времени.

Физический смысл (2) вскрыт в [4]. Если (2) записать в виде

$$\frac{d\chi_n}{dt} = N\chi_n^{(0)} \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

то станет очевидным, что (2) описывает такое состояние системы, при котором пополнение молекул на колебательных уровнях происходит только за счет «старых», испытавших много столкновений молекул. Эти «старые» молекулы будут обладать бoльцмановским распределением.

Подставляя (2) в (1), получаем для определения функции возмущения f_n неоднородную систему алгебраических уравнений

$$(P_{n+1,n}f_{n+1} - P_{n,n+1}f_n) - (P_{n,n-1}f_n - P_{n-1,n}f_{n-1}) = \frac{N}{Z}(\chi_n^{(0)} - \delta_{nn_0}). \quad (3)$$

Решение этой системы существует в том случае, если решение соответствующей однородной сопряженной системы уравнений ортогонально правой части. Последнее условие можно записать в виде

$$\frac{N}{Z} \sum (\chi_n^{(0)} - \delta_{nn_0}) = 0$$

и оно, как легко видеть, всегда выполняется.

Производя двойное суммирование и учитывая, что

$$P_{n+1,n} = P_{n,n+1} e^{-\varepsilon_n + \varepsilon_{n+1}} \quad \left(\varepsilon_n = \frac{E_n}{kT} \right),$$

получаем решение в виде

$$f_{n+1} = \left[\frac{N}{Z} \sum_{m=0}^n \frac{e^{\varepsilon_{m+1}}}{P_{m+1,m}} \sum_{l=0}^m (\chi_l^{(0)} - \delta_{ln_0}) + f_0 \right] e^{-\varepsilon_{n+1}}. \quad (4)$$

Для проведения конкретных расчетов в качестве модели молекулы удобно выбрать осциллятор Морзе. Ограничиваясь нижними уровнями, то есть условием $E_{n_0} \ll D$ (D — энергия диссоциации), вероятности перехода и энергии можно записать в виде [5]

$$\varepsilon_{m+1} = (m+1)\theta, \quad \theta = \frac{\hbar\omega}{kT}. \quad (5)$$

$$P_{m+1,m} = (m+1)\gamma^m P_{10} \quad \gamma \gtrsim 1.$$

Подставляя (5) в (4), получаем

$$f_n = \frac{N}{Z P_{10}} \left\{ \sum_{m=1}^n \frac{e^{m\theta} - 1}{m\gamma^{m-1}} + f_0 \right\} e^{-n\theta} \quad n \leq n_0. \quad (6)$$

$$f_n = \frac{N}{Z P_{10}} \left\{ \sum_{m=1}^{n_0} \frac{e^{m\theta} - 1}{m\gamma^{m-1}} - \sum_{n_0+1}^n \frac{1}{m\gamma^{m-1}} + f_0 \right\} e^{-n\theta} \quad n > n_0, \quad (7)$$

f_0 — постоянная, которую можно считать равной нулю.

Обратим внимание на следующее обстоятельство: при $\gamma=1$ (модель гармонического осциллятора) второй член в (7) неограниченно возрастает при $n \rightarrow \infty$. Физическая причина такого поведения функции возмущения заключается в том, что для модели гармонического осциллятора нельзя указать единого момента времени, начиная с которого решение имело бы вид (2) при любых n . Вместе с тем для каждого фиксированного уровня можно указать такое значение t , начиная с которого решение имеет вид (2). Указанная особенность в поведении решения не имеет практического значения, поскольку в конкретных задачах всегда рассматривается конечное число уровней.

Особенно простой вид функция возмущения принимает в практически интересном случае низких температур ($e^{-\theta} \ll 1$).

В этом случае

$$\begin{aligned} f_n &= B(n) e^{-n\theta} & n \leq n_0, \\ f_n &= B(n_0) e^{-n\theta} & n > n_0, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$B(n) = \frac{N e^{n\theta}}{Z P_{10} n \gamma^{n-1}}.$$

Полученные выражения для функции возмущения позволяют оценить характер возмущения, вносимого источником частиц в распределение колебательной энергии. В рассматриваемом приближении функция возмущения f_n в области $n > n_0$ имеет больцмановский вид с фиктивным полным числом частиц $B(n_0)$. В области $n \leq n_0$ функция возмущения f_n заметно отличается от больцмановского распределения и ведет себя примерно как $\frac{1}{n}$. В общем балансе частиц, образовавшихся к моменту

времени, равному по порядку величины времени колебательной релаксации, основную роль играют частицы, распределение которых определяется функцией возмущения f_n . Действительно, время колебательной релаксации $\tau = \frac{1}{ZP_{10}}$, поэтому для моментов времени $t \sim \tau t N \chi_n^{(0)}$ в (2)

порядка $\frac{Ne^{-n\theta}}{ZP_{10}}$, что значительно меньше величины возмущения

f_n ($f_n \sim \frac{N}{ZP_{10}n}$, $n \leq n_0$). Таким образом, в рассматриваемом приближении источник частиц приводит к конечному возмущению, которое практически сосредоточено в области колебательных энергий меньших начальной колебательной энергии производимых молекул.

Подчеркнем, что характер возмущения функции распределения колебательной энергии в рассматриваемом случае сходен с характером возмущений, вносимых в распределение кинетической энергии источником быстрых частиц, действующим в аналогичных условиях [4].

Полученные результаты находят свое применение при анализе экспериментов Норриша [1], исследовавших процесс дезактивации колебательно возбужденных молекул O_2 . В экспериментах Норриша [1] колебательно возбужденные молекулы O_2 получались при импульсном фотолизе ClO_2 и NO_2 в присутствии больших количеств N_2 и других газов. С теоретической точки зрения одна из основных трудностей при анализе этой работы заключается в определении вида функции распределения молекул по колебательным уровням в момент окончания импульса. При импульсном фотолизе ClO_2 в смеси с N_2 продолжительность импульса (~ 10 мксек) была значительно меньше времени полураспада заселенности молекул O_2 на шестом колебательном уровне (~ 500 мксек), поэтому с большой степенью точности можно было считать, что в момент окончания импульса молекулы остаются на тех же уровнях, на которых они образовались. В рассматриваемых экспериментах молекулы образуются преимущественно на восьмом уровне, поэтому в качестве начального распределения можно было брать δ -функцию. При импульсном фотолизе NO_2 в смеси с N_2 продолжительность импульса (~ 10 мксек) оказывалась сравнимой с временем полураспада (~ 75 мксек), поэтому за время импульса молекулы успевали перейти на другие колебательные уровни. Распределение молекул по колебательным уровням в момент окончания импульса можно в этом случае приближенно аппроксимировать выражением (8). Подробный анализ экспериментов Норриша [1] проведен в [6], в настоящей же работе мы ограничимся только некоторыми замечаниями. В [6] было показано, что вероятность превращения колебательного кванта молекулы O_2 , находящейся на шестом колебательном уровне при столкновении с молекулой NO_2 ($P_{6,5}$), примерно равна $4 \cdot 10^{-3}$, если в момент окончания импульса распределение молекул O_2 по колебательным уровням аппроксимировать выражением (8). Если же считать, что в момент окончания импульса распределение молекул по колебательным уровням имеет δ -образный характер с максимумом при $n=8$, то $P_{6,5} \sim 5 \cdot 10^{-3}$. По оценкам Норриша $P_{6,5} > 2 \cdot 10^{-3}$.

Из этих результатов видно, что вероятность $P_{6,5}$ слабо зависит от вида начальной функции распределения.

В последней работе Норриша [7] было показано, что при импульсном фотолизе NO_2 в смеси с N_2 колебательно возбужденные молекулы образуются не только на восьмом уровне, их следы обнаружены также на 9, 10 и 11 уровнях.

Вид функции распределения образующихся молекул O_2 точно еще неизвестен. Однако даже если принять крайнее предположение, то есть считать, что все молекулы O_2 образуются на 11-м колебательном уровне, то все равно величина $P_{6,5}$, равная в этом случае $9 \cdot 10^{-3}$, будет мало отличаться от ранее полученных значений.

В заключение автор выражает глубокую благодарность профессору Е. В. Ступоченко за многочисленные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lipscomb F., Norrish R., Thrush B. Proc. Roy. Soc. Amer., **233**, 455, 1956.
2. Dwyer R. J. Chem. Phys., **7**, 40, 1939.
3. Cashion J., Polanyi I. Proc. Roy. Soc. Amer., **258**, 529, 1960.
4. Ступоченко Е. В. ДАН СССР, **67**, 447, 635, 1949.
5. Никитин Е. Е. ДАН СССР, **124**, 1085, 1959.
6. Осипов А. И. ДАН СССР, **139**, 351, 1961.
7. Vasco N., Norrish R. Canad. J. Chem., **38**, 1769, 1960.

Поступила в редакцию
7. 6 1961 г.

Кафедра
молекулярной физики