

Е. А. АНДРЕЕВ, Ю. А. КАЛЕНОВ, С. Я. УМАНСКИЙ

О МЕХАНИЗМЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ CO₂

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 6 I 1972)

Исследование процессов передачи колебательной энергии в CO₂ при столкновениях представляет интерес в связи с изучением механизма работы лазеров на CO₂. К настоящему времени выполнено большое число экспериментальных и теоретических работ на эту тему (см., например, обзор (1)). Наибольшие трудности вызывает теоретическая интерпретация экспериментальных результатов, касающихся скорости обмена энергией (V—V-обмена) между асимметричным (v₃) и деформационным и симметричным (v₁, v₂) колебаниями CO₂ при столкновениях с различными партнерами



Ниже для состояния (00⁰1) будем использовать обозначение (a), а для состояния (11¹0) — обозначение (b₁). При расчетах будет принято во внимание также состояние (03¹0), находящееся в ферми-резонансе с состоянием (b₁), для которого будет использовано обозначение (b₂) и процесс



Благодаря тому, что момент инерции I молекулы CO₂ велик (вращательная постоянная $B = \hbar / (2I) = 0,39 \text{ см}^{-1}$ (2)), ее вращение при интересующих нас температурах выше 300° К можно рассматривать классически. В этом случае оператор кориолисова взаимодействия $\hat{V}_{\text{кор}}$ запишется в виде (3)

$$\hat{V}_{\text{кор}} = -\Omega \mathbf{I}_{\text{кор}}, \quad (3)$$

где Ω — мгновенная угловая скорость молекулы, а $\mathbf{I}_{\text{кор}}$ — оператор ее колебательного момента, вычисленный в системе координат, вращающейся вместе с молекулой (2). В рассматриваемом нами случае линейной молекулы $\Omega = \mathbf{J} / I$, где \mathbf{J} — ее момент количества движения, и, следовательно, направлена все время перпендикулярно оси молекулы, оставаясь для свободной молекулы постоянной по величине и направлению. Колебания молекулы будем рассматривать в системе координат, выбранной таким образом, что ее ось z направлена по оси молекулы, а ось y — вдоль вектора угловой скорости Ω_0 до столкновения.

В свободной молекуле до столкновения состояние (b₁) двукратно вырождено, если пренебречь кориолисовым взаимодействием. Учет последнего (во втором порядке теории возмущений) приводит к расщеплению этого состояния на два подуровня, аналогичному Λ-удвоению в двухатомных молекулах (4). При этом правильными волновыми функциями нулевого приближения (до столкновения) являются |b_{1x}⟩ и |b_{1y}⟩, которые описывают деформационные колебания, поляризованные соответственно вдоль осей x и y. Используя результаты работы (5) и приведенные в ней константы ангармоничности молекулы CO₂, имеем следующие выражения для |a⟩, |b_{1x,y}⟩ и |b_{2x,y}⟩ с учетом ангармоничности (выписываем только

интересующие нас члены):

$$|a\rangle = 0,98|00^01\rangle + 0,18|10^01\rangle + 0,018|02^01\rangle - 0,015|12^01\rangle; \quad (4a)$$

$$|b_{1x,y}\rangle = 0,75|11^1_{x,y}0\rangle + 0,66|03^1_{x,y}0\rangle + 0,017|01^1_{x,y}0\rangle; \quad (4б)$$

$$|b_{2x,y}\rangle = -0,66|11^1_{x,y}0\rangle + 0,75|03^1_{x,y}0\rangle + 0,002|01^1_{x,y}0\rangle, \quad (4в)$$

где $|v_1v_2v_3\rangle$ — волновые функции, вычисленные в гармоническом приближении. Нетрудно получить, что, например,

$$\langle 10^01 | \hat{V}_{\text{кор}} | 11^1_{x,y}0 \rangle = -\frac{i\hbar}{2} \Omega_{y,x} \left(\sqrt{\frac{\omega_3}{\omega_2}} + \sqrt{\frac{\omega_2}{\omega_3}} \right), \quad (5)$$

где $\omega_2 = 672 \text{ см}^{-1}$, $\omega_3 = 2396 \text{ см}^{-1}$. Используя (4) и (5), получим

$$\langle a | \hat{V}_{\text{кор}} | b_{1x,y} \rangle = -i\hbar\beta_1\Omega_{y,x}; \quad (6a)$$

$$\langle a | \hat{V}_{\text{кор}} | b_{2x,y} \rangle = i\hbar\beta_2\Omega_{y,x}, \quad (6б)$$

где $\beta_1 = 0,14$, $\beta_2 = 0,12$.

В процессе столкновения Ω изменяется (по величине и направлению), что и вызывает переходы между состояниями (a) и (б). Зависимость $\Omega(t)$ определяется классическими уравнениями движения, решение которых в общем случае представляет значительные трудности. Однако в рассматриваемой задаче возможны существенные упрощения. Поскольку возмущение, вызывающее переходы, мало, то мала и вероятность перехода, что подтверждается экспериментальными результатами (см. ниже). Поэтому основной вклад в указанную вероятность будут вносить «лобовые» столкновения, при которых Ω изменяется наиболее сильно. Поскольку $a\rho \gg 1$, где $1/a$ — характерная область действия межмолекулярного потенциала, ρ — величина порядка межатомных расстояний в момент столкновения, то продолжительность столкновения

$$\tau_{\text{ст}} \ll \tau_{\text{вр}}, \quad (7)$$

где $\tau_{\text{вр}}$ характеризует время изменения относительного расположения атомов, в том числе и за счет вращения молекулы. Поэтому можно считать, что за время столкновения положение оси молекулы CO_2 не меняется. В силу этого изменение Ω может происходить только в плоскости xy , и, следовательно, в этой же плоскости лежит и внешний момент сил $\mathbf{M}(t)$, который возникает за счет взаимодействия с другой молекулой. По этой же причине можно считать угол φ (между \mathbf{M} и Ω_0) постоянным во время столкновения. При столкновении вследствие вращения вектора Ω состояния b_{1x} и b_{1y} (b_{2x} и b_{2y}) начинают взаимодействовать (второй порядок теории возмущений). Поскольку

$$\tau_{\text{ст}} V_{\text{кор}}^2 / (\hbar \Delta \mathcal{E}) \sim \tau_{\text{ст}} \dot{\Omega}^2 / \Delta \mathcal{E} \sim \frac{\tau_{\text{ст}}}{\tau_{\text{вр}}} \frac{\Omega}{\Delta \mathcal{E}} \ll \frac{\Omega}{\Delta \mathcal{E}} \ll 1,$$

переориентация деформационных колебаний не успевает произойти за время $\tau_{\text{ст}}$. Учитывая приведенные выше соображения, интересующий нас процесс столкновения можно моделировать изменением $\Omega(t)$ в системе координат x, y, z (ось z вдоль оси молекулы в момент столкновения). Вероятность соответствующего перехода рассчитывается в первом порядке теории возмущений ⁽⁴⁾ как

$$P_{ab_{1x,y}} = \frac{\beta_1^2 \hbar^2}{\Delta \mathcal{E}_1^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\Omega_{x,y}}{dt} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \Delta \mathcal{E}_1 t\right) dt \right|^2, \quad (8)$$

или, поскольку $\frac{d\Omega_x}{dt} = \frac{M(t)}{I} \sin \varphi$, $\frac{d\Omega_y}{dt} = \frac{M(t)}{I} \cos \varphi$,

$$P_{ab_1} = P_{ab_{1x}} + P_{ab_{1y}} = \frac{\beta_1^2 \hbar^2}{\Delta \mathcal{E}_1^2 I^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} M(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \Delta \mathcal{E}_1 t\right) dt \right|^2. \quad (9)$$

Расчет $M(t)$ проводился для простой модели, которая качественно описывает столкновения CO_2 с атомом инертных газов. В этой модели предполагается цилиндрическое длиной $2l$ распределение электронной плотности для CO_2 и сферически симметричное для атома. Вследствие (7) к закручиванию молекулы приведет только составляющая импульса атома, направленная по радиусу цилиндра, описывающего распределение электронной плотности CO_2 . Поэтому все рассмотрение можно провести в плоскости четырех атомов в момент столкновения.

Используя для межмолекулярного взаимодействия экспоненциальное представление с крутизной a , получим следующее выражение для вероятности перехода при столкновении с заданным значением z :

$$P_{ab_1} = \frac{16\beta_1^2 BE}{\Delta \mathcal{E}_1^2} \frac{\mu z^2}{I + \mu z^2} \left(\frac{\pi \Delta \mathcal{E}_1}{\hbar a v}\right)^2 \text{sh}^{-2}\left(\frac{\pi \Delta \mathcal{E}_1}{\hbar a v}\right), \quad (10)$$

где μ — приведенная масса партнеров по столкновению, $E = = 1/2 \mu I v^2 / (\mu z^2 + I)$.

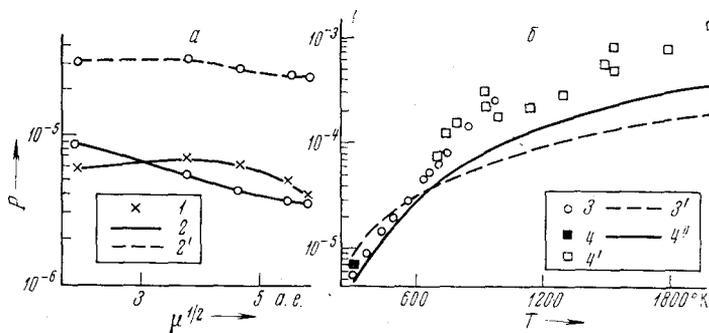


Рис. 1. Зависимость вероятности дезактивации антисимметричного валентного колебания CO_2 от приведенной массы μ партнеров при столкновении CO_2 с Ne (a) и температуры (b): 1 — данные (6), 2, 2' — расчет для $T = 300^\circ \text{K}$ (2) и 600°K (2'); 3 — данные (9) для $\text{CO}_2 - \text{Ne}$, 3' — расчет; 4, 4' — данные (6 , 10) для $\text{CO}_2 - \text{Ar}$, 4'' — расчет

Предполагая, что в области перехода имеется максвелловское распределение по скоростям и что при газокинетическом столкновении все значения z от $-l$ до l равновероятны, определим среднюю вероятность перехода на одно газокинетическое столкновение соотношением

$$\langle P_{ab_1} \rangle = \int_{-l}^l \frac{dz}{2l} \int_0^\infty \frac{dE}{kT} P_{ab_1}(z, E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \frac{16\beta_1^2 B k T}{\Delta \mathcal{E}_1^2} f(T), \quad (11a)$$

где

$$f(T) = \int_0^1 \frac{\lambda^2 \xi^2}{1 + \lambda^2 \xi^2} d\xi \int_0^\infty e^{-\chi \lambda^2(\xi)} \text{sh}^{-2}[\chi(\xi)/\sqrt{\eta}] d\chi, \quad (11b)$$

$$\lambda^2 = \mu l^2 / I, \quad \chi(\xi) = \frac{\pi \Delta \mathcal{E}_1}{\hbar a} \sqrt{\frac{\mu}{2kT(1 + \lambda^2 \xi^2)}}.$$

В рассмотренной модели вероятность перехода, определенная формулами (11), зависит от двух параметров α и l , характеризующих межмолекулярное взаимодействие. Параметр α можно оценить независимо из экспериментальных данных по колебательной релаксации других мод, как это было сделано в (6). В настоящей работе для оценки α использовались рассчитанные в (7, 8) карты электронной плотности CO_2 . Эти же карты электронной плотности можно использовать и для оценки l .

Расчет вероятности дезактивации асимметричного колебания P проводился для столкновений CO_2 с атомами инертных газов от He до Xe по формуле $P = \langle P_{ab_1} \rangle + \langle P_{ab_2} \rangle$. Для всех случаев использовались значение $\alpha = 2,3$ а.е. (оно хорошо согласуется с использованным в (6) $\alpha = 2,2$ а.е.) и $l = 3,5$ а.е.

На рис. 1а приведены значения P как функции приведенной массы μ при двух значениях температуры — 300 и 600° К. На рис. 1б приведена зависимость P от температуры для He и Ar.

Из результатов, приведенных на рис. 1, видно, что порядок величины и слабая зависимость P от μ при 300° К правильно передается предложенной теорией. Качественное объяснение дает эта теория и максимуму, который P имеет в случае столкновения CO_2 с Ne. Рассчитанная нами P имеет такой максимум при 600° К. Его появление связано с тем, что с одной стороны, при увеличении μ сильнее изменится Ω в процессе столкновения, но, с другой стороны, растет и параметр Мессии χ в $f(T)$, определенной формулой (11б).

Следует отметить, что в рамках рассмотренной выше модели в вероятность внутримолекулярного обмена вообще не может вносить вклад зависимость межмолекулярного потенциала и, следовательно, $\Omega(t)$ от координаты симметричного колебания q_1 , поскольку к переходам приводят только столкновения, перпендикулярные оси молекулы. Реальное распределение электронной плотности таково, что вклад вносят и «косые» соударения. Имеющаяся в этом случае зависимость Ω от q_1 не оказывает существенного влияния на величину вероятности перехода, так как она может быть заметной только для близких к коллинеарным столкновениям, которые слабо закручивают молекулу.

Можно предполагать, что рассмотренный выше вращательный механизм внутримолекулярного ($V - V$)-обмена играет существенную роль в процессах колебательной релаксации других многоатомных молекул.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
31 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. L. Taylor, S. Bitterman, Rev. Mod. Phys., **41**, 26 (1969). ² Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, 1949.
³ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика, «Наука», 1965. ⁴ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, 1963. ⁵ H. Stutz, C. L. Tang, G. F. Koster, J. Appl. Phys., **37**, 4278 (1966). ⁶ J. T. Yardley, C. B. Moore, J. Chem. Phys., **46**, 4491 (1967). ⁷ P. E. Cade, R. F. Bader, W. H. Henneker, J. Chem. Phys., **46**, 3341 (1966). ⁸ R. F. W. Bader, P. M. Beddal, Chem. Phys. Letters, **8**, 29 (1971). ⁹ W. A. Rossor, E. T. Gerry, J. Chem. Phys., **51**, 2286 (1969).
¹⁰ G. Kamimoto, H. Matsui, J. Chem. Phys., **53**, 3990 (1970).