

01; 02

© 1990 г.

КВАЗИКЛАССИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СЕЧЕНИЙ И КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ VRT -ОБМЕНА ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

А. В. Богданов, Ю. Н. Жук, К. С. Клоповский, В. А. Павлов

Проведено численное исследование полных сечений и констант скоростей RT -обмена ($Ar-N_2$, $He-H_2$), VT -обмена ($He-H_2$) и VV -обмена (N_2-N_2 , O_2-O_2 , H_2-H_2 , F_2-F_2), полученных на основе интегрального квазиклассического представления амплитуды неупругого рассеяния в широком интервале температур и квантовых чисел. Предложены аналитические параметризации, аппроксимирующие результаты расчетов.

В работе предпринято численное исследование интегрального квазиклассического представления амплитуды неупругого рассеяния (ИКП) [1]. При расчете амплитуды на ЭВМ удалось отказаться от ряда приближений, используемых при получении аналитических аппроксимаций [2-7]. Приводимые результаты позволяют оценить ошибки, вносимые этими приближениями. Тем не менее они еще в полной мере не могут служить для оценки точности и области применимости ИКП, так как и они получены для одномерных траекторий относительного движения (исключением является эйконоальная траектория). Одновременно исследовано влияние различных аппроксимаций траектории на величину сечений колебательного и вращательного обмена. С помощью созданного комплекса программ для ЭВМ получены сечения RT -обмена в системах $Ar-N_2$, $He-H_2$, VT -обмена в системе $He-H_2$ и проведено их сравнение с квантово-механическими расчетами. Для систем N_2-N_2 , O_2-O_2 , H_2-H_2 , F_2-F_2 проведен расчет сечений и констант скорости VV -обмена в интервале температур от 100 до 2000 К в широком диапазоне колебательных уровней (n от 0 до 10-18). Предложены аналитические параметризации, удовлетворительно аппроксимирующие результаты расчетов. Исследовано влияние притяжения молекулы на VV -обмен в N_2 , а также оценены вероятности многоквантового и неизоквантового обмена в указанных системах.

1. Исходные представления для сечения

Последовательное изложение метода расчета сечений VRT -обмена на основе ИКП можно найти в работах [1-7]. Приведем здесь только основные соотношения, важные для дальнейшего изложения, следуя работе [7].

Потенциал взаимодействия сталкивающихся частиц представляется в виде

$$V(\mathbf{R}, \Phi, \mathbf{I}) = V_0(R) + W(\mathbf{R}, \Phi, \mathbf{I}), \quad (1)$$

где V_0 — потенциал упругого взаимодействия; W — потенциал неупругого взаимодействия, зависящий от переменных угол—действие Φ, \mathbf{I} .

В этом случае дифференциальное сечение удается факторизовать на упругую и неупругую части

$$\sigma_{n_i \rightarrow n_f}(E_i, b_i) = \sigma_0(E_i, b_i) P_{n_i \rightarrow n_f}(E_i, b_i), \quad (2)$$

где вероятность неупругого перехода

$$P_{n_i \rightarrow n_f}(E_i, b_i) = B |\Gamma(\mathbf{p}_f, \mathbf{p}_i; \mathbf{I}_f, \mathbf{I}_i)|^2. \quad (3)$$

$B = \sqrt{E_f/E_i}$ — при возбуждении, $B=1$ при дезактивации,

$$\Gamma(\mathbf{p}_f, \mathbf{p}_i; \mathbf{I}_f, \mathbf{I}_i) = \int \frac{d^m \Phi_0}{(2\pi)^m} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left[\Phi_0 \cdot (\mathbf{I}_i - \mathbf{I}_f) - \int_{-\infty}^{+\infty} W(R(t), \Phi_0 + \boldsymbol{\omega}_{i,f} t, \mathbf{I}_{i,f}) dt \right] \right\}, \quad (4)$$

$\mathbf{R}(t)$ — траектория, рассчитанная на основе потенциала V_0 ; b_i — прицельный параметр в начальном канале процесса столкновения; m — размерность области угловых переменных; $\boldsymbol{\omega}$ — вектор частот внутренних движений.

Полное сечение на основе (2) можно представить следующим образом:

$$\sigma_{n_i \rightarrow n_f}(E_i) = 2\pi \int_0^{+\infty} db_i b_i P_{n_i \rightarrow n_f}(E_i, b_i). \quad (5)$$

Расчет сечений VRT -обмена сводится к выполнению следующих операций.

1. Для заданного прицельного параметра b_i рассчитывается входящая ветвь траектории $\mathbf{R}_i(t)$ (т. е. траектория сближения частиц с энергией E_i в потенциале V_0) на основе соответствующего уравнения для траектории с начальным условием $\mathbf{R}_i(0) = \rho_{0i} \mathbf{k}$ (\mathbf{k} — орг оси OZ).

2. Так как при неупругом столкновении меняется энергия поступательного движения $E_f = E_i + \Delta E$ (ΔE — дефект резонанса), то для уходящей ветви траектории $\mathbf{R}_f(t)$ будет, вообще говоря, другая точка наибольшего сближения $\rho_{0f} \neq \rho_{0i}$ и другой прицельный параметр b_f , т. е. траектория будет разрывна. В расчетах были использованы различные условия сшивки ветвей траектории, с помощью которых для данных b_i, E_i, E_f определяются b_f, ρ_{0f} .

3. На полученной «упругой» траектории для различных значений начальной фазы внутреннего движения Φ_0 рассчитываются приращения действия за счет неупругого потенциала. После усреднения по Φ_0 находится профиль неупругого перехода Γ (4), а затем и вероятность неупругого перехода $P_{n_i \rightarrow n_f}$.

4. Для вычисления полного сечения (5) операции (1)–(3) повторяются для необходимых с точки зрения численного метода значений b_i .

Остановимся на характеристике тех видов приближенных траекторий, которые были использованы при расчете сечений.

А. Непрерывная траектория: b_f определяется из условия $\rho_{0f} = \rho_{0i}$. Для столкновений с возбуждением при b_i меньше некоторого значения этому условию удовлетворить нельзя, разрыв траектории сохраняется. Тогда полагается $b_f = 0$.

В. Эйконалная траектория — прямая, по которой двигалась бы налетающая частица в отсутствие взаимодействия. Скорость движения постоянна и равна начальной скорости.

С. Непрерывная траектория с «размазанной» передачей энергии: на некотором расстоянии от точки наибольшего сближения налетающий атом начинает постепенно терять энергию и плавно переходит на уходящую ветвь траектории. При проведении расчетов предполагается, что траектория направлена вдоль оси квантования OZ . Модуль каждой ветви траектории до момента сшивки рассчитывается на основе численного интегрирования дифференциального уравнения.

Д. Траектория строится с учетом закона сохранения момента количества движения. Значения величин b_i, E_i, E_f, j_i, j_f однозначно определяют момент количества движения улетающего атома, а тем самым и b_f . Каждая ветвь траектории рассчитывается, как и для траектории С.

2. Расчеты сечений RT -обмена

Были рассчитаны сечения в системах $Ar-N_2$ и $He-H_2$, для которых в литературе имеются результаты квантово-механических расчетов [8]. Для потенциала взаимодействия $Ar-N_2$ использовалось представление, приведенное

Таблица 1

Сечения вращательных переходов $\sigma_{0 \rightarrow j}(E_i)$ в системе $Ar-N_2$ (\AA^2)

$E_i, \text{эВ}$	j	МССК	АВГИ	Данная работа			
				траектория			
				A	B	C	D
0.025	2	26.7	24.9	32.9	25.0	37.2	29.9
	4	22.8	12.6	17.3	14.7	25.3	21.5
	6	10.1	7.9	11.2	9.9	16.8	13.7
	8	1.16	4.5	5.8	5.1	13.3	9.3
0.066	2	15.7	17.3	24.6	19.5		30.1
	4	11.4	9.7	17.2	14.3		15.5
	6	10.8	6.9	12.5	10.2		11.8
	8	5.7	5.0	12.7	6.92		7.74
	10	1.15	3.8	6.42	6.03		7.11
	12	0.055	2.7	2.13	4.26		3.53

в работах [8, 9]. Полные сечения переходов вида $0 \rightarrow j$ были рассчитаны при двух значениях энергии столкновения: $E_i = 0.025$ и 0.06621 эВ. Результаты расчетов сечений и их сравнение

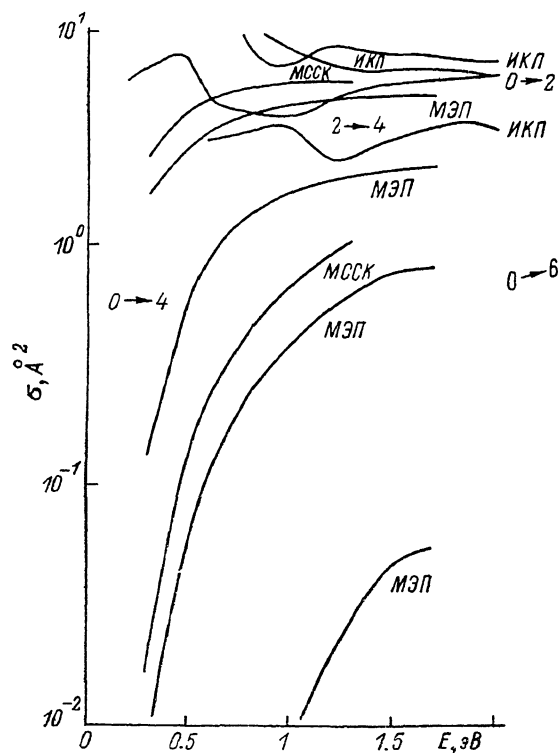


Рис. 1. Сечения вращательных переходов в системе $He-H_2$.

с данными квантово-механических расчетов, полученных методом сильной связи каналов (МССК), и расчетами на основе аналитических выражений [5] (АВГИ), полученных на основе используемой нами амплитуды, приведены в табл. 1.

Из сравнения можно сделать следующие выводы: 1) удовлетворительно согласуются результаты, полученные разными методами для сечений переходов на нижние уровни: $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 4$, $0 \rightarrow 6$, сильно (в ~ 2 раза) различаются сечения переходов $0 \rightarrow 8$, $0 \rightarrow 10$, $0 \rightarrow 12$, полученные МССК и на основе ИКП; 2) численные расчеты методом ИКП дают, как правило, завышенные результаты по сравнению с квантово-механическими; 3) несмотря на то что приближенные траектории сильно отличаются друг от друга, сечения, полученные с этими траекториями, различаются не более чем в 1.5—2 раза; 4) траектории типа B использовались в [5]

при получении аналитических выражений из ИКП, поэтому можно оценить ошибку, вносимую комплексом используемых в [5] приближений: для переходов на нижние уровни она не превышает 20—40 %, а для верхних уровней составляет 50—100 %; 5) расхождение численных расчетов на основе

ИКП и в МССК при больших передачах связано скорее всего с ограниченной применимостью переменных угол—действие в этих условиях.

При расчетах сечений RT -обмена в системе $\text{He}-\text{H}_2$ использовался потенциал Гордона—Сикреста [8]

$$V(R, \gamma) = C \exp(-\alpha R) [1 + aP_2(\cos \gamma)],$$

где $C = 303.19$ эВ, $\alpha = 3.666 \text{ \AA}^{-1}$, $a = 0.251$.

Сечения, полученные на основе ИКП, сравнивались с сечениями, полученными МССК и на основе метода эффективного потенциала (МЭП) [8]. Зависимость полученных сечений от энергии приведена на рис. 1.

Систему $\text{He}-\text{H}_2$ отличают две особенности, делающие ее менее подходящей для квазиклассических расчетов. Это, во-первых, малая масса сталкивающихся частиц, что делает процесс их столкновения существенно квантовым уже при $E_i = 0.1$ эВ, во-вторых, очень большая вращательная постоянная молекулы H_2 .

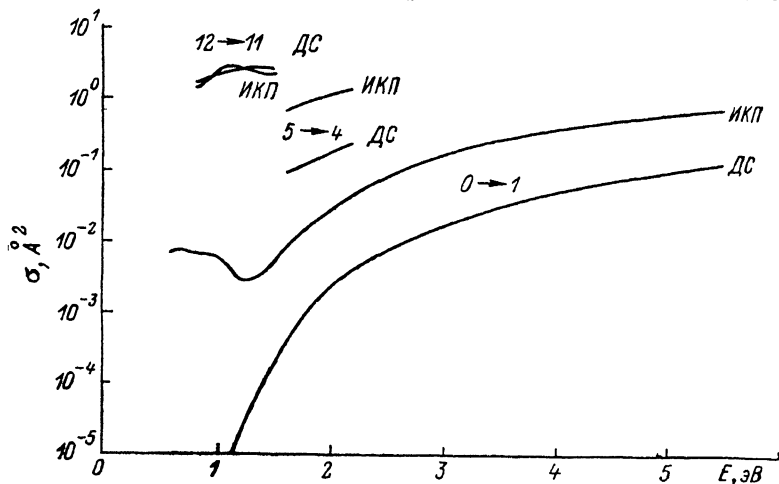


Рис. 2. Сечения колебательных переходов в системе $\text{He}-\text{H}_2$, полученные на основе ИКП и квантово-механическим методом дышащих сфер (ДС) [8].

Следует отметить, что сечения перехода $0 \rightarrow 2$ при высоких энергиях столкновения (более 0.5 эВ) практически совпадают с квантово-механическими результатами. Сечения переходов $0 \rightarrow 4$, $2 \rightarrow 4$ при $E_i > 1$ эВ удовлетворительно согласуются с квантовыми расчетами, для более высоких переходов отличие больше чем на порядок. Возможная причина — большой дефект энергии, приводящий к сильному скачку параметров траектории в области взаимодействия. При низких энергиях наблюдается существенное отличие от квантовых результатов, поскольку траектории со скачками и изломами в адиабатическом пределе приводят к нефизическим вкладам в приращение действия, делающим приближенную формулу (4) непригодной.

3. Расчеты сечений VT -обмена

Они проведены в системе $\text{He}-\text{H}_2$ на основе потенциала [8]

$$V(r, R) = C \exp[-\alpha_0 R + \alpha_1 (r - r_0) R] [1 + \beta (r - r_0)],$$

$$C = 303.19 \text{ эВ}, \alpha_0 = 3.666 \text{ \AA}^{-1}, \alpha_1 = 0.8928 \text{ \AA}^{-2}, \beta = -0.5972 \text{ \AA}^{-1}.$$

Сечения как функции кинетической энергии столкновения приведены на рис. 2. Различие квазиклассических и квантовых результатов особенно велико при низких энергиях, когда у частиц большая длина волны де Бройля и большие величины разрыва в траектории (2-3 \AA). При высоких энергиях столкновения происходят «классично», а разрыв в траектории сокращается до долей ангстрема, кривые квантового и квазиклассического расчетов сближаются, становится сходной их энергетическая зависимость.

4. Расчеты сечений и констант скорости VV -обмена

Процессы VV -обмена принадлежат к числу наименее исследованных элементарных процессов в газах. Трудности прямого экспериментального определения констант скоростей VV -процессов в газах гомоядерных молекул, таких как N_2 , O_2 , обусловлены тем, что излучательные переходы между колебательными уровнями запрещены из-за симметрии молекул. Поэтому для определения констант скоростей используются косвенные методы [10] либо методы активной лазерной спектроскопии [11, 12]. И в том, и в другом случаях решается обратная

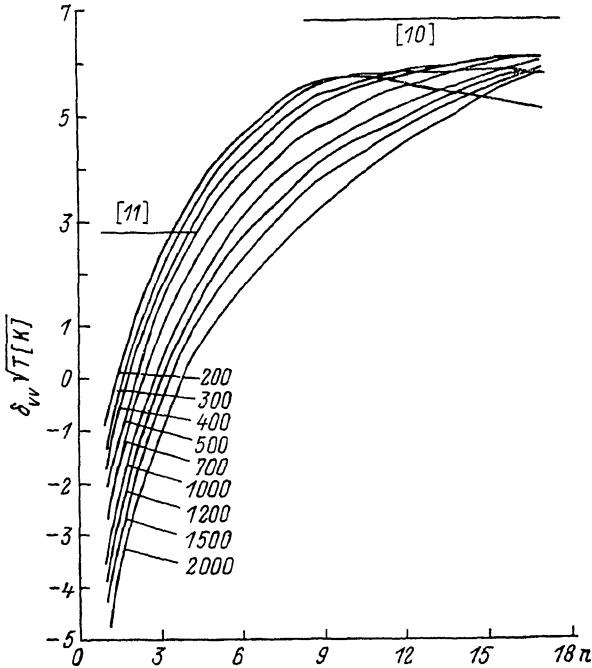


Рис. 3. Величина $\delta_{VV} \sqrt{T} [K]$ для азота как функция номера колебательного уровня n при различных температурах.

Значение температуры в кельвинах указано возле кривой, $m=0$. Горизонтальные отрезки — экспериментальные значения, полученные в работах [10] для $n \geq 8$ [8-10] и [11] для $n=1-5$.

задача, включающая расчеты колебательной поуровневой кинетики. При этом для констант скоростей используют параметризацию ШСГ [13]

$$K_{m+1, m}^{n, n+1} = Q_{10} \frac{(n+1)(m+1)}{[1-x_0(n+1)][1-x_0(m+1)]} \exp[-\delta_{VV} |n-m|],$$

$$\delta_{VV} = \frac{4\pi}{3} \frac{\omega x_0}{\alpha} \left(\frac{\mu}{2kT} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Значения Q_{10} и δ_{VV} , полученные при интерпретации экспериментальных данных, часто противоречат друг другу и расходятся с расчетами δ_{VV} по формуле (6) из модели ШСГ. Так, в работе [10] получено наилучшее согласие рассчитанного нагрева в азоте с измеренным при $Q_{10} = 2.5 \cdot 10^{-14}$ см³/с, $\delta_{VV} = 6.8/T^{1/2}$. В работе [11] использованием широкополосного варианта КАРС спектроскопии получены значения $Q_{10} = 5 \cdot 10^{-14}$ см³/с, $\delta_{VV} = 2.7/\sqrt{T}$, тогда как формула (6) дает $\delta_{VV} = 6.82/\sqrt{T}$.

Нами были проведены на основе ИКП расчеты констант скоростей VV -переходов вида $(1, n) \rightarrow (0, n+1)$ в азоте (до $n=17$), кислороде (до $n=15$), водороде (до $n=8$), фторе (до $n=9$) при температурах от 200 до 2000 К. В расчетах использовалось несколько модельных потенциалов, из которых мы здесь приведем два: модель работы [14] (I) и потенциал работы [15] (II).

На основе расчетов методом ИКП исследована качественная зависимость констант скоростей VV -обмена от номера колебательного состояния и проведена оценка роли двухквантового VV -обмена в колебательной кинетике.

Полученные константы скорости одноквантовых VV -переходов были параметризованы в виде (6). Как оказалось, полученный при этом параметр δ_{VV} зависит не только от температуры, но и от номеров уровней n и m . На рис. 3 показана величина $\delta_{VV} \sqrt{T}$ для азота как функция номера уровня. Для аппроксимации расчетных значений наиболее подходящей оказалась следующая функция:

$$\delta_{VV}(n, m, T) = T^{-1/2} \left[A - B \exp \left(- \frac{C |n - m|}{T^{1/2}} \right) \right]. \quad (7)$$

Зависимость $Q_{10}(T)$ с большой точностью аппроксимировалась соотношением

$$Q_{10}(T) = D \left(\frac{T [K]}{300} \right)^P. \quad (8)$$

Значения параметров A, B, C, D, P , а также величины $\delta_{VV} \sqrt{T}$, полученной по формуле (6), приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2
Значения параметров A, B, C, D, P из аппроксимаций (7), (8) и величины, полученной по формуле (6)

Молекула	$\delta_{VV} \sqrt{T}$	A	B	C	D	P
N_2	6.82	6.38	10.35	1.855	2.01 (-14)	1.122
O_2	4.63	6.5	12.53	1.852	2.81 (-13)	1.128
H_2	9.92	12.2	23.75	3.118		
F_2	4.18	5.3	10.874	1.858		

Примечание. В скобках указана величина порядка.

Необходимо отметить, что предельное значение расчетных величин $\delta_{VV} \sqrt{T}$ для высоких колебательных уровней (по формуле (7) этот предел равен A) близко к значению, предсказанному методом ШСГ (6). Для нижних колебательных уровней отличие (7) от (6) приводит к увеличению скорости VV -обмена в 2-3 раза. Обнаруженная зависимость δ_{VV} от номера уровня позволила объяснить расхождение экспериментальных данных для этого параметра, полученных для азота разными методами [10, 11]. При КРС аппроксимации в [11] наблюдалась динамика заселенностей нижних колебательных уровней $n=1-5$, а в экспериментах по аномальному нагреву [10] определяющий вклад вносит VV -обмен высококолебательно-возбужденных молекул азота $n \geq 8-10$. Экспериментальные значения $\delta_{VV} T^{1/2}$, полученные в этих работах, показаны на рис. 3 в виде горизонтальных отрезков при соответствующих n . Как видно, имеется качественное согласие экспериментальных данных с результатами квазиклассических расчетов.

На примере азота для резонансного перехода $(0, 1) \rightarrow (1, 0)$ было исследовано поведение константы $K_{1,0}^0(T)$, рассчитанной для четырех различных потенциалов. Результаты этих расчетов и экспериментальные точки приведены на рис. 4. Из сравнения результатов можно сделать следующие выводы.

1. Использование различных потенциалов приводит к различающимся в 5-7 раз значениям константы скорости, но оставляет близкой температурную зависимость.

2. Так как экспериментальные точки лежат внутри пучка расчетных кривых и также имеют значительный разброс, то в пределах имеющейся точности можно говорить об удовлетворительном согласии результатов расчетов при использовании потенциалов I, II с экспериментом.

3. Величины $\delta_{VV} \sqrt{T}$ как функции n слабо различаются для разных потенциалов, однако вид потенциала существенно влияет на величину и температурную зависимость констант (определяет параметр $Q_{10}(T)$).

Отметим еще, что использование потенциала, усредненного по ориентациям, приводит к завышению константы скорости VV -обмена в 1.2-2 раза, а чисто отталкивательного потенциала — к занижению при температурах до 1000 К в 1.2-1.5 раз.

Численные расчеты позволили исследовать процессы многоквантового VV -обмена в азоте и кислороде, данные о которых практически отсутствуют. Были рассчитаны сечения двухквантовых переходов в азоте при энергии столкновения 1 эВ: $\sigma(2, 0 \rightarrow 0, 2) = 2,9 (-5) \text{ \AA}^2$, $\sigma(2, 1 \rightarrow 0, 3) = 1,5 (-4) \text{ \AA}^2$, $\sigma(2, 2 \rightarrow 0, 4) = 3,9 (-4) \text{ \AA}^2$. Сравним сечение одноквантового перехода при той же энергии: $\sigma(2, 0 \rightarrow 1, 1) = 6,2 (-2) \text{ \AA}^2$, т. е. на 3 порядка выше. Аналогичное соотношение наблюдается и для кислорода ($E_i = 0.1$ эВ): $\sigma(2, 0 \rightarrow 0, 2) = 1,3 (-4) \text{ \AA}^2$, $\sigma(2, 0 \rightarrow 1, 1) = 1,6 (-1) \text{ \AA}^2$.

Если воспользоваться оценкой для матричного элемента двухквантового перехода в ангармоничной молекуле из [16]

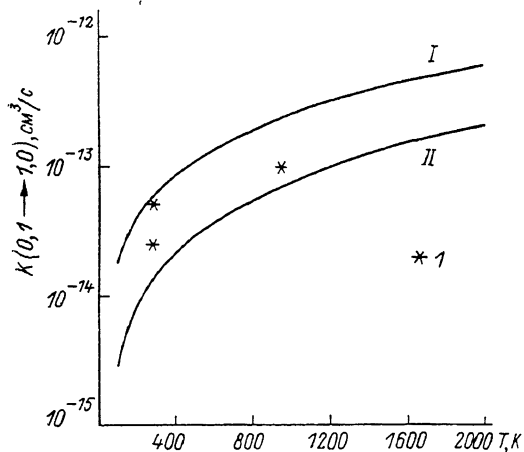


Рис. 4. Константа скорости $K_{0 \rightarrow 1}^{0 \rightarrow 0}$ для азота, рассчитанная с разными потенциалами.

I — экспериментальные данные [8].

$$\left| \frac{\langle n | r | n-2 \rangle}{\langle 1 | r | 0 \rangle} \right|^2 \approx n(n-1)x_e,$$

то для оценки отношения сечений двух- и одноквантовых переходов через отношение соответствующих матричных элементов можно получить следующее выражение [8]:

$$\frac{\sigma(2, n-2 \rightarrow 0, n)}{\sigma(2, m-1 \rightarrow 1, m)} \approx \frac{n(n+1)}{m} x_e^2. \quad (9)$$

При $n=2, m=1$ это выражение дает следующее отношение (в скобках указаны значения, полученные на основе ИКП): для азота 7, 2(-5) (4, 7(-4)), для кислорода 1, 2(-4) (8, 1(-4)), т. е. имеется согласие оценки (9) с расчетными результатами по порядку величины. Следствием оценки (9) является увеличение отношения сечений двух- и одноквантовых переходов при росте номера уровня

$$\frac{\sigma(2, n-2 \rightarrow 0, n)}{\sigma(2, n-2 \rightarrow 1, n-1)} \sim nx_e^2.$$

Для азота и кислорода эта оценка показывает, что во всей области колебательного спектра роль двухквантовых переходов пренебрежимо мала, определяющую роль играют одноквантовые VV -переходы. Для молекул с большим ангармонизмом двухквантовые переходы должны иметь большее значение, особенно для высоко колебательно-возбужденных молекул.

Заключение

Проведенный численный анализ формул ИКП показал, что применение простых моделей потенциалов и грубых аппроксимаций траекторий оправдан в условиях, когда сечения рассеяния велики (большие энергии, малые передачи квантов). Простые попытки уточнения траектории оказываются не очень

эффективными. Поэтому при численной реализации квазиклассического подхода в теории колебательно-вращательного возбуждения необходимо использовать модели траекторий, не имеющих скачков в области взаимодействия, и модели молекул, учитывающие перекрытие волновых функций в классические запрещенные области. Относительная простота расчетов в рамках ИКП делает этот подход альтернативой методу сильной связи в условиях большого числа открытых каналов при атомно-молекулярных столкновениях в условиях большинства применений.

Список литературы

- [1] Дубровский Г. В., Вьюненко Л. Ф. // ЖЭТФ. 1981. Т. 80. Вып. 1. С. 66—79.
- [2] Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Павлов В. А. // Препринт ФТИ АН СССР. № 833. Л., 1983. 62 с.
- [3] Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Дубровский Г. В., Павлов В. А. // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 10. С. 1889—1897.
- [4] Дубровский Г. В., Мухаметзянов Р. Э., Павлов В. А. // ИФЖ. 1984. Т. 17. № 2. С. 300—310.
- [5] Горбачев Ю. Е., Игнатъева И. М. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 5. С. 598—603.
- [6] Богданов А. В., Горбачев Ю. Е. // Хим. физика. 1983. Т. 7. № 3. С. 291—296.
- [7] Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Дубровский Г. В. и др. // Препринт ФТИ АН СССР. № 1073. Л., 1986. Ч. I, II. 57, 30 с.
- [8] Жук Ю. Н., Клоповский К. С., Померанцев В. Н. Деп. ВИНТИ. М., 1985. 34 с.
- [9] Cross R. J. // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 1. N 2. P. 237—252.
- [10] Акишев Ю. С., Демьянов А. В., Кочетов И. В. и др. // ТВТ. 1982. Т. 20. № 5. С. 818—827.
- [11] Девятков А. А., Доленко С. А., Рахимов А. Т. и др. // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. Вып. 2. С. 429—436.
- [12] Валянский С. И., Верецагин К. А., Вернье В. и др. // Квантовая электрон. 1984. Т. 11. № 9. С. 1833—1835.
- [13] Schwartz R., Slawsky Z., Herzfeld K. // J. Chem. Phys. 1952. Vol. 20. P. 1591.
- [14] Ree J. B., Ree T., Shin H. K. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 78. N 3. P. 1163—1173.
- [15] Billing G. D., Fisher E. R. // Chem. Phys. 1979. Vol. 43. P. 395—401.
- [16] Кочетов А. В., Клоповский К. С., Обховский И. Т., Померанцев В. Н. Препринт ИАЭ. № 018-B88. М., 1988. 27 с.

Ленинградский государственный
университет

Поступило в Редакцию
1 ноября 1988 г.