

УДК541.127+539.196+533.6.011

КАТАЛОГ МОДЕЛЕЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**2. ПРОЦЕССЫ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ЭНЕРГООБМЕНА****Э.А. Ковач, С.А. Лосев, А.Л. Сергиевская, Н.А. Храпак***НИИМеханики МГУ им. М.В. Ломоносова***Аннотация**

В статье представлено описание моделей процессов колебательно-поступательного и колебательно-колебательного энергообмена. Анализируются широко используемые формулы Ландау-Теллера, SSH-теория, теория заторможенного вращения и модель возмущенного гармонического осциллятора. Рассматриваются такие целевые функции, как константы скорости исследуемых процессов и время колебательной релаксации. Приведены 24 целевые функции моделей колебательного энергообмена.

Ключевые слова: газ, физико-химические процессы, математические модели, параметры модели, целевые функции, колебательная релаксация, колебательно-поступательный энергообмен, колебательно-колебательный энергообмен, вероятность энергообмена, время релаксации, константа скорости.

**CATALOGUE OF MODELS OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES.
PART 2. VIBRATIONAL ENERGY EXCHANGE PROCESSES**

The description of vibrational relaxation models in passing of processing of vibrational-translational and vibrational-vibrational energy exchange is presented. Widely used formulas of Landau-Teller, the SSH-theory, the theory of the braked rotation and model forced harmonic oscillator analyzed. Such goal functions, as rate of constants of investigated processes and relaxation time are considered. 24 goal functions of vibrational relaxation models are resulted.

Введение

Вторая статья Каталога состоит из трех разделов. Раздел 2.3 содержит описание колебательных VT-переходов по трем формулам Ландау-Теллера, по SSH-теории и по теории заторможенного вращения (ЦФ28-ЦФ39). Рассматриваются такие целевые функции, как константы скорости и время колебательной релаксации. Особое внимание уделяется вероятностной функции SSH-теории и теории заторможенного вращения; для времени колебательной релаксации по SSH-теории установлены числовые оценки параметра, связывающего Ландау-Теллеровский параметр θ_{LT} с температурой, при которой достигается минимум τ .

В разделе 2.4 рассмотрены три основные модели колебательных VT-переходов с m -го колебательного уровня на $m - l$ -й уровень: обобщенная SSH-теория, теория заторможенного вращения и модель возмущенного гармонического осциллятора (FHO-модель) (ЦФ40-ЦФ45). Если первые две модели не ограничивают множества колебательно возбужденных молекул и их партнеров по столкновению, то в FHO-модели авторы установили

практические ограничения: 1) допустимый температурный диапазон равен $T = 200 - 10000$ К, 2) колебательно возбужденными молекулами могут быть только $O_2(m)$ или $N_2(m)$, а в списке допустимых партнеров по столкновению содержатся только O_2 , N_2 , Ar. Авторы модели также высказали предположение, что в список партнеров по столкновению можно также включить Хе. Целевыми функциями указанных моделей являются вероятностные функции $P(T, m, l)$ и константы скорости соответствующих процессов $k(T, m, l)$.

Раздел 2.5 содержит описания моделей колебательных VV-переходов по обобщенной SSH-теории для нерезонансных переходов, по обобщенной теории заторможенного вращения и по FHO-модели с обменом одинаковым числом квантов, пригодной как для резонансного, так и для нерезонансного обмена (ЦФ46-ЦФ51). Для FHO-модели здесь установлены такие же температурные ограничения, как для VT-переходов, а колебательно возбужденными молекулами могут быть только $O_2(m)$ или $N_2(m)$. Целевые функции этих моделей – средние вероятности (вероятностные функции) $Q(T, m, l, n, r)$ и константы скорости процессов $k(T, m, l, n, r)$.

РАЗДЕЛ 2.3. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ VT-ПЕРЕХОДЫ $1 \rightarrow 0$

2.3.1 Простая формула Ландау-Теллера $[XY(1)+M \rightarrow XY(0)+M]$

2.3.1.1 Константа скорости (ЦФ 28)

2.3.1.2 Время колебательной релаксации (ЦФ 29)

2.3.2 Обобщенная формула Ландау-Теллера $[XY(1)+M \rightarrow XY(0)+M]$

2.3.2.1 Константа скорости (ЦФ 30)

2.3.2.2 Время колебательной релаксации (ЦФ 31)

2.3.3 Многочленная формула Ландау-Теллера $[XY(1)+M \rightarrow XY(0)+M]$

2.3.3.1 Константа скорости (ЦФ 32)

2.3.3.2 Время колебательной релаксации (ЦФ 33)

2.3.4 Теория ШВАРЦА-СЛАВСКОГО-ГЕРЦФЕЛЬДА – Теория SSH; $[AB](1)+[M] \rightarrow AB(0)+M$

2.3.4.1 Средняя вероятность (ЦФ 34)

2.3.4.2 Константа скорости (ЦФ 35)

2.3.4.3 Время колебательной релаксации (ЦФ 36)

2.3.5 Теория заторможенного вращения; $[HX](1)+[M] \rightarrow HX(0)+M$

2.3.5.1 Средняя вероятность (ЦФ 37)

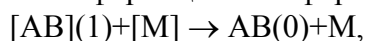
2.3.5.2 Константа скорости (ЦФ 38)

2.3.5.3 Время колебательной релаксации (ЦФ 39)

В данном разделе рассматриваются три модели процессов колебательных VT-переходов с первого на нулевой уровень:

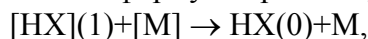
Формулы Ландау-Теллера [1,2,3,4], целевые функции модели – константа скорости $k_{10}(T)$ и время колебательной релаксации $\tau(T, p)$. В процессе могут участвовать как двухатомные, так и трехатомные колебательно возбужденные молекулы;

Теория Шварца-Славского-Герцфельда (SSH) [1-6], целевые функции модели – средняя вероятность $P(T)$, константа скорости $k_{10}(T)$ и время колебательной релаксации $\tau(T, p)$. Обобщенная информационная формула процесса, описываемого этой моделью:



где АВ – двухатомная молекула, атомы которой не сильно отличаются по весу, партнер по столкновению М – бесструктурная частица; для реализации ЦФ требуется информация о свойствах частиц, участвующих в процессе;

Теория заторможенного вращения [7-9], целевые функции – средняя вероятность $P(T)$, константа скорости $k_{10}(T)$ и время колебательной релаксации $\tau(T, p)$. Обобщенная информационная формула процесса, описываемого моделью заторможенного вращения:



где НХ – двухатомная молекула, у которой вес атома Н (не обязательно водород) существенно меньше веса атома Х, партнер по столкновению М – бесструктурная частица. Здесь оказывается существенным ограничение применимости модели, связанное с влиянием вращательного механизма и относящееся не к аргументу целевых функций, а к компонентам процесса:

$$\alpha r_e m_{\text{H}} < \mu, \quad (2.20)$$

где α, μ – параметры, вычисляемые по $\alpha^{\text{HX}}, \alpha^{\text{M}}, m_{\text{HX}}, m_{\text{M}}$ компонентов НХ и М по общим правилам

$$\alpha = \alpha^{\text{XY}} = \frac{1}{2}(\alpha^{\text{XX}} + \alpha^{\text{YY}}), \quad (2.20a)$$

$\alpha^{\text{XX}}, \alpha^{\text{YY}}$ – обратные радиусы столкновений соответственно частиц Х-Х, Y-Y,

$$\mu = \frac{m_{\text{X}} m_{\text{Y}}}{m_{\text{X}} + m_{\text{Y}}}, \quad (2.20b)$$

где μ – приведенная масса частиц Х и Y,

r_e, m_{H} – соответственно межъядерное расстояние молекулы НХ и вес атома Н. Для реализации этой модели также необходима информация о характеристиках частиц, участвующих в процессе.

Для всех моделей класса V указано предсказуемое модельное ограничение аргумента целевых функций (температуры T), выраженное условием:

$$T > \varepsilon_m 11604, \quad (2.21)$$

где ε_m – глубина потенциальной ямы потенциала Леннард-Джонса для пары частиц, участвующих в процессе колебательного VT-перехода, вычисляемая согласно общему правилу

$$\varepsilon_m = \varepsilon_m^{\text{XY}} = \sqrt{\varepsilon_m^{\text{XX}} \varepsilon_m^{\text{YY}}}, \quad (2.21a)$$

где $\varepsilon_m^{\text{XX}}, \varepsilon_m^{\text{YY}}$ – характеристики столкновений Х-Х, Y-Y.

Кроме того, для целевых функций моделей SSH и заторможенного вращения в процессе расчетов может возникнуть непредсказуемое ограничение аргумента, определяемое условием $P(T) \leq 1$. Обоснованное применение этих моделей следует начинать с проверки допустимого диапазона аргумента T , и только для тех значений температуры, при которых вероятность не превышает единицы, целесообразно вычислять целевые функции $k_{10}(T)$ и $\tau(T, p)$.

2.3.1 ПРОСТАЯ ФОРМУЛА ЛАНДАУ-ТЕЛЛЕРА

Назначение модели

Определение температурной зависимости характеристик колебательно-поступательного VT-обмена для переходов с первого на нулевой колебательный уровень двухатомных и простейших многоатомных молекул и аналогичных переходов при колебательно-колебательном VV-обмене при столкновении молекул [1-4].

Метод моделирования

Аппроксимация результатов экспериментальных исследований на основе решения задачи о столкновении частиц в полуклассическом приближении.

Допущения

1. При решении задачи о столкновении частиц в полуклассическом приближении рассматривается столкновение двухатомной молекулы с частицей М в линейной конфигурации АВ-М, а массы атомов А и В предполагаются близкими. Взаимодействие частиц характеризуется потенциалом Борна-Майера.
2. Условия столкновения предполагаются адиабатическими, когда обмен энергией в результате столкновения относительно мал и применима адиабатическая теория возмущений.
3. Температурная зависимость константы скорости VT- и VV-обмена, полученная в результате решения задачи о столкновении частиц, служит основой для аппроксимации экспериментальных данных по энергообмену с участием двухатомных и простейших многоатомных молекул и может дополняться другими членами для уменьшения систематических погрешностей при аппроксимации.
4. При определении времени колебательной релаксации многоатомных молекул определяющим процессом является обмен энергией между поступательными степенями свободы и колебательной модой с наименьшей частотой колебаний. Перераспределение энергии этой моды по остальным колебательным степеням свободы молекул происходит значительно быстрее.

Ограничения

1. Не рассматриваются молекулы в орбитально-вырожденном состоянии и столкновения частиц с сильным притяжением.
2. Модель не работает при высоких и низких температурах, когда полуклассическое приближение неприменимо и наблюдаются отклонения от ландау-теллеровской температурной зависимости.

2.3.1.1 ЦФ 28. Константа скорости: $k_{10}(T)$

- $[AB(1)+M \rightarrow AB(0)+M]$, $[ABC(.1.)+M \rightarrow ABC(.0.)+M]$;
- $[k_{10}] = \text{см}^3/\text{с}$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметр целевой функции: нет;
- ограничение аргумента: см. (2.21);

Расчетные формулы

По определению $k_{10}(T) = 10^{\lg A} \exp(B/T^{1/3})$,

где $\lg A, B$ – коэффициенты, характеризующие рассматриваемый процесс [10].

Характерные величины и примеры

Рассмотрим два примера процесса колебательного энергообмена.

Для первого процесса, $\text{CO}(1)+\text{Ar} \rightarrow \text{CO}(0)+\text{Ar}$ получаем модельное ограничение по условию (2.21): $T > 96$; рекомендуемый диапазон, на котором подготовлены коэффициенты, $\langle 290 \div 10000 \rangle$. Возьмем для иллюстрации диапазон $\langle 300-10000 \rangle$. График функции $k_{10}(T)$ по аргументу $T^{-1/3}$ показан на рис.2.3.1.

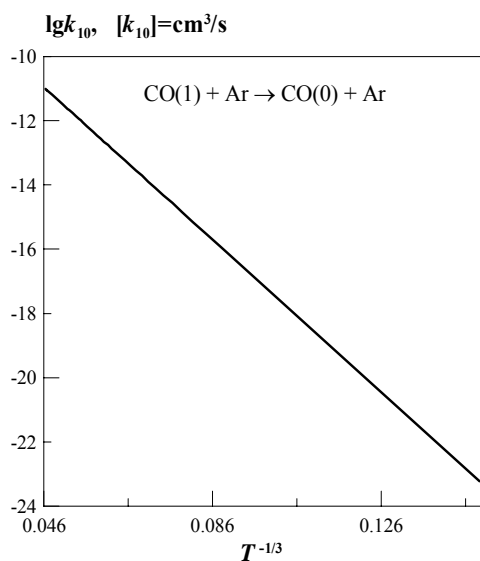


Рис.2.3.1

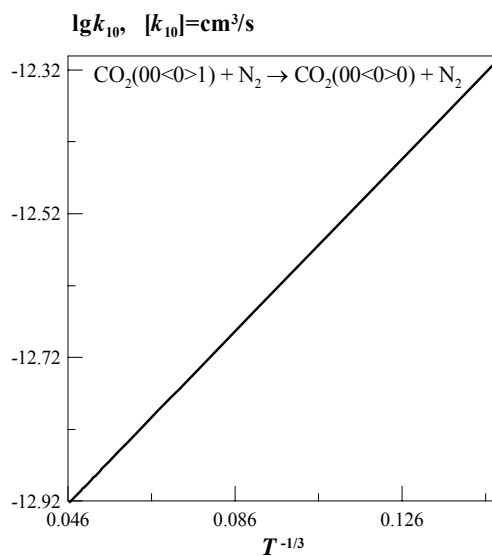


Рис.2.3.2

Для второго процесса, $\text{CO}_2(00<0>1)+\text{N}_2 \rightarrow \text{CO}_2(00<0>0)+\text{N}_2$, получаем модельное ограничение по условию (2.21): $T > 124$. Возьмем для иллюстрации диапазон $\langle 300 \div 10000 \rangle$. График функции $k_{10}(T)$ по аргументу $T^{-1/3}$ приведен на рис.2.3.2.

2.3.1.2 ЦФ 29. Время колебательной релаксации: $\tau(T, p)$

- $[\text{AB}(1)+\text{M} \rightarrow \text{AB}(0)+\text{M}], [\text{ABC}(.1)+\text{M} \rightarrow \text{ABC}(.0)+\text{M}]$;
- $[\tau] = \text{с}$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметр целевой функции: p ;
- ограничение аргумента: см. (2.21);

Расчетные формулы

Для ЦФ 29, как и для ЦФ 28, действует ограничение (2.21) аргумента T . При выборе рабочего диапазона аргумента следует учитывать рекомендуемый экспертами диапазон.

Целевая функция $\tau(T, p)$ - время колебательной релаксации для процессов с двухатомной колебательно возбужденной молекулой - определяется простой формулой

$$\tau(T, p) = \frac{1,363 \cdot 10^{-22} T}{p k_{10}(T) [1 - \exp(-\theta/T)]}, \quad (2.22)$$

где p – давление,

$k_{10}(T)$ – константа скорости, полученная ЦФ 28,

θ – характеристическая колебательная температура.

Для процессов с трехатомной колебательно возбужденной молекулой должны быть выполнены некоторые подготовительные операции, благодаря чему все последующие вычисления будут существенно упрощены. Для этого из трех известных модовых характеристических температур $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ следует выделить минимальную. Остальные характеристические температуры располагаются после минимальной в произвольном порядке, т.е. их нумерация не имеют отношения к номеру моды. Время колебательной релаксации в этом случае определяется более сложной формулой, чем для процесса с двухатомной колебательно возбужденной молекулой:

$$\tau(T, p) = r(T) \frac{1,363 \cdot 10^{-22} T}{p k_{10}(T) [1 - \exp(-\theta_{\min} / T)]}, \quad (2.23)$$

где

$p, k_{10}(T)$ - соответственно давление газа и константа скорости, полученная ЦФ 28,

$$r(T) = \frac{e_1^2}{e_1^2 + e_2^2 + e_3^2}, \quad (2.24)$$

$$e_1 = \frac{0,5\theta_{\min}}{T \operatorname{sh}(0,5\theta_{\min} / T)}, \quad e_2 = \frac{0,5\theta_2}{T \operatorname{sh}(0,5\theta_2 / T)}, \quad e_3 = \frac{0,5\theta_3}{T \operatorname{sh}(0,5\theta_3 / T)}.$$

Характерные величины и примеры

Для первого выбранного процесса $\text{CO}(1) + \text{Ar} \rightarrow \text{CO}(0) + \text{Ar}$ имеем модельное ограничение аргумента (2.21): $T > 96$. Выбираем для работы диапазон $\langle 300 \div 10000 \rangle$, задаем $p = 1 \text{ атм}$ и получаем график времени колебательной релаксации $\lg \tau(T; p)$ по аргументу $T^{-1/3}$, показанный на рис.2.3.3.

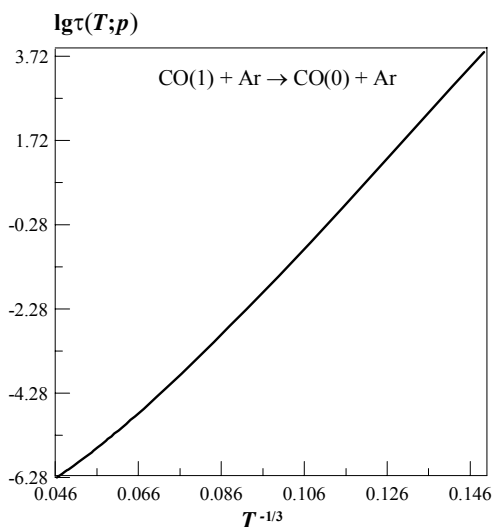


Рис.2.3.3

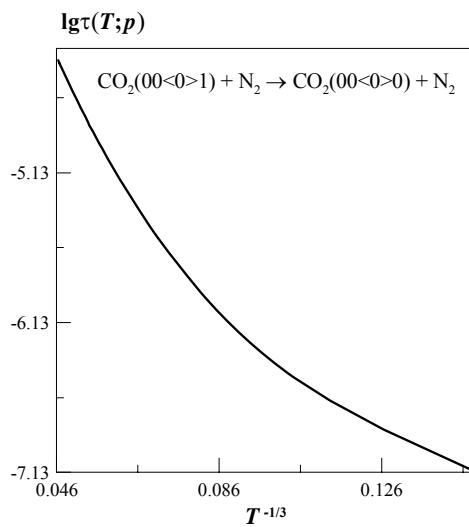


Рис.2.3.4

Второй процесс $\text{CO}_2(00<0>1)+\text{N}_2 \rightarrow \text{CO}_2(00<0>0)+\text{N}_2$ имеет модельное ограничение аргумента (2.21): $T > 124$. При заданном давлении $p=1\text{атм}$ выбираем рабочий диапазон $\langle 300 \div 10000 \rangle$ и получаем график $\lg \tau(T; p)$ по аргументу T , показанный на рис.2.3.4.

2.3.2 ОБОБЩЕННАЯ ФОРМУЛА ЛАНДАУ-ТЕЛЛЕРА

Назначение модели

Определение температурной зависимости характеристик колебательно-поступательного VT-обмена для переходов с первого на нулевой колебательный уровень двухатомных и простейших многоатомных молекул и аналогичных переходов при колебательно-колебательном VV-обмене при столкновении молекул [1-4].

Метод моделирования

Аппроксимация результатов экспериментальных исследований на основе решения задачи о столкновении частиц в полуклассическом приближении.

Допущения

1. При решении задачи о столкновении частиц в полуклассическом приближении рассматривается столкновение двухатомной молекулы с частицей M в линейной конфигурации АВ-М, а массы атомов А и В предполагаются близкими. Взаимодействие частиц характеризуется потенциалом Борна-Майера.
2. Условия столкновения предполагаются адиабатическими, когда обмен энергией в результате столкновения относительно мал и применима адиабатическая теория возмущений.
3. Температурная зависимость константы скорости VT- и VV-обмена, полученная в результате решения задачи о столкновении частиц, служит основой для аппроксимации экспериментальных данных по энергообмену с участием двухатомных и простейших многоатомных молекул и может дополняться другими членами для уменьшения систематических погрешностей при аппроксимации.
4. При определении времени колебательной релаксации многоатомных молекул определяющим процессом является обмен энергией между поступательными степенями свободы и колебательной модой с наименьшей частотой колебаний. Перераспределение энергии этой моды по остальным колебательным степеням свободы молекул происходит значительно быстрее.

Ограничения

1. Не рассматриваются молекулы в орбитально-вырожденном состоянии и столкновения частиц с сильным притяжением.
2. Модель не работает при высоких и низких температурах, когда полуклассическое приближение неприменимо и наблюдаются отклонения от ландау-теллеровской температурной зависимости.

2.3.2.1 ЦФ 30. Константа скорости: $k_{10}(T)$

- $[AB(1)+M \rightarrow AB(0)+M]$, $[ABC(.1.)+M \rightarrow ABC(.0.)+M]$;
- $[k_{10}] = \text{см}^3/\text{с}$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметр целевой функции: нет;
- ограничение аргумента: см. (2.21);

Расчетные формулы

По определению

$$k_{10}(T) = 10^{\lg A} T^n \exp(B/T^{1/3}), \quad (2.25)$$

где $\lg A$, n , B – коэффициенты модели.

Параметр ε_m заранее рассчитывается для пары соответствующих реагентов согласно общему правилу (2.21а). Ограничение аргумента - температуры T - выражается условием (2.21).

Характерные величины и примеры

Выберем процесс $N_2(1)+H_2O \rightarrow N_2(0)+H_2O$. Рассчитаем по (2.21) модельное ограничение аргумента: $T > 180$, и на рекомендуемом температурном диапазоне $\langle 290 \div 10000 \rangle$ получим значения константы скорости. График $\lg k_{10}(T)$ по аргументу $T^{-1/3}$ показан на рис.2.3.5.

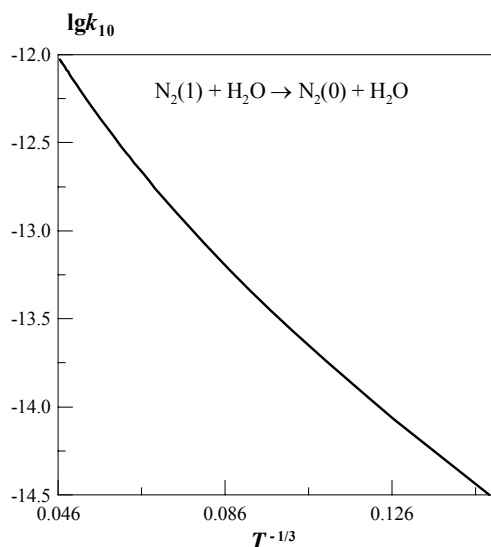


Рис.2.3.5

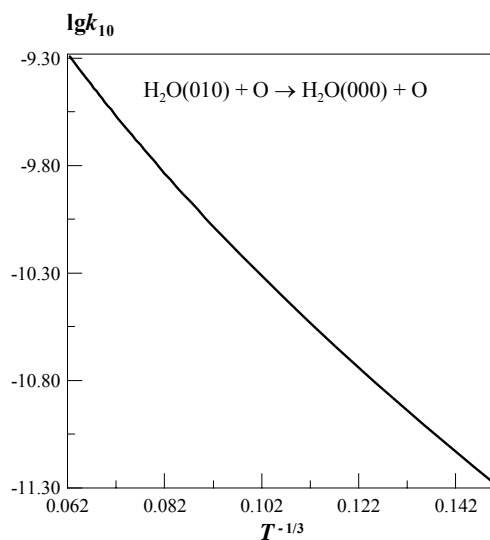


Рис.2.3.6

Покажем еще один пример ЦФ 30 - для процесса с участием трехатомной КВМ. Возьмем процесс $H_2O(010)+O \rightarrow H_2O(000)+O$. Для этого процесса получим модельное ограничение по условию (2.21) $T > 221$, на полном рекомендуемом диапазоне $\langle 290 \div 4100 \rangle$ получим значения ЦФ 30 - константы скорости. График $\lg k_{10}(T)$ по аргументу $T^{-1/3}$ представлен на рис.2.3.6.

2.3.2.2 ЦФ 31. Время колебательной релаксации: $\tau(T, p)$

- $[AB(1)+M \rightarrow AB(0)+M]$, $[ABC(.1.)+M \rightarrow AB(.0.)+M]$;
- $[\tau] = c$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметр целевой функции: p ;
- ограничение аргумента: см. (2.21).

Расчетные формулы

Для ЦФ 31, как и для всех целевых функций класса V, действует модельное ограничение (2.21) аргумента T . При выборе рабочего диапазона аргумента следует учитывать рекомендуемый экспертами диапазон.

Целевая функция $\tau(T, p)$ - время колебательной релаксации для процессов с двухатомной колебательно возбужденной молекулой - определяется формулой (2.22), где $k_{10}(T)$ - константа скорости (2.25), полученная ЦФ 30.

Для процессов с трехатомной колебательно возбужденной молекулой выполнены подготовительные операции, описанные в п. 2.3.1.2. Время колебательной релаксации в этом случае определяется более сложной зависимостью, чем для процесса с двухатомной колебательно возбужденной молекулой - формулами (2.23),(2.24), где $k_{10}(T)$ - константа скорости ЦФ 30, полученная по формуле (2.25).

Характерные величины и примеры

Рассмотрим те же процессы, для которых мы применяли ЦФ 30.

Выберем сначала процесс $N_2(1)+H_2O \rightarrow N_2(0)+H_2O$. Здесь модельное ограничение (2.21) аргумента T , как и ранее, $T > 180$. На диапазоне $\langle 300 \div 10000 \rangle$ с заданным значением $p=1$ атм получаем зависимость $\tau(T; p)$, приведенную на рис.2.3.7.

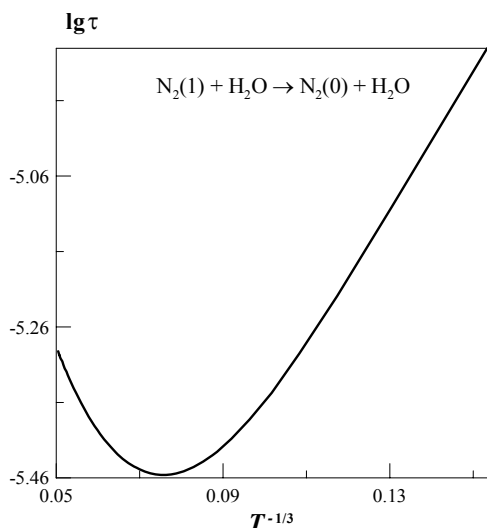


Рис.2.3.7

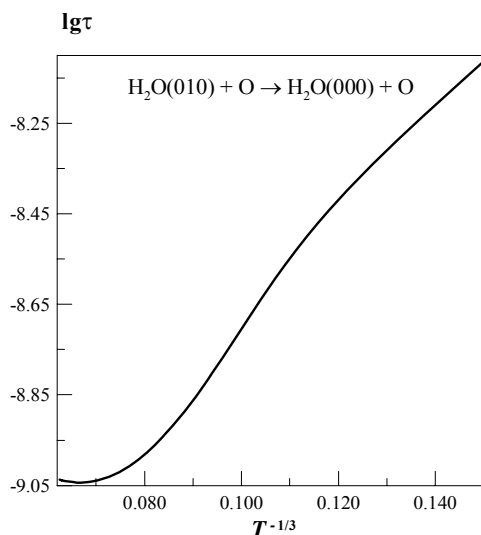


Рис.2.3.8

Покажем еще один пример ЦФ 31 - для процесса с участием трехатомной КВМ. Возьмем процесс $H_2O(010)+O \rightarrow H_2O(000)+O$, учтем полученное ранее ограничение аргумента $T > 221$ и рекомендуемый температурный диапазон. На полном рекомендуемом температурном диапазоне получаем зависимость $\tau(T, p)$, приведенную на рис.2.3.8.

2.3.3 МНОГОЧЛЕННАЯ ФОРМУЛА ЛАНДАУ-ТЕЛЛЕРА

Назначение модели

Определение температурной зависимости характеристик колебательно-поступательного VT-обмена для переходов с первого на нулевой колебательный уровень двухатомных и простейших многоатомных молекул и аналогичных переходов при колебательно-колебательном VV-обмене при столкновении молекул [1-4].

Метод моделирования

Аппроксимация результатов экспериментальных исследований на основе решения задачи о столкновении частиц в полуклассическом приближении.

Допущения

1. При решении задачи о столкновении частиц в полуклассическом приближении рассматривается столкновение двухатомной молекулы с частицей М в линейной конфигурации АВ-М, а массы атомов А и В предполагаются близкими. Взаимодействие частиц характеризуется потенциалом Борна-Майера.
2. Условия столкновения предполагаются адиабатическими, когда обмен энергией в результате столкновения относительно мал и применима адиабатическая теория возмущений.
3. Температурная зависимость константы скорости VT- и VV-обмена, полученная в результате решения задачи о столкновении частиц, служит основой для аппроксимации экспериментальных данных по энергообмену с участием двухатомных и простейших многоатомных молекул и может дополняться другими членами для уменьшения систематических погрешностей при аппроксимации.
4. При определении времени колебательной релаксации многоатомных молекул определяющим процессом является обмен энергией между поступательными степенями свободы и колебательной модой с наименьшей частотой колебаний. Перераспределение энергии этой моды по остальным колебательным степеням свободы молекул происходит значительно быстрее.

Ограничения

1. Не рассматриваются молекулы в орбитально-вырожденном состоянии и столкновения частиц с сильным притяжением.
2. Модель не работает при высоких и низких температурах, когда полуклассическое приближение неприменимо и наблюдаются отклонения от ландау-теллеровской температурной зависимости.

2.3.3.1 ЦФ 32. Константа скорости: $k_{10}(T)$

- $[AB(1)+M \rightarrow AB(0)+M]$, $[ABC(.1.)+M \rightarrow ABC(.0.)+M]$;
- $[k_{10}] = \text{см}^3/\text{с}$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметр целевой функции: нет;
- ограничение аргумента: см. (2.21);

Расчетные формулы

По определению

$$k_{10}(T) = 10^{\lg A} T^n \exp(B_1 T^{-1/3} + B_2 T^{-2/3} + B_3 T^\beta), \quad (2.26)$$

где $\lg A$, n , B_1 , B_2 , B_3 , β - коэффициенты модели.

Параметр ε_m рассчитан заранее для пары частиц АВ и М, или АВС и М по общему правилу (2.21a). Ограничение аргумента - температуры T выражается условием (2.21).

Характерные величины и примеры

Рассмотрим три процесса, в которых участвуют только двухатомные колебательно возбужденные молекулы. Заметим еще раз, что расчетные формулы для двухатомных и многоатомных КВМ при вычислении константы скорости одинаковы.

Выберем процесс $N_2(1)+He \rightarrow N_2(0)+He$. Учитываем модельное ограничение (2.21) для аргумента $T > 27$, и на всем рекомендуемом температурном диапазоне $<290 \div 3000>$ получаем константу скорости. График $\lg k_{10}(T)$ показан на рис.2.3.9.

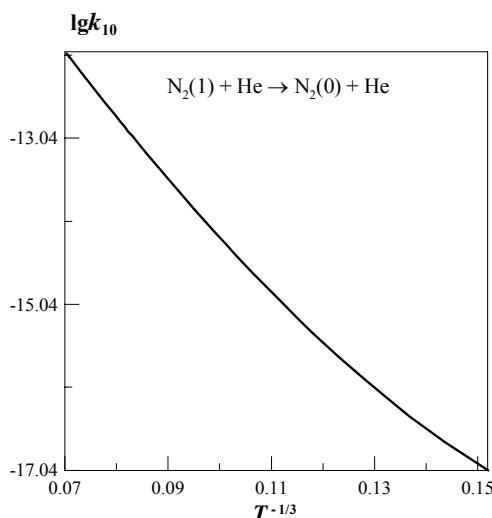


Рис.2.3.9

2.3.3.2 ЦФ 33. Время колебательной релаксации: $\tau(T, p)$

- $[AB(1)+M \rightarrow AB(0)+M]$, $[ABC(.1.)+M \rightarrow AB(.0.)+M]$;
- $[\tau] = c$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметр целевой функции: p ;
- ограничение аргумента: см. (2.21);

Расчетные формулы

Для ЦФ 33, как и для всех целевых функций класса V, действует модельное ограничение (2.21) аргумента T .

Целевая функция $\tau(T, p)$ - время колебательной релаксации для процессов с двухатомной колебательно возбужденной молекулой - определяется формулой (2.22), где $k_{10}(T)$ - ЦФ 32 - константа скорости, определяемая формулой (2.26).

Для процессов с участием трехатомных КВМ время колебательной релаксации будет определяться формулами (2.23)-(2.24), где $k_{10}(T)$ - константа скорости (2.26), полученная ЦФ 32.

Характерные величины и примеры

Выберем тот же процесс, который был рассмотрен для константы скорости ЦФ 32. Учитывая модельное ограничение (2.21) аргумента T получаем при заданном постоянном давлении $p=1\text{ атм}$ на полном рекомендуемом температурном диапазоне $\langle 290 \div 3000 \rangle$ график времени колебательной релаксации $\tau(T;p)$, показанный на рис.2.3.10.

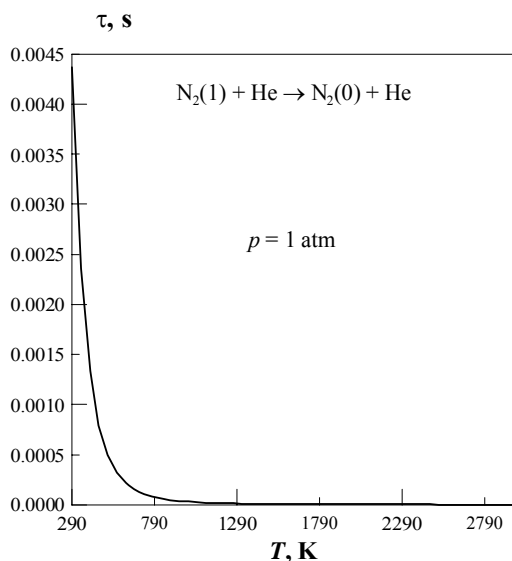
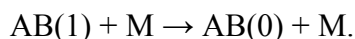


Рис.2.3.10

2.3.4 ТЕОРИЯ ШВАРЦА-СЛАВСКОГО-ГЕРЦФЕЛЬДА – ТЕОРИЯ SSH

Назначение модели

Определение константы скорости, времени колебательной релаксации и вероятности колебательно-поступательного энергообмена (VT-обмена) для перехода с первого на нулевой колебательный уровень в двухатомной гомоядерной или гетероядерной молекуле с близкими по массе атомами при ее столкновении со сферически-симметричной бесструктурной частицей M [1-6]:



Метод моделирования

Решение задачи столкновения частиц в квазиклассическом приближении.

Допущения

1. Колебания молекулы AB моделируются радиальными колебаниями сферы; возбуждение и дезактивация колебаний вызываются только относительным радиальным движением AB и M , так что задача о трехмерном столкновении сводится к линейной задаче, а вращение не участвует в энергообмене.

2. Молекула АВ является гармоническим осциллятором, не учитывается изменение частоты колебаний АВ при столкновении.

3. Потенциал межмолекулярного взаимодействия АВ+М является потенциалом отталкивательного типа $U = V_0' \exp(-\alpha\rho)$, $\rho = R - r/2$. Параметр αx мал ($\alpha x \ll 1$, $x = r - r_e$), так что $U \cong V_0' \exp(-\alpha R) + (\alpha x/2) \cdot V_0' \exp(-\alpha R)$, где $V_0 = V_0'(\alpha r_e/2)$.

4. Частица М предполагается сферически-симметричной и бесструктурной.

5. Влияние сил притяжения сводится к дополнительному разгону частицы М и учитывается путем замены величины энергии столкновения ε на $\varepsilon + W_0$ в процедуре усреднения по максвелловскому распределению частиц по энергии, где W_0 - глубина ямы притяжения в более реальном потенциале межмолекулярного взаимодействия, например, потенциале Леннард-Джонса ($W_0 = \varepsilon_m$).

Ограничения

1. Массы атомов А и В отличаются незначительно: $W_0 = \varepsilon_m$.

2. Не рассматриваются молекулы в орбитально-вырожденном состоянии.

3. Не рассматриваются столкновения частиц с сильным притяжением (водородная и химическая связь и др.). Возможная глубина потенциальной ямы притяжения W_0 при взаимодействии частиц меньше средней тепловой энергии: $W_0 < kT$

4. Применение модели ограничено значениями температуры, при которой средняя вероятность колебательного перехода $P(T) < 1$.

Например, для столкновений $O_2 - Ag$ модель применима при $T < 35000$ К, $N_2 - O_2$ $T < 70000$ К, для столкновений $H_2 - Xe$ - при $T < 41000$ К, для $I_2 - He$ - при $T < 16000$ К (для перехода $1 \rightarrow 0$).

2.3.4.1 ЦФ 34. Средняя вероятность колебательного VT-перехода $1 \rightarrow 0$: $P(T)$

- $[AB](1) + [M] \rightarrow AB(0) + M$;
- колебательный VT-переход двухатомной гомоядерной или гетероядерной молекулы с близкими по массе атомами $AB(1) \rightarrow AB(0)$ при ее столкновении со сферически симметричной бесструктурной частицей М;
- $[P] = \delta/\rho$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметры целевой функции: нет;
- ограничение аргумента: см. (2.21);
- замечания:
 1. массы атомов А и В различаются незначительно;
 2. модель применима для температур, при которых вероятность $P(T) \leq 1$.

Расчетные формулы

По определению

$$P(T) = \frac{1}{3} Z_v f_{at} B J(T, \theta_{LT}, \theta), \quad (2.27)$$

где

$$Z_v = 16,84 \frac{\alpha^2}{\omega_{10} m_{AB}}, \quad f_{at}(T) = \exp(11604,0 \varepsilon_m / T), \quad B = 1,62 \left(\frac{\theta_{LT}}{\theta} \right)^2, \quad (2.28)$$

$$\theta_{LT} = 0.212 \mu \omega_{10}^2 / \alpha^2, \quad \omega_{10} = \theta / 1,4388, \quad \mu - \text{приведенная масса частиц АВ и М},$$

$$J(T, \theta_{LT}, \theta) = \int_0^\infty \frac{e^{-z} dz}{sh^2 \left[\frac{2\sqrt{\theta_{LT}}}{\theta} (\sqrt{zT + \theta} - \sqrt{zT}) \right]}, \quad (2.29)$$

α, ε_m , - параметры, вычисляемые по правилам (2.20а), (2.21а) для компонентов АВ и М.

Для ЦФ 34, как и для всех целевых функций класса V, действует модельное ограничение (2.21) аргумента T , которое определяет левую границу температурного диапазона.

Кроме предсказуемого ограничения (2.21), при вычислении средней вероятности $P(T)$ по ЦФ 34 может встретиться непредсказуемое ограничение применимости модели, естественно вытекающее из смысла вероятностной функции P : если P - монотонно возрастающая функция, и при некотором T_{eff} получается $P = 1$, то при $T > T_{eff}$ модель V.02 неприменима и для остальных своих целевых функций (ЦФ 35, 36). Такое значение $T = T_{eff}$ определяет непредсказуемую границу диапазона аргумента T .

Характерные величины и примеры

Все проведенные вычислительные эксперименты показывают монотонный характер функции P : с ростом температуры растет и вероятность $P(T)$, при этом рано или поздно наступает такое значение температуры, при котором $P(T) > 1$, и это значение априори непредсказуемо. Приведем несколько примеров непредсказуемых ограничений модели V.02, возникающих непосредственно в прямом расчете при нарушении условия $P(T) \leq 1$. В ниже приведенной таблице для некоторых пар компонентов даны левая граница аргумента T_{min} , получаемая по условию (2.21), и правая граница $T_{max} = T_{eff}$, выявленная непосредственно в численном эксперименте.

Таблица

АВ	М	T_{min}	$T_{max} = T_{eff}$
Br ₂	Ar	217	7272
CO	Ar	96	62205
CO	CO	100	58448
CO	H ₂ O	213	51486
N ₂	Ar	81	83878
N ₂	O ₂	87	70290
N ₂	H ₂ O	180	67670
O ₂	Ar	100	35354

O ₂	N ₂	87	38322
O ₂	H ₂ O	221	30015
CN	Xe	132	67600
CN	O ₂	90	52519
F ₂	O	110	11850

Теперь рассмотрим вероятность $P(T)$ с колебательных переходов $1 \rightarrow 0$ молекулы O₂ при ее столкновении с тремя различными частицами (H₂O, Ar, N₂).

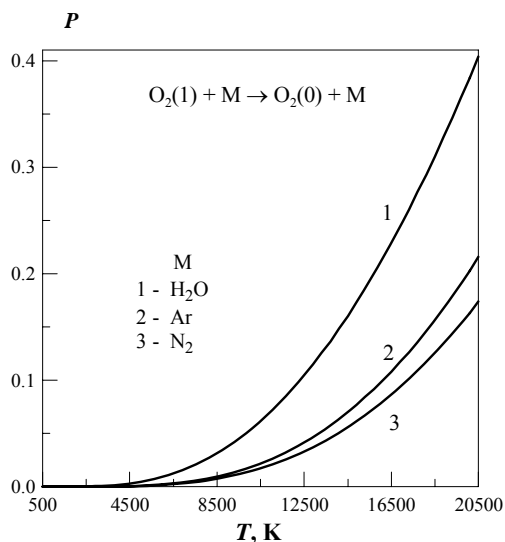


Рис.2.3.11

На рис.2.3.11 для сравнения показаны целевые функции $P(T)$ для трех процессов с участием колебательно возбужденной молекулы O₂(1) на температурном диапазоне, согласованном, как видно из таблицы, с условием (2.21).

2.3.4.2 ЦФ 35. Константа скорости колебательного перехода $1 \rightarrow 0$: $k_{10}(T)$

- $[AB](1)+[M] \rightarrow AB(0)+M$;
- колебательный VT-переход двухатомной гомоядерной или гетероядерной молекулы с близкими по массе атомами AB(1) \rightarrow AB(0) при ее столкновении со сферически симметричной бесструктурной частицей M;
- $[k_{10}] = \text{см}^3/\text{с}$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметры целевой функции: нет;
- ограничение аргумента: см. (2.21);
- замечания:
 1. массы атомов А и В различаются незначительно;
 2. модель применима для температур, при которых вероятность перехода $P(T) \leq 1$ (см.ЦФ 34).

Расчетные формулы

По определению

$$k_{10}(T) = 4,571 \cdot 10^{-12} \sqrt{\frac{T}{\mu}} \sigma^2 P(T), \tag{2.30}$$

где σ – радиус Леннард-Джонса, равный радиусу столкновения частиц X и Y, определяемому по правилу

$$\sigma = \sigma^{XY} = \frac{1}{2}(\sigma^{XX} + \sigma^{YY}), \tag{2.30a}$$

где σ^{XX} , σ^{YY} – радиусы Леннард-Джонса – характеристики столкновений соответственно частиц X-X и Y-Y.

μ – приведенная масса компонентов АВ и М, вычисляемые по правилам, (2.20б);

$P(T)$ – ЦФ 34 – средняя вероятность (2.27) колебательного перехода $1 \rightarrow 0$ для молекулы АВ при ее столкновении с частицей М.

Характерные величины и примеры

Учитывая установленные ранее посредством ЦФ 34 допустимые интервалы применимости обобщенной формулы Ландау-Теллера, соответствующие ограничению (2.21) и условию $P \leq 1$, рассмотрим те же три процесса, что и в п.2.3.4.1. На рис.2.3.12 для сравнения вместе показаны графики $\lg k_{10}(T)$ на диапазоне аргумента $T <500 \div 20500>$ для трех процессов с участием молекулы $O_2(1)$, которые были рассмотрены ранее в ЦФ 34 для $P(T)$, по абсциссе T - на рис.2.3.12, и на рис.2.3.13 - по абсциссе $T^{-1/3}$.

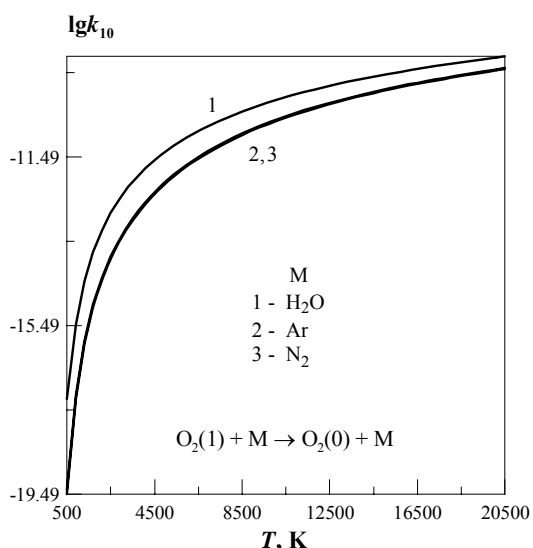


Рис.2.3.12

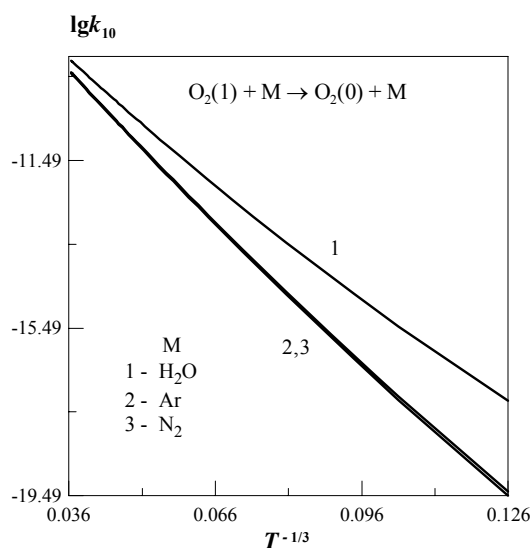


Рис.2.3.13

2.3.4.3 ЦФ 36. Время колебательной релаксации: $\tau(T, p)$

- $[AB](1) + [M] \rightarrow AB(0) + M$;
- колебательный VT-переход двухатомной гомоядерной или гетероядерной молекулы с близкими по массе атомами АВ(1) \rightarrow АВ(0) при ее столкновении со сферически симметричной бесструктурной частицей М;
- $[\tau] = c$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметр целевой функции: p ;
- ограничение аргумента: см. (2.21);
- замечания:
 1. массы атомов А и В различаются незначительно;

2. модель применима для температур, при которых вероятность перехода $P(T) \leq 1$ (см. ЦФ 34).

Расчетные формулы

Время колебательной релаксации вычисляется по формуле (2.22), где $k_{10}(T)$ - константа скорости, вычисляемая согласно ЦФ 35.

Характерные величины и примеры

Учитывая установленные посредством ЦФ 34 допустимые интервалы применимости модели, соответствующие ограничению (2.21) и условию $P(T) \leq 1$, рассмотрим те же три процесса, что и в п.п. 2.3.4.1., 2.3.4.2. На диапазоне $T <500 \div 20500>$ при $p=1$ атм получаем зависимости τ для этих процессов по абсциссе T и по абсциссе $T^{-1/3}$, представленные на рис. 2.3.14 и рис. 2.3.15.

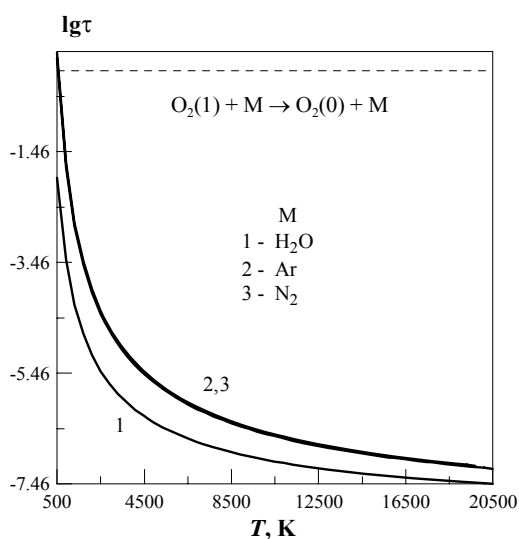


Рис.2.3.14

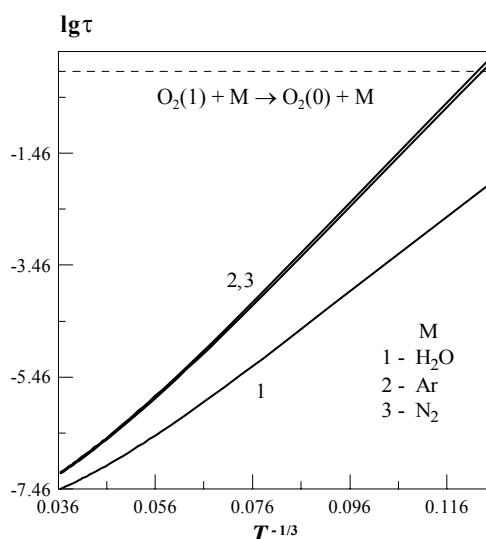
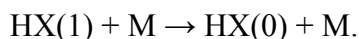


Рис.2.3.15

2.3.5 ТЕОРИЯ ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ

Назначение модели

Определение константы скорости $k_{10}(T)$ и средней вероятности $P_{10}(T)$ колебательно-поступательного энергообмена с учетом вращения молекул (VR-механизма) для перехода с первого на нулевой колебательный уровень сильно асимметричной двухатомной молекулы при ее столкновении со слабо анизотропной молекулой или бесструктурной частицей [7-9]:



Определение времени колебательной релаксации τ в газе асимметричных двухатомных молекул.

Метод моделирования

Решение задачи столкновения молекул в квазиклассическом приближении.

Допущения

1. Молекула НХ является гармоническим осциллятором, изменение частоты колебаний НХ при столкновении не учитывается. Молекула НХ существенно несимметрична.
2. Для описания межмолекулярного взаимодействия используется модельный потенциал, учитывающий анизотропию в нулевом порядке разложения потенциала $U(R, r, \gamma)$ по амплитуде колебаний $x = r - r_e$:

$$U(R, r, \gamma) = U_0(R, \gamma) + \alpha x U'(R, \gamma) + \dots,$$

$$U(R, \gamma) = V_0 \exp(-\alpha R) [1 + \lambda ch^{-2}(\gamma/2\gamma_0)],$$

$$U'(R, \gamma) = V_0 \exp(-\alpha R) [\lambda ch^{-2}(\gamma/2\gamma_0)].$$

3. При рассмотрении столкновения молекулы с налетающей частицей используется статическое приближение: предполагается, что основной вклад в константу скорости колебательного энергообмена вносят столкновения с быстрым вращением и медленным поступательным движением. Поэтому расчет константы скорости сводится к определению вероятности колебательного перехода при фиксированном межмолекулярном расстоянии R и последующему усреднению результата по вращательной энергии и расстоянию R .
4. Учитывается поправка на притяжение частиц НХ и М, которая определяется глубиной потенциальной ямы W_0 , добавляемой к потенциалу взаимодействия НХ-М.
5. Структура и внутреннее состояние частицы М не влияют на результат; частица М предполагается сферически-симметричной или слабо асимметричной.

Ограничения

1. Модель применима только для описания колебательного энергообмена молекул с малым моментом инерции, когда существенен вращательный механизм - $(\alpha r_e m_H / 2) \ll \mu$.
2. Применение модели ограничено значениями температуры, при которой средняя вероятность колебательного перехода $P(T) < 1$.

2.3.5.1 ЦФ 37. Средняя вероятность колебательного перехода 1→0: $P(T)$

- $[НХ](1) + [М] \rightarrow НХ(0) + М$;
- колебательный VT- переход сильно асимметричной молекулы НХ(1) → НХ(0) при столкновении со слабо анизотропной молекулой или бесструктурной частицей М;
- $[P] = \bar{b}/p$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметр целевой функции: нет;
- ограничения:
 1. компонентов процесса: (2.20);
 2. аргумента: см. (2.21);
- замечания:
 1. $m_H \ll m_X$;

2. модель применима только для температур, при которых вероятность $P(T) \leq 1$.

Расчетные формулы

Ограничение (2.20) проверяется на стадии выбора компонентов процесса. Если для выбранных компонентов НХ и М это ограничение оказалось нарушенным, то для успешного применения модели следует выбрать более тяжелую частицу М.

По определению

$$P(T) = \frac{1}{3} Z_v f_{at}(T) A_0 B_{HR} J(T, \theta_{HR}, \theta) \Phi(T), \quad (2.31)$$

где

$$Z_v = 16,84 \frac{\alpha^2}{\bar{m} \omega_{10}}, \quad \bar{m} = \frac{m_H m_X}{m_H + m_X}, \quad \omega_{10} = \theta / 1,4388,$$

$$f_{at}(T) = \exp(11604,0 \varepsilon_m / T), \quad A_0 = \frac{\sqrt{\mu / \bar{m}}}{\pi \alpha r_e}, \quad B_{HR} = 1,62 \left(\frac{\theta_{HR}}{\theta} \right)^2,$$

$$\theta_{HR} = 0,212 I \omega_{10}^2 \gamma_0^2, \quad I = \bar{m} r_e^2, \quad \gamma_0^2 = 0,5 \frac{1 + m_H / m_X}{\alpha r_e},$$

$$J(T, \theta_{HR}, \theta) = \int_0^\infty \frac{e^{-z} dz}{sh^2 \left[\frac{2\sqrt{\theta_{HR}}}{\theta} (\sqrt{zT + \theta} - \sqrt{zT}) \right]},$$

$$\Phi(T) = 1,2337 \lambda \frac{T}{\theta_{HR}}, \quad \lambda = \frac{1 - 0,5292 D / r_e}{7 + 0,5292 D / r_e}.$$

Для ЦФ 37, как и для всех целевых функций класса V, действует модельное ограничение (2.21) аргумента T , которое определяет левую границу диапазона.

Кроме предсказуемого ограничения (2.21), при вычислении средней вероятности $P(T)$ ЦФ 37, как и ранее в модели 2.3.4, может встретиться ограничение применимости модели, естественно вытекающее из смысла функции P : если $P(T)$ – монотонно возрастающая функция, и при некотором T_{eff} получается $P > 1$, то при $T > T_{eff}$ модель 2.3.5 уже неприменима и для остальных своих целевых функций (ЦФ 38,39).

Характерные величины и примеры

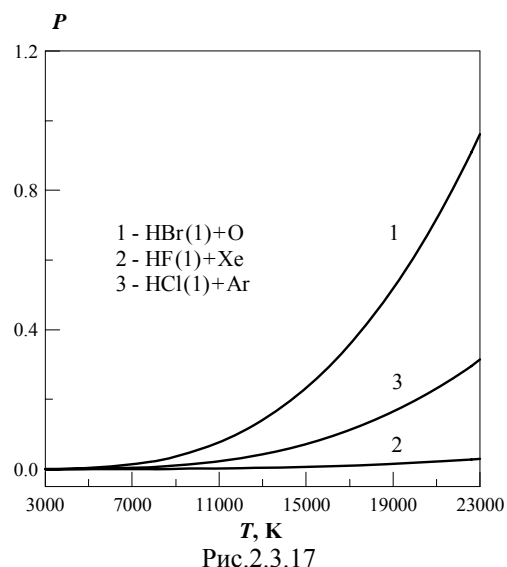
Покажем сначала несколько примеров непредсказуемых ограничений модели 2.3.5, возникающих непосредственно в прямом расчете при нарушении условия $P(T) \leq 1$. Ниже в таблице даны левая граница аргумента T_{min} , вычисляемая по условию (2.21), и правая граница $T_{max} = T_{eff}$, выявленная непосредственно в численном эксперименте.

НХ	М	T_{min}	$T_{max} = T_{eff}$	НХ	М	T_{min}	$T_{max} = T_{eff}$
HBr	O	219	22700	HCl	N	109	35312
HBr	O ₂	219	19500	HCl	N ₂	109	41696
HBr	Cl ₂	377	18800	HCl	Ar	125	32120
HBr	I ₂	461	23700	HCl	O ₂	134	25736

На рис.2.3.17 для сравнения на одном графическом поле показаны средние вероятности переходов $\text{HX}(1) \rightarrow \text{HX}(0)$, полученные для трех различных пар компонентов:

- 1) $\text{HBr}(1) + \text{O}$
- 2) $\text{HF}(1) + \text{Xe}$
- 3) $\text{HCl}(1) + \text{Ar}$

на температурном диапазоне $\langle 3000 \div 23000 \rangle$.



2.3.5.2 ЦФ 38. Константа скорости колебательного перехода $1 \rightarrow 0$: $k_{10}(T)$

- $[\text{HX}](1) + [\text{M}] \rightarrow \text{HX}(0) + \text{M}$;
- колебательный VT- переход сильно асимметричной молекулы $\text{HX}(1) \rightarrow \text{HX}(0)$ при столкновении со слабо анизотропной молекулой или бесструктурной частицей M;
- $[k_{10}] = \text{см}^3/\text{с}$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметр целевой функции: нет;
- ограничения:
 1. компонентов процесса: (2.20);
 2. аргумента: см. (2.21);
- замечания:
 1. $m_{\text{H}} \ll m_{\text{X}}$;
 2. модель применима для температур, при которых вероятность $P(T) \leq 1$.

Расчетные формулы

По определению константа скорости ЦФ 38 вычисляется по формуле (2.30), где σ, μ – радиус Леннард-Джонса и приведенная масса компонентов HX и M , вычисляемые по общим правилам (2.30а), (2.20б),

$P(T)$ – средняя вероятность (2.31) колебательного перехода $1 \rightarrow 0$ для молекулы HX при ее столкновении с частицей M , вычисляемая согласно ЦФ 37.

Характерные величины и примеры

Учитывая установленные посредством ЦФ 37 допустимые интервалы применимости модели 2.3.5, соответствующие ограничению (2.21) и условию $P(T) \leq 1$, рассмотрим те же три процесса, что и в п.2.3.5.1:

- 1) $\text{HBr}(1) + \text{O} \rightarrow \text{HBr}(0) + \text{O}$;
- 2) $\text{HF}(1) + \text{Xe} \rightarrow \text{HF}(0) + \text{Xe}$;
- 3) $\text{HCl}(1) + \text{Ar} \rightarrow \text{HCl}(0) + \text{Ar}$.

На том же диапазоне аргумента получаем константы скорости для трех выбранных процессов. Для сравнения на общем графическом поле показаны графики $\lg k_{10}(T)$ для трех процессов по абсциссе T (рис.2.3.18) и по абсциссе T^{-3} (рис.2.3.19).

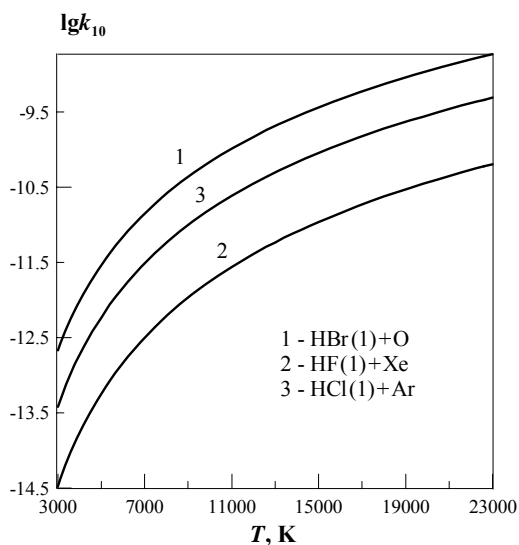


Рис.2.3.18

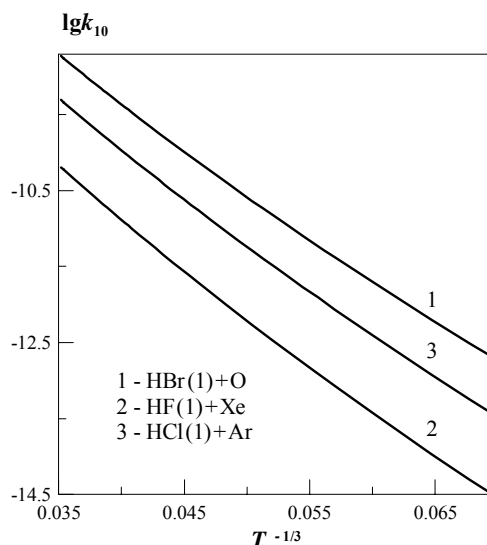


Рис.2.3.19

2.3.5.3 ЦФ 39. Время колебательной релаксации: $\tau(T, p)$

- $[HX](1)+[M] \rightarrow HX(0)+M$;
- колебательный VT- переход сильно асимметричной молекулы $HX(1) \rightarrow HX(0)$ при столкновении со слабо анизотропной молекулой или бесструктурной частицей M ;
- $[\tau] = c$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметр целевой функции: p ;
- ограничения:
 - 1.компонентов процесса: (2.20);
 - 2.аргумента: см. (2.21);
- замечания:
 1. $m_H \ll m_X$;
 2. модель применима для температур, при которых вероятность $P(T) \leq 1$.

Расчетные формулы

По определению время колебательной релаксации вычисляется по формуле (2.22), где $k_{10}(T)$ – константа скорости ЦФ 38, а вероятность $P(T)$ ЦФ 37 вычисляется согласно (2.31).

Характерные величины и примеры

Учитывая установленные посредством ЦФ 37 допустимые интервалы применимости модели, соответствующие ограничению (2.21) и условию $P(T) \leq 1$, рассмотрим те же три процесса, что и в п.п.2.3.5.1, 2.3.5.2. Для сравнения графики $\tau(T, p)$ трех процессов показаны на одном графическом поле - по абсциссе T (рис.2.3.20) и по абсциссе $T^{-1/3}$ (рис.2.3.21).

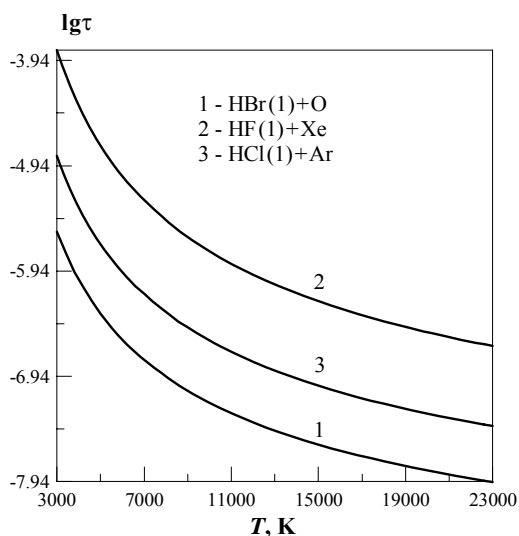


Рис.2.3.20

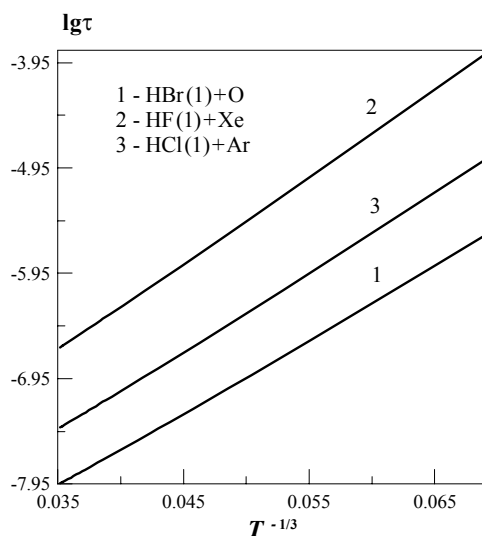


Рис.2.3.21

Литература

- 1 Никитин Е.Е., Осипов А.И., Уманский С.Я.// Химия плазмы. М.: Энергоатомиздат. 1989. Вып. 15.
- 2 Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.
- 3 Ландау Л.Д., Теллер Е.//Л.Д.Ландау. Собрание трудов. М.: Наука. 1969. Т.1. С.181.
- 4 Неравновесная колебательная кинетика/ Сб. под ред. Капителли М. М.: Мир. 1989.
- 5 Никитин Е.Е., Осипов А.И. Колебательная релаксация в газах// Итоги науки и техники. ВИНТИ АН СССР М. 1977.
- 6 Schwartz R.N., Slavsky Z.J., Herzfeld K.F.//J.Chem.Phys. 1952. Vol.2.P.1591.
- 7 Никитин Е.Е., Уманский С.Я., Шалашилин Д.В.//Хим. физика. 1989. Т.8. № 8. С.1011.
- 8 Никитин Е.Е., Овчинникова М.Я.//Хим. физика. 1986. Т.5. №3. С.291.
- 9 Никитин Е.Е., Шалашилин Д.В.//Хим. физика. 1992. Т.11. №11. С.1471.
- 10 Справочник «Физико-химические процессы в газовой динамике» под ред. Г.Г. Черного и С.А. Лосева, том 1 «Динамика физико-химических процессов в газе и плазме». М., Научный мир, 207, 399 с.

РАЗДЕЛ 2.4. ОБОБЩЕННЫЕ МОДЕЛИ VT-ПЕРЕХОДОВ**2.4.1 Обобщенная теория SSH; $[AB](m)+[M] \rightarrow AB(m-l)+M$**

2.4.1.1 Средняя вероятность (ЦФ 40)

2.4.1.2 Константа скорости (ЦФ 41)

2.4.2 FHO - Модель возмущенного гармонического осциллятора **$[AB](m)+[M] \rightarrow AB(m-l)+M$**

2.4.2.1 Средняя вероятность (ЦФ 42)

2.4.2.4. Константа скорости (ЦФ 43)

2.4.3 Обобщенная модель заторможенного вращения $[HX](m)+[M] \rightarrow HX(m-l)+M$

2.4.3.1 Средняя вероятность (ЦФ 44)

2.4.3.2 Константа скорости (ЦФ 45)

В данном разделе рассматриваются три модели процессов колебательных VT-переходов с m на $m-l$ уровень: две обобщенные модели процессов с участием колебательно возбужденной молекулы $AB(m)$ с атомами, близкими по весу (в том числе и гомоядерной молекулы $A_2(m)$):



и одна модель – с участием колебательно возбужденной сильно асимметричной молекулы



где M – бесструктурная частица.

Во всех трех моделях колебательно возбужденные молекулы моделируются осцилляторами Морзе, т.е. для параметров перехода допустимы значения $0 \leq m, m-l \leq m_{\max}^a$, где $m_{\max}^a = 2[D_0/\theta]$. В приводимых ниже примерах расчетов мы почти всегда ограничивали рабочие значения номера верхнего уровня и брали средние величины номеров уровней, около $m_{\max}^a/2$.

Обобщенная модель процесса VT-перехода (2.32) по теории Шварца-Славского-Герцфельда SSH [1-6] для двух целевых функций: ЦФ 40 - вероятности $P(T, m, l)$ и ЦФ 41 - константы скорости $k(T, m, l)$. Согласно [7], наименьшая погрешность вычисляемых значений целевых функций достигается для одноквантовых переходов $l = \pm 1$.

Хотя технические возможности алгоритма позволяют вести расчеты без аварийных прерываний и для $|l| = 2, 3, \dots$, получаемые результаты имеют порядки, существенно заниженные по сравнению с ожидаемыми. Поэтому в приводимых ниже примерах мы показываем главным образом расчеты с параметром перехода $|l| = 1$.

Применение модели V.03vt, как и других моделей класса V, ограничено условием (2.21).

Модель процесса VT-перехода (2.32) по теории возмущенного гармонического осциллятора (forced harmonic oscillator – **FHO-модель**) Адамовича-Рича-Тринора [8], также представляющая две целевые функции: ЦФ 42 – вероятность $P(T, m, l)$ и ЦФ 43 – константу скорости $k(T, m, l)$.

FHO-модель, в отличие от обобщенной модели SSH, допускает расчеты с параметром перехода $|l| \leq 5$, но область применимости этой модели значительно уже, чем в SSH-теории:

авторы рассматривают только две колебательно возбужденные молекулы N_2 и O_2 , а партнером по столкновению в процессах (2.32) могут быть N_2 , O_2 или Ar . Кроме того, авторы рекомендуют применять свою модель при температурах, лежащих в диапазоне $<200 \div 10000>$ К, поскольку именно в этом диапазоне погрешности всех вычислений минимальны. Однако в своих расчетах авторы работают и с более высокими температурами.

Нами было отмечено и не совсем корректное определение области изменения начального и конечного квантовых значений m и $m-l$. Хотя в описании модели декларируется моделирование колебательно возбужденной молекулы осциллятором Морзе, т.е. допустимые номера уровней ограничены, как обычно, условием $0 \leq m, m-l \leq m_{\max}^a$, авторы проводят расчеты только до $m_{\max} = 40$, хотя для N_2 максимальное значение $m_{\max}^a = 68$, а для O_2 это число $m_{\max}^a = 54$.

Следует отметить, что авторы использовали собственный пересчет значений характеристик компонентов процессов, связанный с масштабированием и согласованием единиц измерений. Для того, чтобы иметь возможность сравнения получаемых здесь результатов наших вычислений с оригинальными авторскими результатами и графиками, описанными в [8], мы использовали без изменений все авторские обозначения, величины и единицы измерения.

Нижняя граница температурного диапазона, рекомендуемого авторами модели FHO, $T \geq 200$ К для обеих рекомендуемых колебательно возбужденных молекул $N_2(m)$ и $O_2(m)$, согласуется с условием (2.21).

Обобщенная модель заторможенного вращения, предназначенная для описания процессов (2.33) и позволяющая определить две его целевые функции: ЦФ 44 – среднюю вероятность перехода $P(T, m, l)$ и ЦФ 45 – константу скорости перехода $k(T, m, l)$ [9]. В отличие от SSH- и FHO-моделей, здесь необходима предварительная проверка совместимости компонентов процесса, аналогичная проверке (2.20) в ЦФ 34,35,36. Наименьшая погрешность модели достигается при одноквантовых переходах, $l = \pm 1$, но технических отказов и при $|l| > 1$ мы не получали. Температурный диапазон, как и для всех моделей данного раздела, ограничен снизу условием (2.21).

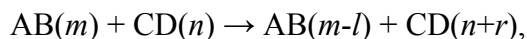
Из проведенных вычислительных экспериментов следует, что для модели по обобщенной теории SSH и модели заторможенного вращения средняя вероятность $P(T, m, l)$ является монотонно возрастающей функцией по аргументу T . Для каждой пары компонентов и для каждого набора параметров перехода m, l найдется точка $T = T_{\text{eff}}$, начиная с которой (при $T > T_{\text{eff}}$) вероятность $P(T, m, l) > 1$. Полученное ограничение $T = T_{\text{eff}}$ устанавливает логический предел применения указанных моделей.

В модели FHO мы имеем другую картину поведения вероятности по аргументу T : вероятностная функция $P(T, m, l)$ не является монотонной по T . Начиная с температур порядка 200 К, при увеличении T вероятность $P(T, m, l)$ сначала возрастает, затем достигает некоторого максимума ($P < 1$), и, вопреки естественным представлениям о том, что при дальнейшем нагревании интенсивность всех процессов увеличивается (т.е. все вероятности должны расти), вероятность начинает убывать. Данную точку T , начиная с которой вероятность $P(T, m, l)$ ведет себя некорректно, мы также отмечаем в своих экспериментах, и также называем ее правым ограничителем температурного диапазона T_{eff} .

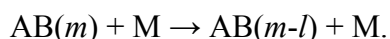
2.4.1 ОБОБЩЕННАЯ ТЕОРИЯ SSH

Назначение модели

Определение константы скорости и вероятности колебательно-колебательного энергообмена с передачей дефекта энергии в поступательную степень свободы (VV-обмен) при столкновении двух двухатомных гомоядерных или гетероядерных молекул с близкими по массе атомами,



а также колебательно-поступательного обмена (VT-обмен) при столкновении такой молекулы со сферически-симметричной бесструктурной частицей [1-7]:



Метод моделирования

Решение задачи столкновения в квазиклассическом приближении.

Допущения

1. Колебания молекул моделируются радиальными колебаниями сферы, возбуждение и дезактивация которых вызывается только относительным радиальным движением молекул, так что задача о трехмерном столкновении сводится к линейной задаче, а вращение не участвует в энергообмене.
2. Молекулы моделируются осцилляторами Морзе, не учитывается изменение частоты колебаний при столкновении.
3. Потенциал межмолекулярного взаимодействия АВ-CD является потенциалом отталкивательного типа $U = V_0' \exp(-\alpha\rho)$, $\rho = R - (x_1/2) - (x_2/2)$, причем $\alpha x_1 \ll 1$, $\alpha x_2 \ll 1$, где $x_1 = r_1 - r_{e1}$, $x_2 = r_2 - r_{e2}$. Потенциал представляется в виде суммы потенциала без учета колебаний $U = V_0 \exp(-\alpha R)$ и возмущения $U = V_0 \exp(-\alpha R)[\exp(\alpha x_1/2 + \alpha x_2/2) - 1]$. Для описания взаимодействия АВ-М используется такой же потенциал в предположении $x_2 = 0$. Здесь и далее индекс 1 относится к молекуле АВ, индекс 2 - к молекуле CD или частице М.
4. При вычислении матричных элементов волновые функции осциллятора Морзе заменяются волновыми функциями гармонического осциллятора.

Ограничения

1. Массы атомов А и В, а также С и D отличаются незначительно, так что $[(m_A + m_B)/(m_A - m_B)] \ll 1$, $[(m_C + m_D)/(m_C - m_D)] \ll 1$.
2. Резонансный VV-обмен не рассматривается.
3. Применение модели ограничено значениями температуры, при которой средняя вероятность колебательного перехода $P(T) < 1$.

2.4.1.1 ЦФ 40. Средняя вероятность: $P(T, m, l)$

- $[AB](m) + [M] \rightarrow AB(m-l) + M$;
- колебательный VT-переход $AB(m) \rightarrow AB(m-l)$ при столкновении двухатомной гомоядерной или гетероядерной молекулы с близкими по массе атомами со сферически-симметричной бесструктурной частицей M;
- $[P] = \delta/p$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметры целевой функции: m, l ;
- ограничения:
 1. аргумента: см. (2.21);
 2. параметров процесса: $0 \leq m, m - l \leq m_{\max}^a$;
- замечания:
 1. массы атомов А и В различаются незначительно;
 2. модель применима для температур, при которых $P(T, m, l) \leq 1$;
 4. наименьшая погрешность модели получается при $|l| = 1$;
 5. следует учитывать известные ограничения величин допустимых максимальных квантовых чисел для молекулы АВ: $0 \leq m, m - l \leq m_{\max}^a = 2m_{\max}^h$;

Расчетные формулы

По определению, для процесса (2.32) средняя вероятность

$$P(T, m, l) = \frac{1}{3} Z_v^{AB} B f_{at}(T) J(T, \theta_{LT}, \theta^*), \quad (2.34)$$

где

$$Z_v^{AB} = \left(\frac{1}{|l|!} \right)^2 R_m \left(16,84 \frac{\alpha^2}{m_{AB} \omega_{10}} \right)^{|l|}, \quad f_{at}(T) = \exp(11604 \varepsilon_m / T),$$

$$R_m = \begin{cases} (m-l+1) \dots m, & \text{если } l > 0, \\ (m+1) \dots (m-l), & \text{если } l < 0 \end{cases} \quad \omega_{10} = \omega_e^{AB} - 2\omega_e x_e^{AB},$$

$$B = 1,62 \left(\frac{\theta_{LT}}{\theta^*} \right)^2, \quad \theta_{LT} = 0,212 \frac{\mu \Delta^2 \omega}{\alpha^2}, \quad \theta^* = 1,4388 |\Delta \omega|,$$

$$\Delta \omega = \left[\omega_e^{AB} \left(m + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e^{AB} \left(m + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \left[\omega_e^{AB} \left(m - l + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e^{AB} \left(m - l + \frac{1}{2} \right)^2 \right] =$$

$$= l \left[\omega_e^{AB} - \omega_e x_e^{AB} (1 + 2m - l) \right],$$

$$J(T, \theta_{LT}, \theta^*) = \int_0^\infty \frac{e^{-z} dz}{sh^2 \left[2 \frac{\sqrt{\theta_{LT}}}{\theta^*} \left(\sqrt{zT + \theta^*} - \sqrt{zT} \right) \right]},$$

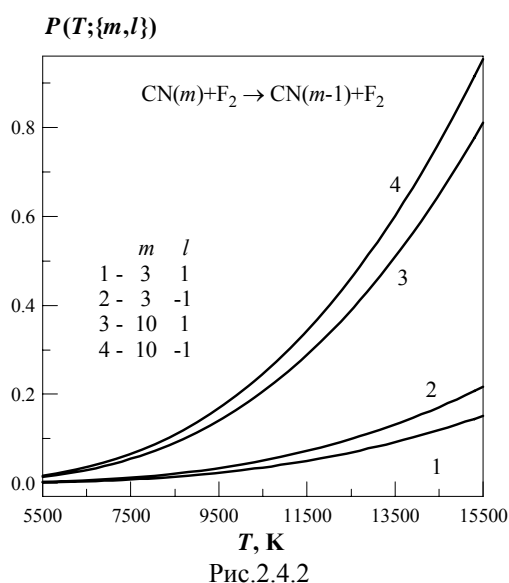
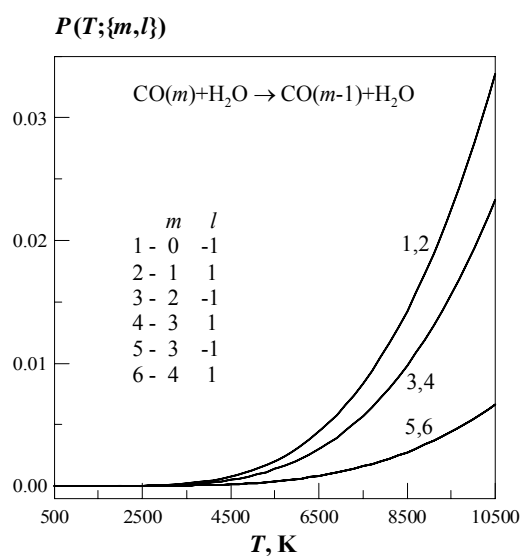
α, ε_m – параметры пары частиц АВ и М, вычисляемые согласно общим правилам (2.20а),
(2.21а),

μ – приведенная масса (2.20б) частиц АВ, М.

Характерные величины и примеры

Отметим важное свойство вероятности (и далее - константы скорости), вычисляемой согласно SSH-модели: поскольку все расчетные формулы строго симметричны относительно знака параметра перехода, то всегда будет $P(T, m, l) = P(T, m - l, -l)$. Здесь мы рассмотрим семейства $P(T; \{m, l\})$ и $P(m; l, \{T\})$.

Согласно условию (2.21), для каждой пары частиц АВ и М устанавливается предсказуемая нижняя граница аргумента для применимости модели SSH. Верхняя граница аргумента T для каждой пары (m, l) может быть обнаружена непосредственно в процессе расчета функции $P(T; m, l)$ на некотором заданном температурном диапазоне $\langle T_0, T_K \rangle$.



Симметричность величины вероятности относительно направления перехода иллюстрирует рис.2.4.1: на примере процесса $CO(m)+H_2O \rightarrow CO(m-l)+H_2O$ при ограничении $T > 213$ на температурном диапазоне $\langle 500 \div 10500 \rangle$. Для шести вариантов комбинаций параметров перехода $(0, -1), (1, 1), (2, -1), (3, 1), (3, -1), (4, 1)$ мы получаем не шесть, а три линии семейства $P(T; \{m, l\})$, поскольку $P(T, 3, -1) = P(T, 4, 1), P(T, 2, -1) = P(T, 3, 1), P(T, 0, -1) = P(T, 1, 1)$.

Влияние частицы М на вероятность $P(T, m, l)$ сказывается не только на положении левой границы допустимого температурного диапазона, но и на всех остальных характеристиках целевой функции.

На рис.2.4.3 для колебательно возбужденной молекулы $O_2(m)$ показаны вероятности ее перехода к состоянию $O_2(m+1)$ при участии четырех различных частиц М: Ar, CO, O_2 , He. Формальное сравнение полученных кривых не выявляет даже простой упорядоченности, например, в зависимости от веса частицы М или от ее какого-либо иного параметра. Здесь рассматриваются исходный уровень $m = 5$ и соответствующие переходы $O_2(5) \rightarrow O_2(6)$ при участии указанных частиц.

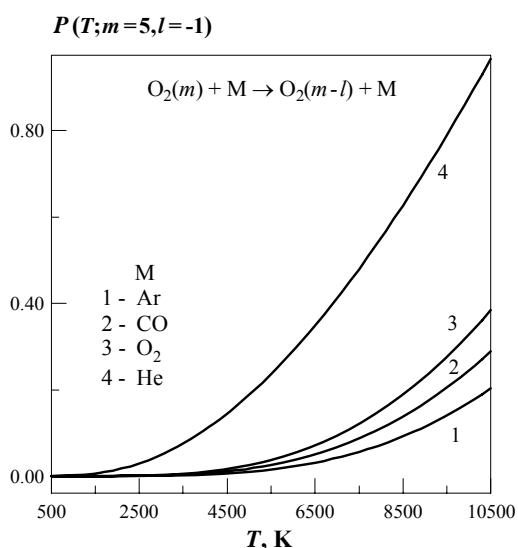


Рис.2.4.3

	процесс	$T_{лев}$
1	$O_2(5) + Ar \rightarrow O_2(6) + Ar$	100
2	$O_2(5) + CO \rightarrow O_2(6) + CO$	104
3	$O_2(5) + O_2 \rightarrow O_2(6) + O_2$	107
4	$O_2(5) + He \rightarrow O_2(6) + He$	33

Более полное представление о поведении кривых $P(T; \{m, l\})$ получено из следующего вычислительного эксперимента. Возьмем, например, колебательно возбужденную молекулу $CN(m)$ с $m_{max}^h = 31$ и ее партнера по столкновению F_2 , и посмотрим, какой переход более вероятен: $m \rightarrow m - 1$ или $m \rightarrow m + 1$, а также получим представление о том, для каких уровней (более высоких или более низких) вероятность перехода будет больше. Характерные величины $P(T; \{m, l\})$ для четырех вариантов параметров перехода $\{m, l\} = (3, 1), (3, -1), (10, 1), (10, -1)$ представлены на рис.2.4.2.

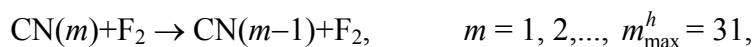
Здесь левая граница допустимого температурного интервала оценена согласно (2.21): $T > 92$, а правая (верхняя) граница $T_{прав} = 15720$ для $m = 10$ предварительно была оценена посредством вспомогательных расчетов, выявляющих точку T_{eff} , начиная с которой функция P становится больше единицы ($T_{eff} = T_{прав}$).

Кроме рассмотрения величины вероятности P как функции аргумента T при параметрическом задании квантовых характеристик перехода (m, l) , представляет интерес изучение поведения вероятности как функции номера исходного уровня перехода $m, m = 0, 1, 2, \dots, m_{max}^a$ при фиксированном значении температуры.

В данном случае выполнено перераспределение ролей аргументов функции $P(T, m, l)$ по второй конструктивной форме: теперь аргументом становится квантовое число m , а температуру T и параметр l мы считаем постоянными. В соответствии с синтаксисом конструктивных форм мы будем теперь рассматривать функцию $P(m; l, \{T\})$. Каждый из замороженных параметров l и T может быть представлен некоторым списком, т.е. возможны варианты $P(m; l, \{T\})$ или $P(m; \{l\}, T)$. Для дальнейших вычислительных экспериментов выбираем первый вариант, т.е. будем рассматривать семейства функций $P(m; l, \{T\})$ на целом аргументе m при фиксированном единственном значении параметра $l = const$, а семействообразующим параметром теперь будет температура T , заданная списком своих значений $\{T\}$.

При переходах на нижний уровень $m \rightarrow m - 1$ аргумент m может меняться от 1 до m_{max}^a , а при переходах на верхний уровень $m \rightarrow m + 1$ аргумент будет меняться от 0 до $m_{max}^a - 1$.

Возьмем те же компоненты $AB(m) = CN(m)$ с $m_{\max}^a = 62$ и $M = F_2$, и будем рассматривать одноквантовые переходы с уровня m вниз и вверх, ограничивая графическое представление аргумента m :



При невысоких температурах, заданных списком $\{T\} = 300, 350, 400, 450, 500$, получаем семейства кривых $P(m; l = \pm 1, \{T\})$, представленные на рис.2.4.4 – при переходе на нижний уровень ($l = 1$), и на рис.2.4.5 – при переходе на верхний уровень ($l = -1$).

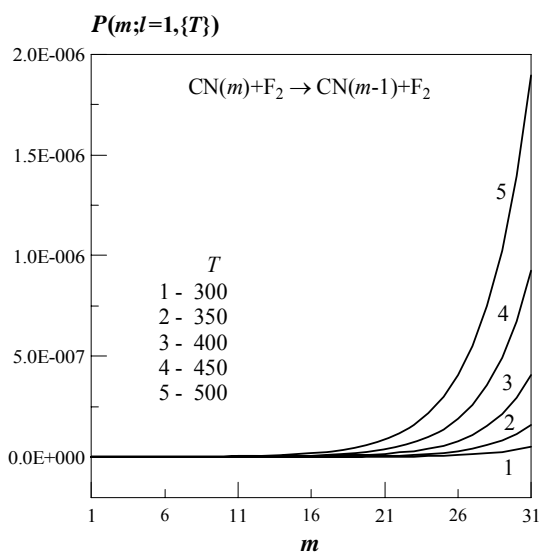


Рис.2.4.4

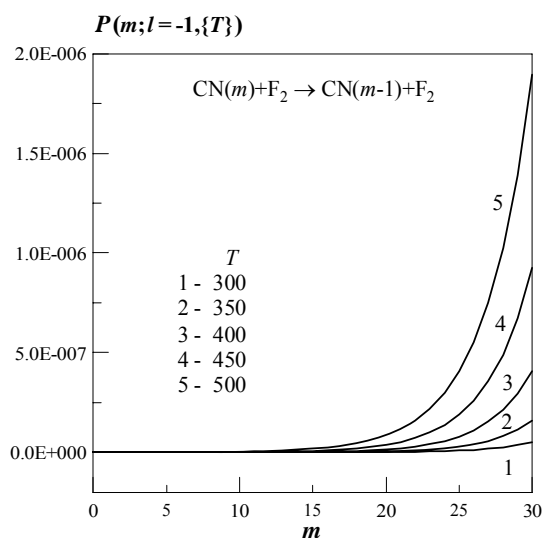
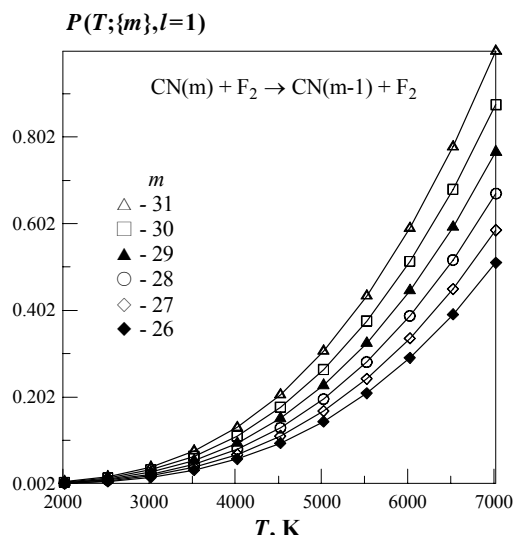


Рис.2.4.5

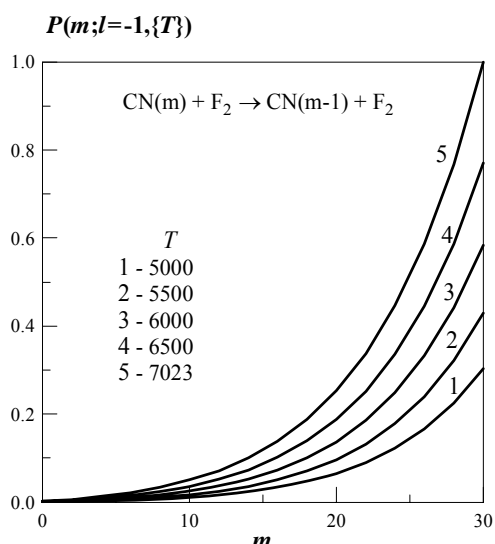
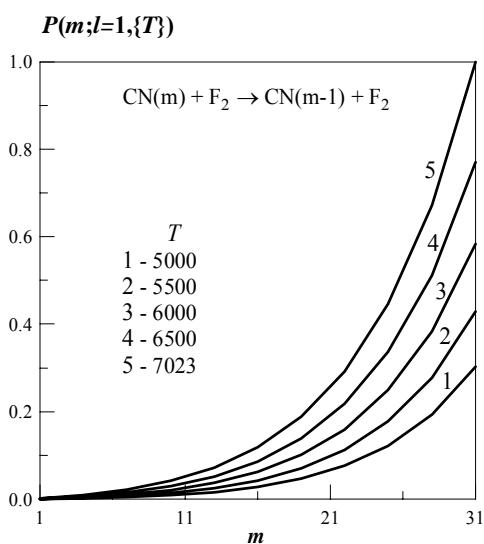
Обратимся к конструктивной форме, в которой температура T является аргументом, фиксируем параметр l , и рассмотрим переходы на средних уровнях – при m , близких к m_{\max}^h .

Для того, чтобы более точно представить поведение функции P при максимально высоких допустимых температурах на уровнях, близких к m_{\max}^h , для пары компонентов CN, F_2 найдем правую границу $T_{\text{прав}}$ при $m = m_{\max}^h = 31$. Первые оценки уточняем, сужая пробный температурный интервал, и наконец, с точностью до 1 К получаем для $m=31, l=1: T_{\text{eff}} = 7023$. Интересно посмотреть, как поведет себя семейство функций $P(T; \{m\}, l = 1)$, $\{m\} = 31, 30, 29, 28, 27, 26$ на температурном диапазоне, правым концом которого является найденное значение T_{eff} , если начальными уровнями перехода брать $m = m_{\max}^h, m_{\max}^h - 1, \dots$. Поведение функций данного семейства $P(T; \{m\}, l = 1)$ показано на рис.2.4.6.

Учитывая найденное значение $T_{\text{eff}} = 7023$ при $m = m_{\max}^h$, сформируем список $\{T\} = 5000, 5500, 6000, 6500, 7023$, и по второй конструктивной форме получим картину поведения семейства $P(m; l = \pm 1, \{T\})$. Сравним вероятности одноквантовых переходов $m \rightarrow m - 1, m \rightarrow m + 1$ при больших температурах подобно тому, как это было сделано выше (см. рис. 2.4.4, 2.4.5) при комнатной температуре $T=300$ К и при близких к ней температурах.



Выполняя отдельно расчеты для $l = 1$ и $l = -1$, получим семейства кривых $P(m; l = \pm 1, \{T\})$, представленные на рис.2.4.7 – при переходе на нижний уровень ($l = 1$), и на рис.2.4.8 – при переходе на верхний уровень ($l = -1$).



В заключение приведем еще один пример VT-перехода: рассмотрим процесс



Ограничение температуры слева для пары компонентов $O_2(m)$ и N_2 устанавливаем по условию (2.21): $T > 87$.

Для колебательно возбужденной молекулы $O_2(m)$ мы имеем значение $m_{\max}^h = 27$, а максимально допустимый номер уровня $m_{\max}^a = 54$. Посредством ряда последовательных уточнений устанавливаем значения T_{eff} для нескольких значений начального квантового числа m при одноквантовых переходах $l = \pm 1$:

m	0	1	2	5	10	20	27	54
l	-1	1	1	1	1	1	1	1
T_{eff}	38321	38321	28877	19690	13980	8536	6148	928

Как видно из этой таблицы, правая граница T_{eff} при изменении номера уровня m от $m_{max}^h = 27$ до $m_{max}^a = 54$ уменьшается более чем в шесть раз. В дальнейших примерах мы ограничимся значениями $0 \leq m \leq m_{max}^h$.

Выберем для численного эксперимента четыре варианта задания параметров перехода m , l и построим семейство $P(T; \{m, l\})$ на температурном диапазоне $\langle 3000 \div 13000 \rangle$. Заметим, что поведение кривых этого семейства качественно аналогично поведению семейства, показанного выше на рис.2.4.3. Распределение вероятностей P для процесса (2.35) и выбранных вариантов параметров перехода $\{m, l\} = (10, 1), (10, -1), (3, 1), (3, -1)$ показано на рис. 2.4.9.

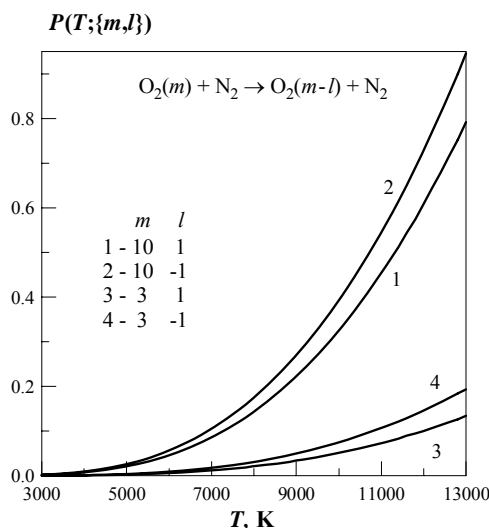


Рис.2.4.9

Обратимся вновь ко второй конструктивной форме $P(m; l, \{T\})$. Пусть теперь параметр m играет роль аргумента, параметру l дадим значения ± 1 , а температуру T будем считать параметром семейства функций $P(m; l, \{T\})$, т.е. будем рассматривать переходы (2.35) соответственно для $m = 1, 2, \dots, m_{max}^h = 27$ и $m = 0, 1, \dots, m_{max}^h - 1 = 26$.

При невысоких температурах $\{T\} = 300, 350, 400, 450, 500$ получаем семейства кривых $P(m; l = \pm 1, \{T\})$, представленные на рис.2.4.10 – при переходе на нижний уровень ($l = 1$), и на рис.2.4.11 – при переходе на верхний уровень ($l = -1$).

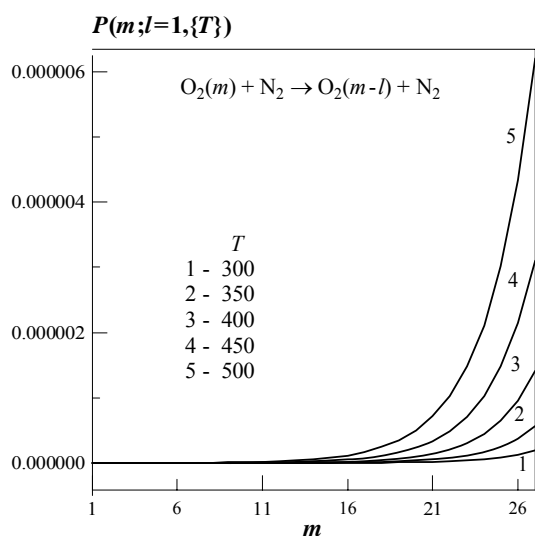


Рис.2.4.10

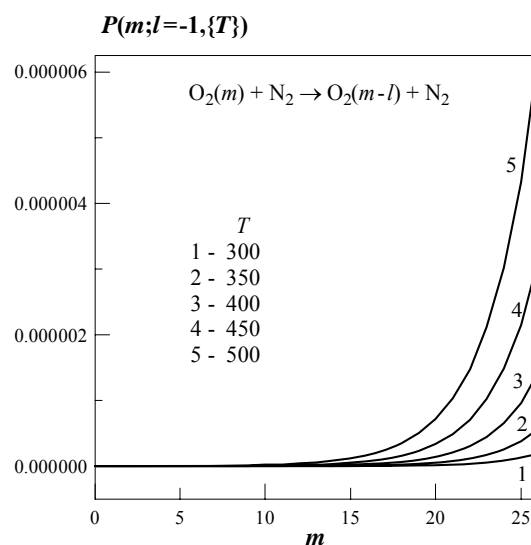


Рис.2.4.11

Мы уже установили для процесса (2.35) верхние границы допустимых значений температуры в зависимости от начального колебательного числа m . Именно, для $m = m_{\max}^h = 27$ установлено $T_{\text{eff}} = T_{\text{прав}} = 6148$. Теперь рассмотрим семейство функций $P(T; \{m\}, l)$ на температурном диапазоне $\langle 1000 \div 6148 \rangle$, правой границей которого является найденное значение T_{eff} . Семейство $P(T; \{m\}, l=1)$ для процесса (2.35) при $\{m\} = 27, 26, 25, 24, 23, 22$ показано на рис.2.4.12.

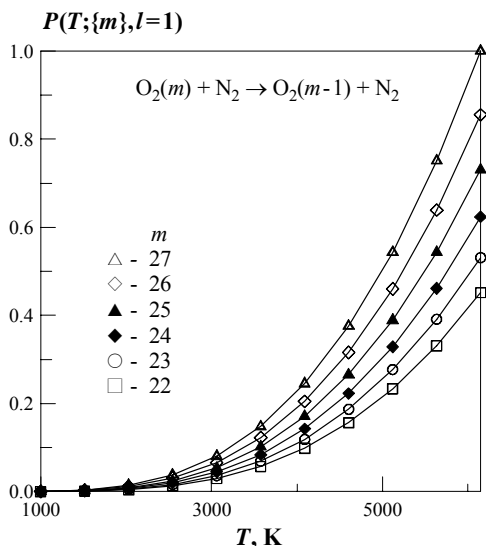


Рис.2.4.12

Учитывая полученную здесь картину поведения семейства кривых при $m = m_{\max}^h, m_{\max}^h - 1, \dots$, можно сравнить вероятности одноквантовых переходов при больших температурах подобно тому, как это было сделано при низких температурах – комнатной температуре $T = 300$ К и близких к ней температурах (рис.2.4.10, 2.4.11).

Выполняя отдельно расчеты для $l = 1$ и $l = -1$, получим семейства кривых $P(m; l = \pm 1, \{T\})$, $\{T\} = 4500, 5000, 5500, 6000, 6148$:

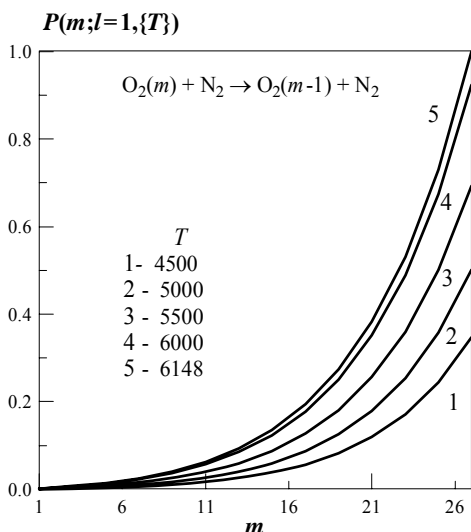


Рис.2.4.13

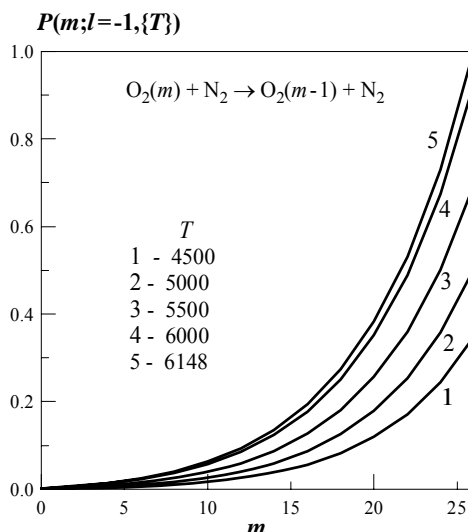


Рис.2.4.14

- при переходе на нижний уровень ($l = 1$) – на рис.2.4.13,
- при переходе на верхний уровень ($l = -1$) – на рис.2.4.14.

2.4.1.2 ЦФ 41. Константа скорости: $k(T, m, l)$

- $[AB](m) + [M] \rightarrow AB(m-l) + M$;
- колебательный VT-переход $AB(m) \rightarrow AB(m-l)$ при столкновении двухатомной гомоядерной или гетероядерной молекулы с близкими по массе атомами со сферически-симметричной бесструктурной частицей M;
- $[k] = \text{см}^3/\text{с}$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметры целевой функции: m, l ;
- ограничения:
 1. аргумента: см. (2.21);
 2. параметров процесса: $0 \leq m, m - l \leq 2m_{\text{max}}^h$;
- замечания:
 1. массы атомов А и В различаются незначительно;
 2. модель применима для температур, при которых вероятность $P(T, m, l) \leq 1$ (см. ЦФ 40);
 3. наименьшая погрешность модели достигается при $|l| = 1$;

Расчетные формулы

По определению, константа скорости VT-перехода (2.32) вычисляется по формуле, аналогичной (2.30), после анализа вероятности этого перехода. Константу скорости целесообразно вычислять при таких температурах и параметрах перехода m, l при которых вероятность $P \leq 1$:

$$k(T, m, l) = Z(T)P(T, m, l), \quad (2.36)$$

где

$$Z(T) = 4,571 \cdot 10^{-12} \sqrt{T/\mu} \sigma^2, \quad (2.37)$$

μ, σ – приведенная масса и параметр потенциала Леннард-Джонса для компонентов процесса АВ и М, вычисляемые соответственно общим правилам (2.20б), (2.30а), $P(T, m, l)$ – вероятность целевой функции ЦФ 40, вычисленная по формулам (2.34).

Характерные величины и примеры

Выберем для иллюстрации процесс (2.35), и при анализе его константы скорости будем использовать информацию о допустимых температурных интервалах, полученную выше для вероятности этого процесса P . По первой конструктивной форме $k(T; \{m, l\})$ на температурном диапазоне $T = \langle 3000 \div 13000 \rangle$ для четырех вариантов параметров перехода $\{m, l\} = (3, 1), (3, -1), (10, 1), (10, -1)$ получаем график семейства $\lg k(T; \{m, l\})$, представленный на рис.2.4.15.

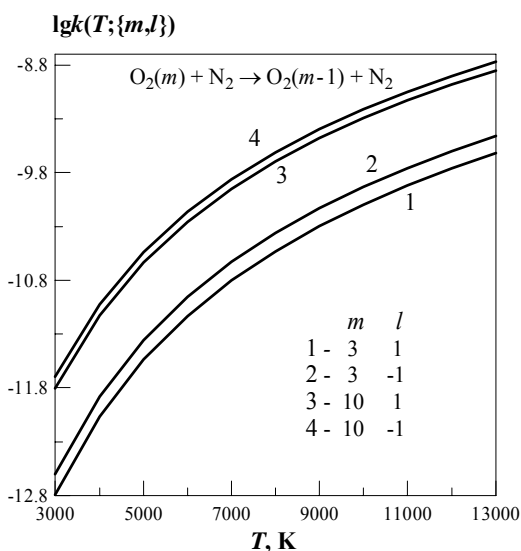


Рис.2.4.15

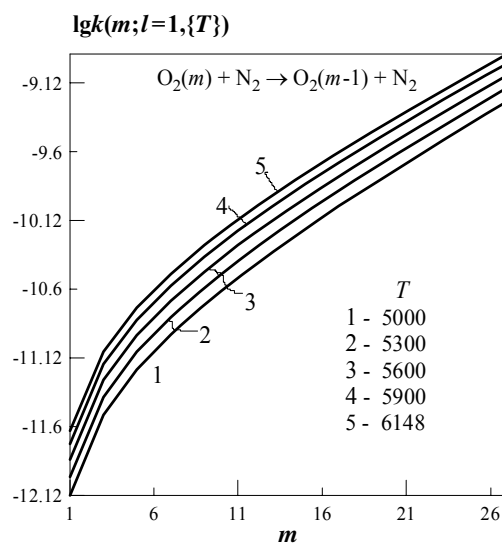


Рис.2.4.16

Сравнивая поведение вероятности (рис.2.4.9) и константы скорости процесса (2.35) с одинаковыми параметрами m, l мы видим, что на более высоких уровнях ($m = 10$) и вероятность, и константа скорости выше, чем на низких ($m = 3$). Вблизи колебательного уровня молекулы O_2 , равного $m_{max}^h = 27$, при температуре $\langle 300 \div 6148 \rangle$, т.е. в области, где вероятность $P(T; m = m_{max}^h, l = 1) \leq 1$, получаем характерные значения константы скорости, приведенные на графике семейства $lgk(T; \{m\}, l = 1)$, $\{m\} = 27, 26, 25, 20, 15, 10$ на рис.2.4.16.

Посмотрим, как распределяются значения константы скорости в зависимости от номера начального колебательного уровня при отдельных заданных значениях температуры как параметра. По второй конструктивной форме построим семейство $k(m; l = 1, \{T\})$ и рассмотрим соответствующие кривые при низких и при высоких температурах на всем диапазоне возможных значений $m = 1, 2, \dots, m_{max}^h = 27$ при $l = 1$.

При комнатной температуре и близких к ней, $\{T\} = 300, 400, 500, 600, 700$, получаем характерные значения, приведенные на графике семейства $lgk()$ на рис.2.4.17.

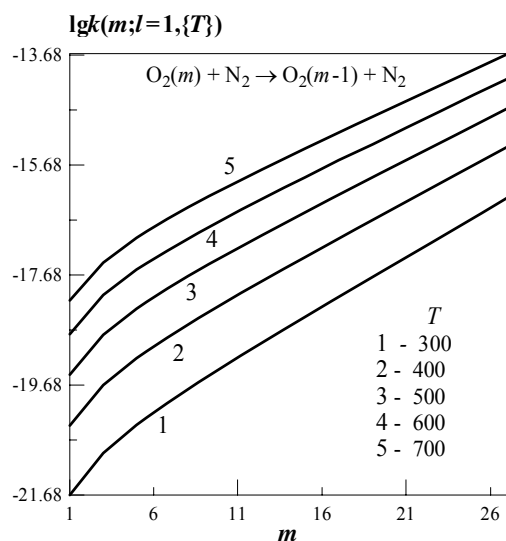


Рис.2.4.17

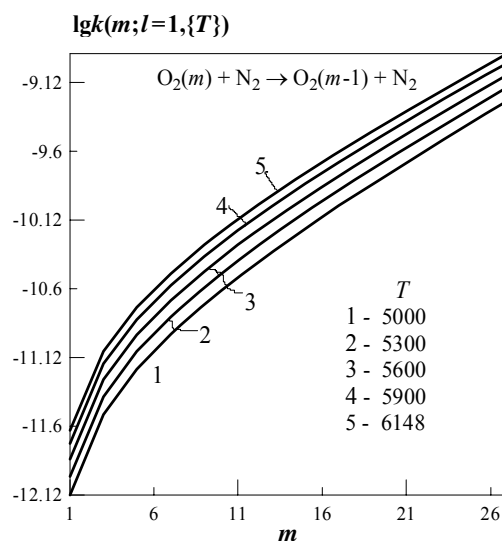


Рис.2.4.18

Поскольку для $m_{\max}^h = 27$ было установлено предельное значение температуры $T_{\text{eff}} = 6148$, при которой вероятность одноквантового перехода $27 \rightarrow 26$ еще не превышает единицы, для семейства $k(m; l=1, \{T\})$ мы ограничимся именно этим значением как максимально возможным в данном эксперименте.

Соответствующие значения констант скорости при температурах, близких к T_{eff} , $\{T\} = 5000, 5300, 5600, 5900, 6148$, приведены на графике семейства функций $\lg k(m; l=1, \{T\})$ на рис.2.4.18.

Модель допускает расчеты не только для одноквантовых переходов. Посмотрим, как различаются константы скорости, например, для одноквантовых и двухквантовых переходов.

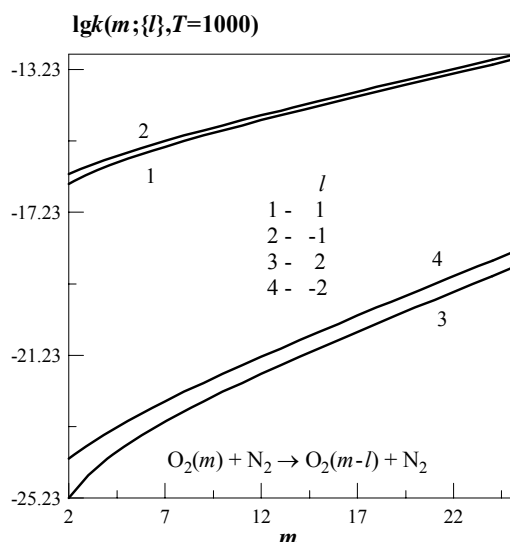


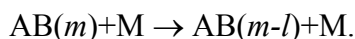
Рис.2.4.19

Для $l = \pm 1$ и $l = \pm 2$ при $T = 1000$ получаем графическую зависимость (рис.2.4.19) семейства $\lg k(m; \{l\}, T = 1000)$ на аргументе $m = 2, 3, \dots, m_{\max}^h - 2 = 25$.

2.4.2 МОДЕЛЬ ВОЗМУЩЕННОГО ГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА (ФНО-МОДЕЛЬ)

Назначение модели

Определение константы скорости и вероятности колебательно-колебательного энергообмена с передачей дефекта энергии в поступательные степени свободы (VV-обмен) при столкновении двух двухатомных гомоядерных молекул или гетероядерных молекул с близкими по массе атомами, и колебательно-поступательного обмена (VT-обмен) при столкновении такой молекулы со сферически-симметричной и бесструктурной частицей [8]:



Метод моделирования

Решение волнового уравнения Шредингера в полуклассическом приближении по методу Кернера-Тринора [10-12].

Допущения

1. Двухквантовые колебательные переходы реализуются в виде последовательности одноквантовых переходов между соседними состояниями, происходящих во время одного столкновения.

2. Колебания молекул моделируются радиальными колебаниями сферы, возбуждение и дезактивации которых вызывается только относительным радиальным движением молекул, так что задача о трехмерном столкновении сводится к линейной задаче, а вращение не участвует в энергообмене. Анизотропия взаимодействия учитывается с помощью феноменологических стерических факторов.

3. Потенциал межмолекулярного взаимодействия представляется в виде суммы потенциала Морзе и линеаризованного возмущения $(\alpha x_1 / 2 + \alpha x_2 / 2 + \alpha^2 x_1 x_2 / 4)$, где x_1, x_2 - амплитуды колебаний сталкивающихся молекул АВ и CD соответственно (для взаимодействия АВ-М) амплитуда $x_2 = 0$ - см. п.3 допущений в описании модели V.3.

4. Колебания молекул моделируются осцилляторами Морзе, однако при вычислении линеаризованных матричных элементов связи между соседними колебательными состояниями используются волновые функции гармонического осциллятора. Изменение частот колебаний при столкновении не учитывается.

Ограничения

1. Массы атомов А и В, а также С и D отличаются незначительно, так что

$$[(m_A + m_B)/(m_A - m_B)] \ll 1, \quad [(m_C + m_D)/(m_C - m_D)] \ll 1.$$

2. Не рассматриваются молекулы в орбитально-вырожденном состоянии.

3. Не рассматриваются столкновения частиц с сильным притяжением (водородная и химическая связь, дальнодействующее мультипольное взаимодействие и др.).

2.4.2.1 ЦФ 42. Средняя вероятность: $P(T, m, l)$

- $[AB](m) + [M] \rightarrow AB(m-l) + M$;
- колебательный VT-переход $AB(m) \rightarrow AB(m-l)$ при столкновении двухатомной (N_2 или O_2) молекулы со сферически-симметричной бесструктурной частицей М (N_2 , O_2 , Ar или Xe);
- $[P] = b/p$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметры целевой функции: m, l ;
- ограничения:
 1. аргумента (по аппроксимации): $200 \leq T \leq 10000$;
 2. параметров процесса: $0 \leq m, m - l \leq 40, |l| \leq 5$;
- замечания:
 1. характеристики ω_e и $\omega_e x_e$ колебательно возбужденной молекулы не совпадают со справочными величинами. Здесь они даны в авторском варианте;
 2. в данном варианте рассматриваются только две гомоядерные колебательно возбужденные молекулы N_2, O_2 .
 3. в отличие от SSH-модели (ЦФ 40) погрешность целевой функции ЦФ42 не ухудшается при $|l| > 1$; авторы допускают значения $-5 \leq l \leq 5$;

Расчетные формулы

По определению, для процесса (2.35) средняя вероятность

$$P(T, m, l) = p_1 C_{VT} \exp \left[p_2 - p_3 \left(\frac{C_{VT}^2}{2} + \frac{1}{C_{VT}} \right) - |l| (1 - C_{VT}^3) \right],$$

где

$$p_1 = \left(\frac{2\pi}{t_r} \right)^{1/2} \frac{|l|^{1/3}}{|l|^2} \left(S_{VT} \frac{\theta_{VT}}{\theta} \right)^{|l|} \left(\frac{\theta_{VT}}{T} \right)^{1/6}, \quad p_2 = \frac{\theta |l|}{2T}, \quad p_3 = \left(\frac{l^2 \theta_{VT}}{T} \right)^{1/3} (1 - \varphi)^{2/3},$$

C_{VT} – корень уравнения

$$f(C_{VT}) = \left[1 - c_1 \exp \left(-\frac{B}{C_{VT}} \right) - c_2 \exp \left(-2 \frac{B}{C_{VT}} \right) \right]^{1/3} - C_{VT} = 0, \quad (2.38)$$

$$c_1 = \frac{1}{|l|} \left(2A + S_{VT} \frac{\theta_{VT}}{\theta} \nu \right), \quad c_2 = \frac{2A^2}{|l| (2 + |l|)}, \quad A = \frac{I_{ml} S_{VT}}{1 + |l|} \frac{\theta_{VT}}{\theta},$$

$$I_{ml} = (R_{ml})^{1/|l|}, \quad R_{ml} = \begin{cases} (m-1+l) \dots m, & \text{если } l > 0 \\ (m+1) \dots (m-l), & \text{если } l < 0 \end{cases},$$

$$B = 2\pi \frac{\omega}{\alpha V_m}, \quad \omega = \frac{\Delta E}{|l|} \frac{b_\kappa}{h_b} = 1,31429 \cdot 10^{11} \frac{\Delta E}{|l|}, \quad t_r = 3 + 2\pi \frac{1 - C_{VT}^3}{C_{VT}^3 \alpha V_m} \frac{\omega}{C_{VT}},$$

$$\theta = \frac{\Delta E}{|l|}, \quad \theta_{VT} = 4\pi^2 \frac{a_m^0}{b_\kappa} \frac{\omega^2 \mu}{\alpha^2} = 4,74885 \cdot 10^{-3} \frac{\omega^2 \mu}{\alpha^2},$$

$$\Delta E = \left[\left[\omega_e \left(m + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(m + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \left[\omega_e \left(m - l + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(m - l + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \right] =$$

$$= |l| \left[\omega_e - \omega_e x_e (1 + 2m - l) \right],$$

$$\varphi = \frac{2}{\pi} \arctg \left[\frac{(2d_p b_\kappa / a_m^0)^{1/2}}{\mu^{1/2} V_m} \right] = 0,63662 \arctg \left(\frac{1,82354 \cdot 10^3}{\mu^{1/2} V_m} \right),$$

$$V_m = \left(\frac{\omega |l| T}{\alpha \mu} \frac{2\pi b_\kappa}{a_m^0} \right)^{1/3} = 37,3808 \left(\frac{\omega |l| T}{\alpha \mu} \right)^{1/3},$$

$$S_{VT} = \frac{2m_p}{(1+m_p)^2}, \quad m_p = \frac{m_A m_M}{m_B (m_A + m_B + m_M)}, \quad \mu = \frac{(m_A + m_B) m_M}{m_A + m_B + m_M},$$

$$\nu = \begin{cases} 1, & \text{если } M - \text{двухатомная молекула} \\ 0, & \text{если } M - \text{атом} \end{cases}.$$

Внутренние авторские параметры:

$$d_p = 200,0, \alpha = 4 \cdot 10^{10}, a_m^0 = 1,66 \cdot 10^{-27}, b_k = 1,38 \cdot 10^{-23}, h_b = 1,05 \cdot 10^{-34}.$$

Для каждого набора T, m, l уравнение (2.38) имеет единственный корень C_{VT} на интервале $\langle 0, 1 \div 1 \rangle$.

Характерные величины и примеры

В определение вероятности P входит параметр S_{VT} , зависящий от веса компонентов процесса. Приведем значения этого параметра для возможных комбинаций компонентов, представленных авторами модели:

AB(m)+M	N ₂ (m) + N ₂	N ₂ (m) + O ₂	N ₂ (m) + Ar	O ₂ (m) + N ₂	O ₂ (m) + O ₂	O ₂ (m) + Ar
S_{VT}	0,444	0,454	0,466	0,434	0,444	0,459

Очевидные отличия модели FHO от модели SSH:

- 1) модель FHO допускает параметр перехода $l = \pm(1,2,3,4,5)$, при этом авторы не указывают на существенный рост погрешности результата;
- 2) модель FHO применима лишь для AB = N₂, O₂;
- 3) авторы утверждают, что наименьшие погрешности результатов достигаются при температурах $200 \leq T \leq 10000$ К;

Как указывалось в модели SSH (ЦФ 40), для каждой пары компонентов AB, M и для каждой пары параметров перехода m, l имеется свое значение температуры T_{eff} , которое ограничивает применение модели условием $P \leq 1$, потому что при более высоких температурах функция P становится больше единицы. В модели FHO, начиная с температур порядка комнатной, при повышении температуры значение функции P начинает расти, но вместо того, чтобы с нагреванием увеличиваться и достигать единицы, функция $P(T; m, l)$, $\{l\} = 1, 2, 3, 4, 5$ достигает некоторого максимума и далее начинает уменьшаться, как видно на рис.2.4.20 ($m = 27$) и рис.2.4.21 ($m = 10$). Подобно превышению значения $P > 1$ в модели SSH, здесь убывание вероятности после некоторого значения температуры $T = T_{eff}$ также рассматривается как причина фактического ограничения применимости модели по температуре.

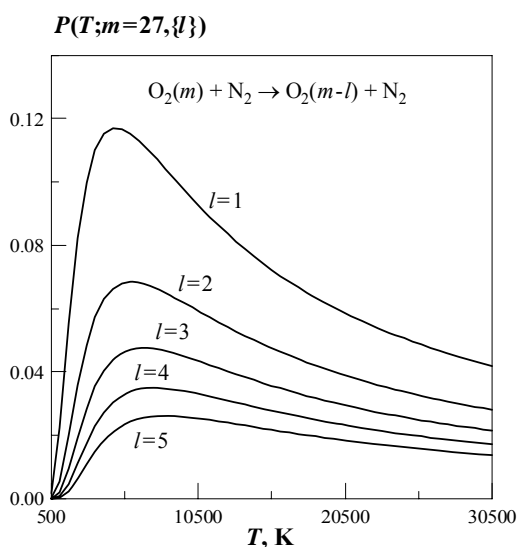


Рис.2.4.20

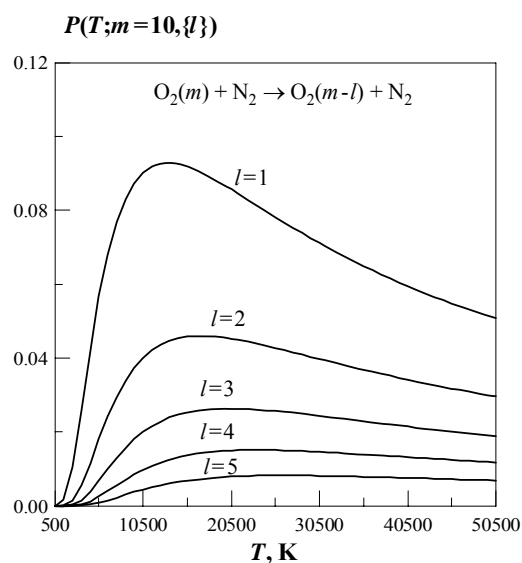


Рис.2.4.21

Продолжая работу с первой конструктивной формой $P(T; \{m, l\})$, оставим для дальнейших экспериментов процесс (2.35) и будем сравнивать получаемые ФНО-характеристики с соответствующими SSH-характеристиками, описанными выше в ЦФ 40.

Проведем вычислительный эксперимент, выбирая для сравнения с результатами ЦФ 40 список значений параметра $\{m\} = 27, 26, 25, 24, 23, 22$ и $l = 1$ на температурном диапазоне $\langle 1000 \div 11000 \rangle$. Получим график семейства $P(T; \{m\}, l = 1)$, приведенный на рис.2.4.22.

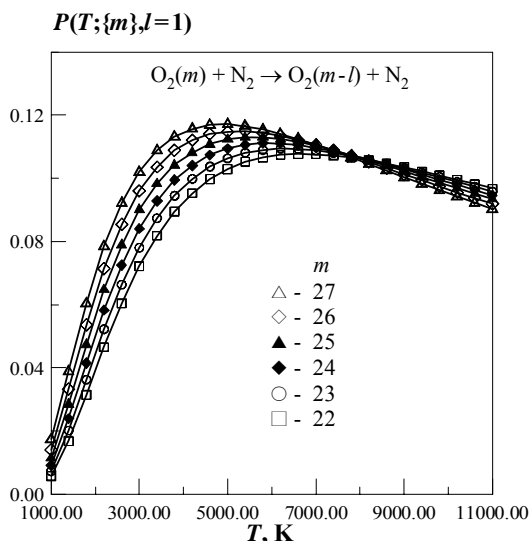


Рис.2.4.22

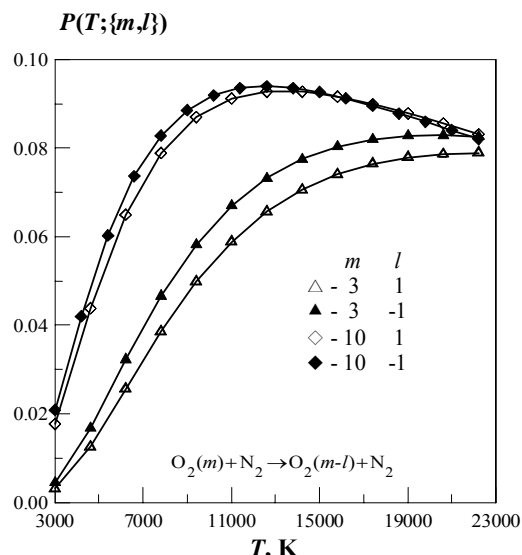


Рис.2.4.23

Рассмотрим одноквантовые переходы $l = \pm 1$ процессов (2.35). Графики функций $P(T; m = 3, l = \pm 1)$ и $P(T; m = 10, l = \pm 1)$ на температурном диапазоне $\langle 3000 \div 23000 \rangle$ показаны на рис.2.4.23. Вернемся к п.2.4.1.1 и сравним результаты ФНО- и SSH-моделей (см. рис.2.4.9). Аналогично ЦФ 40, и для ФНО-модели характер вероятностей более существенно зависит именно от номера начального уровня m , а взаимное расположение линий для $(m, 1)$ и $(m, -1)$ одинаково.

Как видно из всех приведенных примеров, качественное поведение вероятностей ЦФ 40 и ЦФ 42 при повышении температуры не одинаково. Единственное количественное сходство – это наличие некоторых более или менее близких ограничений температуры справа T_{eff} , хотя эти ограничения устанавливаются по различным критериям, и практическая роль этих ограничений не очевидна. Авторы модели ФНО не приводят отдельных примеров расчетов целевой функции $P()$ - вероятности перехода $m \rightarrow m - l$, а показывают только расчеты константы скорости.

Посмотрим теперь, как меняется функция P на различных начальных уровнях $m = 0, 1, 2, \dots, m_{max}^h$, если температура T и параметр перехода l фиксированы.

Рассмотрим трехквантовые переходы $P(m; l = 3, \{T\})$. Из расчетов к рис.2.4.20 находим, что при $m = m_{max}^h = 27$ наибольшее значение функции P для $l = 3$ достигается при $T = 6660$, и мы предположительно назвали это значение T_{eff} . Перейдем ко второй конструктивной форме и посмотрим, как располагаются кривые семейства $P(m; l = 3, \{T\})$, $\{T\} = 1000, 2000, 3500, 5000, 6500$ при температурах, не превышающих 6660 (рис.2.4.24), и сравним с семейством $P(m; l = 3, \{T\})$, где в списке $\{T\}$ есть значения $T > 6660$: $\{T\} = 3500, 5000, 6500, 8000, 10000$ (рис.2.4.25).

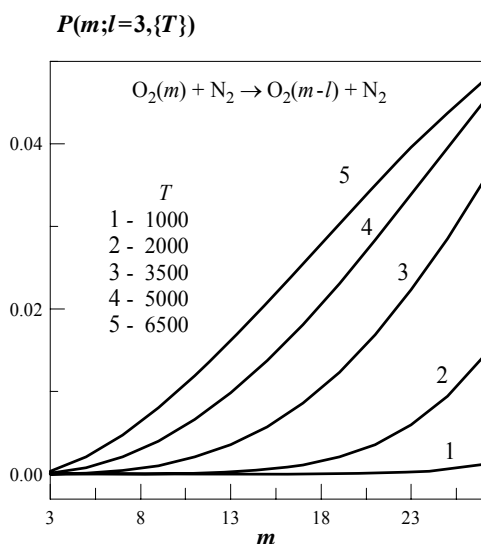


Рис.2.4.24

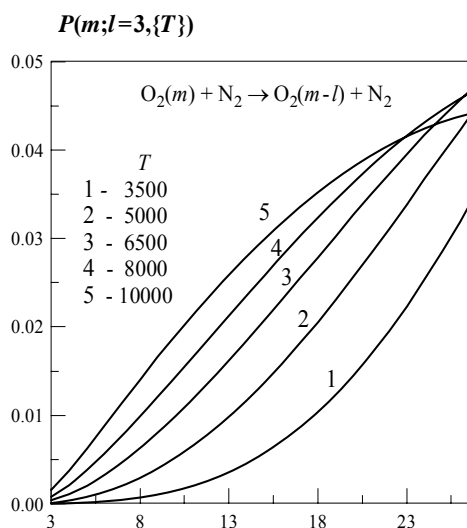


Рис.2.4.25

Посмотрим теперь, как влияет знак параметра перехода l на конкретные величины функции P при совпадении остальных ее параметров.

Для процессов (2.35) рассмотрим два семейства: $P(m; l=2, \{T\})$, $m = 2, 3, \dots, m_{\max}^h = 27$ и $P(m; l=-2, \{T\})$, $m = 0, 1, 2, \dots, m_{\max}^h - 2 = 25$, $\{T\} = 3000, 16500$. Из расчетов к рис.2.4.21 следует, что для $l=2$ максимальное значение функции $P = 0,046$ достигалось при $m = 10$, $T = 16920$.

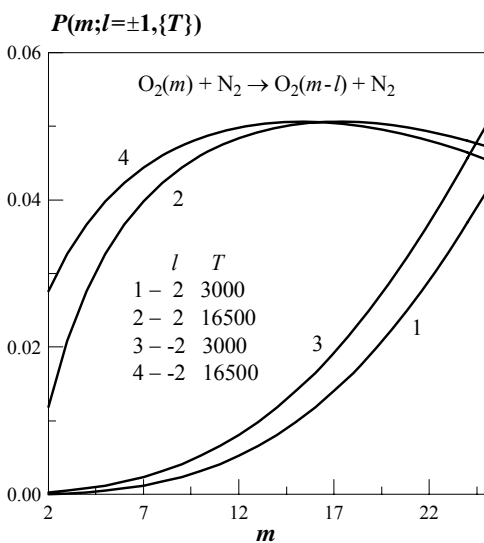


Рис.2.4.26

На интервале $m = 2, 3, \dots, 25$ можно сравнить оба этих семейства и убедиться в том, что проведенные ранее вычислительные эксперименты правильно предсказали то расположение кривых, которое наблюдается на рис.2.4.26.

2.4.2.2. ЦФ 43. Константа скорости: $k(T, m, l)$

- $[AB](m) + [M] \rightarrow AB(m-l) + M$;
- колебательный VT-переход $AB(m) \rightarrow AB(m-l)$ при столкновении двухатомной (N_2 или O_2) молекулы со сферически-симметричной бесструктурной частицей M (N_2 , O_2 , Ar или Xe);
- $[k] = \text{см}^3/\text{с}$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметры целевой функции: m, l ;
- ограничения:

1. аргумента (по аппроксимации): $200 \leq T \leq 10000$;
 2. параметров процесса: $0 \leq m, m - l \leq 40, |l| \leq 5$;
- замечания:
 1. характеристики ω_e и $\omega_e x_e$ колебательно возбужденной молекулы не совпадают со справочными величинами. Здесь они даны в авторском варианте;
 2. в данном варианте рассматриваются только две гомоядерные колебательно возбужденные молекулы N_2, O_2 .
 3. в отличие от SSH-модели (ЦФ 40) погрешность целевой функции ЦФ42 не ухудшается при $|l| > 1$; авторы допускают значения $-5 \leq l \leq 5$;

Расчетные формулы

Для вычисления константы скорости вводится величина F_{req} , определяющая газокинетическую частоту столкновений в расчете на единичную концентрацию. Эта величина аналогична множителю (2.37), определяющему константу скорости (2.36) в модели SSH.

$$F_{req}(T) = g_{\kappa} \cdot 100 \left(8\pi \frac{b_{\kappa}}{\mu} \frac{T}{a_m^0} \right)^{1/2} = 6,427883 \cdot 10^{-11} \left(\frac{T}{\mu} \right)^{1/2},$$

где $g_{\kappa} = (3.75 \cdot 10^{-8})^2$ – усредненное сечение столкновения, одинаковое для всех рассматриваемых столкновений; остальные величины определены выше в п.2.4.2.1.

Константа скорости VT-перехода (2.32) определяется как произведение

$$k(T, m, l) = F_{req}(T) P(T, m, l),$$

где $P(T, m, l)$ – ЦФ 42 - вероятность, вычисляемая расчетными формулами, описанными в п.2.4.2.1.

Характерные величины и примеры

Одной из целей данного раздела является повторение результатов вычислительных экспериментов, выполненных авторами FHO-модели и описанных в [8].

Авторы рассматривают процессы $N_2(m) + N_2 \rightarrow N_2(m-l) + N_2$ и, в частности, одноквантовые переходы с различных уровней $m < m_{max}^h$. По первой конструктивной форме на температурном диапазоне $\langle 200 \div 10200 \rangle$ получаем картину (рис.2.4.27), аналогичную Fig.1 [8] для списка $\{m\} = 1, 5, 9, 20, 25, 30$.

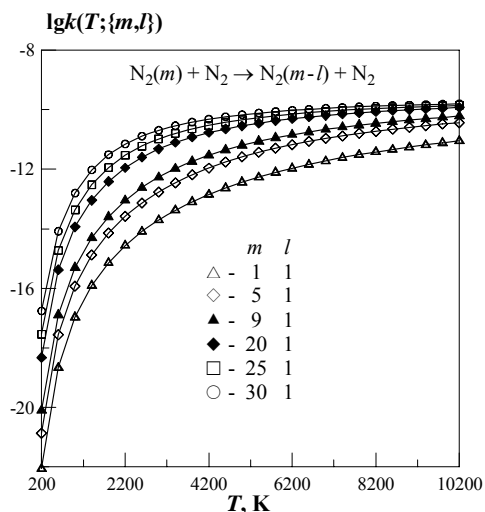


Рис.2.4.27

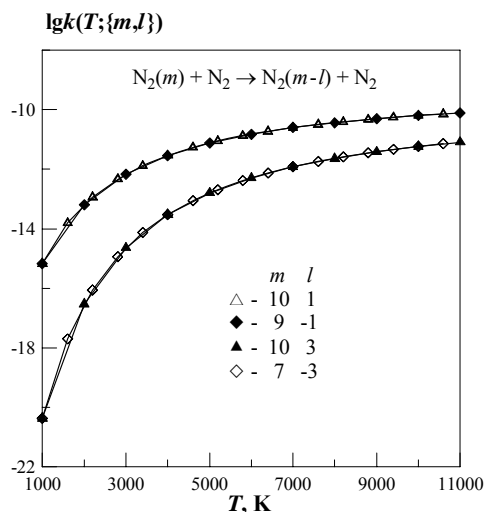


Рис.2.4.28

Проверим, остается ли константа скорости симметричной относительно направления перехода $m \rightarrow m-l, m-l \rightarrow m$ (т.е. с учетом знака параметра скачка l). Для функции P (ЦФ 42) уже отмечалось, что вероятности $P(T, m, l)$ и $P(T, m-l, -l)$ совпадают. Из расчетных формул следует, что и для константы скорости будет справедливо правило симметрии, т.е. равенство $k(T; m, l) = k(T; m-l, -l)$ будет выполняться. На примере двух пар переходов $m \rightarrow m-l, m-l \rightarrow m$ видно, как зависит константа скорости от величины параметра l (рис.2.4.28).

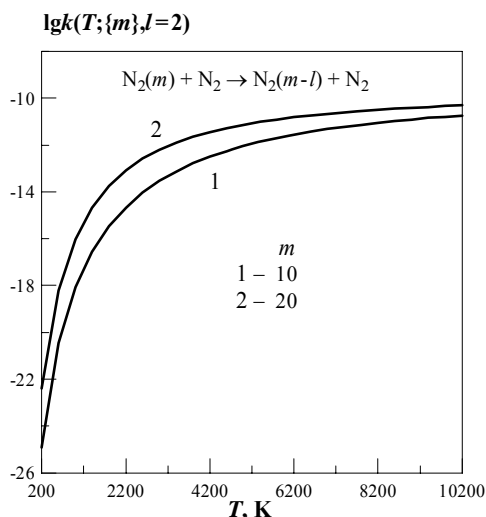


Рис.2.4.29

Следуя авторским примерам из [8], рассмотрим двухквантовые переходы для процессов $N_2(m) + N_2 \rightarrow N_2(m-2) + N_2$, и для $m = 10, 20$ получим линии семейства $\lg k(T; \{m\}, l=2)$ (рис.2.4.29), аналогичные Fig.2 [8].

Переходя ко второй конструктивной форме $k(m; l, \{T\})$, для процессов $O_2(m) + O_2 \rightarrow O_2(m-l) + O_2$ назначаем аргументом номер начального уровня m ($0 \leq m \leq m_{\max}^h$), выбираем два значения параметра $l=1$ и $l=-1$, формируем параметрический список $\{T\} = 300, 500, 1000$. Получаем соответственно два семейства:

$\lg k(m; l=1, \{T\})$, показанное на рис.2.4.30, и

$\lg k(m; l=-1, \{T\})$, показанное на рис.2.4.31.

Заметим, что рис.2.4.30 аналогичен Fig.6 [8].

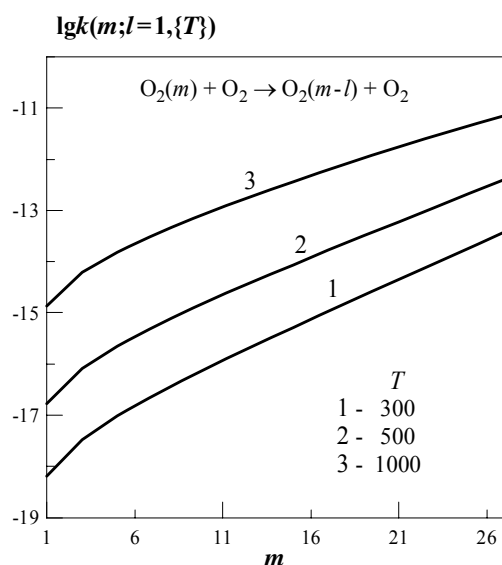


Рис.2.4.30

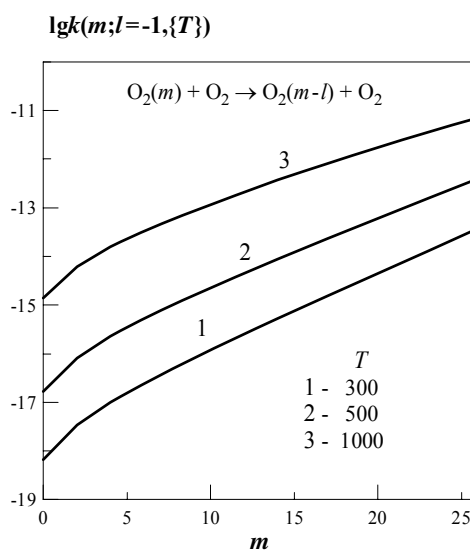


Рис.2.4.31

Для полноты представления выполним аналогичный расчет для процессов (2.35) и построим рис.2.4.32 и рис.2.4.33. Получаем еще раз совпадение наших графиков семейства $\lg k(m;l=\pm 1,\{T\})$ для $\{T\} = 300, 500, 1000$ с примерами, приведенными авторами модели на Fig.10 [8].

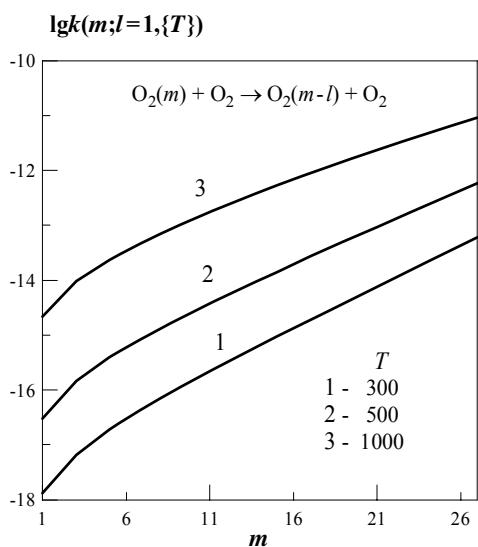


Рис.2.4.32

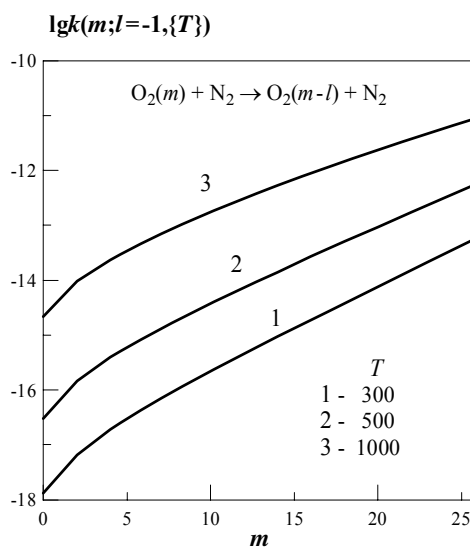


Рис.2.4.33

Для процессов (2.35) при тех же фиксированных температурах $\{T\}$ рассмотрим двухквантовые переходы в обоих направлениях, т.е. покажем поведение семейств $\lg k(m;l=2,\{T\})$ и $\lg k(m;l=-2,\{T\})$. Соответствующие графики семейств и характерные величины $\lg k()$ приведены на рис.2.4.34 и рис.2.4.35.

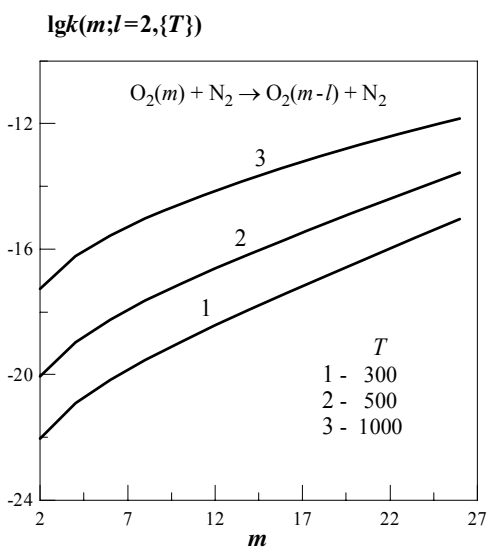


Рис.2.4.34

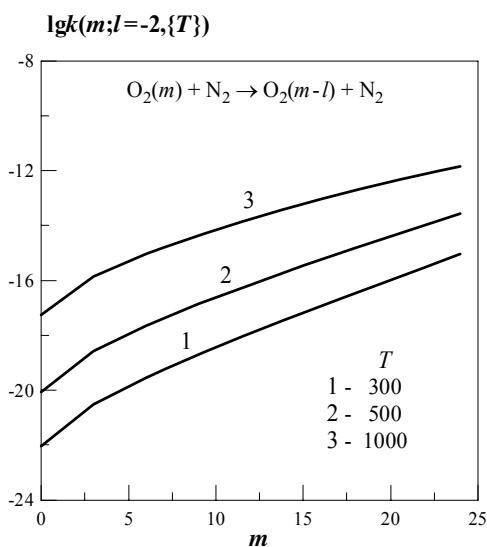


Рис.2.4.35

И в этом варианте наши результаты (рис.2.4.34) аналогичны примерам, показанным авторами модели на Fig.12 [8].

В заключение рассмотрим поведение констант скорости процессов (2.35) при всех значениях $0 \leq m \leq m_{\max}^h$ как аргумента, с параметрами $l = \pm 3$, при температурах, превышающих оцененное ранее значение $T_{eff}(m=27, l=3) = 4900$. На рис.2.4.36 и 2.4.37 показаны семейства $\lg k(m;l=3,\{T\})$ и $\lg k(m;l=-3,\{T\})$, полученные для списка $\{T\} = 5000, 10000, 20000, 30000$, где все $T > T_{eff}$.

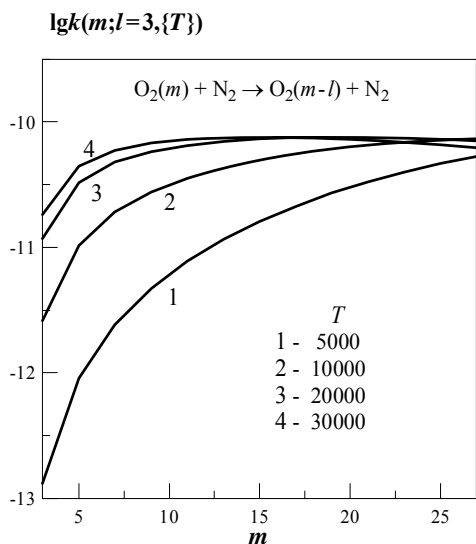


Рис.2.4.36

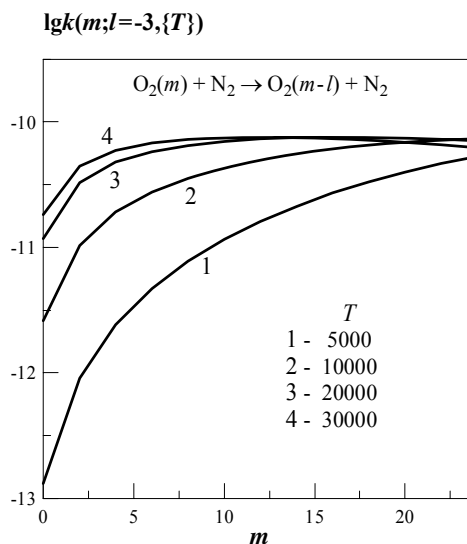
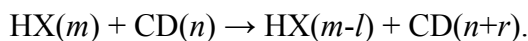


Рис.2.4.37

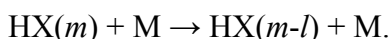
4.3. ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ

Назначение модели

Определение константы скорости и средней вероятности многоквантового колебательно-колебательного энергообмена с передачей дефекта энергии во вращательную степень свободы (VV-обмен) при столкновении двухатомной анизотропной молекулы, обладающей малым моментом инерции, с гомоядерной или гетероядерной молекулой с близкими по массе атомами:



Определение константы скорости и средней вероятности колебательно-поступательного обмена (VT-обмен) при столкновении указанной анизотропной двухатомной молекулы со сферически-симметричной бесструктурной частицей M с учетом вращения молекул (VR-механизма)[9]:



Метод моделирования

Решение задачи столкновения молекул в квазиклассическом приближении.

Допущения

1. Используется модельный потенциал, описывающий анизотропию взаимодействия молекул:

$$U(R, r, \gamma) = V_0 \exp[-\alpha(R - x_1 - x_2 / 2)][1 + \lambda \text{ch}^{-2}(\gamma / 2\gamma_0)] = \\ = U_0(R, \gamma) + U'(R, \gamma) + \dots,$$

$$U'(R, \gamma) = V_0 \exp(-\alpha R) \exp[\alpha(x_1 + x_2 / 2)][\lambda \text{ch}^{-2}(\gamma / 2\gamma_0)],$$

$$x_1 = r_1 - r_{e1}, \quad x_2 = r_2 - r_{e2}.$$

Взаимодействие НХ-М описывается таким же потенциалом в предположении $x_2 = 0$.

Здесь и далее индекс 1 относится к молекуле НХ, индекс 2 - к молекуле CD или частице М.

- Молекулы моделируются осцилляторами Морзе, изменение частот колебаний при столкновении не учитывается.
- При рассмотрении столкновения молекулы с налетающей частицей используется статическое приближение: предполагается, что основной вклад в константу скорости колебательного энергообмена вносят столкновения с быстрым вращением и медленным поступательным движением. Поэтому расчет константы скорости сводится к определению вероятности колебательного перехода при фиксированном межмолекулярном расстоянии R и последующему усреднению результата по вращательной энергии и расстоянию R .
- При вычислении матричных элементов волновые функции осциллятора Морзе заменяются волновыми функциями гармонического осциллятора.
- Учитывается поправка на притяжение частиц НХ и М, которое определяется глубиной потенциальной ямы W_0 , добавляемой к потенциалу взаимодействия НХ-М.

Ограничения

- Не рассматриваются молекулы в орбитально-вырожденном состоянии.
- Не рассматриваются столкновения частиц с сильным притяжением (водородная и химическая связь и др.). Возможная глубина потенциальной ямы притяжения W_0 при взаимодействии частиц меньше средней тепловой энергии: $W_0 < kT$.
- Модель применима только для описания колебательного энергообмена с участием молекул, обладающих малым моментом инерции, когда существенна роль вращения молекул: $(\alpha r_e m_H / 2) \ll \mu$.
- Массы атомов С и D отличаются незначительно, так что $[(m_C - m_D)/(m_C + m_D)] \ll 1$. Атом Х намного тяжелее атома Н: $(m_H/m_X) \ll 1$.
- Применение модели ограничено значениями температуры, при которой средняя вероятность колебательного перехода $P(T) < 1$.

2.4.3.1 ЦФ 44. Средняя вероятность: $P(T, m, l)$

- $[НХ](m) + [М] \rightarrow НХ(m-l) + М$;
- колебательный VT-переход $НХ(m) \rightarrow НХ(m-l)$ двухатомной анизотропной молекулы, обладающей малым моментом инерции, при ее столкновении со слабо анизотропной молекулой или бесструктурной частицей М;
- $[P] = \delta/p$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметры целевой функции: m, l ;
- ограничения:
 - компонентов процесса: $\alpha r_e m_H < \mu$;
 - аргумента: см. (2.21);
 - параметров процесса: $0 \leq m, m - l \leq m_{\max}^a = 2m_{\max}^h$;

- замечания:
 1. $m_H \ll m_X$;
 2. модель применима для температур, при которых вероятность $P(T, m, l) \leq 1$;

Расчетные формулы

Средняя вероятность колебательного VT-перехода $HX(m) \rightarrow HX(m-l)$ определяется согласно [9]:

$$P(T, m, l) = \frac{1}{3} U A_0 f_{at}(T) Z_{tr}(T) \Phi(T),$$

где

$$U = \frac{Z_v^{HX} R_{ml}}{|l|!^2}, \quad f_{at}(T) = \exp(11604 \cdot \varepsilon_m / T), \quad Z_v^{HX} = \left(\frac{16,84 \alpha^2}{\bar{m}(\omega_e - 2\omega_e x_e)} \right)^{|l|},$$

$$R_{ml} = \begin{cases} (m-l+1) \cdot \dots \cdot m, & l > 0 \\ (m+l) \cdot \dots \cdot (m-l), & l < 0 \end{cases}$$

$$A_0 = \frac{\sqrt{\mu / \bar{m}}}{\pi \alpha r_e}, \quad \mu = \frac{(m_H + m_X) m_M}{m_H + m_X + m_M}, \quad \bar{m} = \frac{m_H \cdot m_X}{m_H + m_X}.$$

$$Z_{tr}(T) = 1,62 J(T, \theta_{HR}, \theta^*) (\theta_{HR} / \theta^*)^2,$$

$$J(T, \theta_{HR}, \theta^*) = \int_0^\infty \frac{e^{-z} dz}{sh^2 \left[2 \frac{\sqrt{\theta_{HR}}}{\theta^*} (\sqrt{zT + \theta^*} - \sqrt{zT}) \right]},$$

$$\Phi(T) = 1,2337 \lambda \frac{T}{\theta_{HR}}, \quad \theta_{HR} = 0,212 I \Delta E^2 \gamma_0^2, \quad \theta^* = 1,4388 \Delta E,$$

$$\Delta E = |l[\omega_e^{HX} - \omega_e x_e^{HX} (1 + 2m - 1)]|, \quad I = \bar{m} r_e^2,$$

$$\lambda = \frac{1 - 0,5292 D / r_e}{7 + 0,5292 D / r_e} \exp\left(\frac{\alpha r_e}{1 + m_H / m_X}\right), \quad \gamma_0^2 = \frac{1 + m_H / m_X}{2 \alpha r_e},$$

α, ε_m – параметры пары частиц HX и M , вычисляемые по $\alpha^{HX}, \alpha^M, \varepsilon_m^{HX}, \varepsilon_m^M$ согласно общим правилам (2.21a), (2.20a).

Характерные величины и примеры

При выборе компонентов процесса HX и M выполняется проверка ограничения (2.20), которое определяется допущениями, принятыми при выводе модельных формул. В модели предполагается существенная роль вращательного механизма. В расчетах следует контролировать соотношение масс m_H и m_X (см. замечание 1).

В данной модели, как и в обобщенной модели SSH, наименьшая погрешность достигается при одноквантовых переходах $|l| = 1$.

В большинстве приводимых ниже примеров ограничимся номерами уровней $m \leq m_{\max}^h$.

Начнем с первой конструктивной формы $P(T; \{m, l\})$ и посмотрим, как ведут себя вероятности $P(T; m, l = \pm 1)$ при увеличении аргумента T .

Возьмем $HX=HBr$, $M=FO$. Ограничение температурного диапазона, определяемое условием (2.21): $T > 290K$. Проверим, имеются ли ограничения температуры справа. Для молекулы HBr значение $m_{max}^h = 12$, т.е. допустимые в расчетах номера уровней колебательно возбужденной молекулы HBr ограничены числом $m_{max}^a = 24$. Выполняя ряд вычислительных экспериментов с одноквантовыми переходами $m \rightarrow m - 1$ и уточняя положение аргумента, при котором вероятность начинает превышать единицу, находим для каждого отдельного номера начального уровня свое значение $T_{eff}(m,1)$. Некоторые оценки $T_{eff}(m,1)$ приводятся ниже:

m	24	12	10	8	6	5	4	3	2	1
T_{eff}	545	4592	5700	7050	8785	9850	11150	12800	15250	19830

На рис.2.4.38 показано поведение вероятности $P(T; \{m\}, l=1)$, со списком $\{m\} = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ при переходе с уровня m на уровень $m - 1$ на температурном диапазоне $<1000 \div 8785>$, ограниченном слева согласно условию (2.21) и справа по условию $P \leq 1$.

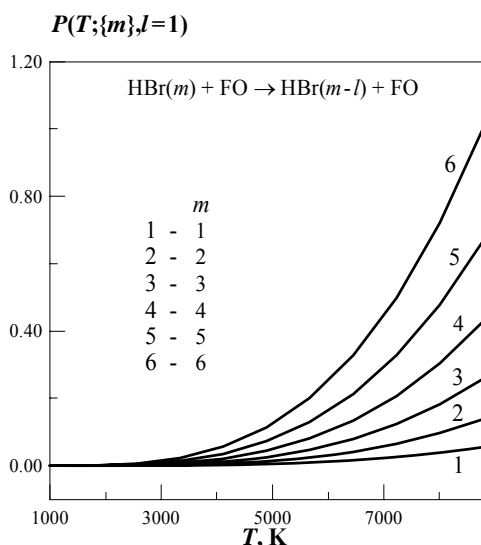


Рис.2.4.38

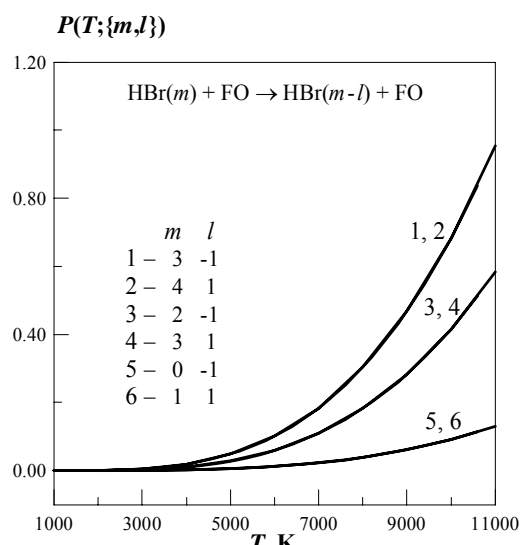


Рис.2.4.39

Проверим симметрию значений вероятности относительно направления перехода: $P(T, m, l) = P(T, m-l, -l)$. Для трех заданных пар параметров перехода (3,-1) и (4, 1), (2,-1) и (3, 1), (0,-1) и (1, 1) на температурном диапазоне $<1000 \div 11000>$ вместо шести линий получаем только три линии (рис.2.4.39), так как $P(T, 3 \rightarrow 4) = P(T, 4 \rightarrow 3)$, $P(T, 2 \rightarrow 3) = P(T, 3 \rightarrow 2)$, $P(T, 0 \rightarrow 1) = P(T, 1 \rightarrow 0)$.

Посмотрим, как зависит вероятность перехода молекулы $HBr(m) \rightarrow HBr(m-1)$ от веса частицы M . В этой модели есть одно предсказуемое ограничение (2.20), связанное с компонентами процесса, и можно предположить, что вес частицы M может влиять на температурный диапазон, в котором применима обобщенная модель заторможенного вращения.

Пусть $m=5$, будем рассматривать одноквантовые переходы $5 \rightarrow 4$ при столкновениях молекулы $HBr(5)$ с несколькими различными частицами. Очевидно, что левые границы T_{min} , определяемые условием (2.20), устанавливаются по массам молекулы HBr и ее партнера по столкновению, а правые границы T_{eff} определены в результате последовательных расчетов. Четкой зависимости T_{eff} от массы частицы M не наблюдается (рис.2.4.40), но совместное влияние всех характеристик каждой частицы заметно разделяет линии $P(T; 5, 1)$.

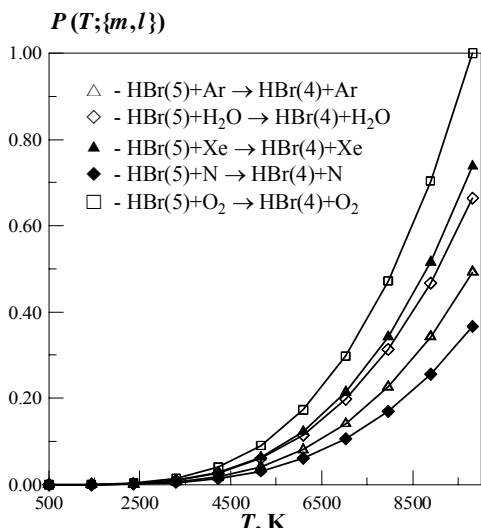


Рис.2.4.40

HBr(5)+M → HBr(4)+M			
	M	T_{min}	T_{eff}
1	Ar	204	12016
2	H ₂ O	452	11063
3	Xe	322	10702
4	N	178	13108
5	O ₂	219	9823

Вернемся к процессам $HBr(m) + FO \rightarrow HBr(m-l) + FO$ и выберем, например, два начальных уровня: $m = 10$ и $m = 5$. Посмотрим, как влияет направление перехода с конкретного начального уровня, т.е. возьмем $l = \pm 1$. Графическое представление двух семейств $P(T;10,l=\pm 1)$ и $P(T;5,l=\pm 1)$ показано на рис.2.4.41.

Перейдем ко второй конструктивной форме $P(m;l,\{T\})$. При низких температурах (начиная от комнатной) влияние направления перехода с различных начальных уровней определяет и все дальнейшее расположение кривых семейства $P(T;\{m,l=\pm 1\})$, как это видно на рис.2.4.42 и рис.2.4.43, где аргументом

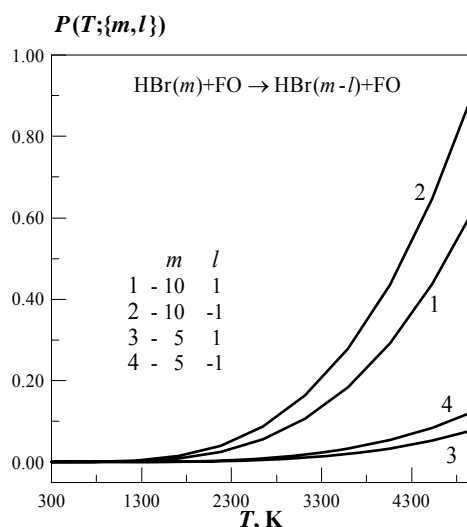


Рис.2.4.41

выбран именно начальный уровень m , $0 \leq m \leq m_{max}^h$. Полученные линии $P(m;l=1,\{T\})$ и $P(m;l=-1,\{T\})$, где $\{T\} = 300, 350, 400, 450, 500$, монотонные по аргументу T , остаются монотонными и по аргументу m .

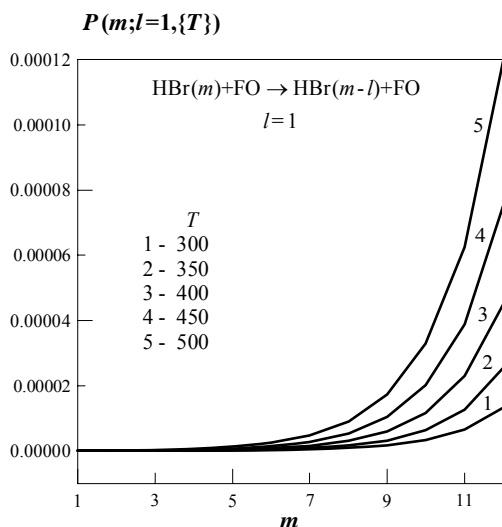


Рис.2.4.42

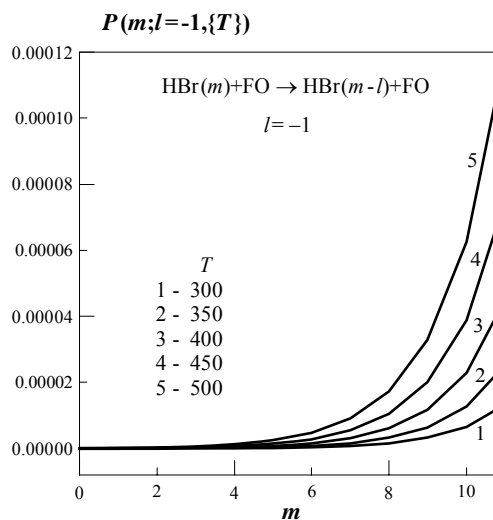


Рис.2.4.43

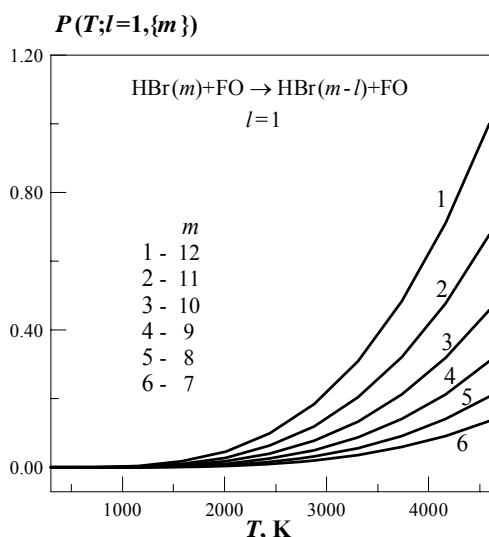


Рис.2.4.44

И, наконец, посмотрим, как ведут себя вероятности процессов $P(T; \{m\}, l=1)$, происходящих на высоких начальных уровнях. Для $m = m_{\max}^h = 12$ мы нашли верхнюю границу температурного диапазона $T_{\text{eff}} = 4592$, поэтому будем проводить сравнение вероятностей на диапазоне $\langle 300 \div 4592 \rangle$. Поведение линий семейства $P(T; \{m\}, l=1)$ для списка $\{m\} = 12, 11, 10, 9, 8, 7$ показано на рис.2.4.44.

2.4.3.2 ЦФ 45. Константа скорости: $k(T, m, l)$

- $[\text{HX}](m) + [\text{M}] \rightarrow \text{HX}(m-l) + \text{M}$;
- колебательный VT-переход $\text{HX}(m) \rightarrow \text{HX}(m-l)$ двухатомной анизотропной молекулы, обладающей малым моментом инерции, при ее столкновении со слабо анизотропной молекулой или бесструктурной частицей M;
- $[k] = \text{см}^3/\text{с}$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметры целевой функции: m, l ;
- ограничения:
 1. компонентов процесса: (2.20);
 2. аргумента: см. (2.21);
 3. параметров процесса: $0 \leq m, m - l \leq m_{\max}^a = 2m_{\max}^h$;
- замечания:
 1. $m_{\text{H}} \ll m_{\text{X}}$;
 2. модель применима для температур, при которых вероятность $P(T, m, l) \leq 1$ (см. ЦФ 44);

Расчетные формулы

По определению, константа скорости процесса (2.33) вычисляется после проверки условия совместимости компонентов (2.20). Формула ЦФ 45 аналогична (2.36), (2.37):

$$k(T, m, l) = Z(T)P(T, m, l),$$

$$Z(T) = 4,571 \cdot 10^{-12} \sqrt{\frac{T}{\mu}} \sigma^2,$$

где

$P(T, m, l)$ – целевая функция ЦФ44 - средняя вероятность этого процесса,

σ – параметр потенциала Леннард-Джонса для частиц HX и M, вычисляемый согласно правилу (2.30а),

μ – приведенная масса частиц HX и M, вычисляемые по массам $m_{\text{HX}}, m_{\text{M}}$ согласно общему правилу (2.20б).

Характерные величины и примеры

Рассмотрим на примере процесса $\text{HBr}(m) + \text{FO} \rightarrow \text{HBr}(m-l) + \text{FO}$, как влияет направление перехода с одного и того же уровня на величину константы скорости. Возьмем два значения начального уровня $m=10$ и $m=5$, и для каждого будем рассматривать одноквантовые переходы вниз и вверх, $l = \pm 1$. На рис.2.4.45 показаны две пары кривых, соответствующих выбранным вариантам на температурном диапазоне $\langle 500 \div 5000 \rangle$.

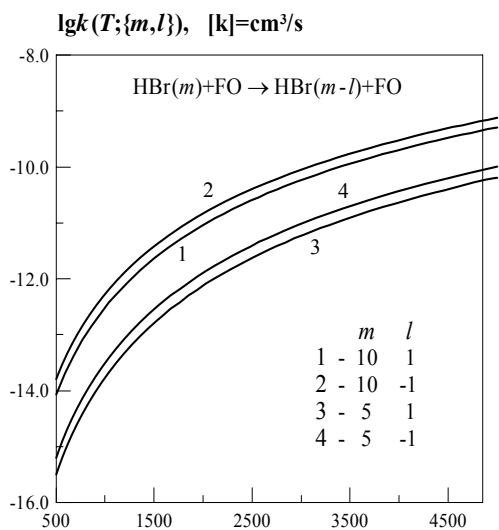


Рис.2.4.45

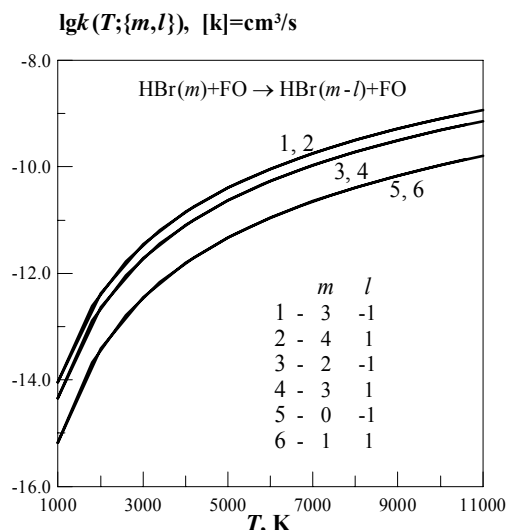


Рис.2.4.46

Проверим симметрию значений вероятности относительно направления перехода: $P(T, m, l) = P(T, m-l, -l)$. Для трех заданных пар параметров перехода (3,-1) и (4, 1), (2,-1) и (3, 1), (0,-1) и (1, 1) на температурном диапазоне $\langle 1000 \div 11000 \rangle$ вместо шести линий получаем только три линии (рис.2.4.46), так как $P(T, 3 \rightarrow 4) = P(T, 4 \rightarrow 3)$, $P(T, 2 \rightarrow 3) = P(T, 3 \rightarrow 2)$, $P(T, 0 \rightarrow 1) = P(T, 1 \rightarrow 0)$.

Следующий эксперимент повторяет условия, принятые при построении рис.2.4.40: столкновение $\text{HBr}(m)$ с различными частицами М. Используя таблицу допустимых температурных диапазонов для пяти различных пар компонентов, рассмотрим поведение констант скорости пяти процессов $\text{HBr}(5) + \text{M} \rightarrow \text{HBr}(4) + \text{M}$, $\text{M} = \text{Ar}, \text{H}_2\text{O}, \text{Xe}, \text{N}, \text{O}_2$ на температурном диапазоне $\langle 500 \div 9823 \rangle$. Полученные кривые $\lg k()$ для указанных процессов показаны на рис.2.4.47.

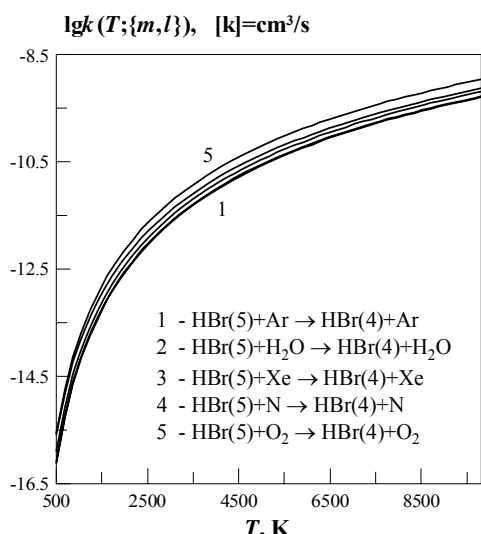


Рис.2.4.47

HBr(5)+M → HBr(4)+M			
	M	$T_{лев}$	T_{eff}
1	Ar	204	12016
2	H ₂ O	452	11063
3	Xe	322	10702
4	N	178	13108
5	O ₂	219	9823

Перейдем ко второй конструктивной форме $k(m;l,\{T\})$.

Рассмотрим поведение функций семейства $\lg k(m;l=\pm 1,\{T\})$, $m = 0, 1, 2, \dots, m_{\max}^h$ при низких температурах, близких к комнатной. Поскольку для процессов $\text{HBr}(m) + \text{FO} \rightarrow \text{HBr}(m-l) + \text{FO}$ было установлено предсказуемое ограничение температуры снизу $T > 290$, то для экспериментов можно брать, например, параметрический список $\{T\} = 300, 350, 400, 450, 500$. На рис.2.4.42 и рис.2.4.43 показаны вероятности P , соответствующие тем условиям, в которых получены константы скорости:

для $l = 1$ – рис.2.4.48, для $l = -1$ – рис.2.4.49.

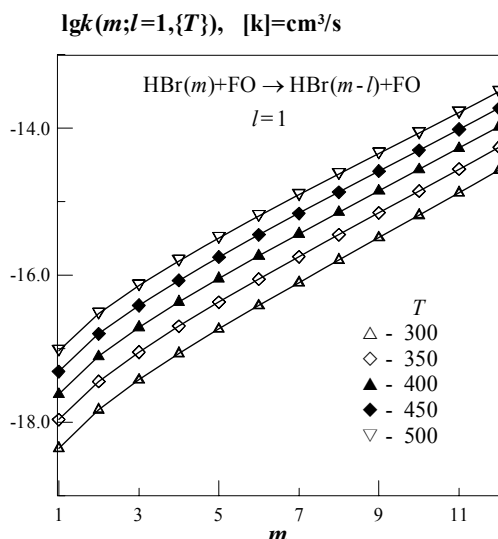


Рис.2.4.48

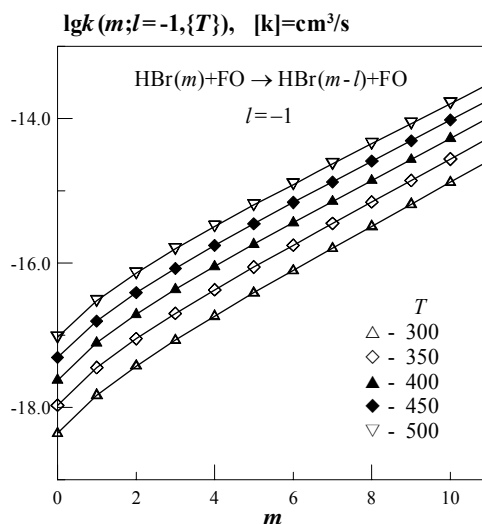


Рис.2.4.49

Вернемся к первой конструктивной форме $\lg k(T;\{m\},l=1)$ и рассмотрим поведение констант скорости процессов, происходящих на высоких начальных уровнях, для тех же условий, что и для расчета вероятности, представленной на рис.2.4.44. Полученные семейства константы скорости показаны на рис.2.4.50.

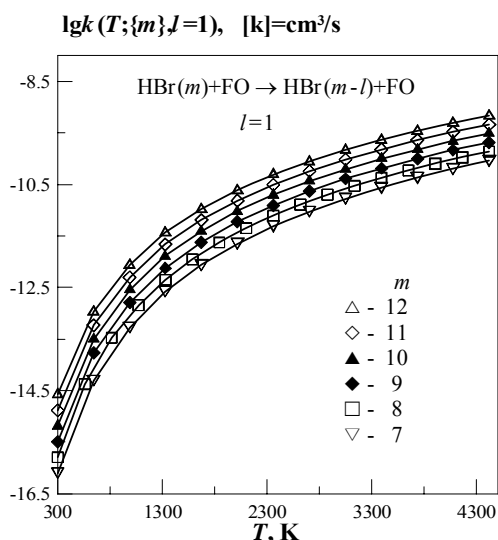


Рис.2.4.50

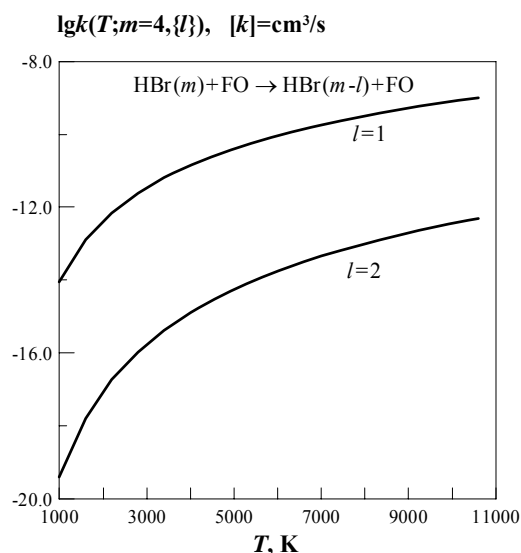


Рис.2.4.51

Рассмотрим случай многоквантовых переходов. Хотя авторы рекомендуют применять модель только для одноквантовых переходов, все же сама модель сформулирована и для параметра l , отличного от единицы. Поэтому попробуем брать $|l| > 1$. Возьмем начальный уровень $m = 4$; для этого уровня при $l = 1$ мы ранее находили верхнюю границу

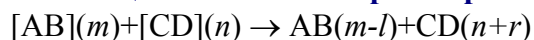
температурного интервала $T_{eff}=11150$. Пусть процессы происходят при температурах $\langle 1000 \div 11000 \rangle$, а параметр l возьмем равным 1 или 2. Результаты проведенных расчетов представлены на рис.2.4.51, где приведены две кривые $\lg k()$, соответствующие $l = 1$ и $l = 2$.

Литература

- 1 Никитин Е.Е., Осипов А.И., Уманский С.Я. // Химия плазмы. М.: Энергоатомиздат. 1989. Вып. 15.
- 2 Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.
- 3 Ландау Л.Д., Теллер Е. // Л.Д. Ландау. Собрание трудов. М.: Наука. 1969. Т.1. С.181
- 4 Неравновесная колебательная кинетика/ Сб. под ред. Капителли М. М.: Мир. 1989.
- 5 Никитин Е.Е., Осипов А.И. Колебательная релаксация в газах // Итоги науки и техники. ВИНТИ АН СССР М. 1977.
- 6 Schwartz R.N., Slavsky Z.J., Herzfeld K.F. // J. Chem. Phys. 1952. Vol.2. P.1591.
- 7 Справочник «Физико-химические процессы в газовой динамике» под ред. Г.Г. Черного и С.А. Лосева, том 1 «Динамика физико-химических процессов в газе и плазме». М., Научный мир, 207, 399 с.
- 8 Adamovich I.V., Macheret S.O., Rich J.W., Treanor C.E. Journal of Thermophysical Heat Transfer. Vol.12. №1. 1998. P.57.
- 9 Никитин Е.Е., Уманский С.Я., Шалашилин Д.В. // Хим. физика. 1989. Т.8. № 8. С.1011.
- 10 Kenner E.H. // Can. J. Phys. 1958. Vol.36. P.371.
- 11 Treanor C.E. // J. Chem. Phys. 1965. Vol.43. P.532.
- 12 Zelechow A., Rapp D., Sharp T.E. // J. Chem. Phys. 1968. Vol.49. P.286.

РАЗДЕЛ 2.5 КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ VV-ПЕРЕХОДЫ

2.5.1 Обобщенная SSH – теория нерезонансного VV-перехода



2.5.1.1 Средняя вероятность (ЦФ 46)

2.5.1.2 Константа скорости (ЦФ 47)

2.5.2 Теория возмущенного гармонического осциллятора:

VV-переход с одинаковым обменом квантами



2.5.2.1 Средняя вероятность (ЦФ 48)

2.5.2.2 Константа скорости (ЦФ 49)

2.5.3 Обобщенная теория заторможенного вращения



2.5.3.1 Средняя вероятность (ЦФ 50)

2.5.3.2 Константа скорости (ЦФ 51)

В разделе рассматриваются три модели VV-переходов. Колебательно возбужденные молекулы моделируются ангармоническим осциллятором Морзе.

Обобщенная модель по теории SSH для процессов, происходящих в нерезонансном режиме:



где AB и CD - молекулы, у которых веса их атомов различаются незначительно.

В данной модели допустимы вариации параметров перехода m , n от 0 до их возможных максимальных значений m_{\max}^a и n_{\max}^a , а для параметров скачка l , r рекомендованы величины $|l|=1$, $|r|=1$, при которых погрешность модели минимальна. Температурный диапазон ограничен слева условием (2.21), где параметр ε_m вычисляется по атрибутам ε_m^{AB} , ε_m^{CD} молекул AB и CD согласно общему правилу (2.21a). О правой температурной границе применимости модели можно говорить, имея в виду естественное ограничение температурного диапазона $T=T_{eff}$, при котором значение монотонно возрастающей вероятности становится больше единицы $Q(T,m,l,n,r)>1$, аналогично этой модели для VT-перехода.

Модель возмущенного гармонического осциллятора для процессов (2.39), происходящих с обменом одинаковым числом квантов ($l=r$). Здесь допускается изучение резонансных переходов, но применимость модели ограничена четырьмя реальными процессами: в роли колебательно возбужденных молекул AB и CD допустимы только N_2 и O_2 ; кроме того, авторы оговаривают и величину температурного диапазона: рекомендован для расчетов температурный диапазон $\langle 200 \div 10000 \rangle$, а диапазоны квантовых чисел ограничены независимо от реальных максимальных значений m_{\max}^a и n_{\max}^a для молекул N_2 и O_2 : $0 \leq m$, $m-l$, n , $n+l \leq 40$. При этом допустимы значения параметра скачка $|l| \leq 5$. Вероятности Q для VV-переходов так же немонотонны по T , как и вероятности P для VT-переходов.

Обобщенная модель заторможенного вращения для процессов



где НХ - существенно несимметричная молекула, а CD - молекула с атомами, веса которых различаются незначительно.

Как и в случае рассмотрения колебательно поступательного энергообмена в обобщенной модели заторможенного вращения (см. раздел 2.4) применение этой модели при моделировании колебательно колебательного энергообмена ограничено условием (2.20), где параметры α и μ вычисляются по атрибутам α^{HX} , α^{CD} , m_{HX} , m_{CD} молекул НХ и CD согласно общим правилам (2.20а), (2.20б). Квантовые числа m и n могут изменяться от 0 до своих максимальных значений соответственно $0 \leq m$, $m-l \leq m_{\text{max}}^a$, $0 \leq n$, $n+r \leq n_{\text{max}}^a$, а для параметров скачка рекомендованы $|l|=1$, $|r|=1$, поскольку именно для этих значений погрешность модели минимальна.

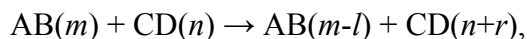
Кроме того, в данной модели действует ограничение аргумента слева по условию (2.21), где параметр ε_m вычисляется для пары частиц НХ и CD по атрибутам $\varepsilon_m^{\text{HX}}$, $\varepsilon_m^{\text{CD}}$ согласно правилу (2.21а).

Средние вероятности $Q(T, m, l, n, r)$ являются монотонно возрастающими функциями по аргументу T , и при монотонности функции $Q()$ условие $Q > 1$ может быть ограничением температурного диапазона справа.

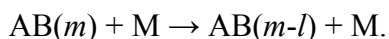
2.5.1 ОБОБЩЕННАЯ SSH-ТЕОРИЯ НЕРЕЗОНАНСНОГО VV-ПЕРЕХОДА

Назначение модели

Определение константы скорости и вероятности колебательно-колебательного энергообмена с передачей дефекта энергии в поступательную степень свободы (VV-обмен) при столкновении двух двухатомных гомоядерных или гетероядерных молекул с близкими по массе атомами,



а также колебательно-поступательного обмена (VT-обмен) при столкновении такой молекулы со сферически-симметричной бесструктурной частицей [1-6]:



Метод моделирования

Решение задачи столкновения в квазиклассическом приближении.

Допущения

1. Колебания молекул моделируются радиальными колебаниями сферы, возбуждение и дезактивация которых вызывается только относительным радиальным движением молекул, так что задача о трехмерном столкновении сводится к линейной задаче, а вращение не участвует в энергообмене.
2. Молекулы моделируются осцилляторами Морзе, не учитывается изменение частоты колебаний при столкновении.
3. Потенциал межмолекулярного взаимодействия АВ-CD является потенциалом отталкивательного типа $U = V_0' \exp(-\alpha\rho)$, $\rho = R - (x_1/2) - (x_2/2)$, причем $\alpha x_1 \ll 1$, $\alpha x_2 \ll 1$, где $x_1 = r_1 - r_{e1}$, $x_2 = r_2 - r_{e2}$. Потенциал представляется в виде суммы потенциала без учета

колебаний $U = V_0 \exp(-\alpha R)$ и возмущения $U = V_0 \exp(-\alpha R)[\exp(\alpha x_1 / 2 + \alpha x_2 / 2) - 1]$. Для описания взаимодействия АВ-М используется такой же потенциал в предположении $x_2 = 0$. Здесь и далее индекс 1 относится к молекуле АВ, индекс 2 – к молекуле CD или частице М.

4. При вычислении матричных элементов волновые функции осциллятора Морзе заменяются волновыми функциями гармонического осциллятора.

Ограничения

1. Массы атомов А и В, а также С и D отличаются незначительно, так что $[(m_A + m_B)/(m_A - m_B)] \ll 1$, $[(m_C + m_D)/(m_C - m_D)] \ll 1$.
2. Резонансный VV-обмен не рассматривается.
3. Применение модели ограничено значениями температуры, при которой средняя вероятность колебательного перехода $P(T) < 1$.

2.5.1.1 ЦФ 46. Средняя вероятность: $Q(T, m, l, n, r)$

- $[AB](m) + [CD](n) \rightarrow AB(m-l) + CD(n+r)$;
- $[Q] = \delta/p$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметры целевой функции: m, l, n, r ;
- ограничения:
 1. аргумента: $T > \varepsilon_m 11604$ (2.21);
 2. параметров: $0 \leq m, m-l \leq m_{\max}^a, 0 \leq n, n+r \leq n_{\max}^a$;
 3. при АВ=CD переход не является резонансным;
- замечания:
 1. массы атомов А и В, С и D различаются незначительно;
 2. в случае резонансного VV-перехода модель не применима;
 3. модель применима только для температур, при которых $Q(T, m, l, n, r) \leq 1$;

Расчетные формулы

По определению, вероятность процесса (2.39)

$$Q(T, m, l, n, r) = \frac{1}{9} f_{at}(T) Z_v^{AB} Z_v^{CD} Z_{tr}(T),$$

где

$$f_{at}(T) = \exp(11604 \cdot \varepsilon_m / T),$$

$$Z_v^{AB} = \frac{1}{|l|!^2} R_{ml} \left(16,84 \frac{\alpha^2}{m_{AB} (\omega_e^{AB} - 2\omega_e x_e^{AB})} \right)^{|l|},$$

$$Z_v^{CD} = \frac{1}{|r|!^2} R_{nr} \left(16,84 \frac{\alpha^2}{m_{CD} (\omega_e^{CD} - 2\omega_e x_e^{CD})} \right)^{|r|},$$

$$R_{ml} = \begin{cases} (m-l+1) \cdot \dots \cdot m, & \text{если } l > 0 \\ (m+1) \cdot \dots \cdot (m-l), & \text{если } l < 0 \end{cases},$$

$$R_{nr} = \begin{cases} (n+1) \cdot \dots \cdot (n+r), & \text{если } r > 0 \\ (n+r+1) \cdot \dots \cdot n, & \text{если } r < 0 \end{cases},$$

$$Z_{tr}(T) = 1,62 \left(\frac{\theta_{LT}}{\theta^*} \right)^2 \int_0^\infty \frac{e^{-z} dz}{sh^2 \left[2 \frac{\sqrt{\theta_{LT}}}{\theta^*} \left(\sqrt{zT + \theta^*} - \sqrt{zT} \right) \right]},$$

$$\theta_{LT} = 0,212 \frac{\mu \Delta\Omega^2}{\alpha^2}, \quad \theta^* = 1,4388 \Delta\Omega, \quad \Delta\Omega = |(\omega_1 - \omega_3) + (\omega_2 - \omega_4)|,$$

$$\omega_1 = \omega_e^{AB} \left(m + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e^{AB} \left(m + \frac{1}{2} \right)^2, \quad \omega_2 = \omega_e^{CD} \left(n + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e^{CD} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2,$$

$$\omega_3 = \omega_e^{AB} \left(m - l + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e^{AB} \left(m - l + \frac{1}{2} \right)^2,$$

$$\omega_4 = \omega_e^{CD} \left(n + r + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e^{CD} \left(n + r + \frac{1}{2} \right)^2,$$

$\alpha, \varepsilon_m, \mu$ – параметры столкновения частиц АВ и CD, вычисляемые по величинам $\alpha^{AB}, \alpha^{CD}, \varepsilon_m^{AB}, \varepsilon_m^{CD}, m_{AB}, m_{CD}$ согласно общим правилам (2.20б), (2.21а), (2.20а).

Характерные величины и примеры

Поскольку для $|l|=1, |r|=1$ погрешность обобщенной модели SSH минимальна, большая часть приводимых ниже примеров выполнена именно для одноквантовых переходов.

Возьмем для примера процесс



Согласно условию (2.21), устанавливаем нижнюю границу температурного диапазона для данной пары компонентов $T > 87$ и фиксируем максимальные допустимые номера квантовых чисел $m_{\max}^a = 2m_{\max}^h = 54$ и $n_{\max}^a = 2n_{\max}^h = 68$.

При рассмотрении примеров VV-переходов, как и ранее при VT-переходах, будем ограничиваться средними номерами начальных уровней, т.е. будем брать номера уровней около $m = 0, 1, 2, \dots, m_{\max}^h$ и $n = 0, 1, 2, \dots, n_{\max}^h$.

Для представления вероятности Q в первой конструктивной форме $Q(T; \{m, l, n, r\})$ зададим пробный температурный диапазон $\langle 500 \div 20500 \rangle$ и различные варианты наборов параметров m, l, n, r , определяющих начальные и конечные состояния обоих компонентов процесса (2.41).

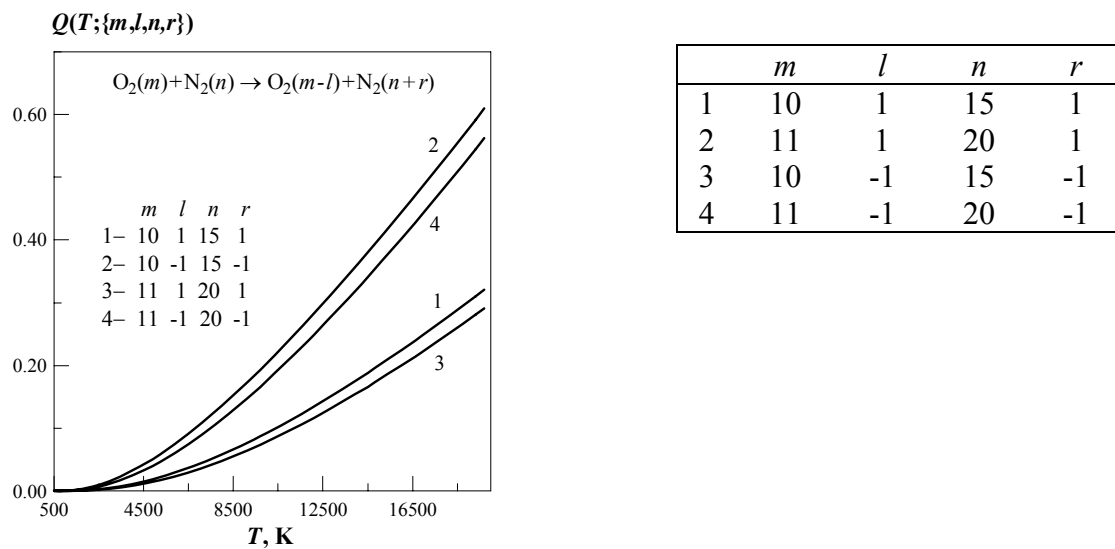


Рис.2.5.1

Получаемые линии семейства $Q(T; \{m, l, n, r\})$ показаны на рис.2.5.1.

По сравнению с вероятностными функциями предыдущих разделов здесь получаются значительно меньшие значения вероятности (для процессов (2.35) мы видели, что величина $T = T_{eff}$, где вероятность Q уже достигала единицы, была равна 13980 К). Кроме того, заметна существенная разница между вариантами 2, 4 и 1, 3: сказывается разница в начальных состояниях второго компонента.

Сохраняется ли свойство симметрии вероятности Q относительно направления переходов $m \rightarrow m-l, n \rightarrow n+r$? В п.2.3.4.1. было установлено, что для VT-переходов $P(T, m, l) = P(T, m-l, -l)$. Проверим, можно ли ожидать, что

$$Q(T, m, l, n, r) = Q(T, m-l, -l, n, r) \quad \text{или}$$

$$Q(T, m, l, n, r) = Q(T, m, l, n+r, -r), \quad \text{или}$$

$$Q(T, m, l, n, r) = Q(T, m-l, -l, n+r, -r) ?$$

Зададим начальные состояния молекул O_2 и N_2 : $m=20, n=30$ и будем рассматривать одноквантовые переходы с параметрами скачка $l = \pm 1, r = \pm 1$. Выполним ряд вычислений с наборами квантовых чисел m, l, n, r :

	m	l	n	r
1	20	1	30	1
2	19	-1	30	1
3	20	1	31	-1
4	19	-1	31	-1

и вместо графика приведем таблицу полученных значений вероятностей $Q(T; \{m, l, n, r\})$:

T	1	2	3	4
1000	$3.97 \cdot 10^{-3}$	$2.13 \cdot 10^{-12}$	$2.13 \cdot 10^{-12}$	$3.97 \cdot 10^{-3}$
5000	0.2025	$2.51 \cdot 10^{-6}$	$2.51 \cdot 10^{-6}$	0.2025
7000	0.3767	$2.24 \cdot 10^{-5}$	$2.24 \cdot 10^{-5}$	0.3767
11000	0.8001	$3.00 \cdot 10^{-4}$	$3.00 \cdot 10^{-4}$	0.8001
12600	0.9877	$6.11 \cdot 10^{-4}$	$6.11 \cdot 10^{-4}$	0.9877

Как видно из приведенной таблицы,
– совпадают результаты вариантов 2, 3 и результаты 1, 4;

– в случаях одинаково направленных переходов обоих компонентов (оба вверх 2 или оба вниз 3) вероятности на много порядков ниже, чем при разнонаправленных переходах: 1 (первый вниз, второй вверх) или 4 (первый вверх, второй вниз).

Полная симметрия вероятности

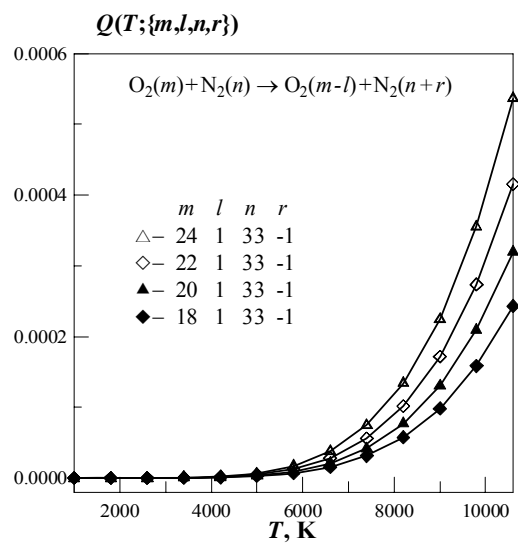
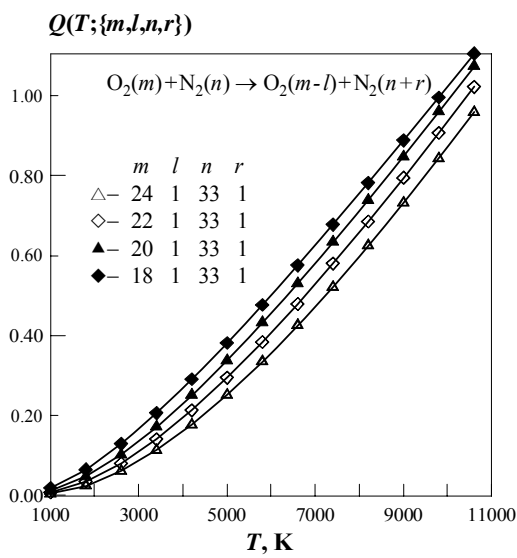
$$Q(T, m, l, n, r) = Q(T, m-l, -l, n+r, -r) \tag{2.42}$$

означает, что оба компонента процесса, переходя в новое состояние $m \rightarrow m-l, n \rightarrow n+r$, с той же вероятностью возвращаются в исходное состояние $m-l \rightarrow m, n+r \rightarrow n$. Вероятность того, что в исходное состояние вернется только один компонент, ничтожно мала, как это видно из несовпадения и очень большой разницы вариантов 1, 2 и 3, 4.

Можно сделать общее предположение: если оба компонента меняют свое состояние в одном и том же направлении (оба вниз, или оба вверх), то вычисленная вероятность получается на несколько порядков меньше, чем тогда, когда компоненты меняют свои состояния в разных направлениях и на одинаковый скачок.

Продолжим эксперименты с процессами (2.41). Сначала найдем характерные значения температуры, при которых вероятность Q достигает значения, близкого к единице или превышающего единицу.

Рассмотрим несколько вариантов задания наборов m, l, n, r на различных температурных диапазонах. Сначала будем менять начальное состояние первого компонента m , оставляя параметры второго компонента n, r без изменения. Выберем начальные состояния m и n вблизи $m = m_{\max}^h, n = n_{\max}^h$, так как именно здесь в пределах $0 \leq m \leq m_{\max}^h, 0 \leq n \leq n_{\max}^h$ вероятности могут получиться наибольшими (аналогично тому, как это было в модели V.03vt): $\{m\} = 24, 22, 20, 18, n = n_{\max}^h - 1 = 33$. Пусть первый компонент переходит на один уровень вниз ($l = 1$), а второй компонент – на один уровень вверх ($r = 1$), как показано на рис.2.5.2.

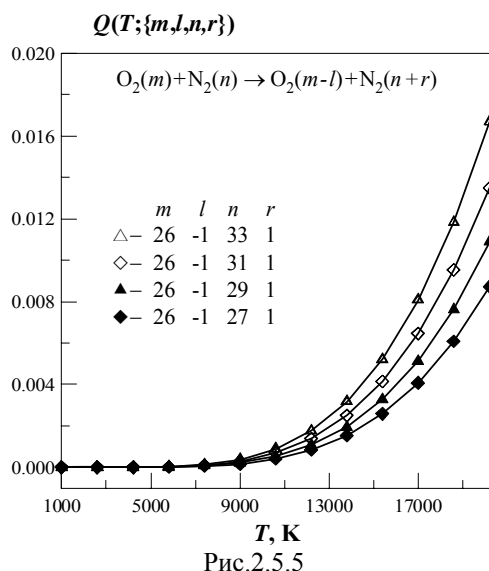
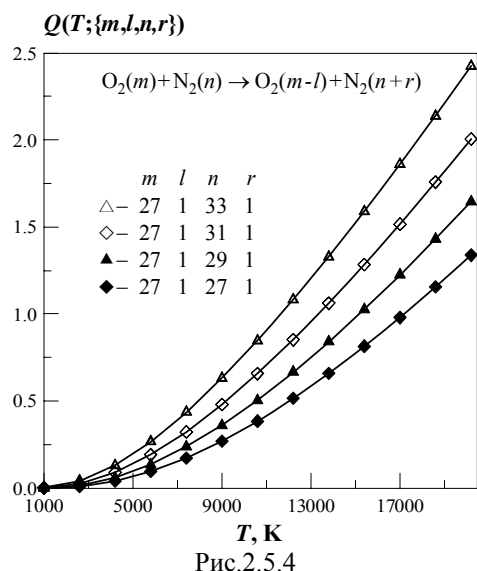


Повторим последний эксперимент, но для второго компонента выберем противоположное направление ($r = -1$), т.е. будем оценивать вероятности переходов обоих компонентов вниз, исходя из высоких начальных состояний (вблизи m_{\max}^h, n_{\max}^h).

Достигнем ли мы в этом случае значений $T = T_{\text{eff}}$, где вероятность Q становится равной единице? Рис.2.5.3 показывает, что на том же температурном интервале вычисляемые

значения вероятностей получаются на много порядков меньше, чем при разнонаправленных переходах, как это было на рис.2.5.2.

Оставим теперь без изменения переход первого компонента с уровня m_{\max}^h на один уровень вниз $27 \rightarrow 26$, а для второго компонента будем менять начальное состояние $\{n\} = 33, 31, 29, 27$, рассматривая одноквантовые переходы второго компонента вверх, $r = 1$. Ожидаем, что в этом эксперименте, подобно рис.2.5.2, мы также достигнем $T = T_{eff}$ на тех температурных диапазонах, на которых обычно изучаются процессы класса V. Полученные результаты показаны на рис.2.5.4.



Оставим прежнее правило изменения состояний второго компонента, а для первого компонента выберем одноквантовый переход вверх ($l = -1$) с предпоследнего уровня $m_{\max}^h = 26$. Рис.2.5.5 показывает, что на том же температурном интервале вычисляемые значения вероятностей получаются на много порядков меньше, чем в случае разнонаправленных переходов, представленных выше на рис.2.5.4. Конечно, на традиционных температурных диапазонах значение $Q()=1$ здесь вряд ли может быть достигнуто.

Проведем еще несколько экспериментов, используя вторую конструктивную форму.

Продолжая эксперименты с процессами (2.41), будем рассматривать вероятности одноквантовых разнонаправленных переходов, считая аргументом начальное состояние первого компонента m при замороженном начальном состоянии второго компонента $n = n_{\max}^h - 1$. Температура T при этом становится простым параметром, и мы можем назначить его семействообразующим параметром, задавая список $\{T\}$. Таким образом, можно построить семейство, описанное второй конструктивной формой $Q(m; l=1, n=n_{\max}^h - 1, r=1, \{T\})$.

Поведение вероятностей для (2.41) при $\{T\} = 1000, 3000, 5000$ показано на рис.2.5.6.

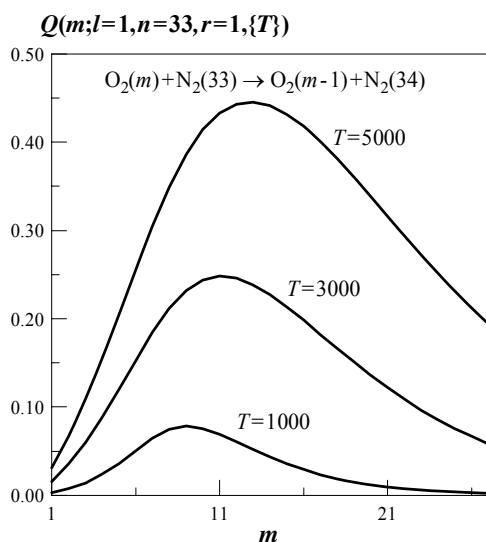


Рис.2.5.6

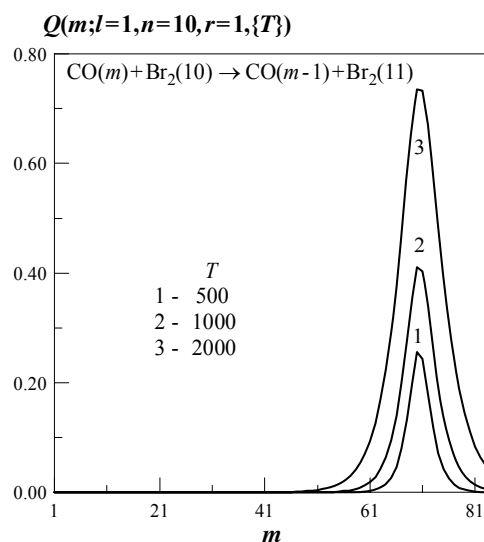


Рис.2.5.6а

Интересная картина получается на полном интервале допустимых значений начального номера $0 \leq m \leq m_{\max}^a$ для другой пары компонентов: $CO(m)$ и $Br_2(n)$. Здесь по условию (2.21) левая граница температурного диапазона $T > 226$, а максимальное значение квантового числа $m_{\max}^a = 84$. Выберем для второго компонента фиксированные значения $n = 10$ и $r = 1$, сформируем параметрический список $\{T\} = 500, 1000, 2000$ и получим семейство $Q(m; l=1, n=10, r=1, \{T\})$, показанное на рис.2.5.6а.

Максимальные значения вероятностей в экспериментах, показанных на последних двух рисунках:

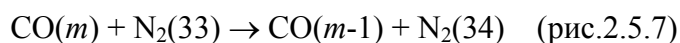
Рис.2.5.6:

T	m	Q_{\max}
1000	9	0.07834
3000	11	0.2480
5000	13	0.4456

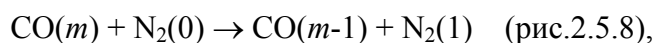
Рис.2.5.6а:

T	m	Q_{\max}
500	70	0.256
1000	70	0.411
2000	70	0.736

Аналогичные эксперименты выполним для компонентов $CO(m)$ и $N_2(n)$, выбирая в качестве вариантов задания начального индекса второго компонента значения n вблизи n_{\max}^h и минимального номера $n = 0$. По условию (2.20) имеем ограничение элементов параметрического температурного списка $T > 84$ и значения $m_{\max}^h = 42$, $n_{\max}^h = 34$. Таким образом, рассматриваются разнонаправленные переходы



и



реализуя соответственно конструктивные формы $Q(m; l=1, n=n_{\max}^h - 1, r=1, \{T\})$ и $Q(m; l=1, n=0, r=1, \{T\})$ на диапазоне аргумента $m < 1 \div 42 >$.

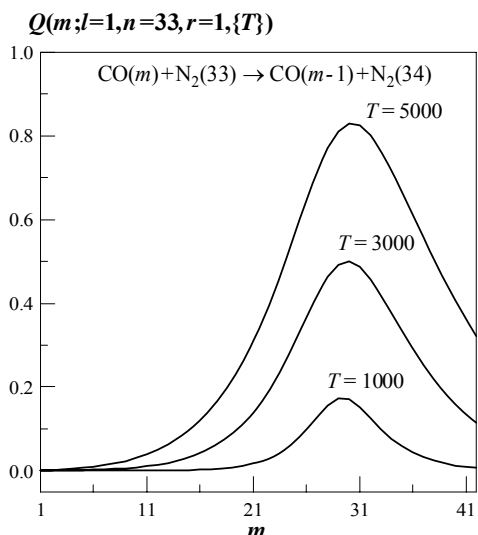


Рис.2.5.7

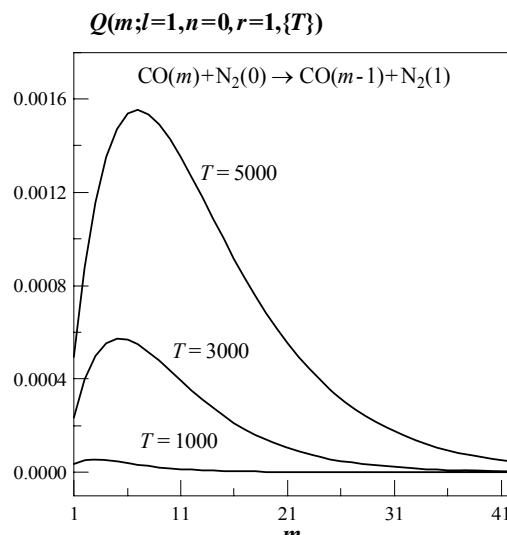


Рис.2.5.8

Выберем далее для экспериментов компоненты $AB=\text{N}_2$ и $CD=\text{O}_2$; по условию (2.21) имеем такое же ограничение температуры $T > 87$, что и для (2.41), и соответствующие значения квантовых чисел $m_{\max}^h = 34$, $n_{\max}^h = 27$. В общем виде запись процессов имеет вид



Рассмотрим одноквантовые разнонаправленные переходы $\{m, l, n, r\} = \{m, 1, n_{\max}^h - 1, 1\}$, $m = \langle 1 \div 34 \rangle$, $n_{\max}^h = 27$ для более широкого списка $\{T\}$ (рис.2.5.9).

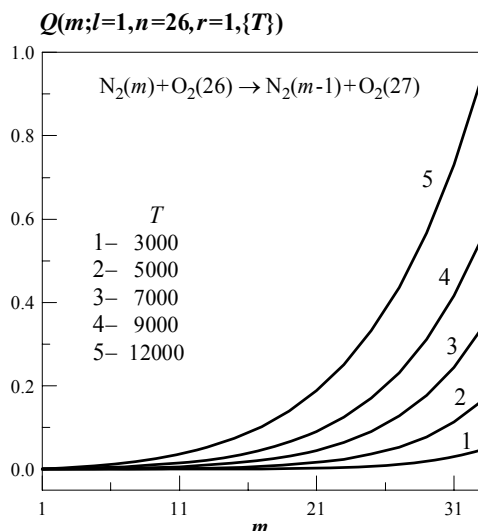


Рис.2.5.9

Из сравнения рис. 2.5.6, 2.5.7 и рис.2.5.9 видно, что для различных пар компонент максимальные значения вероятностей рассмотренных переходов могут достигаться как в конце списка $m=1, 2, 3, \dots, m_{\max}^h$, так и в его средней части.

Посмотрим поведение вероятностей Q при двухквантовых переходах. Вернемся к процессам (2.41) и рассмотрим два частных случая разнонаправленных переходов $\{m, l, n, r\}$: $m, 2, 33, 1$ и $m, 2, 32, 2$, где аргумент n меняется на диапазоне $\langle 2 \div 27 \rangle$, а параметр T задан списком $\{T\} = 3000, 5000, 7000$.

В первом случае при двухквантовом переходе первого компонента вниз происходит одноквантовый переход вверх второго компонента (рис.2.5.10), а во втором случае оба компонента совершают двухквантовые переходы в тех же направлениях – первый вниз, второй – вверх (рис.2.5.11).

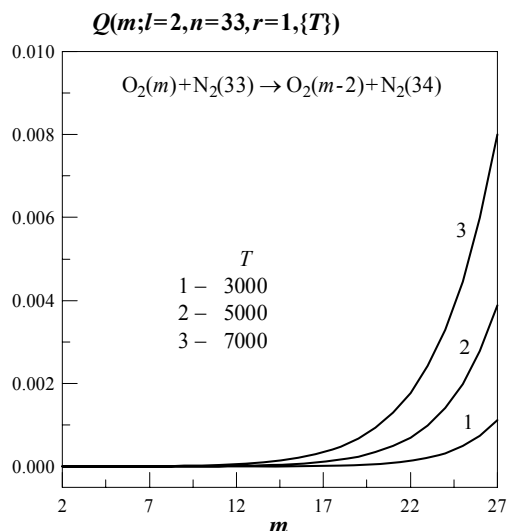


Рис.2.5.10

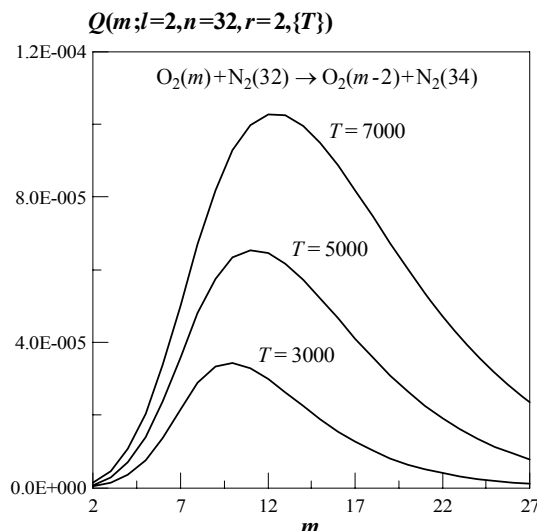


Рис.2.5.11

Видно, что при двухквантовом переходе первого компонента и одноквантовом переходе второго компонента соответственно вниз и вверх получаются величины вероятностей в среднем на два порядка больше, чем при одинаково двухквантовых переходах обоих компонентов в тех же направлениях.

В завершение проведем еще два показательных эксперимента, выбирая в качестве первого компонента $N_2(m)$ или $O_2(m)$ и варьируя вторые компоненты. Посмотрим, какова зависимость получающихся величин вероятностей от второго компонента процесса, например, при $l = r = 1$ (разнонаправленные переходы).

Возьмем в качестве первого компонента $N_2(m_{max}^h = 34)$ и группу вторых компонент $\{CD(n_{max}^h)\} = C_2(27), CN(31), CO(42), H_2(9), NO(28), O_2(27)$, переходящих каждый со своего уровня $n_{max}^h - 1$ на один уровень вверх ($n_{max}^h - 1 \rightarrow n_{max}^h$), получим по второй конструктивной форме вероятности $Q(m; l=1, n=n_{max}^h - 1, r=1, T=5000)$ показанные на рис.2.5.12.

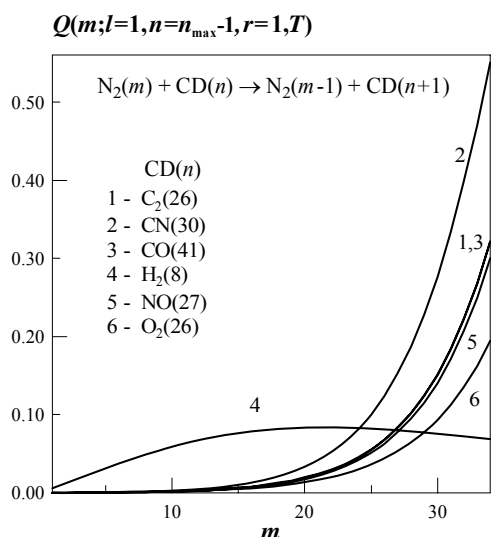


Рис.2.5.12

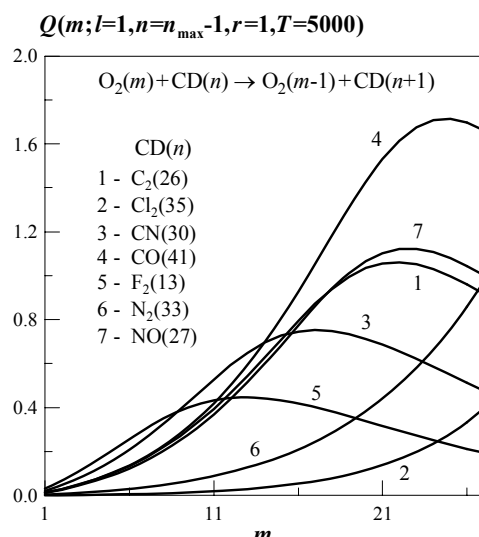


Рис.2.5.13

Возьмем в качестве первого компонента $O_2(m_{max}^h = 27)$, и будем варьировать вторые компоненты, выбирая рабочие значения параметров для O_2 : $m = 1, 2, \dots, 27, l = 1$ и фиксируя для каждого второго компонента соответствующие значения $n = n_{max}^h - 1, r = 1$: $\{CD(n_{max}^h)\} =$

$C_2(27)$, $Cl_2(36)$, $CN(31)$, $CO(42)$, $F_2(14)$, $N_2(34)$, $NO(28)$. Полученные зависимости вероятностей $Q()$ для данной группы процессов с варьируемыми вторыми компонентами по второй конструктивной форме при $T = 5000$ показаны на рис.2.5.13.

2.5.1.2 ЦФ 47. Константа скорости: $k(T, m, l, n, r)$

- $[AB](m) + [CD](n) \rightarrow AB(m-l) + CD(n+r)$;
- $[k] = \text{см}^3/\text{с}$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметры целевой функции: m, l, n, r ;
- ограничения:
 1. аргумента: $T > \varepsilon_m 11604$ (2.21);
 2. параметров: $0 \leq m, m-l \leq 2m_{\max}^h, 0 \leq n, n+r \leq 2n_{\max}^h$;
- замечания:
 1. массы атомов А и В, С и D различаются незначительно;
 2. в случае резонансного VV-перехода модель не применима;
 3. модель применима только для температур, при которых вероятность $Q(T, m, l, n, r) \leq 1$ (ЦФ 46);

Расчетные формулы

По определению, аналогично (2.36), (2.37)

$$k(T, m, l, n, r) = Z(T)Q(T, m, l, n, r),$$

где $Z(T) = 4,571 \cdot 10^{-12} \sqrt{T/\mu} \sigma^2$, параметры μ и σ для пары компонентов АВ и CD вычисляются по атрибутам $m_{AB}, m_{CD}, \sigma^{AB}, \sigma^M$ согласно правилам (2.20б), (2.30а), $Q(T, m, l, n, r)$ – средняя вероятностная нормирующая функция, вычисляемая как целевая функция ЦФ46 по алгоритму п.2.5.1.1.

Характерные величины и примеры

Предварительно отметим, что из приведенных расчетных формул для константы скорости следует, что зависимость этой целевой функции от параметров перехода (начальных состояний компонентов m, n и скачков l, r) проявляется только посредством вероятности $Q()$. Поскольку для вероятности мы экспериментально выявили свойство симметрии относительно направления перехода (2.42), то и для константы скорости это свойство останется справедливым:

$$k(T, m, l, n, r) = k(T, m-l, -l, n+r, -r).$$

Начнем исследования ЦФ 47 с экспериментов в тех же условиях, при которых была получена вероятность $Q()$ на рис.2.5.1: получим константы скорости процесса (2.41) по первой конструктивной форме для четырех вариантов наборов параметров $\{m, l, n, r\}$, определяющих начальные и конечные уровни компонентов O_2 и N_2 . Таким образом, для первого представления о константе скорости переходов (2.41) мы построим на температурном диапазоне $\langle 500 \div 20500 \rangle$ семейство $\lg k(T; \{m, l, n, r\})$, показанное на рис.2.5.14.

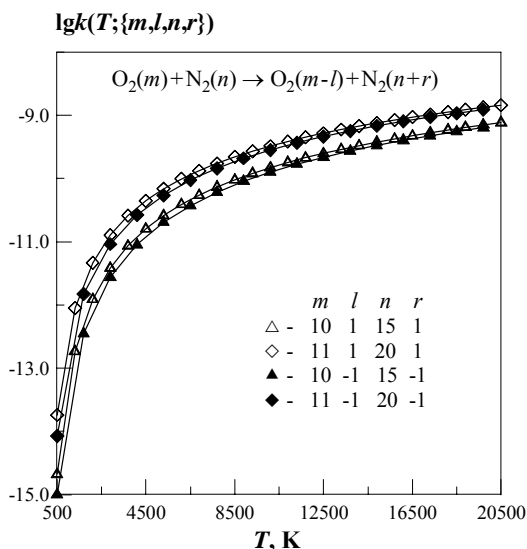


Рис.2.5.14

Посмотрим, как влияют на константу скорости манипуляции с параметрами перехода, которые мы выполняли при изучении вероятностей как показано на рис.2.5.2 и 2.5.3. Ограничимся пока только одноквантовыми переходами.

Сначала заморозим состояние второго компонента и будем менять начальное состояние первого компонента: $m = 24, 22, 20, 18$; пусть начальное состояние второго компонента $n = n_{\max}^h - 1 = 33$, а параметры скачка возьмем с одинаковым знаком, т.е. будем рассматривать разнонаправленные переходы, $l = r = 1$.

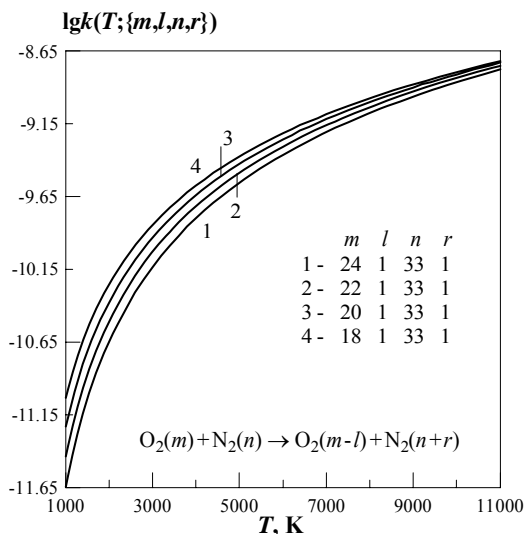


Рис.2.5.15

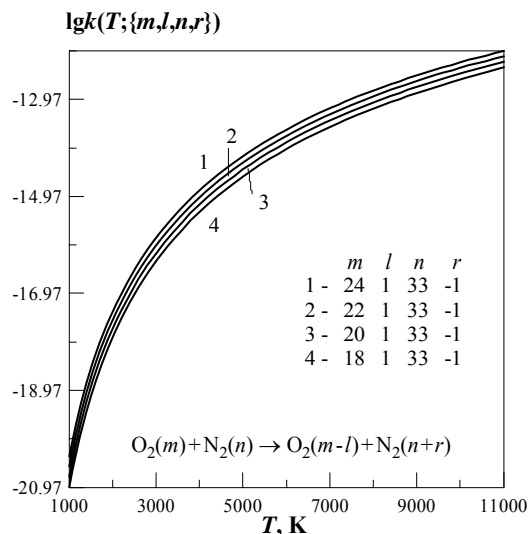


Рис.2.5.16

Как было видно из рис.2.5.2, при температурах порядка 10000 вероятность Q становилась больше единицы, и в соответствии со стандартным пониманием вероятности, мы должны были ограничить температурные диапазоны применимости модели установленными значениями T_{eff} . В данной ситуации интересно посмотреть, как отразится на величине $k(T; m, l, n, r)$ тот факт, что вероятность перехода $Q(T; m, l, n, r)$ стала неестественно больше единицы. Как видно на рис.2.5.15, в поведении функций семейства, соответствующих вариантам $\{m\}$ при $T > T_{eff}$, не наблюдается ничего необычного.

Теперь для константы скорости $k()$ восстановим условия эксперимента, выполненного на рис.2.5.3 для вероятности $Q()$. Все условия оставим такими же, как для $Q()$, выбирая

параметр скачка r так, чтобы оба компонента совершали однонаправленные переходы вниз (рис.2.5.16).

Можно предвидеть, что аналогичное поведение семейства $\lg k(T; \{m, l, n, r\})$ ожидается и в условиях, соответствующих экспериментам, выполненным выше для вероятностей $Q(T; \{m, l, n, r\})$ на рис.2.5.4, 2.5.5.

Продолжая вычислительные эксперименты с процессом (2.41), перейдем ко второй конструктивной форме: выберем в качестве аргумента параметр m - начальное состояние первого компонента, и покажем на рис.2.5.17 поведение семейства $\lg k(m; l=1, n=33, r=1, \{T\})$ в условиях, соответствующих эксперименту для вероятности Q на рис.2.5.6. Согласно полученным ранее результатам, вероятности $Q(m; l=1, n=33, r=1, \{T\})$ достигали своих максимальных значений не при $m = m_{\max}^h$, а на средних уровнях, именно - для $T = 1000, 3000, 5000$ соответственно при $m = 9, 11, 13$.

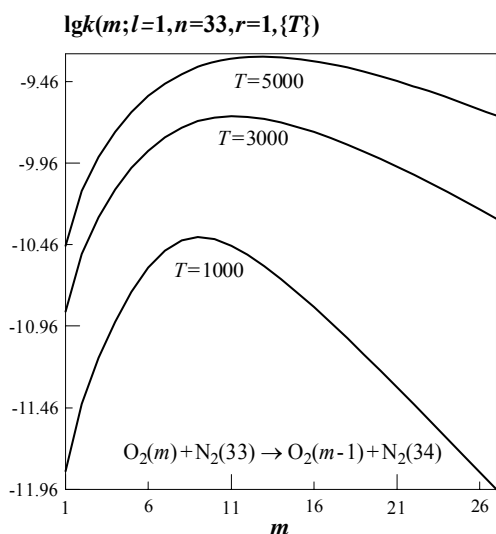


Рис.2.5.17

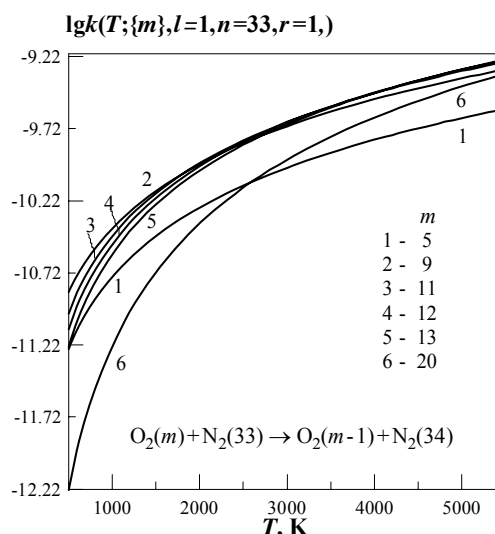


Рис.2.5.18

Посмотрим теперь, как располагаются кривые семейства $k(m; l=1, n=33, r=1, \{T\})$, $\{m\} = 5, 9, 11, 12, 13, 20$, с учетом точек максимума функций $Q(m; \dots)$ и $k(m; \dots)$, показанных на рис.2.5.6 и 2.5.17. Возьмем температурный диапазон $\langle 500 \div 5500 \rangle$, включающий значения из списка $\{T\}$, и получим соответствующее расположение линий семейства $\lg k(T; \{m\}, l=1, n=33, r=1)$, $\{m\} = 5, 9, 11, 12, 13, 20$, показанное на рис.2.5.18.

Видно, что расположение кривых константы скорости, показанных на рис.2.5.18, соответствует вероятностям, полученным в экспериментах на рис.2.5.6.

В отличие от последних примеров, для процессов (2.43) при $\{m, l, n, r\} = \{m, l=1, n=n_{\max}^h - 1, r=1\}$, $m = 1, 2, \dots, m_{\max}^h = 34$ мы ранее получили семейство кривых $Q(m; l=1, n=26, r=1, \{T\})$, представленное на рис.2.5.9. Максимальные значения вероятностей достигались при $m = m_{\max}^h = 34$. Соответствующие линии семейства $\lg k(m; l=1, n=26, r=1, \{T\})$ на диапазоне аргумента $m \langle 1 \div 34 \rangle$ с параметрическим списком $\{T\} = 1000, 3000, 5000$ представлены на рис.2.5.19.

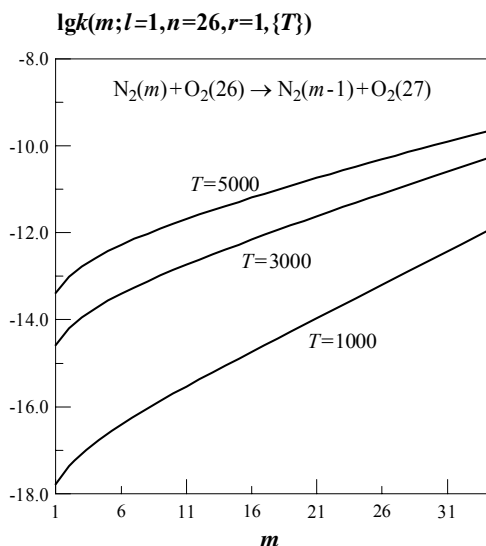


Рис.2.5.19

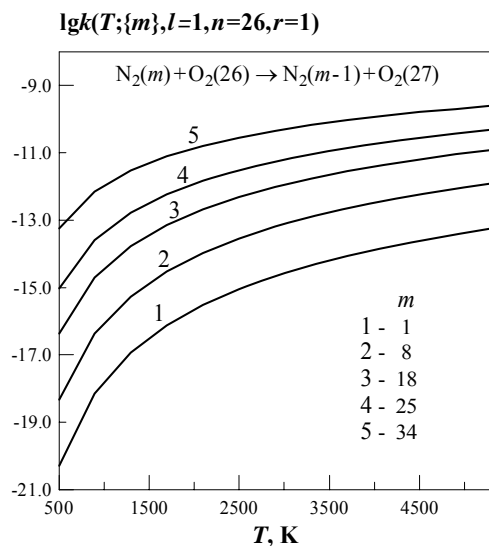


Рис.2.5.20

Вернемся к первой конструктивной форме и рассмотрим поведение константы скорости по аргументу $T <500 \div 5500>$ с параметрическим списком $\{m\} = 1, 8, 18, 25, 34$ для процессов (2.43) при $l=1, n=n_{\max}^h - 1, r=1$ (рис.2.5.20).

Очевидно, что поведение констант скорости для двухквантовых переходов (2.41) аналогично поведению вероятностей Q , показанных на рис.2.5.10 и рис.2.5.11. Перейдем к эксперименту с вариациями второго компонента.

Вернемся к рис.2.5.12 и рассмотрим константы скорости шести процессов $\lg k(m; l=1, n=n_{\max}^h - 1, r=1, T=5000)$, у которых первым компонентом является $N_2(m)$, переходящий в состояние $N_2(m-1)$, $m = 1, 2, 3, \dots, 34$, а вторые компоненты - различные молекулы CD, переходящие каждая со своего уровня $n=n_{\max}^h - 1$ на уровень с номером $n=n_{\max}^h$: $\{CD(n_{\max}^h)\} = C_2(27), CN(31), CO(42), H_2(9), NO(28), O_2(27)$. Полученные константы скорости показаны на рис.2.5.21.

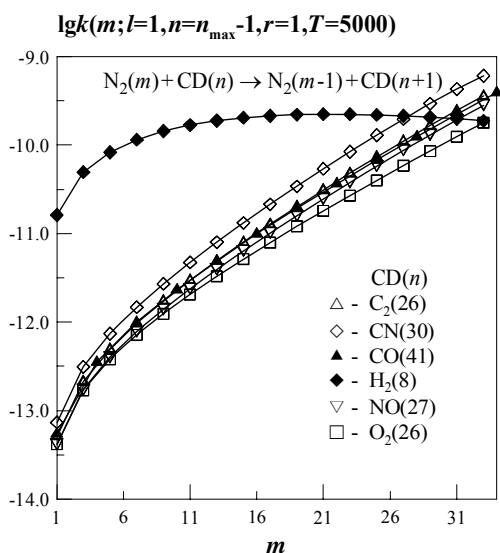


Рис.2.5.21

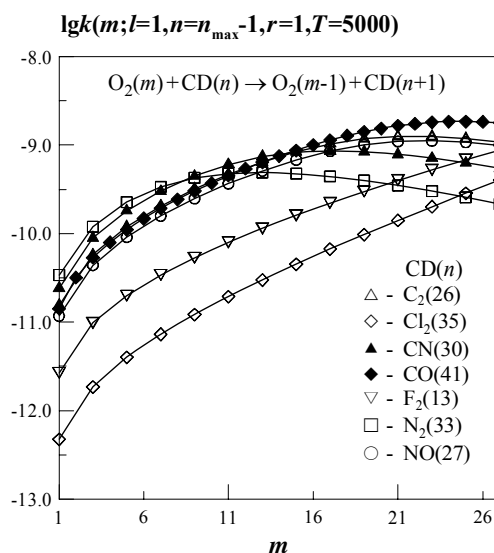


Рис.2.5.22

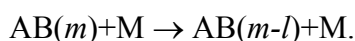
Для полноты представления рассмотрим еще семь процессов, имеющих одинаковый первый компонент. Возьмем в качестве первого компонента молекулу $O_2(m_{\max}^h = 27)$ и,

подобно предыдущему эксперименту, будем варьировать вторые компоненты $\{CD(n_{\max}^h)\} = C_2(27), Cl_2(36), CN(31), CO(42), F_2(14), N_2(34), NO(28)$, предполагая, что каждый из них переходит со своего уровня $n_{\max}^h - 1$ на уровень $n = n_{\max}^h$. Соответствующие вероятности были показаны на рис.2.5.13, теперь мы по второй конструктивной форме получаем функции $\lg k(m; l=1, n = n_{\max}^h - 1, r=1, T=5000)$ для каждого из этих процессов, представленные на рис.2.5.22.

2.5.2 МОДЕЛЬ ВОЗМУЩЕННОГО ГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА; FHO – МОДЕЛЬ

Назначение модели

Определение константы скорости и вероятности колебательно-колебательного энергообмена с передачей дефекта энергии в поступательные степени свободы (VV-обмен) при столкновении двух двухатомных гомоядерных молекул или гетероядерных молекул с близкими по массе атомами, и колебательно-поступательного обмена (VT-обмен) при столкновении такой молекулы со сферически-симметричной и бесструктурной частицей [6]:



Метод моделирования

Решение волнового уравнения Шредингера в полуклассическом приближении по методу Кернера-Тринора [7-9].

Допущения

1. Двухквантовые колебательные переходы реализуются в виде последовательности одноквантовых переходов между соседними состояниями, происходящих во время одного столкновения.
2. Колебания молекул моделируются радиальными колебаниями сферы, возбуждение и дезактивации которых вызывается только относительным радиальным движением молекул, так что задача о трехмерном столкновении сводится к линейной задаче, а вращение не участвует в энергообмене. Анизотропия взаимодействия учитывается с помощью феноменологических стерических факторов.
3. Потенциал межмолекулярного взаимодействия представляется в виде суммы потенциала Морзе и линеаризованного возмущения $(\alpha x_1 / 2 + \alpha x_2 / 2 + \alpha^2 x_1 x_2 / 4)$, где x_1, x_2 - амплитуды колебаний сталкивающихся молекул АВ и CD соответственно (для взаимодействия АВ-М амплитуда $x_2 = 0$ - см.п.3 допущений в описании модели V.3).
4. Колебания молекул моделируются осцилляторами Морзе, однако при вычислении линеаризованных матричных элементов связи между соседними колебательными состояниями используются волновые функции гармонического осциллятора. Изменение частот колебаний при столкновении не учитывается.

Ограничения

1. Массы атомов А и В, а также С и D отличаются незначительно, так что

$$[(m_A + m_B)/(m_A - m_B)] \ll 1, \quad [(m_C + m_D)/(m_C - m_D)] \ll 1.$$

2. Не рассматриваются молекулы в орбитально-вырожденном состоянии.
3. Не рассматриваются столкновения частиц с сильным притяжением (водородная и химическая связь, дальнедействующее мультипольное взаимодействие и др.).

2.5.2.1 ЦФ 48. Средняя вероятность колебательного VV-перехода: $Q(T, m, l, n)$

- $[AB](m) + [CD](n) \rightarrow AB(m-l) + CD(n+l)$;
- $Q(T, m, l, n)$ = вероятность нерезонансного или резонансного VV-перехода с обменом одинакового числа квантов $AB(m) \rightarrow AB(m-l)$, $CD(n) \rightarrow CD(n+l)$;
- $[Q] = \bar{b}/p$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметры целевой функции: m, l, n ;
- ограничения:
 1. компонентов процесса: рассматриваются VV-обмены только для молекул N_2 и O_2 ;
 2. аргумента: $200 \leq T \leq 10000$ К;
 3. параметров процесса: $0 \leq m, m-l \leq 40, 0 \leq n, n+l \leq 40, |l| \leq 5$;
- замечания:
 1. необходимые расчетные данные для молекул N_2 и O_2 даны авторами модели [6];
 2. выбор компонентов определяется наличием информации: в авторском варианте приведены внутренние согласованные по размерностям характеристики молекул и нормирующие множители для изучения столкновений $N_2 - N_2$, $N_2 - O_2$, $O_2 - N_2$, $O_2 - O_2$;
 3. условие применимости модели $Q(T, m, l, n) \leq 1$ всегда выполняется при соблюдении ограничений 2) и 3).

Расчетные формулы

По определению, для процессов VV-обмена с одинаковым числом квантов $[AB](m) + [CD](n) \rightarrow AB(m-l) + CD(n+l)$ вероятность

$$Q(T; m, l, n) = \frac{L}{|l|!} R_{ml} R_{nl} \frac{P_{res}^{|l|}}{\left[1 + 2 \frac{I_{ml} I_{nl} P_{res}}{1 + |l|} \right]^{1+|l|}},$$

где

$$L = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{2}{3} \lambda\right) \left[3 - \exp\left(-\frac{2}{3} \lambda\right) \right],$$

$$\lambda = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{1}{|l|} \sqrt{\frac{\theta_{VV}}{T}} \frac{\Delta E}{E_v}, \quad \Delta E = |(e_m - e_{ml}) + (e_n - e_{nl})|,$$

$$P_{res} = S_{VV} \frac{b_{\kappa}}{2a_{mass}^0} \frac{\alpha^2 T}{\Omega^2 \mu} = 1,53949 \cdot 10^2 \frac{\alpha^2 T}{\Omega^2 \mu},$$

$$e_m = \omega_e^{AB} (m+1/2) - \omega_e x_e^{AB} (m+1/2)^2,$$

$$e_n = \omega_e^{CD} (n+1/2) - \omega_e x_e^{CD} (n+1/2)^2$$

$$e_{ml} = \omega_e^{AB} (m-l+1/2) - \omega_e x_e^{AB} (m-l+1/2)^2$$

$$e_{nl} = \omega_e^{CD} (n+l+1/2) - \omega_e x_e^{CD} (n+l+1/2)^2$$

$$\theta_{VV} = 4\pi^2 \frac{a_{mass}^0}{b_\kappa} \frac{\mu \Omega^2}{\alpha^2} = 4,74885 \cdot 10^{-3} \frac{\mu \Omega^2}{\alpha^2},$$

$$\Omega = 2\pi \frac{C}{1,439} E_v = 1,30991 \cdot 10^{11} E_v, \quad E_v = \frac{\omega^{AB} + \omega^{CD}}{2},$$

$$\omega^{AB} = \frac{|e_m - e_{ml}|}{|l|}, \quad \omega^{CD} = \frac{|e_{nl} - e_n|}{|l|},$$

$$R_{ml} = \begin{cases} (m-l+1) \cdot \dots \cdot m, & l > 0, \\ (m+1) \cdot \dots \cdot (m-l), & l < 0, \end{cases} \quad R_{nl} = \begin{cases} (n+1) \cdot \dots \cdot (n+l), & l > 0, \\ (n+l+1) \cdot \dots \cdot n, & l < 0, \end{cases}$$

$$I_{ml} = (R_{ml})^{1/|l|}, \quad I_{nl} = (R_{nl})^{1/|l|},$$

$$\alpha = 4,0 \cdot 10^{10}, \quad a_{mass}^0 = 1,66 \cdot 10^{-27},$$

$$b_\kappa = 1,38 \cdot 10^{-23}, \quad C = 3,0 \cdot 10^{10},$$

μ - приведенная масса компонентов АВ и CD, вычисляемая по правилу (2.20б),

$m_{AB}, \omega_e^{AB}, \omega_e x_e^{AB}, m_{CD}, \omega_e^{CD}, \omega_e x_e^{CD}$ - параметры компонентов процесса.

Характерные величины и примеры

Главные цели, которые мы ставим перед собой при выполнении экспериментов с целевой функцией Ц Ф48: провести некоторые сравнения с ЦФ 46, выявить особенности модели ЦФ 48, и, наконец, подготовить материалы для последующих (в п.2.5.2.2) проверок совпадения получаемых значений констант скорости с результатами, опубликованными авторами модели (поскольку авторы специальных результатов для вероятности не публиковали).

Начнем с первой конструктивной формы процесса (2.41) при $l=r$, в роли аргумента берем температуру T на диапазоне $\langle 500 \div 20500 \rangle$ и рассматриваем сначала одноквантовые переходы, аналогично рис.2.5.1 для обобщенной SSH-модели. Получаемые линии семейства $Q(T; \{m, l, n\})$ для четырех наборов параметров переходов $\{m, l, n\} = (10, 1, 15), (11, 1, 20), (10, -1, 15), (11, -1, 20)$ показаны на рис.2.5.23.

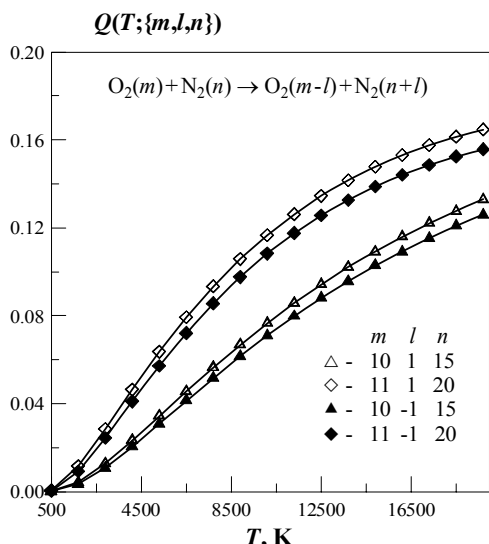


Рис.2.5.23

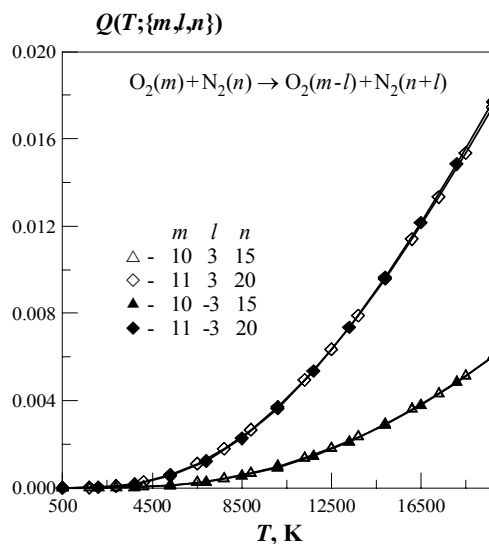


Рис.2.5.24

Вероятности ЦФ 48 получаются в несколько раз меньше, чем по ЦФ 46, но это не должно приводить к преждевременным выводам об очень больших расхождениях результатов моделей SSH и FHO, так как сама вероятностная функция по существу исполняет лишь нормирующую роль, неся в себе всю информацию, связанную с квантовыми параметрами (m, l, n) , а функция $k(T, m, l, n)$ - константа скорости - требует еще множителя Z , определяющего газокинетическую частоту столкновений в расчете на единичную концентрацию. Поэтому более правомерное сравнение моделей SSH и FHO будет сделано позднее при рассмотрении константы скорости ЦФ 49. Сейчас предполагается получить качественные оценки вероятностной функции Q для модели FHO.

Для трехквантовых переходов ($l = \pm 3$) для процессов (2.41) на том же температурном диапазоне с четырьмя наборами параметров перехода $\{m, l, n\} = (10, 3, 15), (11, 3, 20), (10, -3, 15), (11, -3, 20)$ получаем семейство $Q(T; \{m, l, n\})$, показанное на рис.2.5.24.

Далее, принимая во внимание, что модель FHO рассматривает только разнонаправленные переходы, сформулируем правило симметрии вероятности относительно направления перехода. Если скачок задан величиной l , то первый компонент переходит с уровня m на уровень $m-l$, а второй компонент - с уровня n на уровень $n+l$. Проверим, выполняется ли равенство вероятностей $Q(T; m, l, n)$ и $Q(T; m-l, -l, n+l)$, являющееся частным случаем условия симметрии (2.42) при $l = r$.

Для тех же процессов (2.41) возьмем соответствующие наборы параметров перехода $\{m, l, n\} = (20, 1, 17), (19, -1, 18), (10, 2, 15), (8, -2, 17)$ и получим рис.2.5.25, который подтверждает, что и в FHO-модели имеет место симметрия вероятностной функции относительно направления перехода: $Q(T; 20, 1, 17) = Q(T; 19, -1, 18), Q(T; 10, 2, 15) = Q(T; 8, -2, 17)$.

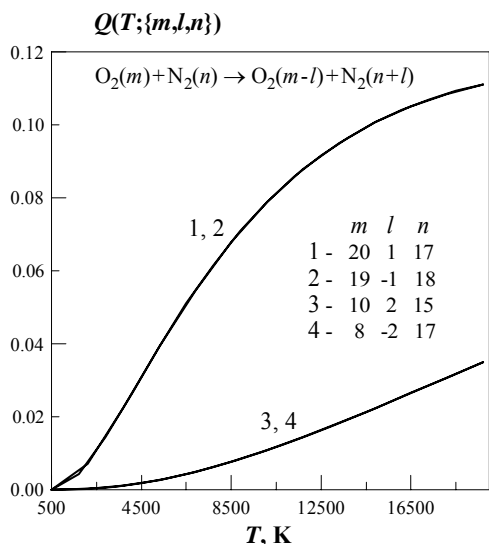


Рис.2.5.25

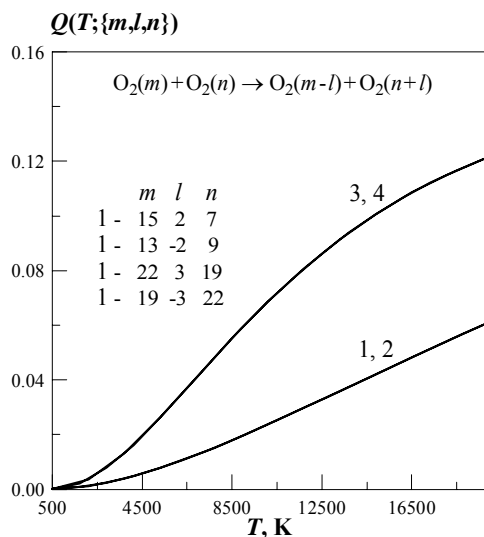


Рис.2.5.26

Возьмем более жесткие условия вычислительного эксперимента: пусть оба компонента – одинаковые молекулы, например, O_2 . Зададим варианты параметров перехода (m, l, n) , обуславливающие как нерезонансные $\{m, l, n\} = (15, 2, 7), (13, -2, 9)$, так и резонансные $\{m, l, n\} = (22, 3, 19), (19, -3, 22)$ варианты переходов. На рис.2.5.26 показаны полученные линии семейства $Q(T; \{m, l, n\})$. (Напоминаем, что в модели SSH резонансные переходы не допускаются).

Из четырех вариантов параметров перехода мы получим только две линии, так как для вариантов 1, 2 и 3, 4 соответственно выполняется правило (2.42) при $l = r$: $Q(T; 15, 2, 7) = Q(T; 13, -2, 9)$, $Q(T; 22, 3, 19) = Q(T; 19, -3, 22)$.

Отметим, что для совпадающих линий характерно и равенство основных энергетических промежуточных величин, последние два варианта определяют резонансные переходы, поскольку для них заданы $l = m - n$, и получается отсутствие скачка энергии $\Delta E = 0$.

В работе [6] авторы вводят понятие околорезонансного перехода и рассматривают его одновременно с резонансным переходом. Возьмем предложенные авторами процессы



и варианты переходов, один из которых является резонансным $\{m, l, n\} = (1, 1, 0)$, а остальные $\{m, l, n\} = (10, 1, 10), (20, 1, 20), (33, 1, 33)$ названы околорезонансными. Покажем поведение вероятностной функции в тех условиях, в которых авторы рассматривали константу скорости. На температурном диапазоне $\langle 200 \div 3200 \rangle$ получаем семейство $Q(T; \{m, l, n\})$, показанное на рис.2.5.27 и соответствующее авторским результатам для константы скорости (Fig.4, [6]).

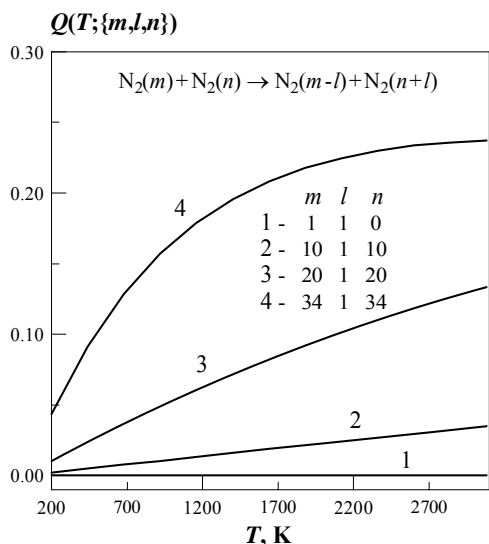


Рис.2.5.27

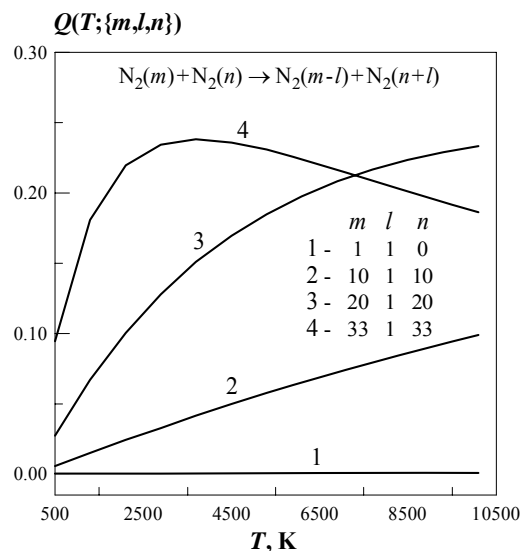


Рис.2.5.28

На более широком температурном диапазоне $\langle 500 \div 10500 \rangle$ при тех же параметрах переходов получаем более выразительную картину поведения вероятности (рис.2.5.28).

Выполним еще один эксперимент с вероятностью на аргументе T , для подготовки следующей целевой функции - константы скорости. Подобно [6], рассмотрим процесс (2.44) и два набора параметров перехода (m, l, n) , задающих одноквантовый $(m, l, n) = (19, -1, 11)$ и двухквантовый $(m, l, n) = (18, -2, 12)$ нерезонансные переходы. Этот расчет выполнен для константы скорости на температурном диапазоне $\langle 200 \div 2000 \rangle$ (Fig.5 [6]). Мы повторяем здесь условия авторского расчета для вероятности (рис.2.5.29) и выполним еще один, более показательный расчет с теми же параметрами перехода, но на более широком температурном диапазоне $\langle 1000 \div 101000 \rangle$ (рис.2.5.30) для того, чтобы иметь представление о поведении вероятностей Q . До сих пор все эксперименты показывали, что для вероятностей VV-переходов по FHO-модели не характерен неограниченный рост вероятности (как это было в SSH-моделях), а наблюдается плавный загиб после некоторого конкретного температурного значения, которое мы ранее называли T_{eff} для FHO-модели.

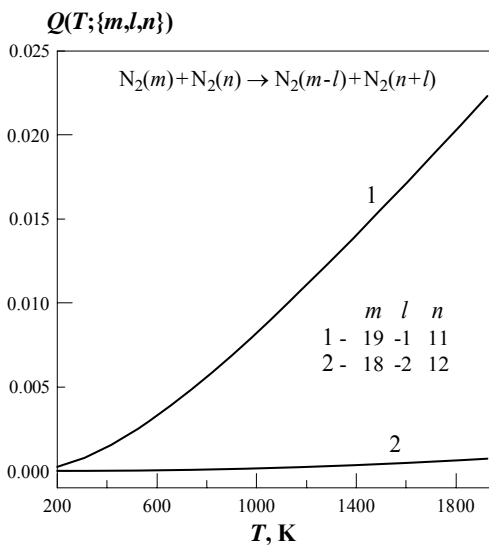


Рис.2.5.29

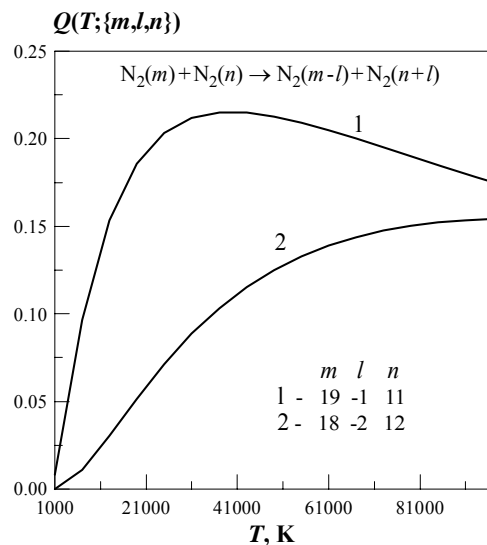


Рис.2.5.30

Проведем теперь ряд экспериментов по второй конструктивной форме $Q(m; l, n, \{T\})$, считая аргументом функции начальный уровень первого аргумента m , а температуру T будем задавать параметрическим списком $\{T\}$.

Для процесса (2.44) рассмотрим одноквантовые переходы с $l = -1, m = \langle 1-33 \rangle, n = 1$ при фиксированных значениях температуры, задаваемых параметрическим списком $\{T\} = 200, 300, 500, 1000, 2000, 10000$. Вероятности $\lg Q(m; l = -1, n = 1, \{T\})$, соответствующие константам скорости, рассмотренным авторами [6] на Fig.3, показаны на рис.2.5.31. При таком задании параметров резонансным переход будет только при $m = 0$.

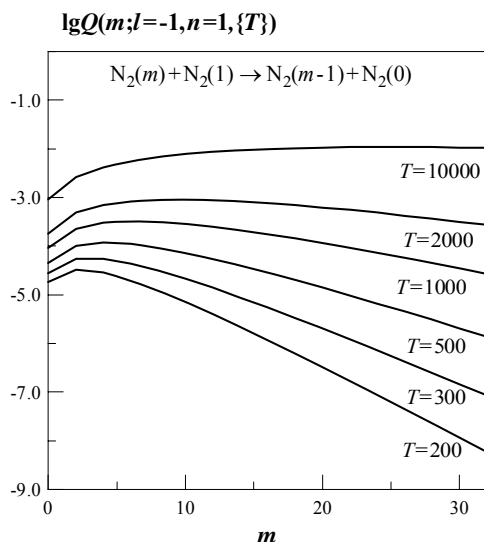


Рис.2.5.31

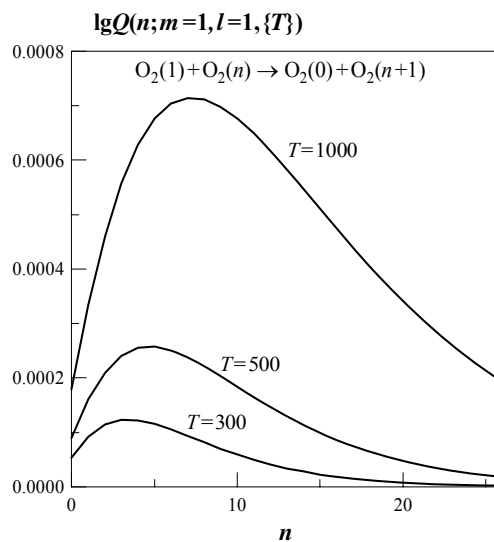
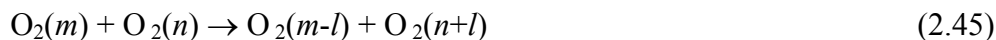


Рис.2.5.32

В заключение выполним еще один вычислительный эксперимент, который далее будет полезен для сравнения наших результатов с авторскими графиками констант скорости (Fig.7 [6]). Возьмем процессы



и получим вероятности $Q(n; m=1, l=1, \{T\})$, $\{T\} = 300, 500, 1000$ по аргументу n - номеру уровня второго компонента, $\langle 0 \div 26 \rangle$. Очевидно, что из всех 27 переходов, определяемых такими условиями, резонанс будет только при $n = 0$. Семейство $Q(n; m=1, l=1, \{T\})$ для одноквантовых переходов (2.45) показано на рис.2.5.32.

2.5.2.2 ЦФ 49. Константа скорости колебательного VV-перехода: $k(T, m, l, n)$

- $[AB](m) + [CD](n) \rightarrow AB(m-l) + CD(n+l)$;
- $[k] = \text{см}^3/\text{с}$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметры целевой функции: m, l, n ;
- ограничения:
 1. компонентов процесса: рассматриваются резонансные и нерезонансные VV-обмены только для молекул N_2 и O_2 ;
 2. аргумента: $200 \leq T \leq 10000 \text{ К}$;
 3. параметров процесса: $0 \leq m, m-l \leq 40, 0 \leq n, n+l \leq 40, |l| \leq 5$;
- замечания:
 1. необходимые расчетные данные для указанных молекул даны авторами модели;
 2. условие применимости ФНО-модели при $Q(T, m, l, n) \leq 1$ всегда выполняется при соблюдении ограничений 2) и 3);
 3. дополнительные сведения о ФНО-модели см. в замечаниях в ЦФ42,43,48;

Расчетные формулы

Для ЦФ 49 - константы скорости в модели ФНО для VV-обмена с одинаковым числом квантов вводится множитель

$$F_{req}(T) = g_{\kappa} \cdot 100 \sqrt{8\pi \frac{b_{\kappa}}{a_{mass}^0} \frac{T}{\mu}} = 6,427883 \cdot 10^{-11} \sqrt{\frac{T}{\mu}},$$

так что константа скорости $k(T, m, l, n) = F_{req}(T) Q(T, m, l, n)$, где

$$g_{\kappa} = 3,75 \cdot 10^{-8},$$

$$a_{mass}^0 = 1,66 \cdot 10^{-27},$$

$$b_{\kappa} = 1,38 \cdot 10^{-23},$$

μ - приведенная масса компонентов АВ и CD, вычисляемая по правилу (2.20б),

m_{AB} , - веса компонентов процесса.

$Q(T, m, l, n)$ - вероятностная функция (средняя вероятность).

Характерные величины и примеры

Начнем с вычислительных экспериментов по первой конструктивной форме, описанных ранее в п.2.5.2.1 для вероятностей Q . Берем процессы (2.41) для $l = r$, рассматриваем сначала одноквантовые переходы $\{m, l, n\} = (10, 1, 15), (11, 1, 20), (10, -1, 15), (11, -1, 20)$, затем – трехквантовые переходы $\{m, l, n\} = (10, 3, 15), (11, 3, 20), (10, -3, 15), (11, -3, 20)$, и получаем два семейства $\lg k(T; \{m, l, n\})$, показанные на рис.2.5.33 и рис.2.5.34, для тех же условий, для которых ранее были получены семейства вероятностей $Q(T; \{m, l, n\})$ на рис.2.5.23 и рис.2.5.24.

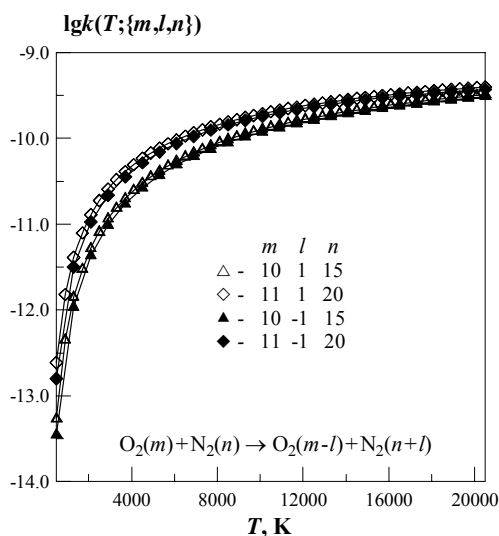


Рис.2.5.33

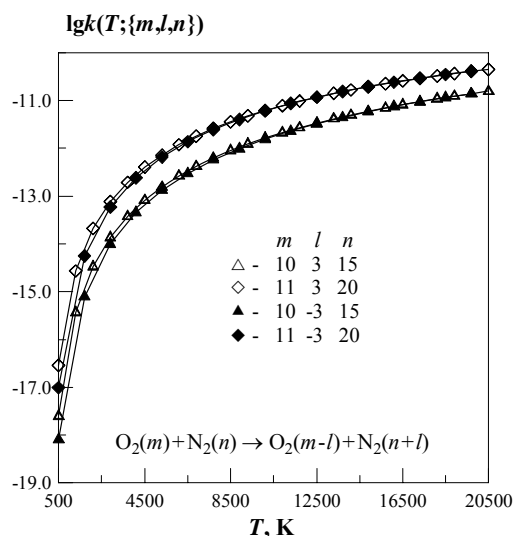


Рис.2.5.34

Покажем, как сохраняется свойство симметрии (2.42) для констант скорости при $l = r$ относительно направления перехода. Очевидно, что это свойство следует из симметрии вероятности, показанной ранее на рис. 2.5.25 и 2.5.26. Повторяя исходные условия вычислительных экспериментов для вероятностей, покажем соответствующие семейства $\lg k(T; \{m, l, n\})$ на тех же температурных диапазонах $\langle 500 \div 20500 \rangle$: рис.2.5.35 для процессов (2.41) и параметров $\{m, l, n\} = (20, 1, 17), (19, -1, 18), (10, 2, 15), (8, -2, 17)$ и рис.2.5.36 для процессов (2.45) и параметров $\{m, l, n\} = (15, 2, 7), (13, -2, 9), (22, 3, 19), (19, -3, 22)$:

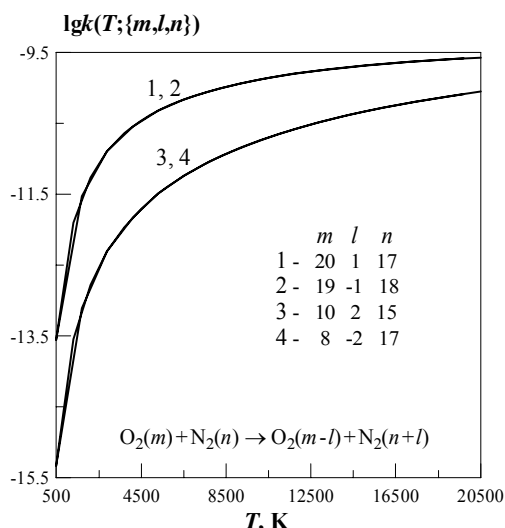


Рис.2.5.35

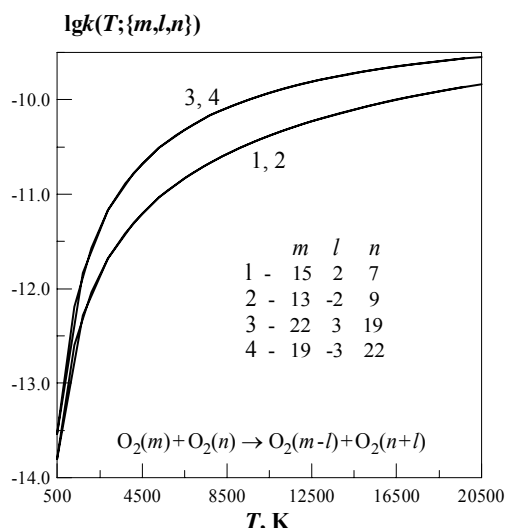


Рис.2.5.36

Приведенные примеры подтверждают свойство симметрии константы скорости: $k(T;20,1,17) = k(T;19,-1,18)$, $k(T;10,2,15) = k(T;8,-2,17)$, $k(T;15,2,7) = k(T;13,-2,9)$, $k(T;22,3,19) = k(T;19,-3,22)$ как для нерезонансных, так и для резонансных переходов.

Вернемся к результатам, приведенным авторами модели в [6] и повторим эти результаты, получая более детальную промежуточную числовую информацию.

Берем процессы (2.44) и задаем четыре варианта переходов, один из которых является резонансным $(m,l,n) = (1,1,0)$, а остальные – $\{m,l,n\} = (10,1,10), (20,1,20), (33,1,33)$ названы авторами околорезонансными переходами. Здесь вариант $(m,l,n) = (20,1,20)$ был нами добавлен, а в варианте $(m,l,n) = (33,1,33)$ начальные уровни m и n заменены соответствующими значениями m_{max}^h, n_{max}^h . Ранее были показаны вероятности этих переходов (рис.2.5.27, 2.5.28) и даны некоторые важные для понимания модели энергетические величины.

Авторы показывают свои результаты на температурном диапазоне $\langle 200 \div 3000 \rangle$ ([6], Fig.4), мы повторяем этот эксперимент (рис.2.5.37), и даем тот же расчет и на более широком температурном диапазоне $\langle 500 \div 10500 \rangle$ (рис.2.5.38). По-видимому, поведение линий 3 и 4 вблизи $T=7000$ и далее можно объяснить поведением соответствующих вероятностей (рис.2.5.28).

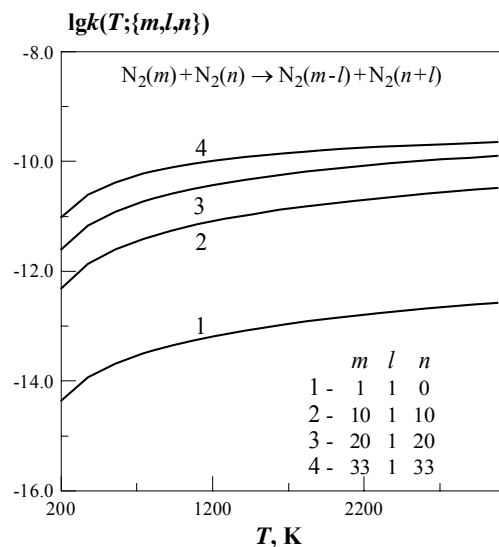


Рис.2.5.37

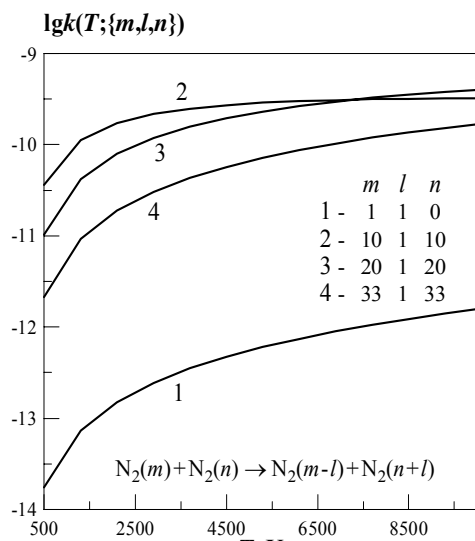


Рис.2.5.38

Далее авторы приводят сравнение констант скорости процесса (2.44) для одноквантового (19,-1,11) и двухквантового (18,-2,12) нерезонансных переходов (рис.2.5.39, Fig.5 [6]) на температурном диапазоне <200÷2000>.

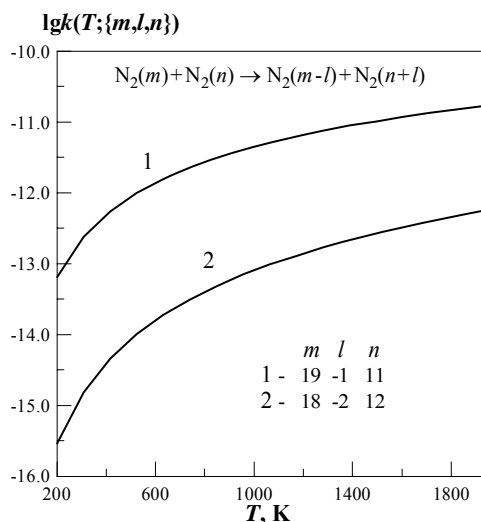


Рис.2.5.39

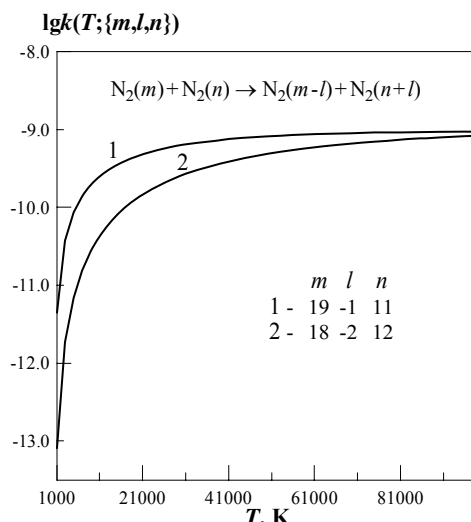


Рис.2.5.40

Проведем расчет с теми же параметрами перехода, но в более широком температурном диапазоне (рис.2.5.40). Некоторые характерные значения констант скорости, соответствующие рис.2.5.39 и 2.5.40, становятся понятнее, если вернуться к вероятностям (рис.2.5.29 и 2.5.30).

Конечно, такие высокие температуры вряд ли будут реализованы в физических экспериментах. Расчеты показывают, что модель ФНО не дает технических отказов из-за непредсказуемых арифметических прерываний даже для таких высоких температур.

Перейдем к следующей группе вычислительных экспериментов, в которых будет реализована вторая конструктивная форма. Будем считать аргументом начальное квантовое число m , и при фиксированных l и n будем варьировать температуру, задавая ее значения в списке $\{T\}$.

Для процессов (2.44) рассмотрим одноквантовые переходы с $l = -1$, $m = \langle 0 \div 33 \rangle$ при фиксированных значениях температуры, заданных списком $\{T\} = 200, 300, 500, 1000, 2000, 10000$. Семейство $\lg k(m; l = -1, n = 1, \{T\})$, соответствующее авторским результатам ([6], Fig.3), представлено на рис.2.5.41. Заметим, что для параметров перехода ($\{m\}, l = -1, n = 1$) резонансный обмен будет иметь место только при $m = 0$, остальные значения m определяют нерезонансные обмены. Данный расчет был выполнен для того, чтобы получить картину семейства $\lg k(m; l = -1, n = 1, \{T\})$, аналогичную авторским результатам. Точки m , в которых достигаются максимумы функций данного семейства, совпадают с точками, в которых достигаются максимальные значения функций семейства вероятностей Q , показанные на рис.2.5.31. Единственное различие авторских и наших результатов состоит в том, что мы ограничили индекс m значением $m_{\max}^h = 34$ для молекулы N_2 .

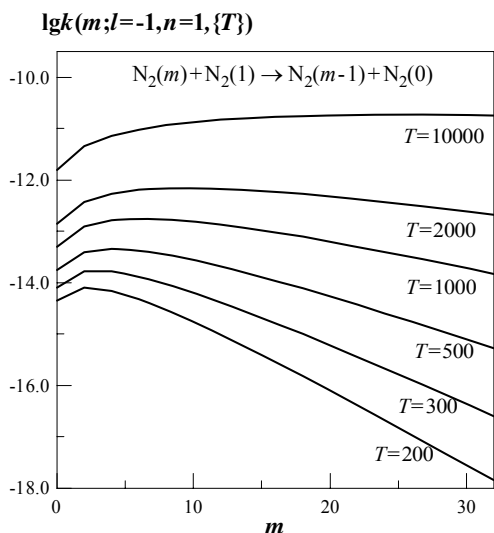


Рис.2.5.41

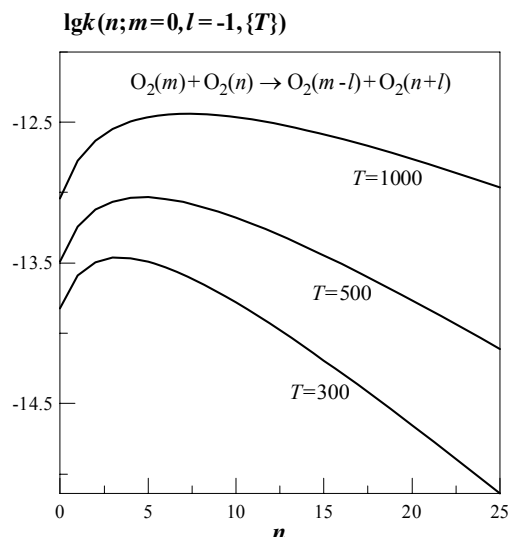


Рис.2.5.42

Следующий эксперимент поставлен для процессов (2.45) на аргументе $n = \langle 0 \div 26 \rangle$ при фиксированных значениях $m = 1, l = 1$ и параметрическом задании температуры списком $\{T\} = 300, 500, 1000$. Резонансные обмены будут иметь место только для одного значения $n = 0$, остальные процессы будут нерезонансными.

Авторские результаты расчетов показаны в [6], Fig.7. Полученное нами семейство $\lg k(n; m=1, l=1, \{T\})$ представлено на рис.2.5.42.

Для процесса (2.43) с $r=l$ на аргументе $T^{-1/3}$ получим для двух вариантов параметров перехода $(m, l, n) = (1, 1, 0), (1, -1, 1)$ семейство $\lg k(T; \{m, l, n\})$ – рис.2.5.43 (в [6] ему соответствует Fig.9 с первым вариантом).

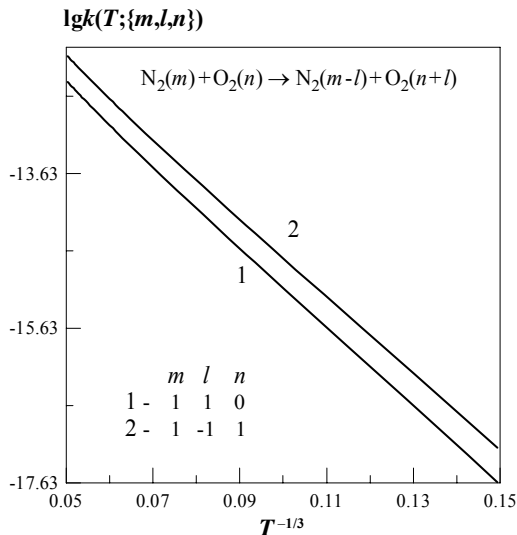


Рис.2.5.43

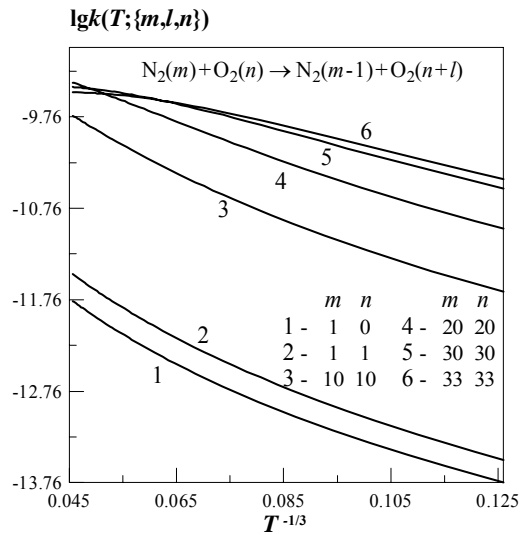


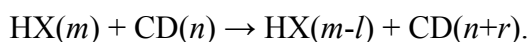
Рис.2.5.44

Кроме того, в этих же координатах на рис.2.5.44 показано семейство $\lg k(T; \{m, l, n\})$, $\{m, l, n\} = (1, 1, 0), (1, 1, 1), (10, 1, 10), (20, 1, 20), (30, 1, 30), (33, 1, 33)$ для процессов (2.44), частично представленное ранее на рис.2.5.38 на аргументе T .

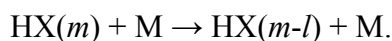
2.5.3 ОБОБЩЕННАЯ ТЕОРИЯ ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ

Назначение модели

Определение константы скорости и средней вероятности многоквантового колебательно-колебательного энергообмена с передачей дефекта энергии во вращательную степень свободы (VV-обмен) при столкновении двухатомной анизотропной молекулы, обладающей малым моментом инерции, с гомоядерной или гетероядерной молекулой с близкими по массе атомами:



Определение константы скорости и средней вероятности колебательно-поступательного обмена (VT-обмен) при столкновении указанной анизотропной двухатомной молекулы со сферически-симметричной бесструктурной частицей М с учетом вращения молекул (VR-механизма)[9]:



Метод моделирования

Решение задачи столкновения молекул в квазиклассическом приближении.

Допущения

1. Используется модельный потенциал, описывающий анизотропию взаимодействия молекул:

$$U(R, r, \gamma) = V_0 \exp[-\alpha(R - x_1 - x_2 / 2)][1 + \lambda \text{ch}^{-2}(\gamma / 2\gamma_0)] = \\ = U_0(R, \gamma) + U'(R, \gamma) + \dots,$$

$$U'(R, \gamma) = V_0 \exp(-\alpha R) \exp[\alpha(x_1 + x_2 / 2)][\lambda \text{ch}^{-2}(\gamma / 2\gamma_0)],$$

$$x_1 = r_1 - r_{e1}, \quad x_2 = r_2 - r_{e2}.$$

Взаимодействие НХ-М описывается таким же потенциалом в предположении $x_2 = 0$.

Здесь и далее индекс 1 относится к молекуле НХ, индекс 2 - к молекуле CD или частице М.

2. Молекулы моделируются осцилляторами Морзе, изменение частот колебаний при столкновении не учитывается.
3. При рассмотрении столкновения молекулы с налетающей частицей используется статическое приближение: предполагается, что основной вклад в константу скорости колебательно-колебательного энергообмена вносят столкновения с быстрым вращением и медленным поступательным движением. Поэтому расчет константы скорости сводится к определению вероятности колебательного перехода при фиксированном межмолекулярном расстоянии R и последующему усреднению результата по вращательной энергии и расстоянию R .
4. При вычислении матричных элементов волновые функции осциллятора Морзе заменяются волновыми функциями гармонического осциллятора.

5. Учитывается поправка на притяжение частиц НХ и М, которое определяется глубиной потенциальной ямы W_0 , добавляемой к потенциалу взаимодействия НХ-М.

Ограничения

1. Модель применима только для описания колебательного энергообмена с участием молекул, обладающих малым моментом инерции, когда существенна роль вращения молекул: $(\alpha r_e m_H / 2) \ll \mu$.
2. Массы атомов С и D отличаются незначительно, так что $[(m_C - m_D)/(m_C + m_D)] \ll 1$. Атом Х намного тяжелее атома Н: $(m_H/m_X) \ll 1$.
3. Применение модели ограничено значениями температуры, при которой средняя вероятность колебательного перехода $P(T) < 1$.

2.5.3.1 ЦФ 50. Средняя вероятность колебательного VV-перехода: $Q(T, m, l, n, r)$

- $[НХ](m) + [CD](n) \rightarrow НХ(m-l) + CD(n+r)$;
- $Q(T, m, l, n, r)$ = вероятность колебательного VV-перехода при столкновении двухатомной анизотропной молекулы НХ, обладающей малым моментом инерции, с гомоядерной или гетероядерной молекулой с близкими по массе атомами CD;
- $[Q] = \text{б/р}$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметры целевой функции: m, l, n, r ;
- ограничения:
 1. компонентов процесса: (20);
 2. аргумента: (21);
 3. параметров: $0 \leq m, m-l \leq 2 m_{\max}^h, 0 \leq n, n+r \leq 2 n_{\max}^h$;
- замечания:
 1. $m_H \ll m_X$;
 2. модель применима при $Q(T, m, l, n, r) \leq 1$;

Расчетные формулы

Как и в VT-моделях теории заторможенного вращения (ЦФ 37-39, 44,45), на стадии выбора компонентов процесса следует выполнить проверку ограничения (2.20). При нарушении условия (2.20), как и в предыдущих случаях (ЦФ 37,38,39,44,45), модель неприменима для выбранной пары компонентов. Если нужно продолжить эксперимент с выбранной анизотропной молекулой НХ, то следует взять другую молекулу CD с большим весом.

По определению, вероятность

$$Q(T, m, l, n, r) = \frac{1}{9} f_{at}(T) Z_v^{HX} Z_v^{CD} Z_{tr}^{HR} A_0 \Phi(T),$$

где

$$f_{at}(T) = \exp(11604 \varepsilon_m / T), \quad A_0 = \frac{\sqrt{\mu / \bar{m}}}{\pi \alpha r_e}, \quad \bar{m} = \frac{m^H \cdot m^X}{m^H + m^X},$$

ε_m – глубина потенциальной ямы по Леннард-Джонсу для столкновения пары частиц НХ и CD, вычисляемая по общему правилу (2.21a),

$$Z_v^{\text{HX}} = \frac{1}{|l|!^2} R_{ml} \left(16,84 \frac{\alpha^2}{\bar{m} \omega_0^{\text{HX}}} \right)^{|l|},$$

$$Z_v^{\text{CD}} = \frac{1}{|r|!^2} R_{nr} \left(16,84 \frac{\alpha^2}{m_{\text{CD}} \omega_0^{\text{CD}}} \right)^{|r|},$$

$$Z_{tr}^{\text{HR}} = 1.62144 \left(\frac{\theta_{\text{HR}}}{\theta^*} \right)^2 J(T, \theta_{\text{HR}}, \theta^*),$$

$$R_{ml} = \begin{cases} (m-l+1) \cdot \dots \cdot m, & \text{если } l > 0 \\ (m+1) \cdot \dots \cdot (m-l), & \text{если } l < 0 \end{cases}, \quad R_{nr} = \begin{cases} (n+1) \cdot \dots \cdot (n+r), & \text{если } r > 0 \\ (n+r+1) \cdot \dots \cdot n, & \text{если } r < 0 \end{cases},$$

$$\omega_0^{\text{HX}} = \omega_e^{\text{HX}} - 2\omega_e x_e^{\text{HX}}, \quad \omega_0^{\text{CD}} = \omega_e^{\text{CD}} - 2\omega_e x_e^{\text{CD}}, \quad \theta^* = 1,4388 \Delta\Omega,$$

$$\theta_{\text{HR}} = 0,212 I \Delta\Omega^2 \gamma_0^2, \quad I = \bar{m} r_e^2, \quad \Delta\Omega = |(e_m - e_{ml}) + (e_n - e_{nr})|,$$

$$e_m = \omega_e^{\text{HX}} (m+1/2) - \omega_e x_e^{\text{HX}} (m+1/2)^2,$$

$$e_{ml} = \omega_e^{\text{HX}} (m-l+1/2) - \omega_e x_e^{\text{HX}} (m-l+1/2)^2,$$

$$e_n = \omega_e^{\text{CD}} (n+1/2) - \omega_e x_e^{\text{CD}} (n+1/2)^2,$$

$$e_{nr} = \omega_e^{\text{CD}} (n+r+1/2) - \omega_e x_e^{\text{CD}} (n+r+1/2)^2,$$

$$\Phi(T) = 1,2337 \lambda \frac{T}{\theta_{\text{HR}}}, \quad \lambda = \frac{1 - 0,5292 D/r_e}{7 + 0,5292 D/r_e} \exp\left(\frac{\alpha r_e}{1 + m_{\text{H}}/m_{\text{X}}}\right), \quad \gamma_0^2 = \frac{1 + m_{\text{H}}/m_{\text{X}}}{2\alpha r_e},$$

$$J(T, \theta_{\text{HR}}, \theta^*) = \int_0^\infty \frac{e^{-z} dz}{sh^2 \left[2 \frac{\sqrt{\theta_{\text{HR}}}}{\theta^*} (\sqrt{zT + \theta^*} - \sqrt{zT}) \right]}.$$

Для ЦФ 50, как и для всех целевых функций класса V, действует модельное ограничение (2.21) аргумента T , которое определяет левую границу диапазона.

Кроме предсказуемого ограничения (2.21), при вычислении средней вероятности $Q(T, m, l, n, r)$, как и ранее в других ЦФ модели заторможенного вращения, может встретиться непредсказуемое ограничение применимости модели, естественно вытекающее из смысла функции Q как вероятности: если Q монотонно возрастает с увеличением T , и при некотором значении $T = T_{\text{eff}}$ получается $Q = 1$, то при $T > T_{\text{eff}}$ модель неприменима как для Q , так и для константы скорости k .

Характерные величины и примеры

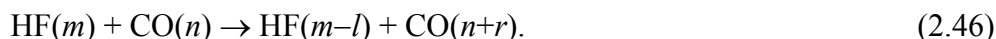
Согласно указаниям авторов, наименьшая погрешность целевых функций модели заторможенного вращения достигается при скачке $|l|=1$ и $|r|=1$. В приводимых ниже примерах ЦФ 50 мы будем в основном брать только такие значения.

Остановимся сначала на конструктивной форме $Q(T; \{m, l, n, r\})$.

Проверим монотонность функций $Q(T; \{m, l, n, r\})$ по аргументу T , выбирая параметры перехода (m, l, n, r) с учетом ограничителей $m \leq 2m_{\text{max}}^h$ для НХ и $n \leq 2n_{\text{max}}^h$ для СД. В

приводимых ниже примерах почти всегда берутся максимальные значения параметров переходов вблизи средних номеров уровней m_{\max}^h, n_{\max}^h .

Выберем, например, для дальнейших экспериментов процесс



Нижнюю границу применимости для аргумента T получаем по условию (2.21): независимо от параметров перехода компоненты HF и CO определяют ограничение $T > 182$. Ограничители квантовых чисел: $m_{\max}^h = 12$ для HF, $n_{\max}^h = 42$ для CO.

Зададим различные варианты параметров перехода и проведем с этими вариантами несколько вычислительных экспериментов на различных температурных диапазонах. Если вероятностные функции Q монотонны по T , то далее надо будет выяснить, как скоро вероятности достигают значений, равных единице, т.е. получить конкретные значения T_{eff} для каждого набора параметров перехода (m, l, n, r) . Рис.2.5.45 показывает характерное поведение семейства $Q(T; \{m, l, n, r\})$, $\{m, l, n, r\} = (1, 1, 0, 1), (7, -1, 25, -1), (12, 1, 41, 1), (11, 1, 40, 1)$ на достаточно широком температурном диапазоне $\langle 1000 \div 35000 \rangle$. Здесь только в первом варианте не встретилось ограничение температуры справа, а для остальных вариантов получены T_{eff} , соответственно равные 34150, 21200, 17000.

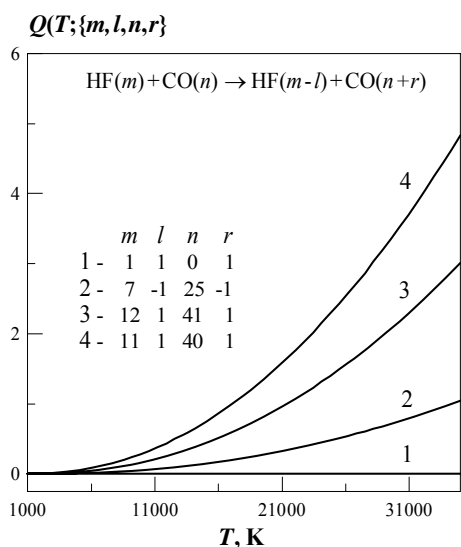


Рис.2.5.45

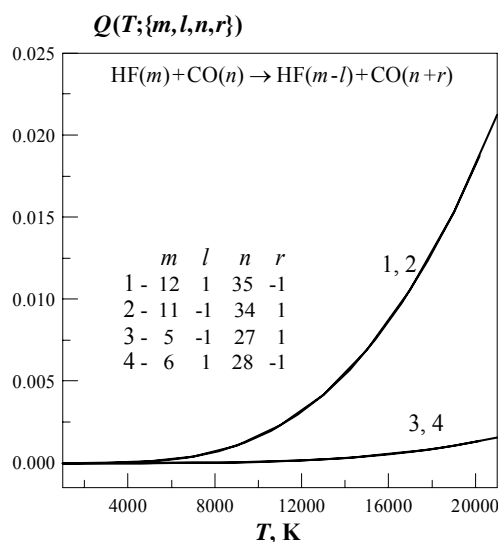


Рис.2.5.46

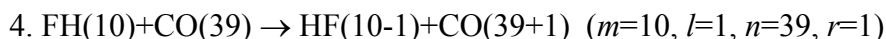
Из многочисленных вычислительных экспериментов с различными парами компонентов, для различных вариантов комбинаций параметров m от 0 до $m_{\max}^a = 2m_{\max}^h$, и n от 0 до $n_{\max}^a = 2n_{\max}^h$ можно сделать вывод, что функция $Q()$ всегда монотонна по аргументу T .

Проверим симметрию (2.42) функции $Q()$ относительно направления перехода. Рассмотрим четыре варианта наборов параметров перехода $\{m, l, n, r\} = (12, 1, 35, -1), (11, -1, 34, 1), (5, -1, 27, 1), (6, 1, 28, -1)$ на температурном диапазоне $\langle 1000 \div 21000 \rangle$ и получим только две линии семейства, потому что $Q(T; 12, 1, 35, -1) = Q(T; 11, -1, 34, 1), Q(T; 5, -1, 27, 1) = Q(T; 6, 1, 28, -1)$, как и показано на рис.2.5.46.

Сравним величины вероятностей $Q()$ для однонаправленных и разнонаправленных переходов в процессах (2.46). Возьмем начальные номера m и n вблизи их средних значений m_{\max}^h и n_{\max}^h , и рассмотрим одноквантовые однонаправленные переходы (варианты 1,3):

1. $\text{FH}(12) + \text{CO}(40) \rightarrow \text{HF}(12-1) + \text{CO}(40-1)$ ($m=12, l=1, n=40, r=-1$),
3. $\text{FH}(10) + \text{CO}(39) \rightarrow \text{HF}(10+1) + \text{CO}(39+1)$ ($m=10, l=-1, n=39, r=1$) и

одноквантовые разнонаправленные переходы (варианты 2,4):



Семейство $Q(T; \{m, l, n, r\})$, построенное на температурном диапазоне $\langle 500 \div 10500 \rangle$, показано на рис.2.5.47.

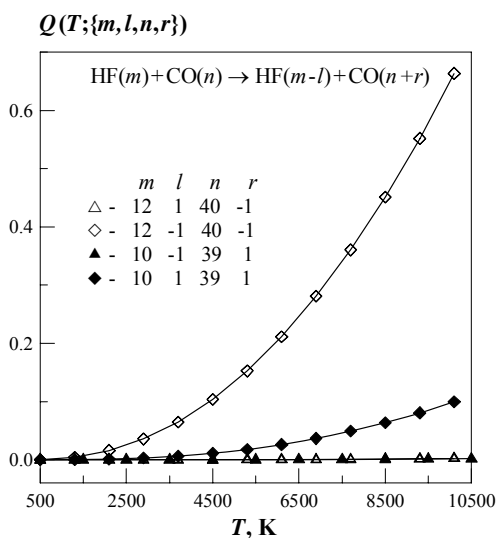


Рис.2.5.47

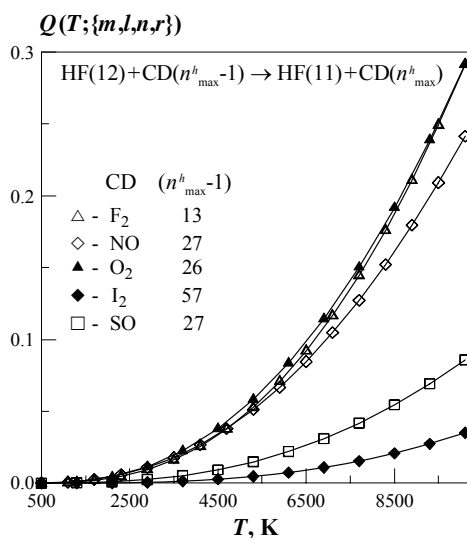


Рис.2.5.48

В первом случае оба компонента переходят на один уровень вниз, в третьем случае оба компонента переходят на один уровень вверх. Во втором и четвертом случаях один компонент переходит вверх, а другой - вниз. Учитывая предыдущий опыт с моделью SSH, мы ожидаем, что здесь разница значений $Q(T; \{m, l, n, r\})$ между 1, 3 и 2, 4 будет не менее чем на порядок, что и подтверждается результатами расчета.

Выше было указано, что перед выполнением расчетов вероятностей и константы скорости необходимо проверять условие совместимости компонентов (2.20). Видимо, влияние второго компонента CD может быть существенным, и это влияние, конечно, имеет место не только из-за веса молекулы CD. Рассмотрим на температурном диапазоне $\langle 500 \div 10500 \rangle$ несколько процессов с одной и той же анизотропной молекулой HF и различными молекулами CD и получим количественные характеристики этих процессов:

	HX	CD	n_{\max}^h	$T >$	m	l	n	r	Q_{\max}
1	HF	F ₂	14	193	12	1	13	1	0.32
2	HF	NO	28	196	12	1	27	1	0.26
3	HF	O ₂	27	188	12	1	26	1	0.32
4	HF	I ₂	58	395	12	1	57	1	0.039
5	HF	SO	38	315	12	1	37	1	0.095

В этой таблице указана нижняя граница температурного диапазона, устанавливаемая для пары (HX,CD) по условию (2.21), в полях m, l, n, r заданы варианты параметров разнонаправленных переходов, выбранных вблизи соответствующих максимальных уровней m_{\max}^h и n_{\max}^h , а в крайнем правом столбце даны полученные в эксперименте максимальные значения функции Q при $T=10500$. Соответствующие вероятности этих процессов показаны на рис.2.5.48. Как видно по расположению кривых, самая тяжелая молекула CD = I₂ не обеспечивает самой большой вероятности переходов на высших уровнях, поскольку кроме

веса в алгоритме сложным образом участвуют и другие параметры обоих компонентов процесса.

Перейдем к следующей группе экспериментов, выполняемых согласно второй конструктивной форме $Q(m;l,n,r,\{T\})$. Будем считать аргументом номер m начального уровня анизотропной молекулы HX , $m < 0 \div m_{\max}^a = 2m_{\max}^h >$; температура будет задана параметрическим списком, а значения начального уровня второго компонента n и изменение номера уровня l, r считаем фиксированными. Рассмотрим процессы (2.46) и сравним вероятности разнонаправленных – рис.2.5.49, и однонаправленных – рис.2.5.50, переходов с параметрическим списком $\{T\} = 500, 1000, 2000, 3000, 4000$ на полном диапазоне аргумента $m = \langle 1 \div 24 \rangle$.

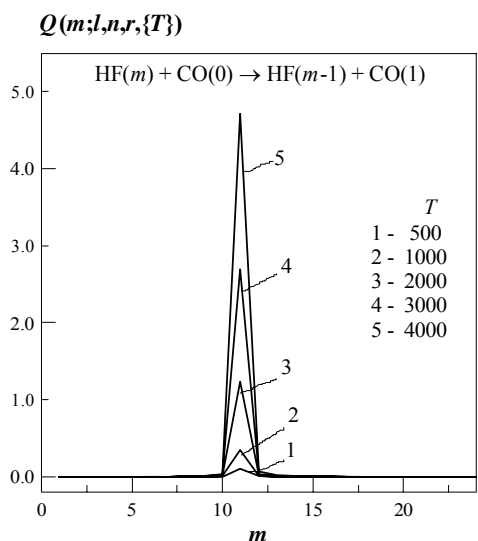


Рис.2.5.49

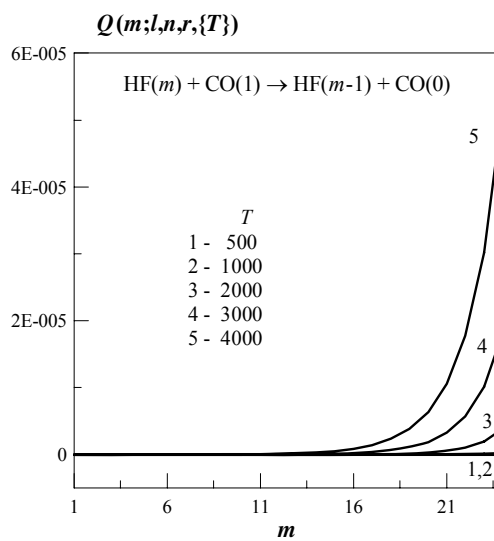


Рис.2.5.50

Как видно из приведенных графиков, для однонаправленных переходов результаты $Q(m;l=1,n=1,r=-1,\{T\})$ в среднем на пять-шесть порядков меньше, чем $Q(m;l=1,n=0,r=1,\{T\})$ для разнонаправленных переходов.

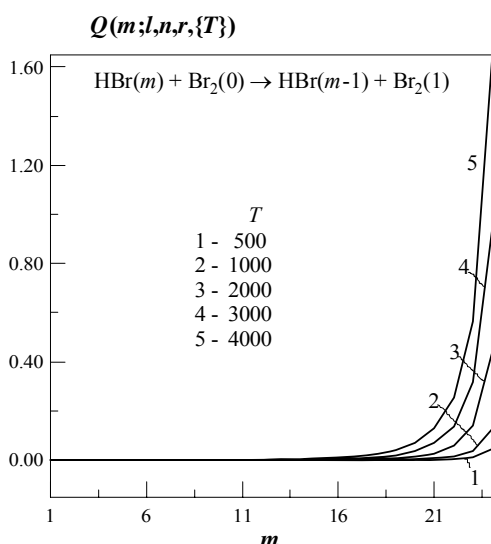


Рис.2.5.51

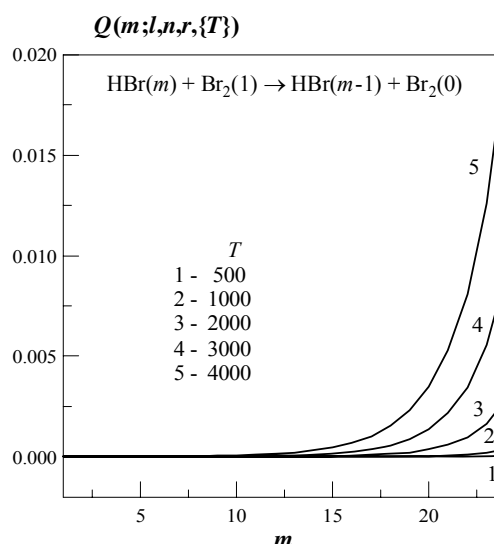


Рис.2.5.52

Для другой пары компонентов $\text{HBr}(m)$ и $\text{Br}_2(n)$ при всех таких же параметрах перехода получаем соответствующие графики семейств $Q(m;l=1,n=0,r=1,\{T\})$ и $Q(m;l=1,n=1,r=-1,\{T\})$, показанные на рис.2.5.51 и рис.2.5.52.

2.5.3.2 ЦФ 51. Константа скорости колебательного VV-перехода: $k(T,m,l,n,r)$

- $[HX](m)+[CD](n) \rightarrow HX(m-l)+CD(n+r)$;
- $k(T,m,l,n,r)$ = константа скорости колебательного VV-перехода при столкновении двухатомной анизотропной молекулы HX, обладающей малым моментом инерции, с гомоядерной или гетероядерной молекулой с близкими по массе атомами CD;
- $[k] = \text{см}^3/\text{с}$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметры целевой функции: m,l,n,r ;
- ограничения:
 - 1.компонентов процесса: (2.20);
 - 2.аргумента: (2.21);
 - 3.параметров: $0 \leq m, m-l \leq 2m_{\max}^h, 0 \leq n, n+r \leq 2n_{\max}^h$;
- замечания:
 1. $m_H \ll m_X$;
 2. модель применима для температур, при которых вероятность $Q(T,m,l,n,r) \leq 1$ (см. ЦФ 50);

Расчетные формулы

По определению, аналогично (2.36), (2.37), константа скорости

$$k(T,m,l,n,r) = Z(T)Q(T,m,l,n,r),$$

где $Z(T) = 4,571 \cdot 10^{-12} \sqrt{\frac{T}{\mu}} \sigma^2$, параметры μ и σ для пары компонентов HX и CD вычисляются

по величинам $m_{\text{HX}}, m_{\text{CD}}, \sigma^{\text{HX}}, \sigma^{\text{CD}}$ согласно правилам (2.20б), (2.30а),

$Q(T,m,l,n,r)$ – средняя вероятностная нормирующая функция, вычисляемая как целевая функция 50 по алгоритму п.2.5.3.1.

Характерные величины и примеры

Как видно из приведенных расчетных формул, для константы скорости нет никаких причин для того, чтобы не сохранять безотказность алгоритма при высоких температурах, равно как и причин для нарушения свойства симметрии относительно направления перехода или соотношения величин при однонаправленных или разнонаправленных переходах. Нам остается только визуально оценить картины расположения констант скорости, соответствующих представленным выше вероятностным функциям.

Начнем с первой конструктивной формы $k(T; \{m,l,n,r\})$.

Возьмем опять процессы (2.46) и покажем константы скорости для тех параметров перехода $\{m,l,n,r\} = (1,1,0,1), (7,-1,25,-1), (12,1,41,1), (11,1,40,1)$, которые были заданы в эксперименте, показанном выше для вероятностной функции $Q(T; \{m,l,n,r\})$ на рис.2.5.45, где мы получили значения $Q()$, превышающие единицу. Значения функций $\lg k(T; \{m,l,n,r\})$, полученные в данном эксперименте, приведены на рис.2.5.53.

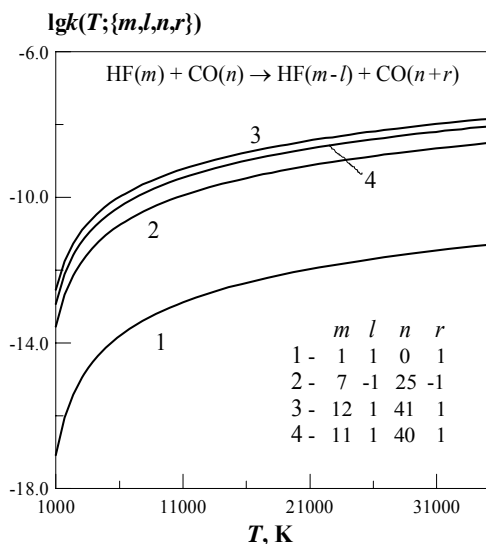


Рис.2.5.53

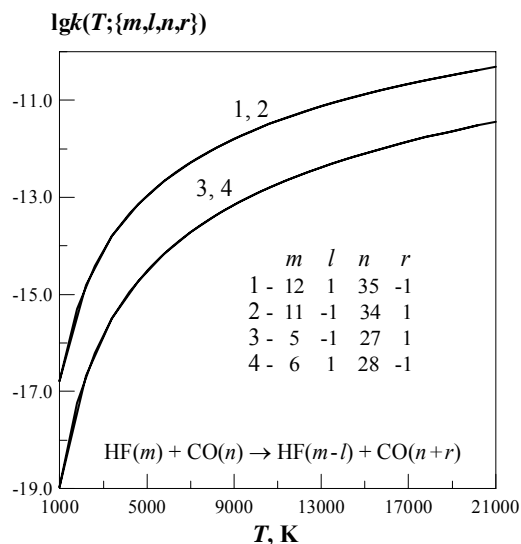


Рис.2.5.54

Симметрия констант скорости относительно направления перехода подтверждается экспериментом с процессом (2.46) для четырех вариантов заданных параметров $\{m,l,n,r\}$: на рис.2.5.54 получаем только две линии семейства $\lg k(T; \{m,l,n,r\})$, так как $k(T; 12, 1, 35, -1) = k(T; 11, -1, 34, 1)$, $k(T; 5, -1, 27, 1) = k(T; 6, 1, 28, -1)$.

Посмотрим, как располагаются линии семейства $k(T; \{m,l,n,r\})$ для однонаправленных и разнонаправленных переходов. Процессы (2.46) будем рассматривать при таком же задании вариантов параметров перехода, как и ранее (на рис.2.5.47 для вероятностей $Q()$). Параметры перехода в указанных вариантах выбирались таким образом, чтобы переходы происходили вблизи средних значений начальных уровней m_{\max}^h и n_{\max}^h :

1. $\text{FH}(12)+\text{CO}(40) \rightarrow \text{HF}(12-1)+\text{CO}(40-1)$ ($m=12, l=1, n=40, r=-1$),
2. $\text{FH}(12)+\text{CO}(40) \rightarrow \text{HF}(12+1)+\text{CO}(40-1)$ ($m=12, l=-1, n=40, r=-1$),
3. $\text{FH}(10)+\text{CO}(39) \rightarrow \text{HF}(10+1)+\text{CO}(39+1)$ ($m=10, l=-1, n=39, r=1$),
4. $\text{FH}(10)+\text{CO}(39) \rightarrow \text{HF}(10-1)+\text{CO}(39+1)$ ($m=10, l=1, n=39, r=1$).

Как и для вероятностей, для констант скорости заметна существенная разница между вариантами с однонаправленными 1, 3 и разнонаправленными 2, 4 переходами, что и показано на рис.2.5.55.

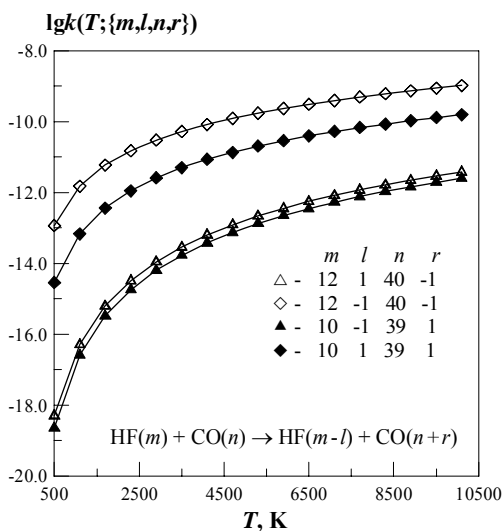


Рис.2.5.55

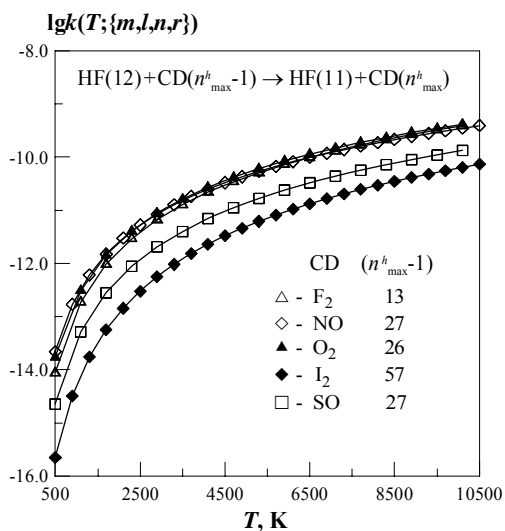


Рис.2.5.56

Проследим влияние вторых компонентов процессов (2.46) на поведение констант скорости в тех же условиях, в которых мы рассматривали вероятности $Q()$ в п.2.5.3.1.3 на рис.2.5.48. Выбираем в качестве вторых компонентов CD молекулы F_2 , NO , O_2 , I_2 , SO и в качестве начального номера уровня n задаем их числа $n_{max}^h - 1$ для каждой молекулы CD. Полученные константы скорости на температурном диапазоне $\langle 500 \div 10500 \rangle$ показаны на рис.2.5.56.

Рассмотрим на примере процессов (2.46) поведение констант скорости для однонаправленных и разнонаправленных переходов, т.е. в качестве аргумента семейства будем брать начальный уровень анизотропной молекулы m , $m = 0, 1, 2, \dots, m_{max}^a$, а начальный уровень второй молекулы n и значения l, r будем фиксировать; температуру T будем считать семействообразующим параметром, заданным дискретным списком. Выбираем те же условия вычислительного эксперимента, что и при исследовании вероятности в конструктивной форме $Q(m; l, n, r, \{T\})$ в п.2.5.3.1.

В случае разнонаправленных переходов в процессах (2.46) выбираем фиксированные параметры $l = 1, r = 1, n = 0$, и для $m = \langle 1 \div 24 \rangle$ получаем семейство $\lg k(m; l = 1, n = 1, r = 1, \{T\})$, $\{T\} = 500, 1000, 2000, 3000, 4000$, показанное на рис.2.5.57.

Для однонаправленных переходов выбираем параметры $l = 1, r = -1, n = 1$ и получаем семейство $\lg k(m; l = 1, n = 1, r = -1, \{T\})$, показанное на рис.2.5.58.

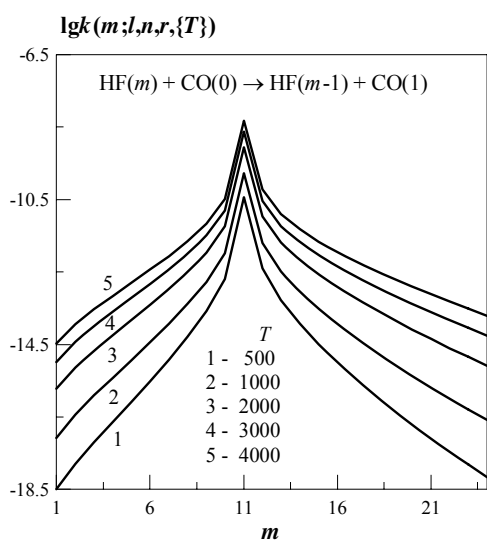


Рис.2.5.57

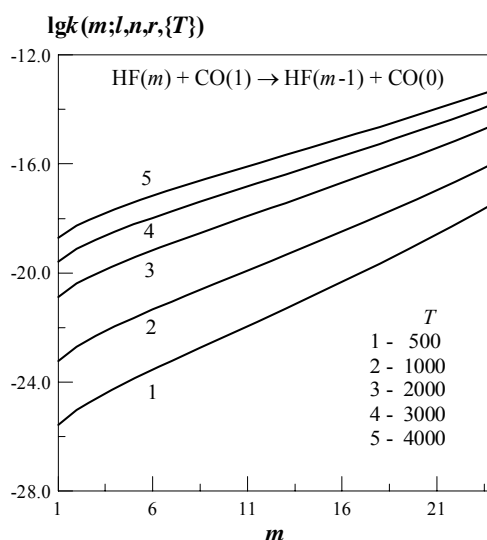


Рис.2.5.58

Продолжим параллельные эксперименты с другой парой компонентов: возьмем $HBr(m)$ и Br_2 при тех же температурах и параметрах перехода.

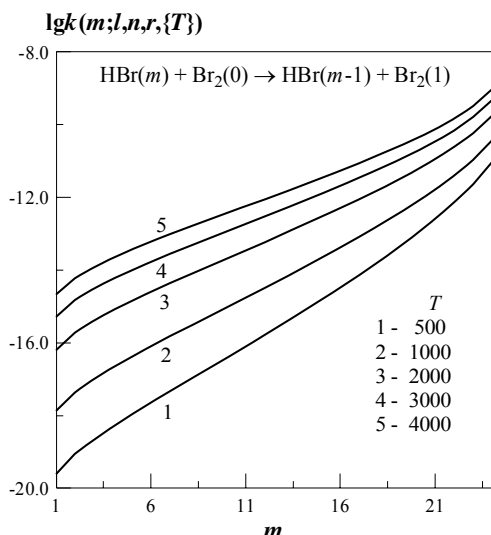


Рис.2.5.59

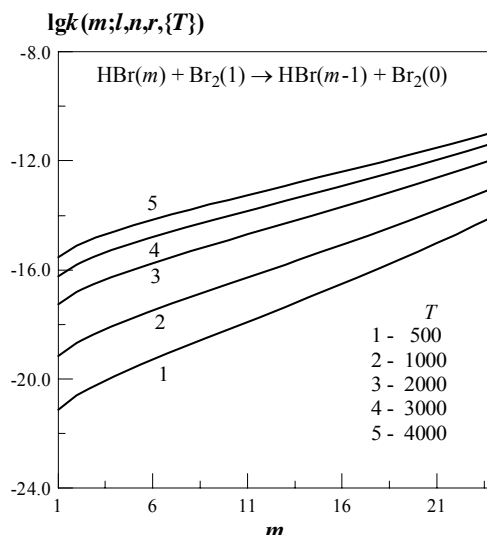


Рис.2.5.60

Результаты этих расчетов показаны на рис.2.5.59 и 2.5.60. Объяснение качественных различий линий семейств $\lg k()$ для обеих пар следует из различий соответствующих вероятностей (см. выше рис.2.5.51 и рис.2.5.52).

Вернемся к процессам (2.46) и проведем несколько экспериментов с двухквантовыми переходами. Сначала рассмотрим случай, когда обе молекулы совершают разнонаправленные двухквантовые переходы: $\text{HF}(m) \rightarrow \text{HF}(m-2)$, $\text{CO}(40) \rightarrow \text{CO}(42)$, и ограничим область изменения начального уровня $m = \langle 2 \div m_{\max}^h \rangle$. Порядки величин получающихся констант скорости существенно меньше, чем при одноквантовых переходах, как разнонаправленных, так и однонаправленных (рис.2.5.61).

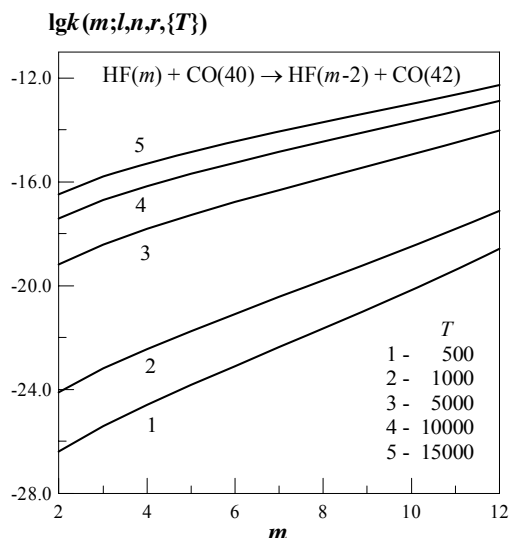


Рис.2.5.61

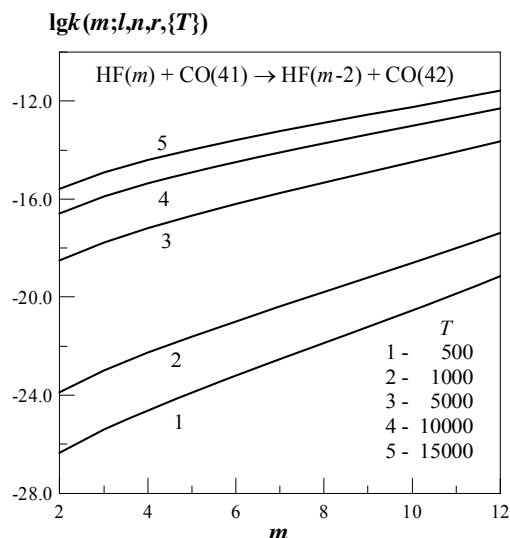
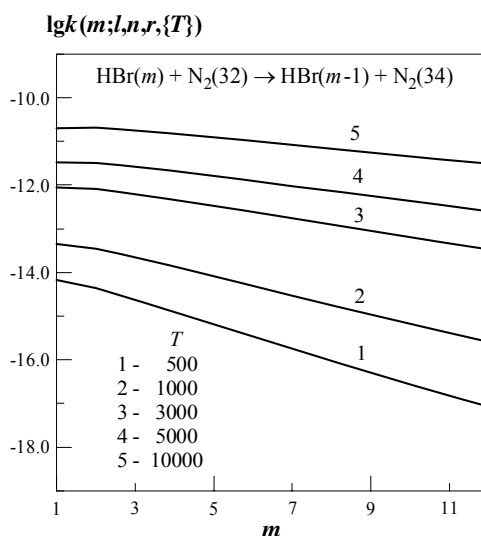
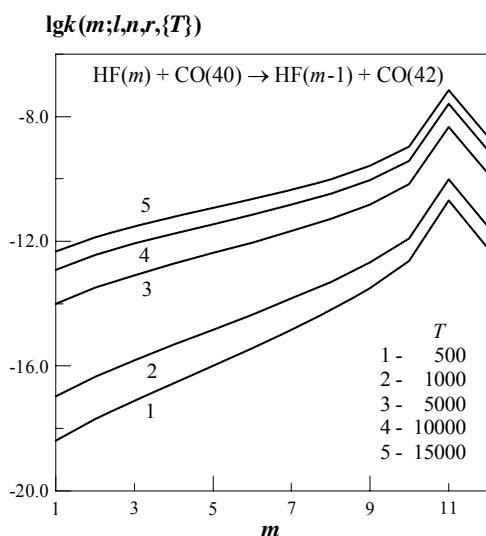


Рис.2.5.62

Посмотрим теперь, какие константы скорости получаются, если анизотропная молекула HF переходит на два уровня вниз ($l = 2$), а молекула CO - на один уровень вверх ($r = 1$). Как видно на рис.2.5.62, здесь константы скорости по характеру и порядку величин достаточно близки к результатам предыдущего эксперимента, показанного на рис.2.5.61.

Результаты, аналогичные разнонаправленным одноквантовым переходам (рис.2.5.57), получаются для разнонаправленных переходов $\text{HF}(m) \rightarrow \text{HF}(m-1)$, $\text{CO}(40) \rightarrow \text{CO}(42)$. Здесь анизотропная молекула переходит на один уровень вниз, а молекула CO - на два уровня

вверх. Для всех вариантов параметра T получающиеся кривые имеют одинаковый пик в одной и той же точке $m = 11$ (рис.2.5.63).



В то же время поведение констант скорости для другой пары компонентов - $\text{HBr}(m)$ и $\text{N}_2(n)$ при тех же значениях $l = 1$, $r = 2$ не вызывает таких сомнений, как для пары $\text{HF}(m)$ и $\text{CO}(n)$. Возможно, такие результаты качественно свидетельствуют либо о невозможности реальных процессов с такими параметрами, либо об ограниченности области применения модели.

Литература

1. Неравновесная колебательная кинетика/ Сб. под ред.Капителли М. М.:Мир.1989.
2. Никитин Е.Е.,Осипов А.И.,Уманский С.Я.// Химия плазмы. М.:Энергоатомиздат. 1989.Вып.15.
3. Гордиец Б.Ф.,Осипов А.И.,Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.:Наука,1980.
4. Никитин Е.Е.,Осипов А.И. Колебательная релаксация в газах// Итоги науки и техники. ВИНТИ АН СССР М.1977.
5. Schwartz R.N.,Slavsky Z.J.,Herzfeld K.F.//J.Chem.Phys.1952. Vol.2.P.1591.
6. Adamovich I.V.,Macheret S.O.,Rich J.W.,Treanor C.E. Journal of Thermophysical Heat Transfer.Vol.12.№1.1998.P.57.
7. Kenner E.H. // Can. J. Phys. 1958. Vol.36. P.371.
8. Treanor C.E. // J. Chem. Phys. 1965. Vol.43. P.532.
9. Zelechow A., Rapp D., Sharp T.E. // J. Chem. Phys. 1968. Vol.49. P.286].
10. Никитин Е.Е., Уманский С.Я., Шалашилин Д.В.//Хим.физика.1989. Т.8.№ 8.С.1011.

Статья поступила в редакцию 10 июня 2010 г.