

МИКРОКАНОНИЧЕСКОЕ И КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
ДЛЯ СТОЛКНОВЕНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

В. В. Егоров

УДК 541.10

Предлагается новый подход к проблеме перераспределения колебательно-вращательной энергии многоатомных молекул  $M$  и  $M_1$  при их столкновениях на основе микроканонического распределения. Получено распределение вероятности для столкновений в случае малой примеси  $M$  в равновесной среде  $M_1$ .

Рассмотрим столкновение многоатомных молекул  $M$  и  $M_1$ :



Здесь  $x$  и  $v_1$  — колебательно-вращательные энергии до столкновения; штрихом отмечены состояния после столкновения.

Известно, что процесс столкновения молекул характеризуется функцией  $w(\Gamma_1', \Gamma_1)$  или эффективным сечением столкновений  $d\sigma$ , которое связано с этой функцией соотношением  $/I/$

$$d\sigma = w(\Gamma_1', \Gamma_1) \Pi_1 \Gamma_1' / |\vec{V}' - \vec{V}_1'|.$$

Здесь  $\Gamma_1$  — фазовый объем (некоторая часть фазового объема; см. ниже) колебательно-вращательного движения либо молекулы  $M$ , либо молекулы  $M_1$ , или фазовый объем их относительного движения. Функция  $w$  зависит от всех перечисленных  $i$ -тых фазовых объемов (частей фазовых объемов);  $|\vec{V}' - \vec{V}_1'|$  — модуль относительной скорости.

Функция распределения для столкновений  $w$  должна подчиняться двум фундаментальным соотношениям  $/I/$

$$w(\Gamma_1', \Gamma_1) = w(\Gamma_1^A, \Gamma_1^B), \quad (1)$$

$$\left| w(\Gamma_1', \Gamma_1) \Delta \Gamma_1' \right| = \left| w(\Gamma_1, \Gamma_1') \Delta \Gamma_1' \right| = 1, \quad (2)$$

которые следуют из симметрии законов механики относительно операции обращения знака времени  $T$  и из возможности записи условия нормировки вероятности для столкновений в двух эквивалентных формах.

Имея в виду относительно большое число степеней свободы системы  $M + M_1$  и ее квазивязкость в момент столкновения, предположим, что функция

$$\rho = \Delta \Gamma_1' / \Delta \Gamma_1 = w(\Gamma_1', \Gamma_1) / |\vec{V}' - \vec{V}_1'|$$

представляет собой следующее микроканоническое распределение для столкновений:

$$\rho[\Gamma_a'(x_a'), \Gamma_p'(x_p'), \Gamma_{1a}'(v_{1a}'), \Gamma_{1p}'(v_{1p}'), \Gamma_t'(v_t)'];$$

$$\Gamma_a(x_a), \Gamma_p(x_p), \Gamma_{1a}(v_{1a}), \Gamma_{1p}(v_{1p}), \Gamma_t(v_t)] = \quad (3)$$

$$= \text{const } \delta(x_a' + x_p' + v_{1a}' + v_{1p}' + v_t' - x_a - x_p - v_{1a} - v_{1p} - v_t) \times \\ \times \delta(x_p' - x_p) \delta(v_{1p}' - v_{1p}).$$

Индексом  $t$  отмечена здесь энергия относительного движения  $M$  и  $M_1$ . Первая  $\delta$ -функция в (3) выражает собой закон сохранения энергии при столкновении. Две другие  $\delta$ -функции предполагают наличие двух дополнительных интегралов движения для столкновения, отвечающих молекулам  $M$  и  $M_1$ . Они выражают тот факт, что за время столкновения происходит изменение только частей фазовых объемов  $\Gamma(x)$  и  $\Gamma_1(v_1)$  молекул  $M$  и  $M_1$ . Такие части фазовых объемов и соответствующие им степени свободы и энергии будем называть активными. Они отмечены индексом  $a$ . Соответственно остальные части фазовых объемов, степени свободы

и энергии назовем пассивными (индекс р). Таким образом, две последние  $\delta$ -функции в соотношении (3) выражают собой сохранение пассивных энергий молекул М и  $M_1$  при столкновении.

Нетрудно видеть, что микроканоническое распределение (3) удовлетворяет фундаментальным соотношениям (1) и (2).

Константу в (3) находим из условия нормировки (2). В результате для функции  $w$  имеем следующее выражение:

$$w = |\bar{V}' - \bar{V}'_1| \delta(x'_a + x'_p + v'_{1a} + v'_{1p} + v'_t - x_a - x_p - v_{1a} - v_{1p} - v_t) \delta(x'_p - x_p) \delta(v'_{1p} - v_{1p}) \left[ \Omega^p(x_p) \Omega^p_1(v_{1p}) \int_{x-x_a}^{x+v_a} \Omega^s(x' - x + x_a) \times \right. \\ \left. \times \mathcal{N}'_a(x + v_a - x') dx' \right]^{-1}, \quad (4)$$

где  $x = x_a + x_p$ ,  $v_a = v_{1a} + v_t$  и  $\mathcal{N}'_a(y) = \int_0^y (y-z) \Omega^s_1(z) dz$ ,

$y = x + v_a - x'$ . Здесь  $\Omega(\epsilon) \equiv d\Gamma/d\epsilon$  - плотность состояний.

Дальнейшие операции с микроканоническим распределением (4) определяются последующей постановкой задачи.

Предположим, что молекулы М составляют малую примесь в равновесной среде молекул  $M_1$ . Тогда столкновения М друг с другом относительно редки и можно считать, что молекулы М сталкиваются только с молекулами  $M_1$ . Найдем в этих условиях вероятность перехода  $P(x', x)$  молекулы М при столкновении из одного состояния с энергией  $x$  в единичный интервал энергий в точке  $x'$ . Выполняя интегрирование по всем переменным, отвечающим конечным состояниям молекул М и  $M_1$  (за исключением переменной  $x''$ ), и усреднение по начальным состояниям М и  $M_1$  и их относительному движению, получим (энергия измеряется в единицах  $kT$ )<sup>\*)</sup>

<sup>\*)</sup> Выражение (5) - (8) впервые получено на основе модели столкновений многоатомных молекул с образованием так называемого локально статистического комплекса /2/. В рамках настоящего подхода абстрактное понятие локально статистического комплекса становится излишним.

$$P(x', x) = \Omega^{-1}(x) \mathcal{P}^{-1} \int_0^{\infty} dv \exp(-v) \int_0^V \mathcal{N}_a(v_a) D(x', x; v_a) \times \\ \times \Omega_1^D(v - v_a) dv_a, \quad (5)$$

$$D(x', x; v_a) = \int_0^x \Omega^a(x_a) D(x', x; x_a, v_a) \Omega^D(x - x_a) dx_a, \quad (6)$$

$$D(x', x; x_a, v_a) = \Omega^a(x' - x + x_a) \mathcal{N}_a(x + v_a - x') \Theta(x' - x + x_a) \times \\ \times \Theta(x + v_a - x') \left[ \int_{x-x_a}^{x+v_a} \Omega^a(x' - x + x_a) \mathcal{N}_a(x + v_a - x') dx' \right]^{-1}, \quad (7)$$

$$\mathcal{P} = \int_0^{\infty} dv \exp(-v) \int_0^V \mathcal{N}_a(v_a) \Omega_1^D(v - v_a) dv_a. \quad (8)$$

Распределение  $P(x', x)$  естественно назвать каноническим распределением для столкновений многоатомных молекул. Оно удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^{\infty} P(x', x) dx' = 1$$

и принципу детального равновесия

$$P(x', x) \Omega(x) \exp(-x) = P(x, x') \Omega(x') \exp(-x').$$

Моменты переданной при столкновениях энергии

$$\langle (\Delta x)^n \rangle = \int_0^{\infty} (x' - x)^n P(x', x) dx'; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

в условиях применимости квазиклассического приближения представляются собой следующие полиномы  $Lo_n(x)$  относительно энергии  $x$  /3/:

$$\langle (\Delta x)^n \rangle = \sum_{m=0}^n (-1)^m C_n^m x^m \quad (9)$$

$$\times \prod_{\alpha, \beta, \gamma=1}^{n, n-2m, m} \frac{(N^\alpha + \beta - 1)(N_1^\alpha + \beta + 1)(N^\alpha + \gamma - 1)(N_1^\alpha + \gamma + 1)}{(N^\alpha + N_1^\alpha + \alpha + 1)(N + \gamma - 1)} \equiv$$

$$\equiv Lo_n(x),$$

где  $N$  - сумма числа колебательных и половины числа вращательных степеней свободы. Эти моменты (полиномы) естественно называть каноническими моментами (полиномами) для столкновений многоатомных молекул.

Определение чисел активных степеней свободы  $N^\alpha$  и  $N_1^\alpha$  в системе  $M + M_1$  является задачей приложений теории и конкретным условиям протекания химических реакций при столкновительной, лазерной, химической и т.д. активации. Из физических соображений следует, что активные степени свободы могут формироваться из вращательных (с учетом внутренних вращений) и низкочастотных колебательных степеней свободы /3/, а также из тех степеней свободы системы  $M + M_1$ , для которых имеются резонансы невысокого порядка для передачи колебательно-вращательной энергии. Оценки значений  $N^\alpha$  с использованием экспериментальных данных о  $\langle \Delta x \rangle$  для молекул  $NO_2Cl$ ,  $C_2H_5NO$  и  $C_5H_{10}$  в различных газофазных средах проводились в /2,3/.

Отметим наконец, что функция  $w$  может быть постулирована только с точностью до малосущественного здесь множителя

$$|V' - \bar{V}'_1|.$$

Выражаю признательность Н. М. Кузнецову за обсуждения.

Поступила в редакцию  
12 апреля 1983 г.

#### Л и т е р а т у р а

И. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, Физическая кинетика, М., "Наука", 1979 г.

2. Н. М. Кузнецов, В. В. Егоров, ДАН СССР, 255, 380 (1980).
3. В. В. Егоров, Канд. диссертация, ИХФ АН СССР, 1981 г.