

01; 02

© 1990 г.

**РАСЧЕТ ВЕРОЯТНОСТЕЙ
ОДНОКВАНТОВЫХ НЕРЕЗОНАНСНЫХ ПРОЦЕССОВ $V-T$ -
И $V-V$ -ОБМЕНА ДЛЯ МОЛЕКУЛ $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$
ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 100—300 К**

А. В. Козловский, А. Ф. Сучков

В начале 50-х годов группой авторов была развита приближенная теория для расчета скоростей колебательно-неупругих переходов при столкновении двухатомных молекул (теория *SSH*). Впоследствии выражения, полученные в [7, 8], претерпели в ряде работ множество изменений и модификаций в целях уточнения физической модели и упрощения окончательных формул.

В настоящей работе получены общие выражения для скоростей $V-T$ - и $V-V$ -процессов, следующие только из основных физических предпосылок теории *SSH*, без использования ряда приближений и аппроксимаций.

Полученные нами скорости $V-V$ - и $V-T$ -процессов находятся в согласии с величинами, полученными из упрощенных выражений, содержащих подгоночные параметры, значения которых выбираются путем анализа экспериментальных данных.

Введение

Проведенный в работах [1, 2] анализ несоответствия экспериментальных и теоретических данных о форме импульса излучения, а также КПД электроионизационного СО лазера позволили сделать заключение о том, что основной причиной является недостоверность используемых в расчете констант скорости $V-V$ -обмена. Путем введения эмпирических численных множителей в общепринятых [3-6] выражениях для констант $V-V$ -обмена в работе [1] удалось обеспечить удовлетворительное согласие с экспериментом, для нерезонансных (короткодействующих) $V-V$ -процессов значение такой константы было принято равной 10, а для резонансных (дальнодействующих) — 0.25. В связи с этим в настоящей работе нами проведено теоретическое исследование применяемой в теории СО лазера модели столкновения и анализ приближенных формул, используемых для расчета вероятностей передачи колебательной энергии.

Приближенное решение квантово-механической задачи колебательно-неупругого рассеяния, полученное в 50-х годах [7, 8] (теория *SSH*), позволяет оценить вероятность одноквантовых процессов обмена и передачи колебательной энергии при столкновении двухатомных молекул. Основные результаты указанной теории претерпели в дальнейшем многочисленные изменения с целью уточнения физической модели, а также дальнейшего упрощения окончательных формул [3-6, 9-12]. Однако, как будет показано в настоящей работе, некоторые предположения, неявно применяемые рядом авторов [4-6, 9-12], приводят в диапазоне температур 100—300 К к большой погрешности (в 10^8 раз для скорости $V-T$ -релаксации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ при $T=100$ К, $\rho=1$ амага, для которой получено $\tau_1 = 10^2$ с против величины 10^{10} с, по-видимому, не соответствующей действительности) при расчете $V-T$ - и $V-V$ -процессов для молекул СО.

В настоящей работе выражения для вероятностей процессов передачи колебательного возбуждения получены исходя только из основных положений

теории SSH без каких-либо дополнительных предположений и аппроксимаций. Использование этих выражений позволяет оценить точность приближенных формул, полученных как в пионерских работах [7, 8], так и в предложенных позднее модификациях [3-6, 9-12].

Приближенная теория колебательно-неупругих столкновений молекул

Согласно основным положениям теории SSH [7, 8], будем решать квантово-механическую задачу неупругого рассеяния с помощью теории возмущений, используя модель столкновения двух осцилляторов Морзе со сферически-симметричным потенциалом межмолекулярного взаимодействия,

$$V(R, r_1, r_2) = C \exp(-\rho\alpha) - \varepsilon, \\ \rho = R - \frac{m_1}{m_1 + m_2} r_1 - \frac{m_4}{m_3 + m_4} r_2, \quad (1)$$

где R — расстояние между центрами масс молекул; r_1, r_2 — колебательные координаты; m_1, m_2, m_3, m_4 — массы ядер молекул.

Рассматриваемый потенциал содержит отталкивающий член обменного взаимодействия молекул, постоянная $\varepsilon > 0$ позволяет учесть при расчете вероятностей колебательных переходов при столкновении молекул влияние притяжения Ван дер Ваальса, вводя дополнительное ускорение сталкивающихся частиц [7-9].

Используя теорию возмущений в 1-м порядке [13, 14], применяя приближенный метод модифицированного волнового числа [7, 8, 13], для константы скорости $k = \langle v\sigma \rangle_T$ нами получено следующее выражение:

$$k_{v_1, v_2 \rightarrow v_1-1, v_2+1}(T) \cong Q(T) \frac{v_2 + 1}{1 - \delta_2(v_2 + 1)} \frac{v_1}{1 - \delta_1 v_1} F(y) \exp\left(\frac{\Delta E}{2KT} + \frac{\varepsilon}{KT}\right), \\ Q(T) \cong \text{const } T^{3/2}, \\ F(y) = y^2 \int_{\gamma}^{\infty} (1 - \beta^2 x^{-2}) \exp(-x - \beta^2 x^{-1}) \text{csch}^2(x^{-1/2}y) dx, \\ y = \frac{\pi\omega}{\alpha} \left(\frac{\tilde{m}}{2KT}\right)^{1/2}, \quad \beta = \frac{\Delta E}{4KT}, \quad \gamma = \frac{2\varepsilon + \Delta E + 2(\Delta E\varepsilon + \varepsilon^2)^{1/2}}{4KT}, \quad (2)$$

где \tilde{m} — приведенная масса системы двух молекул; δ_1, δ_2 — параметры ангармонизма; $\Delta E = \hbar\omega$ — дефект резонанса; K — постоянная Больцмана. Выражение для $k_{v_1, v_2 \rightarrow v_1-1, v_2+1}(T)$ аналогично (2), но без члена $(v_2 + 1)/(1 - \delta_2(v_2 + 1))$.

Подобные формулы для скоростей процессов передачи и обмена колебательным возбуждением были получены в работе [7, 8, 13]. Однако сравнение показывает, что в формулах, приведенных в упомянутых работах, фигурирует выражение для функции адиабатичности $F(y)$ иного вида, а именно:

$$F(y) = y^2 \int_0^{\infty} e^{-x} \text{csch}^2(x^{-1/2}y) dx. \quad (3)$$

Отличие от полученного нами выражения имеет место вследствие использования в работах [8, 13] разложения в ряд по степеням $\Delta E/\tilde{E}$, где \tilde{E} — кинетическая энергия после столкновения.

Кроме того, в работах [3-6, 10, 11] отсутствуют входящие в формулы (2) факторы $\exp(\Delta E/2kT)$ или (и) $\exp(\varepsilon/KT)$. Исследование влияния этих факторов на величину вероятности переходов будет проведено ниже на основе сравнения с экспериментальными данными.

В диапазоне температур 100—300 К существенное влияние на величину вероятности переходов при столкновении молекул CO оказывает притяжение Ван дер Ваальса, поскольку глубина потенциальной ямы, обусловленной им, составляет 110 К, что соизмеримо с кинетической энергией столкновения. В теории SSH учет сил притяжения осуществляется путем добавления к кинетической

энергии столкновения величина $\varepsilon > 0$ (см. (1)), равной глубине ямы потенциала Леннарда—Джонса (12.6) $\varepsilon = 110$ К. Как было показано в более поздних работах, с использованием точных численных методов решения квантово-механической задачи без применения теории возмущений такая коррекция кинетической энергии столкновения не в полной мере учитывает влияние потенциальной ямы [9, 13, 15]. Вместе с тем обнаружено, что использование ε , в 4—5 раз большего [15], чем величина параметра потенциала Леннарда—Джонса (12.6), позволяет с большой точностью моделировать влияние притяжения и приводит к количественному согласию с точными расчетами. В связи с этим нам представляется необходимым присутствие в формулах для констант скорости процессов фактора $\exp(\varepsilon/KT)$ по крайней мере для низких температур.

Результаты численного расчета

Расчет констант скорости для процессов

$$\text{CO}(v_1) + \text{CO}(1) \rightarrow \text{CO}(v_1 + 1) + \text{CO}(0) + \Delta E, \quad (4)$$

$$\text{CO}(v_1) + \text{CO}(v) \rightarrow \text{CO}(v_1 - 1) + \text{CO}(v) + \Delta E \quad (5)$$

проводился по следующим формулам для $V-V$ -процессов (4):

$$k_{v_1, v_2 \rightarrow v_1+1, v_2-1} = S_{V-V} \frac{v_1 + 1}{1 - \delta(v_1 + 1)} \frac{v_1}{1 - \delta v_2} T^{3/2} \times \\ \times \exp\left(\frac{2\delta(1 + v_1 - v_2)}{2KT} \hbar\omega_0 + \frac{\varepsilon}{KT}\right) F(y), \quad (6)$$

для $V-T$ -процессов (5):

$$k_{v \rightarrow v-1} = S_{V-T} \frac{v}{1 - \delta v} T^{3/2} \exp\left(\frac{1 - 2\delta v}{2KT} \hbar\omega_0 + \frac{\varepsilon}{KT}\right) F(y), \quad (7)$$

где S_{V-V} , S_{V-T} — нормировочные константы.

Для функции адиабатичности вида (2) использовались аппроксимационные формулы [3, 8]

$$F(y) = \begin{cases} \frac{1}{2} (3 - e^{-2/3y}) e^{-2/3y}, & y \leq 20, \\ 8 \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/2} y^{1/2} e^{-3y^{2/3}}, & y > 20. \end{cases} \quad (8a, б)$$

В целях сравнения для указанных процессов вычислялись константы скорости по формулам, использованным в работах [6, 11], в которых функция адиабатичности вычислялась по формуле (8a), а также отсутствовали члены $e^{\varepsilon/KT}$ и $e^{(\varepsilon/KT) + (\Delta E/2KT)}$ соответственно в формулах для $V-V$ - и $V-T$ -процессов.

В работе [5] была использована несколько иная модификация выражений для скоростей реакции. Для $V-V$ -процессов были использованы формулы, аналогичные выражениям из [6, 11], но функция адиабатичности рассчитывалась с помощью (8). Для $V-T$ -процессов (в обозначениях [16]) использовались формулы

$$k_{v \rightarrow v-1} = a_0 T^{3/2} \frac{v}{1 - \delta v} F(x_v),$$

$$x_v = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \left(\frac{\theta}{T}\right)^{1/2} (1 - 2\delta v), \quad \theta = 4.45 \cdot 10^6 \text{ К},$$

где $F(x_v)$ эквивалентно $F(y)$ из формулы (8).

Нормировочные константы S_{V-V} и S_{V-T} в формулах (6) и (7) выбирались таким образом, чтобы значения констант скорости, полученных в работе [6] и нами из (6), (7), совпадали для процессов $8,1 \rightarrow 9,0$ и $1 \rightarrow 0$ при $T = 300$ К, поскольку для этих процессов в [6, 11] осуществлялся выбор нормировочных констант по имеющимся экспериментальным данным.

Значения параметра ангармонизма δ и фундаментальной частоты молекул ω_0 взяты равными значениям из работ [6, 11]. Для параметра притяжения принято значение $\varepsilon = 300$ К, а для параметра показателя экспоненты потенциала

рассеяния нами получено $\alpha^{-1}=0.16$ А. Это значение дает формула (42) из работы [14], с использованием параметров потенциала Леннарда—Джонса (12.6) $\sigma=3.65$ Å, $D=110$ К, для модифицированной энергии столкновения $E+\epsilon$.

На рис. 1, 2 показаны константы скорости (в единицах см³/с) процессов $V-T$ -релаксации (5) для температур 100, 200 и 300 К, полученные по формуле (7) и формуле из работ [6, 11]. В случае $T=100$ К (рис. 1) отличие полученных результатов чрезвычайно велико для малых значений колебательного квантового числа: так, при $\nu=1$ расхождение составляет почти 8 порядков, для $\nu=20$ оно составляет 3 порядка и только при $\nu=50$ они становятся приблизительно равными. Для $T=200$ К (рис. 2) также не получено удовлетворительного согласия с работами [6, 11], поскольку при $\nu=1$ предлагаемые нами формулы дают величину скоростного коэффициента на 2 порядка выше, а при $\nu=50$ — на 3 порядка ниже.

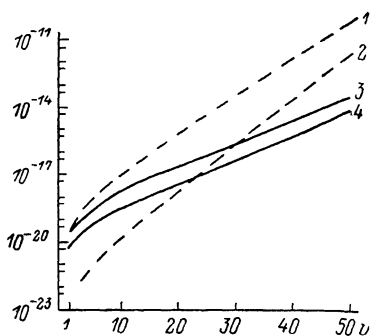
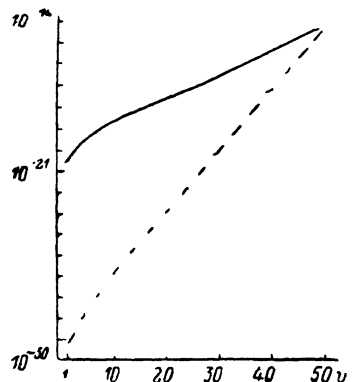


Рис. 1. Зависимость скорости $V-T$ -релаксации от величины колебательного квантового числа при температуре 100 К.

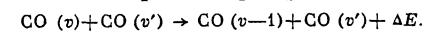


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, при температуре 200 (2, 4) и 300 К (1, 3).

Из рис. 2 видно, что при $T=300$ К результаты близки лишь для небольших ν , а при больших ν формула (7) дает значение, на 2 порядка большее. Такое разительное отличие в полученных нами результатах для $V-T$ -релаксации объясняется прежде всего тем, что в формуле (7) присутствует существенный для нерезонансных процессов член $e^{\Delta E/2kT}$, а также используется функция адиабатичности вида (86), поскольку для $V-T$ -процессов характерно значение $y = \omega\tau > 20$. Кроме того, существенное влияние при низких температурах оказывает учет в формуле (7) межмолекулярного притяжения.

Результаты расчета для $V-V$ -процессов (4) приведены на рис. 3—5. Расчет проведен для $8 \leq \nu \leq 50$, так как для процессов с $2 \leq \nu < 8$ основной вклад в величину констант скорости дает, как было показано в [9, 17], дальнедействующее электростатическое межмолекулярное взаимодействие (диполь-дипольные и диполь-квадрупольные компоненты обычного мультипольного разложения).

Как и в случае $V-T$ -процессов, отличие значений, полученных по формуле (6), от результатов работ [6, 11] велико при низких температурах и больших дефектах резонанса. Так, для $\nu=20$ при $T=100$ К отличие составляет 2 порядка, а при $\nu=50$ — 4 порядка. Для более высоких температур согласие лучше, но также не является удовлетворительным, в особенности для больших значений ν : так, при $T=300$ К, $\nu=50$ нами получено значение констант скорости, примерно в 30 раз большее, чем в работах [6, 11].

Отметим, что полученные нами теоретические значения констант скорости $V-V$ -процессов для температур как 100 К, так и 300 К находятся в хорошем количественном согласии с рядом экспериментальных данных для процессов (4) с $\nu=8, 9$, приведенных в работах [17, 18]. Сравнение констант скорости $V-T$ -процессов с экспериментальными значениями при $T=300$ К показало,

что получаемая по формуле (7) зависимость от колебательного квантового числа лучше соответствует эксперименту, чем результаты работы [6, 9, 11, 12].

В целях проверки точности аппроксимационных формул (8) нами был проведен расчет по формулам (6)–(7) с точным вычислением интеграла I , входящего в функцию адиабатичности $F(y) = y^2 I$ (см. (2)). Полученные результаты показали, что формулы (8б) при $y > 20$ и (8а) при $y \leq 20$ достаточно точно аппроксимируют интеграл (2) в рассматриваемом нами диапазоне температур и процессов, за исключением $V-T$ - и $V-V$ -процессов при $T=100$ К соответственно для малых и больших значений ν , где указанные формулы завышают результат, но не более чем на один порядок.

Выводы

На основании полученных в настоящей работе общих выражений (2), следующих только из основных положений теории SSH, без каких-либо дополнительных предположений и аппроксимаций и численных расчетов, проведенных для молекул $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, с использованием приближенных формул (6), (7), мы пришли к следующим заключениям.

1. В рамках рассмотренной теории, позволяющей получить количественные данные о величинах вероятностей процессов с использованием экспериментальных данных, аппроксимации (8а), (8б) могут быть положены в основу приближенных формул, однако приближение (8а) является

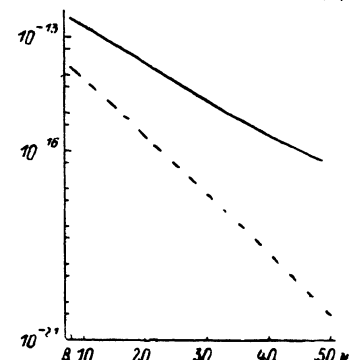
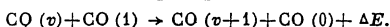


Рис. 3. Зависимость скорости $V-V$ -обмена (в единицах $\text{см}^3/\text{с}$) от величины колебательного квантового числа при температуре 100 К.



достаточно точным лишь для неадиабатических процессов $0 < y \leq 20$ и занижает величину вероятности вне этого диапазона, тогда как формула (8б) показывает удовлетворительную точность при $y > 20$.

2. Важным фактором, определяющим величину вероятности процессов для молекул CO при низких температурах ($T \geq 100$ К), является притяжение

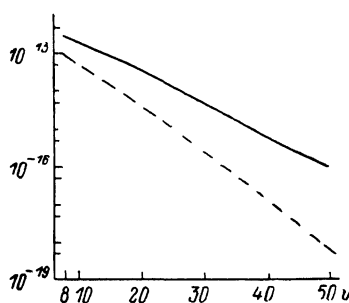


Рис. 4. То же, что и на рис. 3, при температуре 200 К.

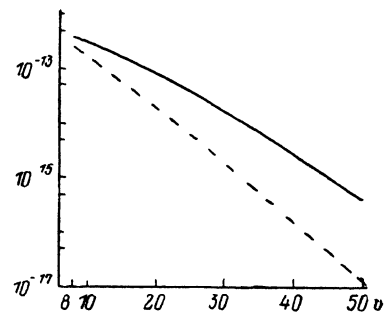


Рис. 5. То же, что и на рис. 3, при температуре 300 К.

Ван дер Ваальса. Отсутствие учета этого фактора в окончательных выражениях приводит к большой ошибке и искажает температурную зависимость констант скорости процессов. Метод учета влияния ван дер ваальсовского притяжения, использованный в настоящей работе, приводящий к наличию в формулах для скоростей процессов множителя $\exp(\epsilon/KT)$ (ϵ — глубина ван дер ваальсовского минимума потенциала взаимодействия), а также проведенная коррекция параметра обменного отталкивательного потенциала α , связанная с наличием притяжения между молекулами, позволили нам в случае

молекул $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ получить значения скоростей $V-V$ -процессов, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными как при $T=300$, так и 100 К.

3. Для нерезонансных процессов и (или) в случае низких температур чрезвычайно важную роль играет множитель $\exp(\Delta E/2KT)$ (ΔE — дефект резонанса), входящий в формулы (6), (7), поскольку он определяет как температурную зависимость скоростных коэффициентов, так и зависимость от квантового числа (в частности, для процессов (5)). Пренебрежение этим множителем (например, в работах [4, 5, 11, 16]) сужает круг процессов и диапазон температур, для которых рассматриваемая теория правильно предсказывает величины скоростных коэффициентов.

В заключение отметим, что выводы 1, 2 и 3, по нашему мнению, верны не только для рассмотренного нами случая молекул CO , но распространяются также и на случай большинства других двухатомных молекул.

Список литературы

- [1] Долинина В. И., Ковш И. Б., Урин Б. М. // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. № 6. С. 1228—1232.
- [2] Долинина В. И., Кипшакбаев А. И., Ковш В. И. и др. // Квантовая электроника. 1985. Т. 12. № 10. С. 2150—2152.
- [3] Keck J., Carrier G. // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. N 7. P. 2284—2298.
- [4] Bray K. N. C. // J. Phys. B. 1968. Vol. 1. N 4. P. 705—715.
- [5] Rich J. W. // J. Appl. Phys. 1971. Vol. 42. N 4. P. 2719—2730.
- [6] Rockwood S. D., Bray J. E., Proctor W. A., Canavan C. N. // IEEE Quantum Electron. 1973. Vol. QE-9. N 1. P. 120—129.
- [7] Herzfeld K. F., Shwartz R. N., Slawsky Z. I. // J. Chem. Phys. 1952. Vol. 20. N 10. P. 1591—1599.
- [8] Herzfeld K. F., Litowitz T. A. Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves. New York: Academic Press, 1959. 245 p.
- [9] Jeffers W. Q., Kelley J. D. // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 55. N 9. P. 4433—4437.
- [10] Bray K. N. C. // J. Phys. B. 1970. Vol. 3. N 11. P. 1515—1538.
- [11] Басов Н. Г., Долинина В. И., Сучков А. Ф., Урин Б. М. // Препринт ФИАН. № 1. М., 1976. 20 с.
- [12] Гаариков В. Ф., Дронов А. П., Орлов В. К. и др. // Квантовая электроника. 1976. Т. 3. № 7. С. 1483—1493.
- [13] Takayanagi K. // Suppl. of the Progress of Theoretical Phys. 1963. N 25. P. 1—98.
- [14] Козловский А. В., Сучков А. Ф. // Препринт ФИАН. № 118. М., 1985. 20 с.
- [15] Alexander M. H. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 59. N 12. P. 6254—6265.
- [16] Конев Ю. Б., Кочетов И. В., Певгов В. Г., Шарков В. Ф. // Препринт ИАЭ им. И. В. Курчатова. № 2821. М., 1977. 18 с.
- [17] Sharma R. D. // Chem. Phys. Lett. 1975. Vol. 30. N 2. P. 261—266.
- [18] Wittig C., Smith J. W. M. // Chem. Phys. Lett. 1972. Vol. 16. N 2. P. 292—295.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
23 февраля 1989 г.