

## СТЕПЕННАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ СЕЧЕНИЙ ПЕРЕДАЧИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ. ПРИМЕНЕНИЕ ФОРМУЛ СВЯЗИ

© 2005 г. М. Л. Стрекалов

*Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск*

Поступила в редакцию 25.02.2004

Развита степенная модель для детальных (поуровневых) сечений передачи энергии в столкновениях атомов с молекулами, находящимися в высоковозбужденных колебательных состояниях. Вследствие импульсного характера таких столкновений сечения переходов зависят от энергии перехода степенным образом, а не экспоненциально. Выводы теории проверены на примере колебательно-неупругого рассеяния молекул  $I_2$  в скрещенных пучках с He,  $H_2$  и  $D_2$ .

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на громадный прогресс в компьютерных вычислениях, использование простых моделей в колебательной релаксации не становится менее актуальным и целесообразным. Очевидно, эти модели позволяют очень легко исследовать чувствительность результатов к вариациям параметров задачи. В рамках аналитического подхода можно задать естественный вопрос, почему процесс протекает так, а не иначе, и получить ответ. С другой стороны, наличие простых моделей элементарных процессов позволяет проводить интерполяции и экстраполяции экспериментальных данных в области энергий и квантовых чисел, недоступной для прямого изучения в лаборатории. Но даже без понимания тонких деталей механизма столкновений возникает другая проблема в задаче моделирования кинетических процессов: требуется слишком много сечений передачи энергии или констант скорости для этой цели. Необходимо поэтому располагать надежным руководством со стороны теории, чтобы извлекать осмысленную информацию из опытных данных, например, учитывать законы подобия, дающие простую зависимость вероятности переходов от колебательных квантовых чисел. Возникает также необходимость нахождения формул связи, которые позволяют выразить всю матрицу констант скорости только через один рассчитанный вектор базовых скоростей.

Столкновительная энергопередача с высоковозбужденных колебательных уровней является важной частью многих химических реакций. Несмотря на значительные усилия, полная теоретическая картина явления все еще далека от завершения. В частности, законы подобия, выведенные в рамках теории возмущений для низколежащих колебательных уровней, не работают для процессов колебательно-поступательного ( $V-T$ ) обмена, идущих в высоковозбужденных состояниях, вбли-

зи порога диссоциации [1–4]. Для решения этой задачи мы применим метод принципа соответствия [5], который хорошо зарекомендовал себя для переходов между состояниями с большими квантовыми числами, и используем формулы связи [6, 7]. Такой подход позволяет вывести для сечений передачи энергии простую формулу в виде аналитической зависимости от колебательных квантовых чисел до и после столкновения.

### 2. ТЕОРИЯ

Для большинства молекул, расположенных на нижних колебательных уровнях,  $V-T$ -столкновения являются адиабатическими, в результате которых передается энергия, незначительная по сравнению с  $\hbar\omega_{nn'}$ , и вероятности переходов  $n \rightarrow n'$  можно оценить по теории возмущений первого порядка [8]:

$$P_{nn'} \propto U_{nn'}^2 \left( \frac{\omega_{nn'} \tau_c}{\text{sh}(\omega_{nn'} \tau_c)} \right)^2, \quad (1)$$

где  $U_{nn'}$  – матричный элемент взаимодействия и  $\tau_c$  – время столкновения. В случае одноквантовых переходов выражение (1) можно переписать следующим образом:

$$P_{n, n-1} = \left( \frac{U_{n, n-1}}{U_{10}} \right)^2 \left( \frac{\omega_{n, n-1}}{\omega_{10}} \right)^2 \left( \frac{\text{sh}(\omega_{10} \tau_c)}{\text{sh}(\omega_{n, n-1} \tau_c)} \right)^2 P_{10}. \quad (2)$$

Это уравнение представляет собой закон подобия для вероятностей одноквантовых переходов и часто используется для описания колебательной релаксации [1–4, 9–12]. В приближении гармонического осциллятора получается хорошо известный результат:  $P_{n, n-1} = n P_{10}$ . Нетривиальные результаты получают при использовании модели осциллятора Морзе, когда закон подобия можно в принципе применять вплоть до порога диссоциации. Однако детальные полуклассические расче-

ты [11, 12] показали, что скейлинг-отношение  $P_{n, n-1}/P_{10}$  предсказывает слишком быстро возрастающую зависимость от  $n$ , чем есть на самом деле. Другой важный вывод состоит в том, что для высоковольтных состояний, например  $n = 30$ , около 10 колебательных состояний оказываются сильно связанными, указывая на неприменимость теории возмущений первого порядка.

При анализе колебательно-неупругих столкновений очень полезными оказываются формулы связи (факторизации), выражающие вероятности переходов  $n \rightarrow n'$  через вероятности базовых переходов  $s \rightarrow 0$  согласно уравнению

$$P_{nn'} = \sum_{s=|n-n'|}^{n+n'} C_{nn's} P_{s0}. \quad (3)$$

Явный вид коэффициентов  $C_{nn's}$  приведен в [6], и там же можно найти обсуждение их свойств. Для гармонического осциллятора свойство факторизации выполняется строго и не зависит от того, являются столкновения внезапными или нет, как это имеет место во вращательной релаксации. Для осциллятора Морзе, возбуждаемого внешней силой, факторизация выполняется приближенно, причем по параметру ангармонизма, но не адиабатического фактора [6]. В пределе больших квантовых чисел  $n, n'$  сумму (3) можно представить в виде интеграла. Так, если функция  $P_{s0} = P(s)$  разлагается в сходящийся ряд Тейлора, то имеет место приближенное равенство [7]:

$$P_{nn'} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} P(n+n'-2\sqrt{nn'}\cos\varphi) d\varphi. \quad (4)$$

Выражение (4) является равномерной аппроксимацией конечной суммы в (3). При  $n = 0$  или  $n' = 0$  равенство (4) обращается в тождество.

Для конкретного расчета по формуле (4) необходимо смоделировать зависимость вероятности  $P_{s0}$  от квантового числа  $s$ . Обратимся к методу принципа соответствия, наиболее пригодному в случае больших колебательных квантовых чисел. Этот метод позволяет для вероятности перехода записать аналитическое выражение [5]:

$$P_{nn'} = J_{|n-n'|}^2(2\sqrt{\bar{n}\Delta E_{cl}}), \quad (5)$$

в котором  $\bar{n} = (n+n'+1)/2$  есть “среднее” квантовое число, а  $\Delta E_{cl}$  – полная энергия (в единицах  $\hbar\omega_e$ ), переданная первоначально покоящемуся осциллятору. Для нас важно, что это классическая величина, которая не зависит от  $n, n'$  [1, 5]. При больших значениях аргумента  $2\sqrt{\bar{n}\Delta E_{cl}} \gg |n-n'|$  функцию

Бесселя можно заменить ее асимптотическим пределом:

$$P_{nn'} = \frac{1}{\pi\sqrt{\bar{n}\Delta E_{cl}}} \cos^2\left(2\sqrt{\bar{n}\Delta E_{cl}} - \frac{\pi|n-n'|}{2} - \frac{\pi}{4}\right). \quad (6)$$

После усреднения по быстрым осцилляциям получаем в этом случае  $P_{nn'} \propto 1/\sqrt{\bar{n}}$ . Степенная зависимость от  $\bar{n}$  означает, что переходы  $n \rightarrow n'$  охвачены сильной связью. Эти соображения позволяют предположить, что сечение передачи энергии с высоковольтного уровня  $s$  нужно искать в виде  $\sigma_{s0} = \sigma/s^p$ , где показатель степени  $p$  близок к 0.5.

Для степенного закона уравнение (4) дает

$$\sigma_{nn'} = \frac{\sigma}{|n-n'|^p} P_{p-1}\left(\frac{n+n'}{|n-n'|}\right). \quad (7)$$

Здесь  $P_\nu(x)$  – функция Лежандра [13],  $\sigma$  – масштабный фактор, вообще говоря, зависящий от скорости относительного движения. Для анализа удобно представить правую часть уравнения (7) в виде сходящегося ряда [13]:

$$\begin{aligned} P_{p-1}\left(\frac{n+n'}{|n-n'|}\right) &= \\ &= \left(\frac{n_{>}}{|n-n'|}\right)^{p-1} F\left(1-p, 1-p; 1; \frac{n_{<}}{n_{>}}\right), \end{aligned} \quad (8)$$

где  $n_{<}$  ( $n_{>}$ ) – меньшее (большее) из чисел  $n, n'$  и  $F$  – гипергеометрическая функция. При  $p \approx 1$  и  $p \rightarrow 0$  это выражение сильноупрощается:

$$P_{p-1}\left(\frac{n+n'}{|n-n'|}\right) = 1 - p(1-p) \ln \frac{n_{>}}{|n-n'|}. \quad (9)$$

Такое поведение наводит на мысль при промежуточных  $p$  представить правую часть (9) в виде

$$P_{p-1}\left(\frac{n+n'}{|n-n'|}\right) \approx \left|1 - r(1-p) \ln \frac{n_{>}}{|n-n'|}\right|. \quad (10)$$

Подробные численные расчеты по формулам (8) и (10) показывают, что при фиксированном  $p$  из интервала  $[0, 1]$  всегда можно подобрать такое положительное число  $r$ , при котором правая часть аппроксимирует левую с относительной разницей примерно в 10%. Для многоквантовых переходов правая и левая части уравнения (10) стремятся к единице.

После этих разъяснений можно записать следующее выражение для сечений переходов:

$$\sigma_{nn'} = \frac{\sigma}{|n-n'|^p} \left|1 - r(1-p) \ln \frac{n_{>}}{|n-n'|}\right|, \quad (11)$$

считая, что  $\sigma_{n'n} = 0$  при

$$(1-p) \ln \frac{n_{>}}{|n-n'|} \leq \frac{1}{r}. \quad (12)$$

Обсудим это выражение. Как видно, наша модель оперирует подгоночными параметрами  $p$ ,  $r$  и масштабным фактором  $\sigma$ . Как отмечалось выше, показатель степени  $p$  должен быть близок к 0.5. Значение параметра  $r \approx 1$  является характерным, однако он может быть как меньше единицы, так и больше. Из (12) можно грубо оценить минимальную величину  $r$ :  $r_{\min} \approx 1/\ln \sqrt{N}$ , где  $N = 1/2x_e$  – полное число связанных состояний осциллятора Морзе [2] и  $x_e$  – константа ангармонизма для двухатомных молекул. Особо обратим внимание на неравенство (12). Оно означает, что переходы  $n \rightarrow n'$  классически закрыты (вниз и вверх от начального  $n$ ), если разница квантовых чисел  $|n-n'|$  столь велика, что выполняется неравенство (12). Появление этого условия в теории можно объяснить следующим соображением. Обратимся вновь к выражению (5) для вероятностей переходов в методе принципа соответствия. Из теории функций Бесселя известно, что в случае, когда аргумент функции меньше ее порядка, она становится экспоненциально малой. Другими словами, вероятности таких переходов исчезающе малы и эти каналы релаксации закрыты. В частности, при  $2\sqrt{n}\Delta E_{cl} \ll 1$  существенны только одноквантовые переходы, причем  $P_{n, n-1} = n\Delta E_{cl}$  в этом пределе. Таким образом, от величины параметра  $r$  зависит, на сколько колебательных квантов вверх или вниз может перейти при столкновении молекула, если начальное состояние было  $n \gg 1$ . Располагая такой информацией, можно сразу сделать приближенную оценку для  $r_{\max}$ . Ясно, что придавая параметру  $r$  такой физический смысл, мы делаем его зависящим от относительной скорости соударения при попытке применить модель (11) к реальному эксперименту. По аналогии с моделью одноквантовых ступенчатых переходов [1–3] можно назвать совокупность уравнений (11), (12) лестничной моделью, но с переменным числом ступенек, зависящим от начального колебательного уровня.

В полуклассическом приближении сечения переходов вверх и вниз получаются одинаковыми, что противоречит принципу детального баланса. Чтобы удовлетворить этому принципу, мы модифицируем сечения (11) следующим образом:

$$\sigma_{n \rightarrow n'}(v) = \left(\frac{v_{<}}{v}\right)^2 \sigma_{n'n'}(\bar{v}), \quad (13)$$

где  $v_{<}$  – меньшая из скоростей до ( $v$ ) и после ( $v'$ ) столкновения,  $\bar{v}$  – некая “средняя” относительная скорость. Интенсивные расчеты, выполнен-

ные нами для систем  $I_2 + \text{He}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$ , показали, что наилучшее согласие с экспериментом достигается (начальная скорость фиксирована), когда

$$\sigma_{n \rightarrow n'} = \sigma_{n'n'}, \quad (14)$$

переходы вниз ( $n > n'$ ),

$$\sigma_{n \rightarrow n'} = \left(1 - \frac{E_{n'} - E_n}{E}\right) \sigma_{n'n'} \quad (15)$$

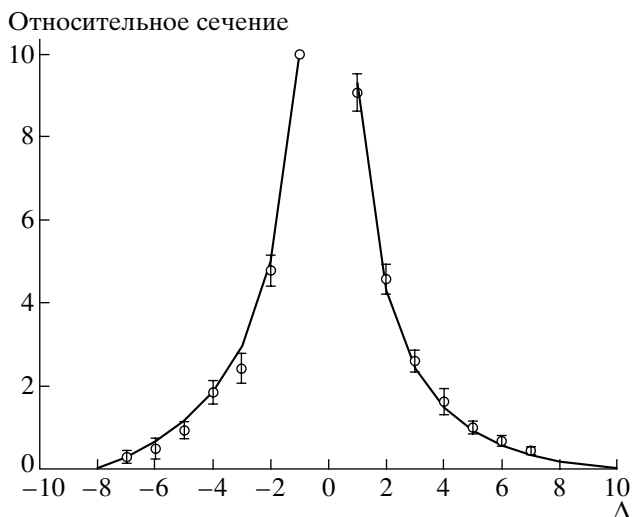
переходы вверх ( $n < n'$ ).

В уравнении (15)  $E$  – кинетическая энергия до столкновения,  $E_n$  – энергия колебательного уровня в потенциале Морзе. Закон сохранения энергии в неупругих столкновениях дополнительно по сравнению с (12) ограничивает число возможных переходов вверх с заданного уровня. Учет детального баланса значительно улучшает согласие с экспериментом даже вдали от порога. В итоге уравнения (14), (15) совместно с (11), (12) составляют содержание так называемой степенной модели для сечений передачи энергии с высоковозбужденных колебательных состояний.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследования в молекулярных пучках столкновений между  $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  и  $I_2(B\ 0_u^+, n)$  [14–16] дают обширные данные по сечениям передачи колебательной энергии в зависимости от квантовых чисел и кинетической энергии и потому используются здесь в качестве тестовых. Поскольку в экспериментах определялись лишь относительные сечения  $10\sigma_{n'n'}/\sigma_{n,n-1}$ , то подгонялись два параметра модели,  $p$  и  $r$ , согласно критерию  $\chi^2/\nu$  [17]. В расчетах использовались параметры потенциала Морзе –  $\omega_e = 133.47 \text{ см}^{-1}$  и  $x_e\omega_e = 1.039 \text{ см}^{-1}$ , найденные нами подгонкой частот переходов, приведенных в [14]. Сравнение рассчитанных и опытных данных для системы  $\text{He} + I_2(n = 35)$  приведено на рис. 1. Результирующие параметры модели таковы:  $p = 0.428$  и  $r = 1.19$ . Качество подгонки характеризуется величиной  $\chi^2/\nu = 0.64$  ( $\nu = 11$ ). Если пренебречь детальным балансом (уравнения (14), (15)), то качество подгонки заметно ухудшается  $\chi^2/\nu = 0.90$ , и это притом, что частоты переходов значительно меньше кинетической энергии до столкновения.

Чтобы проверить предсказательные возможности теории, мы рассчитали сечения передачи энергии с других колебательных уровней при той же самой энергии столкновения и сравнили их с экспериментом [14]. Результаты приведены в таблице. Заметим, что в рамках нашего подхода сечения переходов с другими  $\Delta$ , не вошедшими в таблицу, получаются равными нулю. Как видно, рассчитанные и измеренные сечения передачи энергии с уровня  $n = 25$  согласуются в пределах



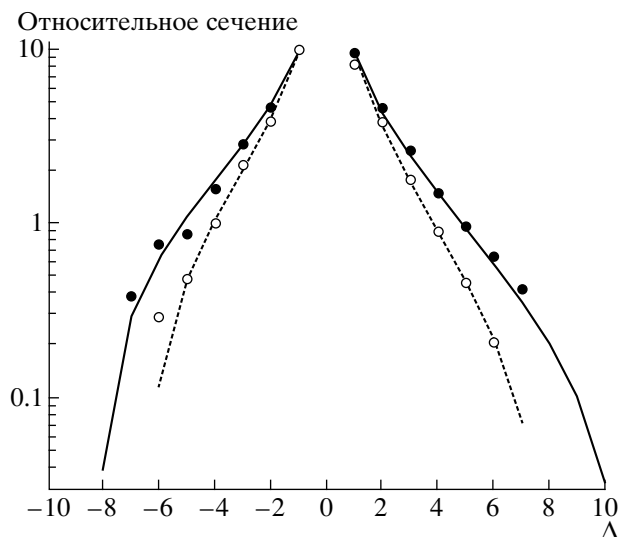
**Рис. 1.** Сравнение экспериментальных (точки) сечений передачи энергии для системы  $I_2(n=35) + He$  [14] с рассчитанными (кривые) по степенной модели ( $n' = n + \Delta$ );  $E = 720 \text{ см}^{-1}$ .

экспериментальной ошибки. Согласие является удовлетворительным даже для низколежащего уровня  $n = 15$ , с которого становятся возможными многоквантовые переходы. В самом деле, номер колебательного уровня  $n_*$ , который приближенно разделяет области одноквантовых и многоквантовых переходов, можно оценить из критерия Мессе:

$$\omega_{n_*, n_* - 1} \tau_c = \pi \frac{\omega_e L}{v} (1 - 2x_e n_*) \approx 1.$$

**Рассчитанные и измеренные сечения передачи колебательной энергии в системе  $I_2(n) + He$  при  $E = 720 \text{ см}^{-1}$  ( $p = 0.428$ ,  $r = 1.19$ )**

$\Delta$	$n = 25$		$n = 15$	
	теория	эксперимент	теория	эксперимент
-5	0.403	$0.44 \pm 0.22$	0.0	
-4	1.148	$1.32 \pm 0.26$	0.0	
-3	2.325	$1.90 \pm 0.38$	0.708	$1.25 \pm 0.31$
-2	4.488	$4.14 \pm 0.33$	3.274	$3.37 \pm 0.34$
-1	10	10	10	10
1	9.096	$9.10 \pm 0.45$	9.056	$8.56 \pm 0.43$
2	3.767	$3.61 \pm 0.29$	2.916	$2.65 \pm 0.26$
3	1.850	$1.76 \pm 0.26$	0.962	$0.58 \pm 0.12$
4	0.931	$0.72 \pm 0.11$	0.183	
5	0.442	$0.44 \pm 0.09$	0.0	
6	0.175		0.0	
7	0.036		0.0	



**Рис. 2.** Сравнение экспериментальных (точки) сечений [15] для системы  $I_2(n=35) + H_2$  (○) и  $I_2 + D_2$  (●) с рассчитанными (кривые) в рамках степенной модели;  $E = 830 \text{ см}^{-1}$  (●) и  $E = 720 \text{ см}^{-1}$  (○).

Используя  $L = 0.33 \text{ \AA}$  из классических траекторных расчетов для этой системы [16], сразу находим  $n_* \approx 13$ . С другой стороны, из (12) можно заключить, что с уровня  $n_{max} = N = 64$  возможны переходы на 14 квантов вниз, т.е. разрешен переход  $64 \rightarrow 50$ .

На рис. 2 представлено сравнение опытных и рассчитанных данных для систем  $D_2 + I_2$  ( $p = 0.467$ ,  $r = 1.29$ ) и  $H_2 + I_2$  ( $p = 0.627$ ,  $r = 1.578$ ). Заметим, что молекулы-мишени  $H_2$  и  $D_2$  рассматриваются здесь как буферные частицы. Для двух изотопных мишеней видно различие не только в значениях параметра  $r$ , что ожидалось, но также в показателях степени в (11). Если все же считать, что показатели степени должны у двух изотопных мишеней совпадать и подгонять только параметр  $r$ , то качество подгонки в случае  $H_2 + I_2$  ухудшается примерно в два раза. Это означает, что параметр  $p$  также зависит от относительной скорости, разной для этих двух систем.

Для анализа колебательно-неупругих столкновений, таких как  $He + I_2$ , часто используется модель EGL (energy gap law) [14–16], которая предсказывает экспоненциальную зависимость сечений от энергии перехода. И хотя авторы этих работ отдают себе отчет в том, что для скорее внезапных, чем адиабатических столкновений оправдать применимость этой модели сложно, ее используют просто из-за удовлетворительного согласия с экспериментом ( $\chi^2/\nu = 1.2$ ). Как было показано выше, степенная модель дает вдвое лучшее качество подгонки этих данных. Однако ее принципиальное преимущество состоит в физической интерпретации степенного закона для пе-

редачи энергии с высоковозбужденных уровней в почти неадиабатических столкновениях в точном соответствии с таким же поведением сечений вращательной релаксации, вызванной внезапными столкновениями [17, 18].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rapp D., Kassal T.* // Chem. Rev. 1969. V. 69. № 1. P. 61.
2. *Никитин Е.Е.* Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. Гл. 2.
3. *Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А.* Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. Гл. 3, 4.
4. *Flynn G.W., Parmenter C.S., Wodtke A.M.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 31. P. 12817.
5. *Clark A.P., Dickinson A.S.* // J. Phys. B. 1971. V. 4. P. L112.
6. *Korsch H.J., Ernesti A., Nunez J.A.* // J. Phys. B. 1992. V. 25. P. 773.
7. *Стрекалов М.Л.* // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 6. С. 11.
8. *Rapp D., Sharp T.E.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 11. P. 2641.
9. *Никитин Е.Е., Осипов А.И.* // Итоги науки и техники. Сер. "Кинетика и катализ". М.: ВИНТИ, 1977. Т. 4.
10. *Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Ступоченко Е.В., Шелепин Л.А.* // УФН. 1972. Т. 108. № 4. С. 655.
11. *Cacciatore M., Billing G.D.* // Chem. Phys. 1981. V. 58. № 3. P. 395.
12. *Cacciatore M., Capitelli M., Billing G.D.* // Chem. Phys. 1983. V. 82. № 1. P. 1.
13. *Градиштейн И.С., Рыжик И.М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: ГИФМЛ, 1963. С. 1030.
14. *Krajnovich D.J., Butz K.W., Du H., Parmenter C.S.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 12. P. 7705.
15. *Du H., Krajnovich D.J., Parmenter C.S.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № . P. 2104.
16. *Krajnovich D.J., Butz K.W., Du H., Parmenter C.S.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 12. P. 7725.
17. *Brunner T.A., Smith N., Karp A.W., Pritchard D.E.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 6. P. 3324.
18. *Brunner T.A., Pritchard D.E.* // Adv. Chem. Phys. 1982. V. 50. P. 589.