

РЕЛАКСАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ В ЛИНЕЙНЫХ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

И. Е. Сазонов и Н. И. Жирнов

В приближении парциальных осцилляторов рассмотрена задача о релаксации колебательной энергии между связями в линейной многоатомной молекуле. За исходный базис, по которому раскладывается в ряд колебательная волновая функция системы, предложено выбрать собственные функции Штурма—Лиувилля для парциальных осцилляторов Морзе; указанные собственные функции образуют полный набор, принадлежащий только дискретному спектру собственных значений. В качестве примера рассмотрена релаксация колебательной энергии между связями в линейной трехатомной молекуле N_2O .

В последние годы многими исследователями усиленно изучается процесс перераспределения энергии между колебательными степенями свободы в линейных многоатомных молекулах при избирательном возбуждении колебаний отдельных связей. Помимо известного интереса к подобного рода исследованиям с точки зрения теории мономолекулярных химических реакций, указанные системы получили применения как рабочие модели в физике полимеров [1] и биофизике [2]. Было выяснено, что малейшее проявление ангармоничности колебаний в таких системах существенно влияет на характер перераспределения колебательной энергии между связями молекулы [3].

Рассмотрим N -атомную линейную молекулу и сформулируем следующую задачу: пусть в момент времени t_0 возбуждаются колебания одной из ее связей; требуется проследить за перераспределением энергии возбуждения между всеми связями молекулы в моменты времени $t > t_0$.

Потенциальную энергию межатомного взаимодействия в такой молекуле наиболее целесообразно представить в виде суммы функций Морзе — по одной на каждую связь [4, 5]. При этом каждая пара атомов, участвующих в химической связи, образует так называемый парциальный осциллятор Морзе [6].

В указанном приближении колебательный гамильтониан N -атомный линейной молекулы можно представить в виде

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N-1} \left(\hat{H}_i - \frac{\hat{p}_i \hat{p}_{i+1}}{m_i} \right), \quad \hat{p}_N = 0, \quad (1)$$

где

$$\hat{H}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2\mu_i} + U_i; \quad \mu_i = \frac{m_i m_{i+1}}{m_i + m_{i+1}} \quad (2)$$

гамильтониан и приведенная масса i -го парциального осциллятора.

В качестве базиса исходного представления колебательной волновой функции системы, определяемой уравнением Шредингера

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n, \quad (3)$$

возьмем набор функций

$$L_{ij \dots k} = x_i(1) x_j(2) \dots x_k(N-1), \quad (4)$$

где $x_i(\sigma)$ — собственные функции оператора энергии \hat{H}_σ соответствующего парциального осциллятора

$$\hat{H}_\sigma x_i(\sigma) = E_i^{(\sigma)} x_i(\sigma). \quad (5)$$

При этом волновую функцию n -го колебательного состояния молекулы можно представить в виде разложения в ряд по исходному базису (4)

$$\psi_n(x) = \sum_{i,j,\dots,k} a_{i,j,\dots,k}^{(n)} L_{i,j,\dots,k}, \quad (6)$$

где x — совокупность координат связей r_1, r_2, \dots, r_{N-1} .

Подставляя выражения (1) и (6) в уравнение Шредингера (3), находим

$$\sum_{i,j,\dots,k} a_{i,j,\dots,k}^{(n)} (\hat{H} - E_n) x_i(1) x_j(2) \dots x_k(N-1) = 0. \quad (7)$$

Умножая (7) на комплексно сопряженный базис (4) и интегрируя по всем переменным, получим отсюда систему линейных однородных уравнений порядка $M = i \times j \times \dots \times k$ относительно собственных векторов $a_{i,j,\dots,k}^{(n)}$. Из условия разрешимости этой системы уравнений можно найти приближенные значения собственных значений энергии E_n и собственных векторов $a_{i,j,\dots,k}^{(n)}$. При этом точность приближения будет зависеть от числа членов разложения (6), используемых в расчетах.

С помощью полученных решений волнового уравнения (3) функцию распределения колебательных состояний молекулы можно записать в виде

$$\psi(x, t) = \sum_n b_n \psi_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}, \quad (8)$$

где

$$b_n = \int \varphi(x, 0) \psi_n^*(x) dx, \quad (9)$$

при этом исходную функцию распределения $\varphi(x, 0)$ представим в виде произведения гауссовых волновых пакетов [7]

$$\varphi(x, 0) = \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_{N-1}, \quad (10)$$

где

$$\varphi_k = \beta_k^{1/2} \pi^{-1/4} \exp \left[-\frac{1}{2} \beta_k^2 (r_k - R_k)^2 \right]; \quad (11)$$

R_k — центр волнового пакета, центрированного на k -й связи; β_k — параметр, характеризующий его ширину.

Исследование релаксации колебательной энергии между связями линейной многоатомной молекулы сводится к вычислению функций

$$\langle r_k(t) \rangle = \int \psi^*(x, t) r_k \psi(x, t) dx, \quad (12)$$

описывающих движение волновых пакетов (11), центрированных в начальный момент на отдельных связях молекулы. Выражениями (4), (6), (8)–(12) эта задача решается полностью, остается указать лишь удобную систему базисных волновых функций $x_i(\sigma)$.

Набор базисных волновых функций $x_i(\sigma)$ должен удовлетворять ряду требований: указанные функции должны составлять полный набор в дискретном спектре энергии; необходимо также, чтобы ряд (6), составленный из таких функций, имел достаточно быструю сходимость, а сами функции $x_i(\sigma)$ были удобными при численных расчетах.

В известных нам работах по релаксации колебательной энергии в молекулах [8–10] в качестве базисных функций $x_i(\sigma)$ обычно используются либо собственные волновые функции гармонического осциллятора, либо осциллятора Морзе.

Волновые функции гармонического осциллятора хороши тем, что они образуют полный набор только в дискретном спектре и оказываются

удобными при численных расчетах. Однако такой базис имеет очень плохую сходимость. Как показано в цитированных работах, даже при вычислении функций $\langle r(t) \rangle$ для двухатомных молекул приходится учитывать более 50 членов в разложениях типа (6), чтобы получить хорошую сходимость. Очевидно, что такой базис оказывается совершенно непригодным в случае многоатомных молекул.

Базис из волновых функций осциллятора Морзе обладает лучшей сходимостью, однако указанные функции не образуют полного набора в дискретном спектре энергии. Поэтому при больших энергиях возбуждения возникает необходимость учета влияния непрерывного спектра. Кроме того, волновые функции Морзе в случае больших значений квантовых чисел оказываются практически непригодными для численных расчетов [11], так как ошибки, возникающие в силу специфических свойств указанных функций, становятся сравнимыми с вычисляемыми величинами.

Для того чтобы получить более удобные базисные волновые функции $\chi_i(\rho)$, Уилсон и др. в работе [9] предлагает использовать квазиклассический метод ВКБ. Действительно, метод ВКБ для осциллятора Морзе дает точные собственные значения $E_i^{(0)}$ и сравнительно простые по структуре волновые функции $\chi_i(\rho)$. Однако квазиклассические волновые функции испытывают разрыв в поворотных точках и, как отмечают сами авторы работы [9], сшивание и перенормировка функций $\chi_i(\rho)$ в указанных точках вносят значительные вычислительные трудности и приводят к существенным ошибкам в получаемых результатах.

Мы предлагаем в качестве базисных волновых функций $\chi_i(\rho)$ использовать приближенные собственные функции задачи Штурма—Лиувилля для парциальных осцилляторов Морзе, получаемые с помощью обобщенного ВКБ-метода [12-14]. Указанные функции образуют полный набор, относящийся только к дискретному спектру собственных значений [15]; они удобны для численных расчетов, а ряд (6), составленный из таких функций, оказывается быстро сходящимся.

Задача Штурма—Лиувилля для осциллятора Морзе на собственные функции χ_n и собственные значения α_n сводится к интегрированию уравнения

$$\frac{d^2 \chi_n}{dr^2} + [\varepsilon - \alpha_n U(r)] \chi_n = 0, \quad (13)$$

где

$$\left. \begin{aligned} U(r) &= D_0 e^{-a(r-r_e)} [e^{-a(r-r_e)} - 2]; \\ D_0 &= \hbar D_e / (4\pi^2 c a^2); \quad a_0 = 1 \text{ \AA} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

и ε — энергетический параметр задачи (фиксированное отрицательное число).

Для получения приближенных решений уравнения (13) применим обобщенный ВКБ-метод, выбрав в качестве моделирующей системы гармонический осциллятор, описываемый волновым уравнением

$$\frac{d^2 \varphi_n}{dS^2} + (2n + 1 - S^2) \varphi_n = 0. \quad (15)$$

Приближенные собственные функции уравнения Штурма—Лиувилля (13), (14), соответствующие нулевому приближению обобщенного ВКБ-метода, можно представить в виде

$$\chi_n(r) = N_n [S'_n(r)]^{-1/2} \exp \left[-\frac{1}{2} S_n^2(r) \right] H_n [S_n(r)], \quad (16)$$

где N_n — нормировочный множитель, $H_n [S_n(r)]$ — полиномы Эрмита и $S_n(r)$ — функция преобразования, определяемая интегральным соотношением

$$\int_{r_{1,2}}^r [\varepsilon - \alpha_n U(r)]^{1/2} dr = \int_{S_{1,2}}^{S_n(r)} (2n + 1 - S^2)^{1/2} dS. \quad (17)$$

Здесь $r_{1,2}$ и $S_{1,2}$ — корни соответствующих подынтегральных выражений. Собственные значения α_n задачи Штурма—Лиувилля (13), (14) в том же приближении определяются условием квантования

$$\int_{r_1}^{r_2} \sqrt{\mathcal{E} - \alpha_n U(r)} dr = \pi(n + 1/2), \quad (18)$$

которое, если параметр \mathcal{E} принять равным энергии основного состояния осциллятора Морзе (14), приводит к выражению

$$\alpha_n = \left(1 + \frac{a}{\sqrt{D_0}} n\right)^2. \quad (19)$$

Собственные волновые функции Штурма—Лиувилля (16) при указанном выборе параметра \mathcal{E} образуют бесконечный и дискретный полный набор состояний, удовлетворяющих условию ортогональности с весом $p = U(r)/D_0$.

Применим описанный выше метод к исследованию релаксации колебательной энергии в линейной трехатомной молекуле. Перепишем гамильтониан (1) для указанной системы в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + (1 - \alpha_i^{(1)}) U_1 + (1 - \alpha_j^{(2)}) U_2 - \gamma \hat{p}_1 \hat{p}_2, \quad (20)$$

где

$$\hat{H}_\sigma = \frac{\hat{p}_\sigma^2}{2\mu_\sigma} + \alpha^{(\sigma)} U_\sigma$$

гамильтониан задачи Штурма—Лиувилля для σ -го частичного осциллятора Морзе; $U_\sigma = U_\sigma(r_\sigma)$ — морзевский потенциал (14) соответствующей связи и $\gamma = \hbar/(2\pi m_2 c a_0^2)$.

Выбирая за базис исходного представления состояния молекулы произведение собственных функций операторов Штурма—Лиувилля \hat{H}_1 и \hat{H}_2 , систему уравнений (7) для собственных векторов $\alpha_{ij}^{(n)}$ можно представить в виде

$$\sum_{i,j} \alpha_{ij}^{(n)} [(\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 - E_n) \delta_{ik} \delta_{lj} + (1 - \alpha_i^{(1)}) W_{ik}^{(1)} \delta_{lj} + (1 - \alpha_j^{(2)}) W_{lj}^{(2)} \delta_{ik} - \gamma P_{ik}^{(1)} P_{lj}^{(2)}] = 0, \quad (21)$$

где

$$W_{ik}^{(\sigma)} = \frac{1}{D_0^{(\sigma)}} \int x_i(r_\sigma) U_\sigma^2(r_\sigma) x_k(r_\sigma) dr_\sigma; \quad (22)$$

$$P_{ik}^{(\sigma)} = \frac{1}{D_0^{(\sigma)}} \int x_i(r_\sigma) U_\sigma(r_\sigma) \frac{d}{dr_\sigma} [x_k(r_\sigma)] dr_\sigma; \quad (23)$$

$\mathcal{E}_{1,2}$ — энергии основных состояний частичных осцилляторов Морзе и δ_{ik} — символ Кронекера.

Наибольшие трудности при вычислении матричных элементов (22) и (23) вызывает необходимость получения значений функций преобразования $S_{i,j}(r)$ для очень большого числа точек. Указанную часть расчетов, так же как и в [11], можно значительно упростить, если функции

Колебательные уровни молекулы N_2O ($\tilde{X}^1\Sigma^+$)

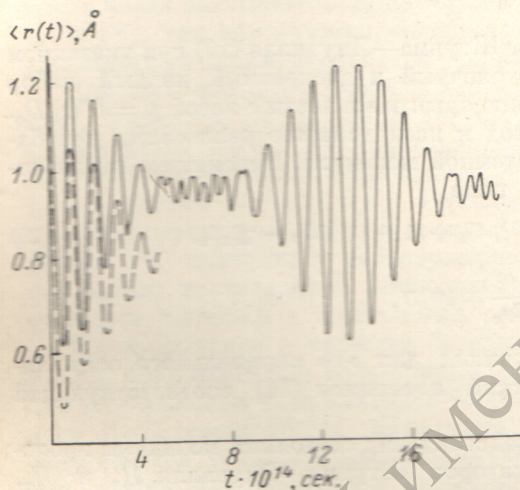
n	$E_n, \text{ см}^{-1}$	n	$E_n, \text{ см}^{-1}$	n	$E_n, \text{ см}^{-1}$
0	3866.48	9	15077.76	17	21913.34
1	6215.33	10	15678.11	18	22451.53
2	8357.80	11	17057.53	19	24265.17
3	8731.07	12	17630.58	20	24720.80
4	10356.09	13	17980.73	21	26010.07
5	11047.84	14	19641.72	22	26978.32
6	12386.87	15	20257.82	23	28933.79
7	13113.99	16	21530.57	24	30489.79
8	13357.70				

$S_{i,j}(r)$ в областях, где они существенно отличаются от нуля, заменить аппроксимирующими полиномами [16]

$$S_{i,j}(r) = \begin{cases} a_0 + a_1r + a_2r^2 + a_3r^3 & (r \leq r_0), \\ b_0 + b_1r + b_2r^2 + b_3r^3 & (r \geq r_0), \end{cases} \quad (24)$$

где $S_{i,j}(r_0) = 0$. При этом ошибка, допускаемая при вычислении собственных функций Штурма—Лиувилля (16), не превышает 10^{-3} .

Для нахождения собственных значений E_n и собственных векторов $a_{i,j}^{(n)}$ вещественной несимметричной матрицы системы уравнений (21) был использован метод, предложенный Воеводиным [17]. В таблице приводятся



полученные указанным методом значения 25 колебательных уровней молекулы N_2O , находящейся в электронном состоянии $X^1\Sigma^+$ [18].

Для исследования процесса перераспределения колебательной энергии между связями N—O в указанной молекуле начальное распределение вероятностей (10) выбиралось таким образом, чтобы одна из связей была сильно возбуждена. На рисунке приведены графики функций $\langle r_1(t) - r_{1e} \rangle$ и $\langle r_2(t) - r_{2e} \rangle$, описывающих движение центров гауссовых волновых пакетов, центрированных на отдельных связях N—O. По-

скольку линейная трехатомная молекула N_2O рассматривается как система двух связанных ангармонических осцилляторов, колебательные уровни которых неэквидистантны, передача энергии от одного осциллятора Морзе к другому отдельными квантами становится невозможной. Таким образом, наблюдаемый быстрый перенос энергии возбуждения от одной связи к другой является следствием внутримолекулярного ангармонизма.

Литература

- [1] К. Н. Лее, Н. Ким. J. Chem. Phys., 57, 5037, 1972.
- [2] А. С. Давыдов, А. Д. Супрун. ДАН СССР, 205, 108, 1972; А. С. Давыдов. Вестн. АН УССР, 11, 26, 1972; The Theory of contraction of proteins under their excitation, Preprint ITP-72-8E, Kiev, 1972.
- [3] Н. С. Эрихман. Автореф. канд. дисс., М., 1972.
- [4] Л. А. Грибов. ДАН СССР, 151, 619, 1963.
- [5] Р. М. Морзе. Phys. Rev., 34, 57, 1929.
- [6] Ю. Я. Ефимов, Ю. И. Наберухин. Опт. и спектр., 32, 52, 1972.
- [7] W. E. Smyser, D. J. Wilson. J. Chem. Phys., 50, 182, 1969.
- [8] P. F. Endres, D. J. Wilson. J. Chem. Phys., 57, 5202, 1972.
- [9] R. Dubrov, D. Hatzenbuehler, W. Narx, E. Zahorian, D. Wilson. J. Phys. Chem., 72, 2489, 1968.
- [10] V. R. Park, C. T. Tak, D. J. Wilson. J. Chem. Phys., 53, 786, 1970.
- [11] И. Е. Сазонов, Н. И. Жирнов. Опт. и спектр., 38, 1100, 1975.
- [12] М. И. Петрашень. Ученые зап. ЛГУ, сер. физ., вып. 7, 59, 1949.
- [13] S. C. Miller, R. H. Good. Phys. Rev., 91, 174, 1953.
- [14] Н. И. Жирнов. Опт. и спектр., 15, 166, 1963; Изв. вузов, физика, № 5, 41, 1966.
- [15] Ф. А. Гареев, С. П. Иванова, Н. Ю. Ширкова. ТМФ, 8, 97, 1971.
- [16] О. П. Шадрин, Н. И. Жирнов. Опт. и спектр., 34, 590, 1973.
- [17] В. В. Воеводин. Вычислительные методы и программирование, вып. 3. Изд. МГУ, М., 1965.
- [18] Г. Герцберг. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. Изд. «Мир», М., 1969.

Поступило в Редакцию 25 декабря 1973 г.