

РАСЧЕТ ВЕРОЯТНОСТЕЙ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ  
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ  
ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ С ТЯЖЕЛЫМИ ЧАСТИЦАМИ

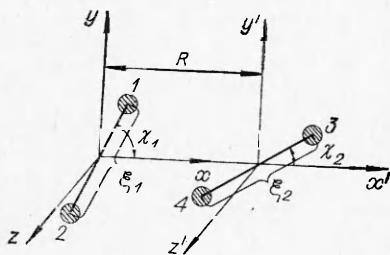
*А. Н. Варгин, Н. А. Ганина, В. К. Конюхов,  
В. И. Селяков*

*(Москва)*

В работе решена задача расчета столкновительных вероятностей вращательных переходов (СВВП) при взаимодействиях молекула — молекула, молекула — атом в трехмерном пространстве. Использовался квазиклассический подход, разработанный в [1]. Получены аналитические выражения, пригодные для практических расчетов одно- и двухквантовых вращательных переходов двухатомных молекул. Проведено усреднение СВВП по максвелловскому распределению скоростей и получены аналитические зависимости от температуры газа. В качестве иллюстрации метода приводятся результаты численного расчета вероятностей для взаимодействия  $\text{HCl}-\text{HCl}$ ,  $\text{HCl}-\text{He}$ ,  $\text{CO}-\text{CO}$ .

Строгое количественное описание процесса вращательной релаксации требует решения системы кинетических уравнений многоуровневой системы, для решения которой, в свою очередь, необходимы вероятности возбуждения (девозбуждения) вращательных состояний молекул при столкновении их как друг с другом, так и с атомами инертных газов в случае смесей. При расчете столкновительных вероятностей вращательных переходов (СВВП) могут быть использованы различные методы. Классический метод не обеспечивает необходимой точности и может служить только довольно грубой оценкой числа столкновений  $Z_{\text{rot}}$ , необходимых для установления вращательного равновесия [2]. Ряд работ, появившихся за последнее время [3], базируется на строгом квантовомеханическом подходе к решению задачи вращательного возбуждения. Однако для десятков вращательных уровней сложных молекул при резком изменении температуры газа строгий квантовомеханический расчет практически не может быть реализован до численных значений СВВП, усредненных по скоростям сталкивающихся частиц. Для этого более целесообразны расчетные методы, использующие квазиклассический подход, разработанный К. Такаянаги [1]. В этих работах была решена модельная задача в плоскости и приведены численные результаты СВВП для взаимодействия  $\text{N}_2-\text{Ar}$  при фиксированной скорости налетающих частиц. Аналогичные расчеты были проведены в работах [4]. Однако в них также не проводится усреднение СВВП по проекциям вращательных чисел и скоростям относительного движения сталкивающихся молекул.

Суть использованного метода заключается в следующем. Траекторию движения частицы рассчитывают классическим образом и получают временную зависимость оператора возмущения, усреднением которого по волновым функциям начального и конечного состояний находят СВВП. Классический расчет траектории движения молекулы оправдан малостью длины волны де Бройля по сравнению с характерными атомными расстояниями и малостью передаваемого вращательного кванта по срав-



Фиг. 1

нению с энергией поступательного движения частиц. Естественно, результаты расчета существенно зависят от выбранного потенциала взаимодействия между сталкивающимися частицами. Из критерия Мессе следует, что область неадиабатичности взаимодействия сравнима с межъядерными расстояниями молекулы. Поэтому для описания взаимодействия следует брать короткодействующий потенциал. Обычно в таких случаях [1] используется потен-

циал в виде суммы потенциалов сил отталкивания между отдельными атомами молекул. Аддитивность потенциала в какой-то мере подтверждается экспериментальными данными по рассеянию молекулярных пучков [5]. В данной работе потенциал взаимодействия был выбран в виде

$$(1) \quad V = \sum_{k=1}^4 \sum_{i=1}^2 A_{ik} \exp(-\alpha_{ik} r_{ik}),$$

где  $r_{ik} = [(x' - x - R)^2 + (y' - y)^2 + (z' - z)^2]^{1/2}$  — расстояние между двумя атомами сталкивающихся молекул (фиг. 1). Полагая  $\alpha_{ik}$  одинаковыми для всех пар атомов, разложив потенциал по параметру малости  $\xi/R$  и выразив косинусы углов через полиномы Лежандра первой и второй степени, получим

$$(2) \quad V(R, \chi_1, \chi_2) = B e^{-\alpha R} \left\{ 1 + \frac{D_1}{B} [P_1(\cos \chi_1) + P_1(\cos \chi_2)] + \right. \\ \left. + \frac{D_2}{B} [P_2(\cos \chi_1) + P_2(\cos \chi_2)] + \frac{D_3}{B} [P_1(\cos \chi_1) P_1(\cos \chi_2)] + \dots \right\}; \\ B = \sum_{i,k=1}^2 A_{ik} + \frac{1}{6} (\xi \alpha)^2 \frac{m_1^2 (A_{12} + A_{22}) + m_2^2 (A_{12} + A_{11})}{(m_1 + m_2)^2}; \\ D_1 = \xi \alpha \frac{m_2 (A_{12} + A_{11}) - m_1 (A_{12} + A_{22})}{m_1 + m_2}; \\ D_2 = \frac{1}{3} (\xi \alpha)^2 \frac{m_1^2 (A_{12} + A_{22}) + m_2^2 (A_{12} + A_{11})}{(m_1 + m_2)^2}; \\ D_3 = (\xi \alpha)^2 \frac{m_1^2 A_{22} - m_2^2 A_{11}}{(m_1 + m_2)^2}$$

для взаимодействия двух молекул и

$$(3) \quad V(R, \chi_1) = B e^{-\alpha R} \left[ 1 + \frac{D_1}{B} P_1(\cos \chi_1) + \frac{D_2}{B} P_2(\cos \chi_1) + \dots \right]; \\ B = A_{13} + A_{23} + \frac{1}{6} (\xi \alpha)^2 \frac{m_2^2 A_{13} + m_1^2 A_{23}}{(m_1 + m_2)^2}; \\ D_1 = \xi \alpha \frac{m_2 A_{13} - m_1 A_{23}}{m_1 + m_2}; \quad D_2 = \frac{1}{3} (\xi \alpha)^2 \frac{m_2^2 A_{13} + m_1^2 A_{23}}{(m_1 + m_2)^2}$$

для взаимодействия молекулы с атомом. В обоих случаях потенциал разделяется на произведение радиальной и угловой частей. Сферически

симметричная часть потенциала используется для расчета траектории движения частиц, а угловая часть определяет правило отбора для вращательных переходов. На выборе численных значений  $\alpha$  и  $A_{ik}$  остановимся ниже.

Для расчета траектории движения сталкивающихся частиц в системе центра инерции использовалось уравнение сохранения энергии

$$(4) \quad \frac{1}{2} M \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 = E - V(R) - \frac{J^2 \hbar^2}{2MR^2},$$

где  $M$  — приведенная масса двух частиц;  $E$  — полная энергия системы;  $V(R)$  — потенциал взаимодействия молекулы с налетающей частицей;  $J\hbar$  — угловой момент относительного вращения двух частиц. Отметим, что в силу закона сохранения момента импульса квантовое число  $J$  должно изменяться при изменении  $j$  — вращательного квантового числа молекулы. Однако ошибка из-за неучета изменения  $J$  незначительна при одно- и двухквантовых переходах ( $\Delta j = \pm 1, 2$ ) для больших  $J$ , а для малых  $J$  сама величина энергии относительного вращения мала по сравнению с полной энергией системы частиц. При решении уравнения (4) были сделаны следующие приближения: не учитывалось изменение  $J$ ; величина  $R$  заменялась на  $R_c$  — расстояние, на котором происходит эффективное взаимодействие частиц; в качестве потенциала взаимодействия использовалась сферически симметричная часть — главный член в разложениях (2) и (3). С учетом этих упрощений решение уравнения (4) будет иметь вид

$$(5) \quad \text{Be}^{-\alpha R(t)} = \left( E - \frac{J^2 \hbar^2}{2MR_c^2} \right) \text{ch}^{-2} \left[ \frac{\alpha}{V_{2M}} \left( E - \frac{J^2 \hbar^2}{2MR_c^2} \right)^{1/2} t \right].$$

Вращательное движение системы двух молекул описывается уравнением Шредингера

$$(6) \quad \{H_r^{(1)} + H_r^{(2)} + V[R(t)]\} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

где  $H_r^{(i)}$  — оператор Гамильтона для свободного вращения  $i$ -молекулы;  $V[R(t)]$  — оператор возмущения;  $\Psi$  — угловая часть волновой функции системы двух молекул (или молекула — атом.)

Используя для описания вращения модель жесткого ротатора, угловую часть волновой функции системы двух молекул можно представить в виде разложения по сферическим функциям:

$$(7) \quad \Psi = \sum_{j_1 m_1 j_2 m_2 J m} C(j_1 m_1 j_2 m_2 J m | t) Y(j_1 m_1 | \Theta_1 \varphi_1) Y(j_2 m_2 | \Theta_2 \varphi_2) \times \\ \times Y(J m | \Theta \varphi) \exp \left\{ -\frac{it}{\hbar} [w_1(j_1) + w_2(j_2) + w_3(J)] \right\},$$

где  $j_k$  и  $m_k$  — вращательное квантовое число и его проекция на ось  $z$  для  $k$ -молекулы;  $J$  и  $m$  — квантовое число и его проекция, характеризующие вращение системы в целом;  $w_k(j_k)$  — энергия свободного вращения  $k$ -молекулы;  $w_3(J)$  — энергия относительного вращения двух молекул.

Подставляя волновую функцию (7) в уравнение (6) и решая его методом теории возмущений, в первом приближении получаем матричный элемент вращательного перехода. Затем, усредняя по проекциям кван-

товых чисел  $m_1$ ,  $m_2$  и  $m$ , находим СВВП:

$$(8) \quad P_1(J, j, E) = f(E) \left( \frac{D_1}{B} \right)^2 \frac{j}{2j+1};$$

$$(9) \quad P_2(J, j, E) = f(E) \left( \frac{D_2}{B} \right)^2 \frac{9}{10} \frac{J^2 + J - 1}{(2J+3)(2J-1)} \frac{j(j-1)}{(2j+1)(2j-1)};$$

$$(10) \quad P_{11}(j_1, j_2, J, E) = f(E) \left( \frac{D_3}{B} \right)^2 \frac{201}{405} \frac{j_1 j_2}{(2j_1+1)(2j_2+1)},$$

$$\text{где } f(E) = \frac{8M}{\alpha^2 \hbar^2} \left( E - \frac{J^2 \hbar^2}{2MR_c^2} \right) \frac{\beta^2}{\text{sh}^2 \beta};$$

$\beta = j\beta_0$ ,  $\beta = (2j-1)\beta_0$  и  $\beta = (j_1+j_2)\beta_0$  соответственно для (8), (9) и (10);

$$\beta_0 = \frac{\pi B_0 \sqrt{2M}}{\alpha \hbar} \left( E - \frac{J^2 \hbar^2}{2MR_c^2} \right)^{-1/2};$$

$B$ ,  $D_1$ ,  $D_2$  и  $D_3$  — соответствующие выражения из потенциалов взаимодействия молекула — молекула (2) или молекула — атом (3);  $B_0$  — вращательная постоянная молекулы.

Выражение (8) соответствует одноквантовому переходу  $j \rightarrow j-1$ ; (9) — двухквантовому переходу  $j \rightarrow j-2$ ; (10) — обмену кванта между молекулами  $j_1 \rightarrow j_1-1$ ,  $j_2 \rightarrow j_2+1$ , и наоборот. Первые два выражения справедливы для процессов столкновения молекулы как с молекулой, так и с атомом.

Для расчета кинетики вращательной релаксации необходимы не вероятности элементарных столкновений, а вероятности как функции температуры газа, так как в подавляющем большинстве практически интересных случаев удается устанавливать максвелловское распределение по скоростям. Поэтому было проведено усреднение полученных СВВП по квантовому числу относительного вращения системы и по энергиям относительного движения. Усреднение по  $J$  велось в предположении бoльцмановского распределения

$$P(j, E) = \frac{\sum_{J=0}^{\infty} P(j, J, E) (2J+1) \exp \left[ -\frac{w_3(J)}{kT} \right]}{\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp \left[ -\frac{w_3(J)}{kT} \right]},$$

а затем проводилось усреднение по энергиям

$$P(j, T) = \frac{1}{Z_0(T)} \int_0^{\infty} P(j, E) Z(E, T) dE,$$

где  $Z(E, T)dE$  — число столкновений в единицу времени в интервале энергий от  $E$  до  $E+dE$ , а  $Z_0(T)$  — полное число столкновений в единицу времени при температуре  $T$ . Проведя такие усреднения, получим для одноквантовых переходов

$$(11) \quad P_1(j, T) = \frac{64}{\sqrt{3}} \frac{Nd^2}{Z_0(T)} \frac{a^4}{\alpha B_0 \hbar} \left( \frac{D_1}{B} \right)^2 \frac{j^4}{2j+1} \exp \left[ -\frac{3(aj)^{2/3}}{(kT)^{1/3}} \right],$$

для двухквантовых переходов

$$(12) \quad P_2(j, T) = \frac{72}{5} \frac{Nd^2}{\sqrt{3}} \frac{a^4}{Z_0(T) \alpha B_0 \hbar} \left( \frac{D_2}{B} \right)^2 \frac{j(j-1)(2j-1)^2}{2j+1} \times \\ \times \exp \left[ - \frac{3[a(2j-1)]^{2/3}}{(kT)^{1/3}} \right]$$

и при изменении внутренней энергии обеих молекул (на один квант)

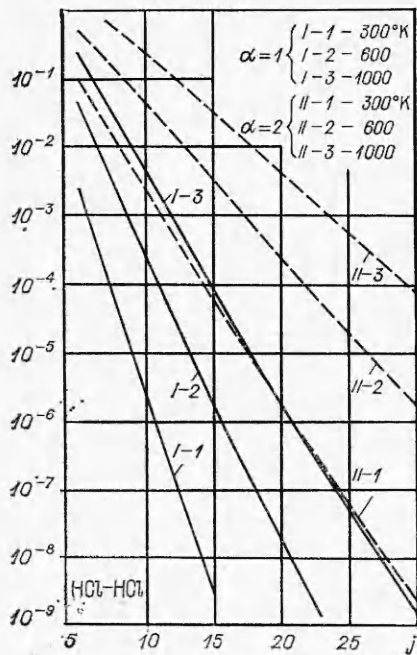
$$(13) \quad P_{11}(j_1, j_2, T) = \frac{64 \cdot 201}{\sqrt{3} \cdot 405} \frac{\bar{N}_{j_1} d^2}{Z_0(T)} \frac{a^4}{\alpha B_0 \hbar} \left( \frac{D_3}{B} \right)^2 \times \\ \times \frac{j_1 j_2 (j_1 - j_2 - 1)^3 (2j_2 + 1)}{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)(2j_2 - 1)} \exp \left\{ - \frac{3[a|j_1 - j_2 - 1|]^{2/3}}{(kT)^{1/3}} \right\} \times \\ \times \exp \left[ - \frac{2B_0(j_2 + 1)}{kT} \right].$$

В выражениях (11) — (13)  $M$ ,  $B_0 B$ ,  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  имеют прежний смысл;  $N$  — плотность частиц;  $d$  — диаметр газокинетического сечения молекулы;  $a = \frac{\pi B_0 \sqrt{2M}}{\alpha \hbar}$ .

Выражение (13) соответствует случаю  $\Delta j_1 = -1$ ,  $\Delta j_2 = +1$ . Очевидно, что вероятность такого перехода будет максимальна при  $j_2 + 1 = j_1$ . В этом случае (13) неприменимо и вычисление вероятностей следует вести непосредственно по (10).

Остановимся на выборе параметров  $A_{ik}$  и  $\alpha$  в выражении для потенциала, так как они существенным образом определяют величины вероятностей. Численные значения  $A_{ik}$  были взяты из экспериментальных данных по рассеянию молекулярных пучков [5]. Выбор же  $\alpha$  из этих экспериментов является неправомерным из-за большого различия в энергии относительного движения частиц в опытах с пучками и при релаксации газа. Мы полагаем, что наиболее надежным методом выбора величины  $\alpha$  является определение из совпадения расчета числа столкновений, вычисленных с использованием СВВП, с экспериментальными данными по числу столкновений  $Z_{\text{rot}}$ , необходимых для установления равновесия по вращательным степеням свободы. Такое сравнение экспериментального и теоретического числа столкновений  $Z_{\text{rot}}$  при разных температурах внесет определенность в выбор величин  $\alpha$  и  $A_{ik}$ . Отсутствие в настоящее время экспериментальных данных по температурным зависимостям  $Z_{\text{rot}}$  в смесях двухатомных полярных дипольных молекул с инертными газами делает такой анализ невозможным без проведения дополнительных экспериментов.

Для иллюстрации метода были проведены численные расчеты СВВП для взаимодействия  $\text{HCl} - \text{HCl}$ ,  $\text{HCl} - \text{He}$  и  $\text{CO} - \text{CO}$  для температур 300, 600, 1000°K при двух значениях  $\alpha = 1$  и  $2\text{Å}^{-1}$ . Результаты расчета представлены в виде графиков на фиг. 2—4. При расчетах были приняты следующие численные значения величин:  $B_0 = 21 \cdot 10^{-16}$  и  $3,83 \cdot 10^{-16}$  эрг,  $\xi = 1,27 \cdot 10^{-8}$  и  $1,13 \cdot 10^{-8}$  см для  $\text{HCl}$  и  $\text{CO}$ ; для смеси  $\text{HCl} - \text{HCl}$   $A_{11} = 10^{-10}$ ,  $A_{12} = 10^{-9}$  и  $A_{22} = 10^{-8}$  эрг;  $\text{HCl} - \text{He}$   $A_{13} = 1,4 \cdot 10^{-10}$  и  $A_{23} = 7 \cdot 10^{-9}$  эрг;  $\text{CO} - \text{CO}$   $A_{11} = A_{12} = A_{22} = 10^{-8}$  эрг. Так как все формулы получены в первом приближении теории возмущений, т. е. справедливы в том случае, когда квадрат модуля матричного элемента меньше еди-

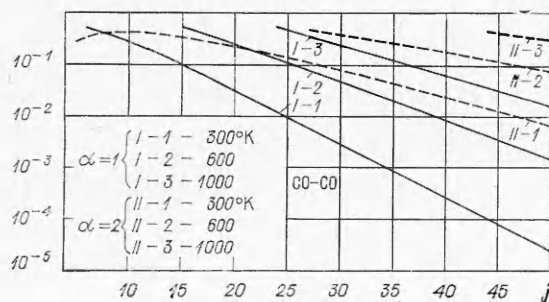


Фиг. 2

степеней свободы в поступательные, что совпадает с температурной зависимостью вероятностей колебательных переходов, полученной Ландау и Теллером.

Кратко остановимся на точности расчета СВВП с использованием выбранного метода. Как уже отмечалось, величины вероятностей существенно зависят от потенциала взаимодействия, причем окончательный результат зависит не столько от вида потенциала, сколько от величины констант  $A_{ik}$  и  $\alpha$ . Дальнейшие уточнения метода по виду потенциала, методу усреднения и т. п. целесообразно предпринять после того, как будут известны надежные экспериментальные данные по температурным зависимостям  $Z_{\text{rot}}$ .

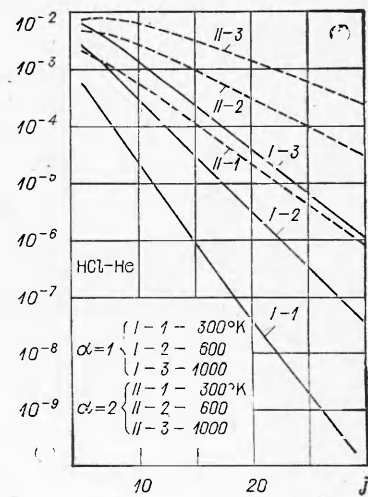
Можно утверждать, что дальнейшие уточнения метода не приведут к существенному изменению зависимости СВВП от



Фиг. 3

ницы, то это накладывает ограничения на энергию относительного движения сталкивающихся частиц и номера вращательных уровней.

Представленные на графиках зависимости обрываются при значениях СВВП порядка 1/2. Расчет вероятностей, близких к единице, представляет собой проблему сильной связи и требует более строгого расчета, методика которого приведена в работах [3]. Общим для приведенных СВВП является спадающий по почти экспоненциальному закону характер кривых в зависимости от номера вращательного уровня, что связано с увеличением энергетического зазора между ними. Величина этого зазора определяется вращательной постоянной  $B_0$ , поэтому для CO, имеющего меньшую вращательную постоянную, наклон кривых меньше, чем у HCl и смеси HCl — He. С увеличением температуры столкновения становятся более эффективными в смысле передачи энергии из вращательных



Фиг. 4

вращательного квантового числа  $j$ , впервые полученной в данной работе.

Авторы выражают благодарность Э. К. Камаловой за численные расчеты СВВП на ЭВМ.

Поступила 23 V 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Takayanagi K.** On the inelastic collision between molecules, I.—«*Progr. of theor. Phys.*», 1952, v. 8, N 1, p. 111;  
**Takayanagi K.** On the inelastic collision between molecules, II.—«*Progr. of theor. Phys.*», 1952, v. 8, N 5, p. 497;  
**Takayanagi K., Kishimoto T.** On the inelastic collision between molecules, III.—«*Progr. of theor. Phys.*», 1953, v. 9, N 6, p. 578; **Takayanagi K.** Vibrational and rotational transitions in molecular collisions.—«*Suppl. Progr. theor. Phys.*» 1963, N 25.
2. **Лесков Л. В., Савин Ф. А.** О релаксации неравновесных газовых систем. — УФН, 1960, т. 72, вып. 4, с. 741; **Сафарян М. Н., Ступоченко Е. В.** Вращательная релаксация двухатомных молекул в легком инертном газе. — ПМТФ, 1964, № 4, с. 29. **Zeleznik Frank J.** Rotational relaxation in polar gases. — «*J. Chem. Phys.*», 1967, v. 47, N 9, p. 3410.
3. **Curtiss C. F., Bernstein R. B.** Molecular collisions. IX. Restricted — wave approximation for rotational excitation and scattering of diatomic molecules. — «*J. Chem. Phys.*», 1968, v. 50, N 3, p. 1168. **Fenstermaker R. W., Curtiss C. F., Bernstein R. B.** Molecular collisions. X. Restricted-distorted-wave-born and first — order sudden approximations for rotational excitation of diatomic molecules.— «*J. Chem. Phys.*», 1969, v. 51, N 6, p. 2439.
4. **Everdij J. J., Montfort J. Ih. V., Verster N. F.** Half-classical calculation of rotational transitions.— «*Electron. and Atom. Collisions*», Abstr. pap. 8 ICPEAC, Beograd, 1973, v. 1, p. 21; **Saha S., Guha E., Barua A. K.** Rotational inelasticity in polar diatom — atom scattering: application of the semi — classical time — dependent perturbation theory to Ne — CO and Ne — HCl systems, 1973, v. 1, p. 84.
5. **Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.** Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961; **Herzfeld K. F., Litovitz T. A.** Absorption and dispersion of ultrasonic waves. N. Y., Academic Press, 1959; **Леонас В. Б.** Исследование короткодействующих межмолекулярных сил.— УФН, 1972, т. 107, № 1, с. 29.