

Ю. М. ГЕРШЕНЗОН, В. Б. РОЗЕНШТЕЙН, С. Я. УМАНСКИЙ

## ДИФФУЗИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 24 III 1975)

В последние годы в связи с изучением процессов, определяющих работу молекулярных газовых лазеров, были проведены прямые измерения коэффициентов диффузии  $D^*$  возбужденных на первый колебательный уровень молекул  $\text{CO}^*$  (<sup>1</sup>),  $\text{HCl}^*$  (<sup>1</sup>),  $\text{CO}_2^*$  (001) (<sup>1-3</sup>) и  $\text{N}_2\text{O}^*$  (001) (<sup>1, 3</sup>) в собственном газе. Оказалось, что для молекул  $\text{CO}^*$  и  $\text{HCl}^*$  величина  $D^*$  в пределах погрешностей эксперимента совпадает с коэффициентом самодиффузии  $D$ . В то же время для  $\text{CO}_2^*$  и  $\text{N}_2\text{O}^*$  величина  $D^*$  заметно меньше, чем  $D$ .

В (<sup>2, 3</sup>) было высказано предположение, что в случае  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  уменьшение  $D^*$  по сравнению с  $D$  обязано резонансному обмену колебательными квантами между одинаковыми молекулами, поскольку сечение этого процесса может быть сравнимо с газокинетическим. Аналогичные эффекты играют важную роль при диффузии ионов и электронно-возбужденных атомов в собственном газе (см., например, (<sup>4</sup>)) и в процессе теплопроводности в полярных газах (<sup>5, 6</sup>). В данной работе мы попытаемся количественно учесть влияние резонансного обмена колебательным возбуждением на диффузию колебательно-возбужденных молекул.

Рассмотрим столкновение двух одинаковых молекул 1 и 2, одна из которых, скажем 1, невозбуждена ( $v_1=0$ ), а другая находится в первом колебательно-возбужденном состоянии ( $v_2=1$ ), причем из этого состояния возможен электрический дипольный переход в основное состояние. Пусть молекулы имеют вращательные квантовые числа  $J_1$  и  $J_2$ , тогда при столкновении с большим прицельным параметром  $b$ , для которого справедлива теория возмущений, возможны почти резонансные колебательно-вращательные переходы  $(J_1, m_1, v_1=0, J_2, m_2, v_2=1) \rightarrow (J_1 \pm 1, m_1', v_1=1; J_2 \mp 1, m_2', v_2=0)$ , где  $m_1, m_2, m_1', m_2'$  — квантовые числа проекций угловых моментов на некоторую фиксированную в пространстве ось. Диполь-дипольное взаимодействие, вызывающее эти переходы, имеет вид

$$V_a = a d_{10}^2 / R^3, \quad (1)$$

где  $R$  — расстояние между молекулами,  $d_{10}$  — дипольный момент колебательного перехода  $1 \rightarrow 0$  и  $a$  — сложная функция квантовых чисел  $J_1, J_2, m_1$  и  $m_2$ . При учете всех возможных переходов между различными  $m_i$  получается весьма запутанная картина. Однако качественно правильный результат можно получить, используя метод эффективного потенциала, предложенный в (<sup>7</sup>) для решения задач о столкновениях молекул во вращательных состояниях с высокой степенью вырождения. В рамках этого метода истинная система с высокой степенью вырождения по  $m_i$  заменяется некоторой невырожденной системой. При этом  $a$  зависит только от  $J_1$  и  $J_2$ . Оказывается, что эта зависимость очень слаба и с хорошим приближением можно считать  $a$  постоянным и равным 0,44. Аналогичное эффективное диполь-дипольное взаимодействие использовалось в (<sup>5, 6</sup>) при расчете коэффициента теплопроводности полярных газов.

Сечение почти резонансного перехода  $(J_1, v_1=0; J_2=J_1+n, v_2=1) \rightarrow (J_1 \pm 1, v_1=1; J_1+n \mp 1, v_2=0)$ , вызываемого диполь-дипольным взаимо-

действием, может быть велико только, если соответствующий параметр Месси

$$\chi = \frac{\Delta \varepsilon b_{ex}}{\hbar v} < 1, \quad (2)$$

где  $\Delta \varepsilon$  — расстройка резонанса, определяемая величиной  $n$  и вращательной постоянной  $B$ ,  $b_{ex}$  — критическое значение прицельного параметра, при котором расчет в первом порядке теории возмущений приводит к вероятности обмена возбуждением  $P_{ex} \sim 1$  (точное определение  $b_{ex}$  будет дано ниже),  $v$  — относительная скорость. При  $\chi > 1$  вероятность обмена возбуждением очень быстро падает с ростом  $\Delta \varepsilon$ . Оценки показывают, что для молекул  $\text{CO}_2^*$  и  $\text{N}_2\text{O}^*$  это неравенство выполняется для 7 значений  $n$ .

Т а б л и ц а 1

|                           | $d_{10}^2$ ,<br>ат. ед. | $b_{ex}$ , Å | $\sigma$ , Å        |
|---------------------------|-------------------------|--------------|---------------------|
| $\text{CO}_2(001)$        | 0,0155 <sup>(8)</sup>   | 8,3          | 4 <sup>(10)</sup>   |
| $\text{N}_2\text{O}(001)$ | 0,0115 <sup>(8)</sup>   | 7,3          | 3,9 <sup>(10)</sup> |
| CO                        | 0,0017 <sup>(8)</sup>   | 2,5          | 3,6 <sup>(10)</sup> |
| HF                        | 0,0015 <sup>(9)</sup>   | 2            | 3 <sup>(9)</sup>    |
| HCl                       | 0,0007 <sup>(9)</sup>   | 1,6          | 3,3 <sup>(9)</sup>  |
| HBr                       | 0,0002 <sup>(9)</sup>   | 1,1          | 3,4 <sup>(9)</sup>  |

При  $\chi < 1$  можно пренебречь дефектом резонанса, и при больших прицельных параметрах получается задача о переходах в системе трех вырожденных при  $R \rightarrow \infty$  уровней — ( $J_1, v_1=0$ ;  $J_2, v_2=1$ ), ( $J_1+1, v_1=1$ ;  $J_2-1, v_2=0$ ), ( $J_1-1, v_1=1$ ;  $J_2+1, v_2=0$ ). Легко показать, воспользовавшись независимостью матричного элемента взаимодействия от  $J_1$  и  $J_2$ , что она эквивалентна двухуровневой задаче о переходах между состоянием ( $J_1, v_1=0$ ;  $J_2, v_2=1$ ) и состоянием, являющимся линейной комбинацией состояний ( $J_1+1, v_1=1$ ;  $J_2-1, v_2=0$ ) и ( $J_1-1, v_1=1$ ;  $J_2+1, v_2=0$ ). При этом взаимодействие, вызывающее переход, равно  $\sqrt{2}V_d$ .

При пролете с прицельным расстоянием  $b$  вдоль прямолинейной траектории в первом порядке теории возмущений имеем для вероятности передачи возбуждения в случае столкновения молекул с такими значениями  $J_1$  и  $J_2$ , для которых выполняется неравенство (2):

$$P_{ex} = \xi^2, \quad (3)$$

где

$$\xi = \frac{0,44 \cdot 2\sqrt{2} d_{10}^2}{\hbar v b}. \quad (4)$$

Видно, что при уменьшении  $b$  величина  $\xi$  растет и при достаточно малых  $b$  рассчитанная таким образом  $P_{ex}$  может превысить 1. Точное решение задачи о двух уровнях дает, что можно ввести некоторые эффективные вероятности обмена  $\bar{P}_{ex}$  и упругого соударения  $\bar{P}_{el}$  такие, что  $\bar{P}_{ex} = \bar{P}_{el} = 1/2$  при  $b \leq b_{ex}$  и  $\bar{P}_{ex} = 0$ ,  $\bar{P}_{el} = 1$  при  $b > b_{ex}$ , где  $b_{ex}$  определяется из уравнения <sup>(4)</sup>

$$\xi(b_{ex}) = 1/\pi. \quad (5)$$

Эти же вероятности могут быть использованы и в рассматриваемом здесь случае, поскольку возможные в более высоких порядках по диполь-дипольному взаимодействию переходы с  $|\Delta J_i| > 1$  становятся существенными, как легко показать, при  $b < b_{ex}$  и не могут заметно повлиять на коэффициент диффузии.

Уравнение (5), определяющее  $b_{ex}$ , получается, если можно учитывать только диполь-дипольное взаимодействие и считать траектории прямолинейными. Для этого должно, по крайней мере, выполняться условие  $b_{ex} > \sigma$  ( $\sigma$  — газокINETический радиус столкновения). В табл. 1 приведены для ряда молекул рассчитанные по известным силам осцилляторов значения  $d_{10}^2$ , газокINETические радиусы столкновения и  $b_{ex}$ , определенные из уравнения (5), в которое подставлено  $v = \sqrt{8kT/\pi\mu}$  ( $\mu$  — приведенная мас-

са) при 300° К. Из данных этой таблицы видно, что в случаях молекул  $\text{CO}_2$  (001) и  $\text{N}_2\text{O}$  (001), имеющих аномально большие дипольные моменты перехода, описанный выше подход к расчету вероятностей перехода применим и можно ожидать заметного влияния резонансной передачи возбуждения на диффузию колебательно-возбужденных молекул. В остальных же случаях расчет сечения передачи возбуждения рассмотренным выше методом некорректен. Однако простые оценки с использованием траекторий, рассчитанных для модели жестких сфер с диаметром  $\sigma$ , показывают, что в этих случаях вероятность передачи колебательного кванта мала. Поэтому следует ожидать, что для таких систем  $D^*$  будет мало отличаться от  $D$ . Этот качественный вывод находится в соответствии с экспериментальными результатами для  $\text{CO}^*$  и  $\text{HCl}^*$  <sup>(1)</sup>, где различия между  $D^*$  и  $D$  обнаружено не было.

Перейдем теперь к вычислению  $D$  в случае, когда передача возбуждения существенна. Решение кинетического уравнения Больцмана методом Чепмена — Энскога дает следующее выражение для  $D^*$  <sup>(10)</sup>:

$$pD^* = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{2\pi} (kT)^{3/2} / \mu}{\pi \sigma^2 \Omega^{(1)*}}, \quad (6)$$

где  $p$  — давление, а  $\Omega^{(1)*}$  — приведенный интеграл столкновений, который определяется формулой

$$\Omega^{(1)*} = \frac{1}{\pi \sigma^2} \int_0^\infty e^{-\gamma^2} \gamma^5 Q^{(1)}(v) d\gamma. \quad (7)$$

Здесь  $\gamma^2 = \mu v^2 / 2kT$ , а  $Q^{(1)}(v)$  — диффузионное сечение рассеяния возбужденных частиц. При диффузии возбужденных частиц в собственном газе изменение направления их движения при столкновении с невозбужденными частицами может произойти двумя способами — либо в результате упругого рассеяния с вероятностью  $P_{el}(b, v)$ , либо в результате передачи возбуждения с вероятностью  $P_{ex}(b, v)$ . Если взаимодействие, вызывающее передачу возбуждения достаточно слабо, и не приводит к существенному искажению траектории относительного движения, то после столкновения с передачей возбуждения рассеянная возбужденная частица полетит в системе центра масс под углом  $\pi - \theta$ , а не  $\theta$  ( $\theta$  — угол упругого рассеяния). Поэтому для процесса, который может сопровождаться передачей возбуждения,  $Q^{(1)}(v)$  определяется соотношением <sup>(4)</sup>

$$Q^{(1)}(v) = 2\pi \int_0^\infty (1 - \cos \theta) P_{el} b db + 2\pi \int_0^\infty (1 + \cos \theta) P_{ex} b db. \quad (8)$$

Пусть траектория определяется в рамках модели жестких сфер с диаметром  $\sigma$ , а определенный выше критический прицельный параметр  $b_{ex} > \sigma$ . Тогда, принимая во внимание, что  $\bar{P}_{ex} = \bar{P}_{el} = 1/2$  при  $b \leq b_{ex}$  и  $\bar{P}_{ex} = 0$  при  $b > b_{ex}$ , легко показать, что

$$Q^{(1)}(v) = \pi b_{ex}^2(v). \quad (9)$$

Если  $b_{ex} < \sigma$ , то при всех  $b$  имеет место  $P_{ex} \ll P_{el}$  и в хорошем приближении

$$Q^{(1)}(v) = \pi \sigma^2, \quad (10)$$

что совпадает с  $Q^{(1)}$  для невозбужденных молекул. В реальных случаях взаимодействие между частицами не описывается моделью жестких сфер.

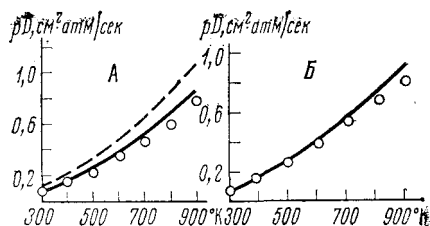


Рис. 1. Коэффициент диффузии для  $\text{CO}_2$  (А) и для  $\text{N}_2\text{O}$  (Б). Штриховая кривая — экспериментальный коэффициент самодиффузии  $pD^{(11)}$ , точки — экспериментальные значения  $pD^*$  <sup>(3)</sup>, сплошная кривая —  $pD^*$ , рассчитанный по формулам (11) и (6)

Однако оно быстро (как  $1/R^6$ ) спадает с расстоянием  $p$ , если  $b_{ex}$  значительно превышает  $\sigma$ , то формула (9) дает хорошее приближение.

В случае столкновения двух линейных молекул следует учесть, что для данного  $J_1$  возможны  $\alpha$  значений  $J_2$  вблизи  $J_2=J_1$ , при которых выполняется условие (2). Для таких значений  $J_2$  сечение  $Q^{(1)}(v)$  определяется формулой (9). Для остальных значений  $J_2$  рассеяние такое же, как и в случае невозбужденных молекул (см. формулу (10)), и ему соответствует некоторое усредненное по всем  $J_1$  и  $J_2$  сечение  $Q_{el}^{(1)}(v)$ , которое при подстановке в формулы (7) и (6) приводит к экспериментальному значению коэффициента самодиффузии невозбужденных молекул. Усреднение по вращательным состояниям в предположении, что  $B \ll kT$ , и интегрирование по  $\gamma$  в формуле (7) дает следующее выражение для  $\Omega^{(11)*}$ :

$$\Omega^{(11)*} = \Omega_{el}^{(11)*} \left( 1 - \frac{\alpha}{2} \sqrt{\frac{\pi B}{2kT}} \right) + \frac{3\sqrt{2}}{16} \alpha \sqrt{\frac{\pi B}{kT}} \left( \frac{0,44\pi^2 d_{10}^2}{\hbar \sqrt{kT/\pi \mu}} \right) / \pi \sigma^2, \quad (11)$$

где  $\Omega_{el}^{(11)*}$  — приведенный интеграл столкновений для невозбужденных молекул.

Результаты расчетов  $D^*$  по формулам (11) и (6) для молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  приведены на рис. 1. При расчетах использовалось допустимое с точки зрения выполнения неравенства (2) значение  $\alpha=7$ , которое обеспечивает согласие теории с экспериментом при  $T=300^\circ\text{K}$ . Экспериментальные значения  $D$  для молекул  $\text{CO}_2$  взяты из (11), а  $D$  для  $\text{N}_2\text{O}$  полагался равным  $D$  для  $\text{CO}_2$ . Основанием для этого может служить близость определенных по вязкости параметров потенциалов Ленард — Джонса для пар  $\text{CO}_2-\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}$  (10). Из рис. 1 видно, что рассмотренный механизм диффузии колебательно-возбужденных молекул вполне удовлетворительно объясняет наблюдающиеся различия между  $D^*$  и  $D$ . При этом наиболее важным выводом из вышеизложенного является то, что заметное различие между  $D^*$  и  $D$  должно встречаться довольно редко, когда молекулы обладают аномально большим дипольным моментом перехода.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
14 III 1975

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> M. Margottin-Maclou, L. Doyennette, L. Henry, Appl. Opt., v. 10, 1768 (1971).
- <sup>2</sup> M. Kovacs, D. R. Rao, A. Javan, J. Chem. Phys., v. 48, 3339 (1968).
- <sup>3</sup> L. Doyennette et al., J. Chem. Phys., v. 60, 697 (1974).
- <sup>4</sup> Б. М. Смирнов, Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме, М., Атомиздат, 1968.
- <sup>5</sup> E. A. Mason, L. Monchick, J. Chem. Phys., v. 36, 1622 (1962).
- <sup>6</sup> C. Nyeland, E. A. Mason, L. Monchick, J. Chem. Phys., v. 56, 6180 (1972).
- <sup>7</sup> H. Rabitz, J. Chem. Phys., v. 57, 1718 (1972).
- <sup>8</sup> С. С. Пеннер, Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов, ИЛ, М., 1963.
- <sup>9</sup> T. A. Dillon, J. C. Stephenson, J. Chem. Phys., v. 58, 2065 (1973).
- <sup>10</sup> Г. Гирифельдер, К. Кертисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, М., ИЛ, 1961.
- <sup>11</sup> T. A. Pakurar, J. R. Ferron, J. Chem. Phys., v. 43, 2917 (1965).