

Е. Е. НИКИТИН, С. Я. УМАНСКИЙ

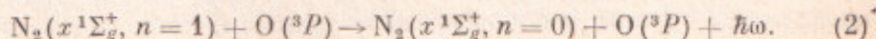
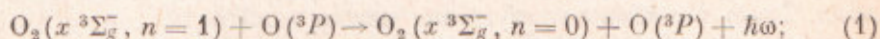
**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
НА КОЛЕБАТЕЛЬНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ O₂ И N₂
ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ С АТОМАМИ O**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым & IV 1970)

1. Существующая теория колебательной релаксации двухатомных молекул⁽¹⁾, основанная на модели Ландау — Теллера⁽²⁾ и Шварца — Славского — Герцфельда⁽³⁾, применима в наилучшей степени к молекулам с одинаковыми ядрами и только для случая невырожденного электронного состояния сталкивающихся партнеров. В том случае, когда хотя бы одна из сталкивающихся молекул обладает незамкнутой электронной оболочкой, возможны сильные электронно-колебательные (неадиабатические) взаимодействия, существенно ускоряющие колебательную релаксацию по сравнению с тем, что можно было бы ожидать на основе упомянутых выше моделей^(4, 5). Неадиабатический механизм релаксации осуществляется при столкновениях молекул NO⁽⁶⁾ и является единственным, который может обеспечить высокую эффективность превращения электронной энергии атомов галогенов в колебательную энергию молекул N₂ и CO⁽⁷⁾.

В настоящей работе исследуется влияние неадиабатических эффектов на колебательную релаксацию O₂ и N₂ при столкновениях с атомами O. Эти процессы были экспериментально исследованы сравнительно недавно^(8, 9), причем было найдено, что величина и температурная зависимость времени релаксации не укладываются в корреляционную схему Милликена и Уайта⁽¹⁰⁾, основанную на модели Ландау — Теллера и описывающую релаксацию O₂ и N₂ при столкновениях с молекулами и атомами в замкнутом электронном состоянии.

2. Рассматриваются процессы прекращения энергии первого колебательного состояния молекул O₂ и N₂ при их столкновениях с атомами O в кинетическую энергию:



В процессах (1) и (2) пренебрегается влиянием спин-орбитального взаимодействия в атоме O (расщепление термов ³P₀ и ³P₁ равно 74 см⁻¹) на энергетику реакций.

Основой для дальнейшего является исследование качественного поведения адиабатических поверхностей потенциальной энергии указанных систем как функции межмолекулярного расстояния и относительной ориентации. При этом было бы весьма желательно использовать существующую независимую информацию о термах трехатомных систем N₂O и O₃. Терм основного электронного состояния ¹Σ_g⁺ линейной молекулы N₂O адиабатически коррелирует с состояниями ¹Σ_g⁺ и ¹D разведенных партнеров и пересекает при увеличении расстояния N₂—O терм симметрии ³Π. Это пересечение ответственно за неадиабатический переход при термическом распаде закиси азота⁽¹¹⁾. Таким образом, для процесса (2) следует полагать, что все адиабатические термы в области действия обменных сил отвечают

оттаиванию. Основное электронное состояние нелинейной молекулы O_3 является полносимметричным (терм 1A_1), причем оно адиабатически коррелирует с исходными состояниями атома и молекулы и отвечает довольно сильному притяжению O_2 и O . Известные устойчивые возбужденные состояния O_3 при равновесной конфигурации ядер лежат выше предела диссоциации молекулы на O_2 и O , и, вероятно, коррелируют с возбужденными состояниями продуктов (¹²). В связи с бедностью информации об интересующих нас термах их расчет был выполнен приближенным методом (¹³), в котором для построения электронных волновых функций всей системы используются только те функции разделенных атома и молекулы, которые отвечают электронным состояниям партнеров в открытых каналах. Это означает сохранение определенной схемы связи спинов электронов для молекулы и атома, описание которых ведется в терминах одноэлектронных моделей, т. е. указанные термы конкретизируются как термы, принадлежащие к конфигурациям $x {}^1\Sigma_g^+(\dots\sigma_g^2\pi_u^4)$, $x {}^3\Sigma_g^-(\dots\pi_g^2)$ и ${}^3P(p^4)$. Возникающие в расчетах обменные интегралы вычислялись асимптотическим методом (¹⁴). При этом орбитали π_g в O_2 заменялись одноцентровыми атомными d -орбиталями соответствующей ориентации, а оболочка $\sigma_g^2\pi_u^4$ молекулы N_2 аппроксимировалась оболочкой p^6 инертного газа. В результате расчета были получены электронные термы системы $N_2 + O$ и $O_2 + O$ на таких расстояниях, где расщепление между ними, возникающее при снятии вырождения состояний невзаимодействующих партнеров, оказывается порядка $\hbar\omega$. Это именно та область межмолекулярных расстояний, в которой следует ожидать неадиабатические электронно-колебательные переходы. Получающиеся термы удобно при больших межмолекулярных расстояниях характеризовать проекцией орбитального момента атома O на межмолекулярную ось и использовать для них те же обозначения, которые приняты в теории двухатомных молекул. Хотя межмолекулярная ось в треугольной конфигурации не является осью симметрии, ее можно считать таковой в некотором приближении, рассматривая неучтенные взаимодействия в качестве возмущения.

3. Построенные в указанном приближении электронные термы определяют систему поверхностей потенциальной энергии рассматриваемых трехатомных систем, которые при $R \rightarrow \infty$ сходятся к одному пределу. Их параллельное смещение на интервалы $\hbar\omega$ дает систему электронно-колебательных адиабатических термов. Неадиабатические переходы между этими термами индуцируются не учтенными до сих пор взаимодействиями. Оставаясь в рамках обычного приближения (²), будем считать, что для учета связи колебательной степени свободы с другими степенями свободы достаточно учесть линейные по амплитуде колебаний x члены взаимодействия. Тогда все члены возмущения можно разбить на две группы — не зависящие от x и линейные по x . В первом порядке теории возмущений члены первой группы (спин-орбитальное взаимодействие, кинематическое взаимодействие электронов и ядер, неучтенная ранее часть электростатического взаимодействия) вызывают переходы между различными электронными состояниями без изменения колебательного квантового числа, а члены второй группы (пропорциональные x члены электростатического взаимодействия) вызывают переходы между различными колебательными состояниями без изменения электронного состояния. Именно эти переходы рассматриваются в модели Ландау — Теллера или ее позднейших вариантах (², ³) (адиабатический механизм релаксации). Во втором порядке теории возмущений возможны комбинированные электронно-колебательные переходы, представляющие неадиабатический механизм колебательной релаксации. Ниже приведены результаты расчета средних вероятностей $\langle P_{10} \rangle$ процессов (1) и (2) на одно газокинетическое столкновение с учетом адиабатического и неадиабатического механизмов.

Релаксация O_2 на O . Из всех электронных состояний системы O_3 только одно (или два) отвечают связанному состоянию. Эффективность

адиабатического механизма для этого термина не может быть оценена по теории Ландау — Теллера, поскольку глубина потенциальной ямы больше средней термической энергии. Однако недавно выполненный численный анализ неупругого столкновения $O_2 + O(^1S)$ позволяет оценить $\langle P_{10} \rangle$ для этого процесса. Используя данные для вероятностей переходов между возбужденными уровнями O_2 ($\langle P_{31} \rangle = 0,16$), мы считаем, что $\langle P_{10} \rangle$ должно быть по крайней мере в 100 раз меньше, чем $\langle P_{31} \rangle$. Этот малый множитель $1/100$ обязан следующим эффектам: росту вероятности с увеличением колебательного квантового числа ($\langle P_{n, n-1} \rangle / \langle P_{10} \rangle \sim n\gamma^n$)⁽¹⁶⁾ и малому относительному статусу основного термина 1A_1 системы O_2

($g({}^1A_1) / g({}^2\Sigma_g^-)g({}^3P) = 1/27$). Найденные по результатам работы⁽¹⁵⁾ величины $\langle P_{10} \rangle$ представлены на рис. 1 линией 1. С вероятностью, близкой к единице, систе-

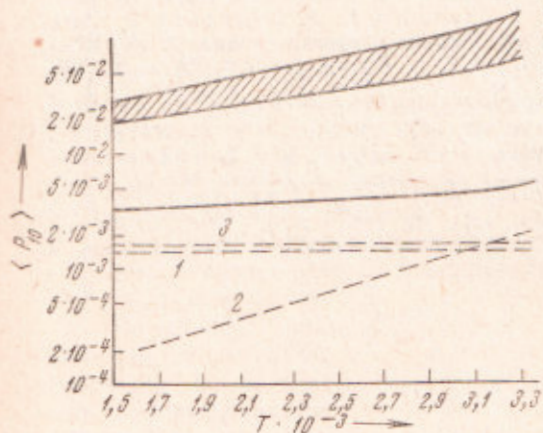


Рис. 1

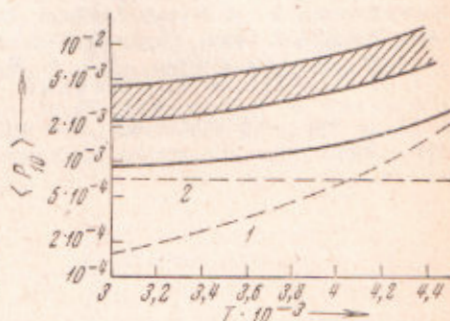


Рис. 2

ма $O_2 + O$ следует по системе электронных термов, соответствующих отталкиванию. Вероятность адиабатических колебательных переходов для этих каналов рассчитывается по теории SSH⁽³⁾. Результаты расчета с параметром $\alpha = 2,5$ а.е. (радиус действия обменных сил) представлены на рис. 1 кривой 2. Наконец, основной канал неадиабатического механизма заключается в переходе между (${}^3\Pi, n = 1$)- и (${}^2\Sigma, n = 0$)-состояниями при $R = 4,8$ а.е. и (${}^1\Pi, n = 1$)- и (${}^1\Sigma^+, n = 0$)-состояниями при $R = 5,1$ а.е. за счет не учтенной ранее части обменного взаимодействия. Кроме того, несколько меньшие, но сравнимые вклады вносят переходы за счет спин-орбитального взаимодействия и взаимодействия электронного момента с вращением системы как целого при этих же значениях R . Результаты расчета для неадиабатического механизма представлены кривой 3 на рис. 1. Сплошная кривая — суммарный вклад адиабатического и неадиабатического механизмов. Экспериментальные данные заключены в полосу, которая отвечает величинам $\langle P_{10} \rangle$ в 5—10 раз большим, чем теоретические. Это расхождение не может быть объяснено предложенной теорией.

Релаксация N_2 на O . Расчет вероятности $\langle P_{10} \rangle$ для адиабатического механизма может быть проведен в рамках модели SSH. Величина параметра α принималась равной 2,5. Температурная зависимость $\langle P_{10} \rangle$ для этого механизма представлена кривой 1 на рис. 2. Неадиабатический механизм заключается в переходе между электронно-колебательными состояниями (${}^3\Pi, n = 1$) и (${}^2\Sigma, n = 0$) в области их пересечения при $R = 5,3$ а.е. Переход индуцируется спин-орбитальным взаимодействием и взаимодействием электронного момента с вращением. Вероятность перехода для неадиабатического механизма представлена кривой 2 на рис. 2. Экспериментальные данные заключены в полосу, которая отвечает величинам $\langle P_{10} \rangle$, в 3—6 раз большим, чем теоретические. Из рисунка видно, что основной вклад в релаксацию азота на атомах кислорода при температурах ниже 3500°K дают неадиабатические процессы.

Рассмотренные процессы показывают, что в случае, когда один из партнеров находится в орбитально вырожденном электронном состоянии, при расчете колебательной релаксации необходим тщательный анализ потенциальных поверхностей и учет возможных неадиабатических переходов.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. В. Ступоченко, С. А. Люсев, А. И. Осипов, Релаксационные процессы в ударных волнах, «Наука», 1965. ² L. Landau, E. Teller, Phys. Zs. Sow., **10**, 34 (1936). ³ R. N. Schwartz, Z. I. Slavsky, K. F. Herzfeld, J. Chem. Phys., **20**, 1951 (1952). ⁴ Е. Е. Никитин, Оптика и спектроскопия, **9**, 16 (1960). ⁵ Е. Е. Никитин, Mol. Phys., **7**, 389 (1964). ⁶ K. L. Wray, J. Chem. Phys., **36**, 2957 (1962). ⁷ E. A. Andreev, E. E. Nikitin, Theor. chim. acta, in press. ⁸ J. H. Kiefer, R. W. Lutz, 41 Symposium on Combustion, Berclly, 1968, p. 67. ⁹ W. D. Breshears, P. F. Bird, J. Chem. Phys., **48**, 4678 (1968). ¹⁰ R. C. Milliken, D. R. White, J. Chem. Phys., **39**, 3209 (1963). ¹¹ E. K. Gill, K. J. Laidler, Canad. J. Chem., **36**, 1371 (1958). ¹² R. S. Mulliken, Canad. J. Chem., **36**, 10 (1958). ¹³ Е. Е. Никитин, S. Y. Umanski, Theor. chim. acta, **13**, 91 (1969). ¹⁴ S. Y. Umanski, A. I. Voronin, Theor. chim. acta, **12**, 166 (1968). ¹⁵ E. L. Breig, J. Chem. Phys., **51**, 4539 (1969). ¹⁶ Е. Е. Никитин, Оптика и спектроскопия, **6**, 141 (1969).