

О ВЛИЯНИИ СПОНТАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА КИНЕТИКУ ДЕЗАКТИВАЦИИ КОЛЕБАНИЙ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

М. Н. Сафарян, О. В. Скробков

(Москва)

В работе [1] детально исследовалось влияние ангармоничности колебаний на кинетические характеристики колебательной релаксации двухатомных молекул в случае, когда процесс определяется колебательно-поступательным $V-T$ -обменом. Это рассмотрение основывалось на том, что основным параметром, качественно и количественно определяющим влияние ангармоничности, является параметр адиабатичности $\xi_0 \approx \omega_0 \tau_{\text{вз}}$ (ω_0 — основная частота колебаний, $\tau_{\text{вз}}$ — характерное время взаимодействия).

Ниже проведено рассмотрение роли ангармоничности в процессе дезактивации колебаний в зависимости от параметра адиабатичности в случае, когда к процессу $V-T$ -обмена добавляется процесс дезактивации за счет спонтанного излучения молекул. При этом все допущения по модели термического взаимодействия аналогичны использованным в [1], а радиационный эффект рассматривается в диффузионном приближении [2] для модели классических осцилляторов с линейным дипольным моментом. Поскольку возможность использования диффузионного приближения для описания радиационной дезактивации менее очевидна, чем для термической, здесь дополнительно для процесса чисто радиационной дезактивации проведено сравнение результатов классического и квантового расчетов; показана возможность использования диффузионного приближения для учета влияния многоквантовых излучательных переходов и оценена роль последних.

Результаты расчета кинетики дезактивации излучающих осцилляторов

В данном разделе кратко приведены результаты расчетов, показывающие, как изменяется роль ангармоничности в кинетике термической дезактивации при наличии спонтанного излучения осцилляторов. Ранее [2] такой расчет выполнен для частного случая неадиабатического взаимодействия осцилляторов с термостатом.

Исходным кинетическим уравнением для функции распределения $f(\epsilon, t)$ по колебательной энергии ϵ служит уравнение диффузионного типа

$$\partial f / \partial t = -\partial / \partial \epsilon \cdot (j_T + j_R), \quad (1)$$

где j_T и j_R — составляющие диффузионного потока за счет термической дезактивации и излучения соответственно. Член j_T совпадает с использованным¹ в [1], а для j_R принимается значение, введенное в [2]

$$-j_R = I(\epsilon) f(\epsilon, t), \quad (2)$$

¹ В [1] следует ввести поправки — заменить в формулах: (7) — множитель x^{n-1} на x^n , (8) — во втором соотношении μ/M на M/μ , формула в сноске на стр. 616 должна иметь вид $A_n = 4 n^2 |\beta r_n|^2 = 4 [(1 - \sqrt{1-x})^{2n} / x^n]$.

где $I(\varepsilon)$ — энергия, излучаемая в единицу времени осциллятором, имеющим энергию ε . Для гармонических осцилляторов и осцилляторов Морзе² [2]

$$I_{\tau_0} = \varepsilon/\tau_0, \quad I = (\varepsilon/\tau_0)\sqrt{1 - \varepsilon/D}.$$

Здесь $\tau_0 = A_0^{-1}$; A_0 — коэффициент Эйнштейна; $D = \omega_0^2/4\omega_e x_e$ — энергия диссоциации; $\omega_e x_e$ — спектроскопическая константа ангармоничности³.

Соответственно проводилось численное интегрирование следующего уравнения (подробнее см. [1, 3]):

$$a \frac{\exp(-ax)}{\sqrt{1-x}} \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} - \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{x \cdot \exp(-ax)}{\sqrt{1-x}} \mathcal{B}(x, \xi_0) \varphi + \alpha a x \exp(-ax) \varphi \right]. \quad (3)$$

Здесь $\varphi = f/f^0$, f^0 — равновесная функция распределения при температуре термостата T ; $a = D/kT$; $x = \varepsilon/D$; $\mathcal{B}(x, \xi_0)$ — отношение коэффициента диффузии (среднего квадрата изменения энергии в единицу времени) осцилляторов при заданном ξ_0 к его значению для гармонических осцилляторов; $\tau = t/\tau_1$, τ_1 — время релаксации средней энергии гармонических осцилляторов; $\alpha = \tau_1/\tau_0$. Граничные условия соответствуют обращению в нуль при $x=0$ и 1 члена в квадратных скобках. В качестве начальных условий так же, как в [1], использовались 1) больцмановское — с температурой T_0

$$f(x, 0) = A \frac{\exp(-a_0 x)}{\sqrt{1-x}}, \quad a_0 = \frac{D}{kT_0}, \quad A = \int_0^1 f(x, 0) dx; \quad (4)$$

2) сильно инверсное распределение вида

$$f(x, 0) = A \exp[-c(x-x_m)^2]. \quad (5)$$

Влияние излучения на процесс дезактивации зависит от величины параметра α [2] (при $\alpha=0$ расчет эквивалентен [1]); рис. 1 иллюстрирует границы изменения величины $(p\alpha)$ в зависимости от температуры для ряда систем. Поскольку излучение свойственно дипольным молекулам, практический интерес представляет расчет для случая адиабатического взаимодействия. Так, на рис. 1 кривые 1 и 2 соответствуют $\xi_0 \geq 20$, а кривые 3 ÷ 5 — $10 \leq \xi_0 \leq 20$, т. е. большим значениям α соответствуют и большие значения ξ_0 .

Рассмотрим релаксацию средней энергии и функции распределения осцилляторов с начальным больцмановским распределением (4) (рис. 2, 3). В [1] для характеристики влияния ангармоничности на релаксацию

средней колебательной энергии $\bar{\varepsilon} = \int_0^D f(\varepsilon, t) d\varepsilon$ введена величина $g(\tau) =$

$= \bar{\tau}_k/\tau_1$, где $\bar{\tau}_k$ — «каждомоментное» время релаксации определяет формально величину времени релаксации в каждый момент времени. Постоянство во времени $g(\tau)$ указывает на выполнение экспоненциальной зависимости для $\bar{\varepsilon}(t)$ и, напротив, отклонение $g(\tau)$ от постоянной — на степень ее нарушения. Согласно [2], для системы гармонических осцилляторов учет спонтанного излучения не нарушает экспоненциальной зависимости, но приводит к формальному уменьшению в $(1+\alpha)$ раз температуры термостата и временного масштаба процесса. Поэтому в ка-

² В [2] величина I получена для линейного по колебательной координате дипольного момента; также приближение удовлетворительно в области $(\varepsilon/D) \leq 0,7$.

³ Определенное таким образом значение D для HF, HCl, HBr, NO и CO равно соответственно 130, 119, 110, 171 и 248 ккал/моль.

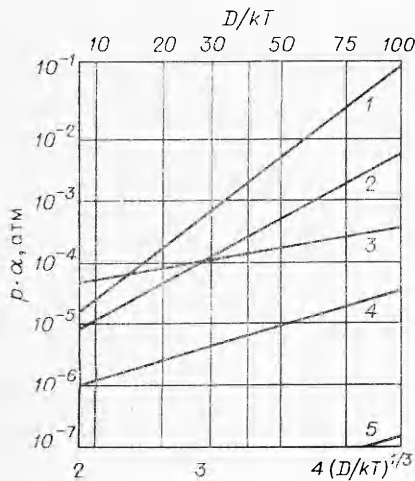


Рис. 1. Зависимость $p\alpha = p\tau_1/\tau_0$ от температуры термостата (D/kT) для различных пар сталкивающихся частиц.

1 — HF—Ar; 2 — HCl—Ar; 3 — NO—Ar; 4 — CO—He; 5 — CO—Ar; HF—He; HBг—Ar; 3 — NO—Ar; 4 — CO—He; 5 — CO—Ar.

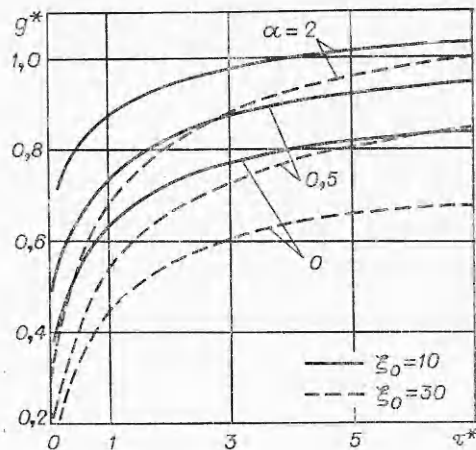


Рис. 2. Зависимость g^* от τ^* при различных значениях α и ξ_0 ($\tau^* = t/\tau_1^* = t(1+\alpha)/\tau_1$); $D/kT_0=7$; $D/kT=40$.

честве соответствующих аналогов для величин g и τ при наличии излучения нужно принять

$$g^*(\tau^*) = \frac{\tau_R^*}{\tau_1^*}, \quad \tau^* = (1 + \alpha)\tau = \frac{t}{\tau_1^*},$$

где τ_1^* — время релаксации средней колебательной энергии $\bar{\epsilon}$ для излучающих гармонических осцилляторов; $\tau_R^* = t/\ln \frac{\epsilon_0 - \epsilon^*}{\epsilon(t) - \epsilon^*}$ — «каждомоментное» время релаксации системы излучающих ангармонических осцилляторов; $\epsilon^* = \bar{\epsilon}$ при $t \rightarrow \infty$. Из рис. 2 видно, что так же, как при $\alpha=0$, $\bar{\epsilon}(\tau^*)$ наиболее отличается от экспоненциальной зависимости в начальной стадии кинетического процесса ($\tau^* < 1$); с увеличением τ^* $g^* \rightarrow g^*(\infty) = \text{const}$. Практически $g^* \sim g^*(\infty)$ при $\tau^* \gg 5$, т. е. при $t \gg 5\tau_1/(1+\alpha)$ релаксация $\bar{\epsilon}$ идет по экспоненциальному закону. С ростом α предельное значение $g^*(\infty)$ несколько возрастает и при некоторых значениях α , ξ_0 и T переходит через $g^*=1$ (при $g^*=1$, $\tau_R^* = \tau_1^*$, и влияние ангармоничности минимально).

Рис. 3 иллюстрирует влияние излучения на релаксацию функции распределения (4). Из него также следует, что при $\xi_0 \gg 1$ излучение уменьшает влияние ангармоничности. Этот эффект про-

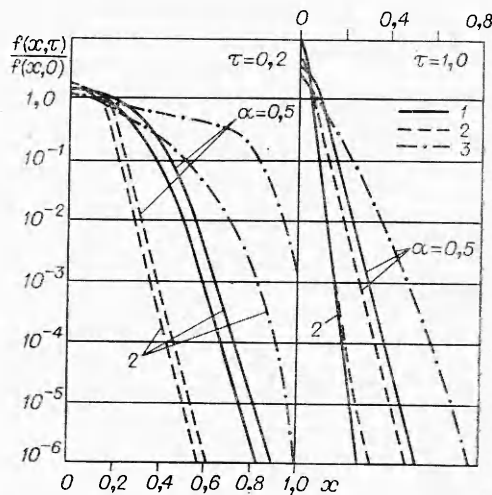


Рис. 3. Зависимость $f(x, \tau)/f(x, 0)$ в процессе дезактивации ($\tau = t/\tau_1$); $D/kT_0=7$, $D/kT=40$.

1 — $\xi_0=10$; 2 — $\xi_0=30$; 3 — гармонический осциллятор.

⁴ ξ_0 и α также зависят от T .

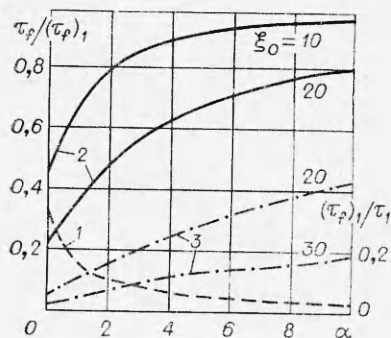


Рис. 4. Характерное время релаксации функции распределения при $x=x_m$ для системы ангармонических осцилляторов (τ_f) и гармонических осцилляторов ($(\tau_f)_1$) в единицах τ_1 .

1 — гармонический осциллятор; ангармонический осциллятор: 2 — $c=107$, $x_m=0,275$; 3 — $c=57$, $x_m=0,5$.

деактивации в целом уменьшается, и определяющим становится влияние излучения (на рис. 3 при $\tau=1$ кривые, соответствующие различным ξ_0 , но одинаковым α , сближаются и тем сильнее, чем больше α). Для моментов $\tau \leq 1/\alpha$ излучение слабо влияет на зависимость эффекта ангармоничности от значения параметра ξ_0 : на рис. 3 различие между кривыми с разными ξ_0 не изменяется с ростом α .

Влияние излучения в случае начального распределения вида (5) иллюстрируют рис. 4, 5. Для конкретности расчеты приведены для параметров: а) $c=107$, $x_m=0,275$, что соответствует распределению, возникающему в реакции [4] $O+CS \rightarrow CO^*+S$; б) $c=57$, $x_m \approx 0,5$ — в реакции [5] $H+F_2 \rightarrow HF^*+F$.

Практически интересной характеристикой релаксации инверсного распределения является характерное время τ_f изменения $f(x_m, \tau)$ — время, за которое начальное значение функции $f(x_m, 0)$ уменьшается в e раз ($(\tau_f)_1$ — значение τ_f для гармонических осцилляторов). Из рис. 4 видно, что с ростом α различие между τ_f и $(\tau_f)_1$ уменьшается; влияние излучения на характерное время τ_f уменьшается с ростом x_m и ξ_0 , т. е. с увеличением роли ангармоничности колебаний. Так, при увеличении α от 0 до 10 для кривых 1—3 τ_f уменьшается соответственно в 12, 5, 6, 3 и 1, 3 раза.

Для оценки влияния излучения на релаксацию ϵ можно использовать величину χ — долю излучаемой энергии от общей, теряемой в процессе дезактивации, которая наиболее просто рассчитывается в начальные моменты времени, $t < \tau_f$; зависимость $\chi = \chi|_{t < \tau_f}$ от α показана на рис. 5. Из рисунка следует, что относительный вклад излучения в процесс дезактивации уменьшается с ростом влияния ангармоничности колебаний (с увеличением ξ_0 и значения энергетической координаты пика на-

тивоположен случаю $\xi_0 \ll 1$, рассмотренному в [2], что нетрудно объяснить: ангармоничность замедляет процесс чисто радиационной дезактивации, а для термической дезактивации ускоряет при $\xi_0 \gg 1$ и замедляет при $\xi_0 \ll 1$, поэтому при $\xi_0 \ll 1$ излучение усиливает, а при $\xi_0 \gg 1$ — уменьшает эффект ангармоничности. Процесс дезактивации излучающих ангармонических осцилляторов для $\xi_0 \gg 1$ идет со значительной, хотя и меньшей по сравнению с неизлучающими осцилляторами, относительной «недозаселенностью» высоковозбужденных состояний. Эта «недозаселенность» тем больше, чем больше ξ_0 . С увеличением τ практически при $\tau > 1/\alpha$ влияние характера взаимодействия осцилляторов с частицами термостата (величины ξ_0) на процесс

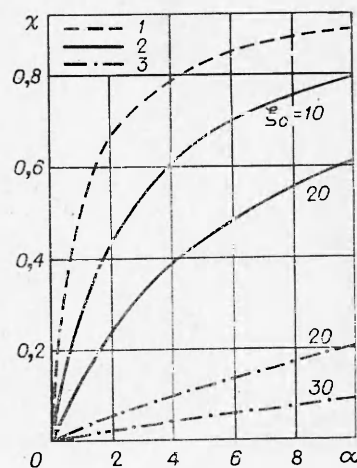


Рис. 5. Доля колебательной энергии, теряемая молекулами за счет излучения в начальной стадии процесса дезактивации инверсного распределения (5) в зависимости от α .

1 — гармонический осциллятор; 2 — $c=107$; $x_m=0,275$; 3 — $c=57$, $x_m=0,5$.

чального распределения — x_m)⁵. С ростом τ по мере сдвига пика распределения в область меньших энергий и, следовательно, с уменьшением роли ангармоничности относительное влияние излучения будет увеличиваться (см. рис. 5).

Сравнение результатов классического и квантовомеханического расчетов кинетики радиационной дезактивации ангармонических осцилляторов

Выше для учета радиационной дезактивации использовалось диффузионное описание, поскольку такой способ можно применить и в других задачах, полезно выяснить степень его приближения к точному квантовому расчету. В данном разделе проведено последовательное сравнение результатов классического (диффузионного) и квантового расчетов процесса радиационной дезактивации осцилляторов Морзе.

Исходным диффузионным уравнением служит [2]:

$$\partial f / \partial t = 1/\tau_0 \cdot \partial / \partial x \cdot (x\sqrt{1-x}f). \quad (6)$$

Система квантовых уравнений для f_i -заселенности i -го уровня имеет вид

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = - \sum_{k=0}^{i-1} A_{ik} f_i + \sum_{k=i+1}^N A_{ki} f_i, \quad (7)$$

где A_{ik} — вероятность радиационного перехода осциллятора с i -го на k -й уровень. Для осцилляторов Морзе [6]

$$A_{ik} \approx \frac{1}{\tau_0} \frac{\omega_{ik}}{\omega_0} \frac{i!}{k!} \frac{(2N-i-1)!}{(2N-k-1)!} \frac{(2N-2k-1)(2N-2i-1)}{2N-3}, \quad (8)$$

где $N=2 \cdot D/\omega_0 = \omega_0/2\omega_e x_e$ — полное число уровней осциллятора Морзе; ω_{ik} — частота перехода $i \rightarrow k$.

Система (7) с (8) решалась численно, а для уравнения (6) использовалось аналитическое решение (см. формулы (10), (11) в [2]). Для оценки влияния многоквантовых радиационных переходов и их учета в классическом расчете система (8) решалась также при условии пренебрежения многоквантовыми переходами, т. е. при условии $A_{ik}=0$, если $|k-i| > 1$.

Для релаксации начального больцмановского распределения (4) результаты расчетов приведены на рис. 6, откуда следует⁶ (ср. кривые 1 и 2), что при $N \geq 80$ классическая модель достаточно точно описывает процесс независимо от величины начальной колебательной температуры T_0 . С уменьшением N и T_0 различие величин $\Psi_{кв} = \frac{f_i(x, \tau')}{f_i(x, 0)}$ и $\Psi_{кл} = \frac{f(x, \tau')}{f(x, 0)}$ ($\tau' = t/\tau_0$) увеличивается, однако при $a_0 \leq 10$ классическая модель дает вполне удовлетворительное описание процесса радиационной дезактивации даже при $N=20$. В данном случае (больцмановское начальное распределение) критерием «классичности» системы формально может служить условие $\omega_0/kT \leq 1$. При выполнении этого условия $\Psi_{кл}$ отличается от $\Psi_{кв}$ по величине не более чем на $\pm 10\%$ в области энергий возбуждения, удовлетворяющей соотношению $\frac{1 - \sqrt{1-x}}{1 + \sqrt{1-x}} e^{\tau'} < 1$

⁵ Для гармонических осцилляторов величина χ не зависит от вида начального распределения (величин s и x_m).

⁶ На рис. 6, 7 для квантовых осцилляторов энергия отсчитывается от энергии нулевого уровня.

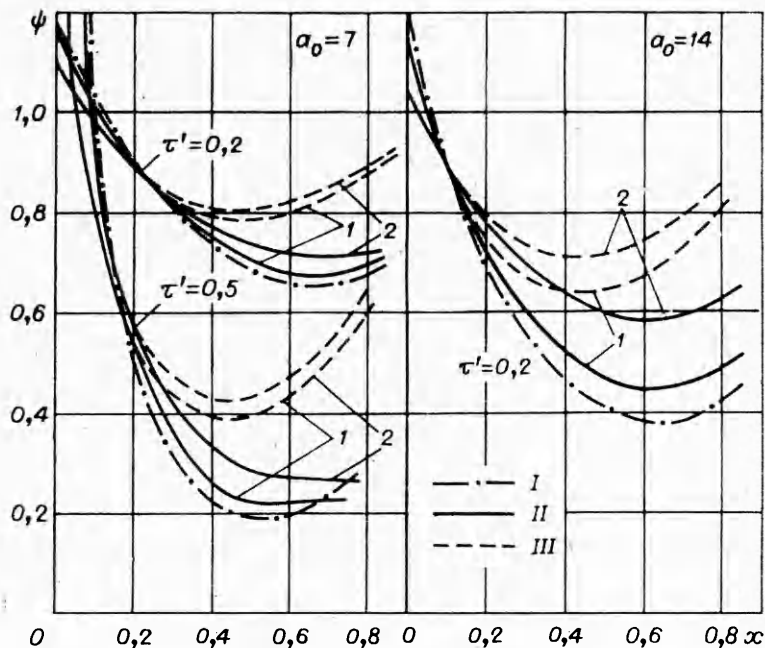


Рис. 6. Функция $\Psi = f(x, \tau')/f(x, 0)$ в процессе радиационной дезактивации начального больцмановского распределения в моменты $\tau' = t/\tau_0 = 0,2$ и $0,5$ ($D/kT_0 = 7$) и $\tau' = 0,2$ ($D/kT_0 = 14$).

I — классический расчет; квантовый расчет: II — многоквантовый, III — одноквантовый. I — $N = 80$; 2 — $N = 20$.

(область отличного от нуля решения (6)). Сравнение классического расчета и результатов, полученных в одноквантовом приближении, с полным многоквантовым расчетом показывает, что классическая модель лучше, чем одноквантовое приближение, описывает поведение функции распределения для возбужденных состояний. Одноквантовый расчет практически дает такой же результат, как многоквантовый, в области энергий $x \lesssim 0,15$.

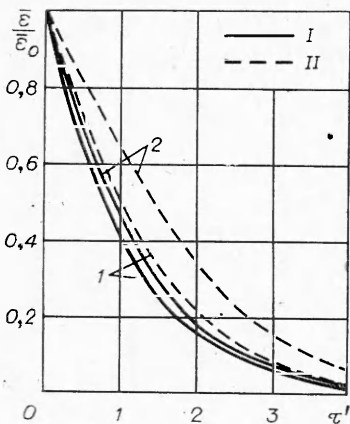


Рис. 7. Средняя колебательная энергия, отнесенная к своему значению при $t = 0$, в зависимости от $\tau' = t/\tau_0$.

I — начальное распределение (5) с $c = 107$, $x_m = 0,275$, $N = 80$; 2 — начальное распределение (5) с $c = 57$, $x_m = 0,5$, $N = 20$. I — классический и квантовый расчет (многоквантовый); II — квантовый расчет (одноквантовый).

Расчеты для инверсного распределения (5) для $N = 80$ и 20 показывают, что в обоих случаях классическая модель позволяет достаточно точно определять как энергетическую координату пика распределения, так и его высоту в начальные моменты времени $\tau' \lesssim 0,1$. (Следует отметить, что при релаксации инверсного распределения наибольший интерес представляет именно начальная стадия процесса). Координата максимума распределения по энергии в обоих вариантах расчета практически совпадает в течение всего процесса. Это обстоятельство позволяет с помощью классической модели правильно определить поведение средней энергии системы $\bar{\epsilon}$, поскольку ее величина при наличии острого максимума функции распределения определяется в основном значением координаты этого максимума.

Последнее иллюстрируется рис. 7. Из рисунка также ясно видно, что лучше использовать классический вариант, чем одноквантовое приближение квантового расчета.

В заключение отметим, что наличие спонтанного излучения в случае адиабатического взаимодействия ($\omega_0 \tau_{sp} \gg 1$) уменьшает влияние ангармоничности колебаний на релаксацию двухатомных молекул в среде инертного газа. Относительный вклад спонтанного излучения в процесс дезактивации (термической плюс радиационной) при заданном $\alpha = \tau_1/\tau_0$ быстро уменьшается с ростом влияния ангармоничности, т. е. с увеличением параметра адиабатичности, начальной колебательной температуры бальцмановского распределения или энергетической координаты пика распределения начального инверсного распределения.

Сравнение классического и квантовомеханического способов расчета показывает, что при описании процессов радиационной дезактивации классический расчет в диффузионном приближении дает достаточно точный результат для систем с $N \gg 1$ ($N > 20$); для $N \geq 20$ он предпочтительнее одноквантового приближения квантового расчета. Для процесса радиационной дезактивации начального бальцмановского распределения критерием «классичности» системы может служить условие $(\omega_0/kT_0) \leq 1$.

Поступила в редакцию
11/X 1976,
после доработки — 7/1 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Н. Сафарян, О. В. Скребков. ФГВ, 1975, 11, 4.
2. М. Н. Сафарян. ПМТФ, 1972, 4.
3. М. Н. Сафарян, О. В. Скребков. Препринт ИПМ АН СССР, М., 1974.
4. N. Dieu. J. Chem. Phys., 1974, 60, 4109.
5. N. Jonathan, S. Okuda, D. Timlin. Mol. Phys., 1972, 24, 1143.
6. H. S. Heaps, G. Herzberg. Zs. Phys., 1952, 123, 48.

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ НА ВОЗДУХЕ

В. А. Грива, В. И. Розенбанд

(Черноголовка)

Для исследования воспламенения металлов в газообразной окислительной среде необходимо изучение кинетики реагирования металлов с газами. Обычно для этих целей применяются гравиметрические или волюмометрические методы, в которых за протеканием химической реакции следят по изменению веса исследуемого образца или количеству поглощенного газа в изотермических условиях. В последнее время для этих целей применяются некоторые неизотермические термографические методы, основанные на программированном нагревании электрическим током тонких металлических нитей в потоке газообразного окислителя или определении кинетики по данным реакционного разогрева при раздельном предварительном нагреве реагентов [1, 2].

В данной работе на примере реакции окисления циркония на воздухе исследуется кинетика гетерогенной поверхностной реакции для системы металл — газ, используется метод дифференциального термического анализа (ДТА) с применением метода «теплового разбавления» [3]. «Тепловое разбавление», при котором исследуемое вещество помещается в металлический блок-разбавитель, позволяет максимально