

В. С. Вихренко, профессор; С. В. Дубинин, студент

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ В МОЛЕКУЛЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Intramolecular energy redistribution in a carbon dioxide molecule in polyatomic solvents is considered. Time correlation functions of normal mode velocities that take into account nonlinear interactions are calculated and their contribution to vibrational energy relaxation coefficient is estimated.

Диоксид углерода играет важную роль в процессах, определяющих поведение окружающей среды, в промышленных и научных приложениях, в частности, в лазерных системах и как сверхкритический растворитель – в экстракционных технологиях [1–4]. Поэтому для понимания свойств и поведения диоксида углерода на микро- и макроуровнях были выполнены интенсивные научные исследования.

Обмен энергией является определяющим процессом в большинстве случаев, касающихся работы лазеров и протекания химических реакций. Каналы обмена энергией лазера на углекислом газе включают в себя как межмолекулярный обмен энергией, так и перераспределение энергии между внутренними степенями свободы молекулы CO_2 (между симметричными и ассиметричными валентными и деформационными модами). В последнем случае, как показано ниже, интенсивность процесса определяется временными корреляционными функциями (ВКФ) скоростей изменения нормальных координат. В настоящей работе рассмотрен пример вычисления таких ВКФ, определяющих перераспределение энергии ассиметричной моды молекулы CO_2 в различных растворителях.

Уравнение эволюции колебательной энергии имеет вид

$$\frac{d\bar{E}_{\text{кол}}}{dt} = -k(\bar{E}_{\text{кол}} - \bar{E}_{\text{кол}}^{\text{eq}}), \quad (1)$$

где $\bar{E}_{\text{кол}}$, $\bar{E}_{\text{кол}}^{\text{eq}}$ – колебательная энергия молекулы и ее равновесное значение, соответственно, усредненные по ансамблю молекул; k – коэффициент интенсивности вибрационной релаксации, выраженный в обратных секундах.

Микроскопическое уравнение для эволюции колебательной энергии молекулы запишем в форме теоремы об изменении кинетической энергии:

$$\frac{dE_{\text{кол}}}{dt} = N^{(e)} = \dot{q}_\alpha F_\alpha, \quad (2)$$

где \dot{q}_α – обобщенная скорость и F_α – обобщенная сила, действующая на соответствующую моду со стороны молекул растворителя.

Исходя из уравнений (1) и (2) и используя [5, 6] теорию линейной реакции [7], получим выражение для коэффициента вибрационной релаксации:

$$k = \int_0^\infty \langle N^{(e)}(t)N^{(e)}(0) \rangle dt / \langle (\delta E)^2 \rangle, \quad (3)$$

где в знаменатель входит средний квадрат флуктуаций энергии. С учетом выражения для мощности и среднего квадрата флуктуаций энергии, отнесенного к одной степени свободы, запишем

$$k = \frac{\hbar}{\omega_\alpha (k_B T)^2} \int_0^\infty \langle F_\alpha(t)F_\alpha(0)\dot{q}_\alpha(t)\dot{q}_\alpha(0) \rangle dt = \\ = \frac{\hbar}{\omega_\alpha (k_B T)^2} \int_0^\infty \langle F_\alpha(t)F_\alpha(0) \rangle \langle \dot{q}_\alpha(t)\dot{q}_\alpha(0) \rangle dt. \quad (4)$$

Множитель c/ω_α (\hbar – постоянная Планка; ω_α – частота колебаний) возникает вследствие использования безразмерных нормальных координат согласно [8], в то время как F_α представляют ренормализованные на корень квадратный из масс нормальные силы. Приближенное выражение во второй строке получается как следствие представления корреляционной функции мощности в виде произведения ВКФ сил и скоростей. Такое представление становится обоснованным, если рассматривать силы, действующие на жесткую молекулу (применить разложение по внутримолекулярным обобщенным координатам и ограничиться нулевым приближением), и воспользоваться усреднением по состояниям растворителя. Второй составляющей под знаком интеграла выступает временная корреляционная функция нормальных скоростей $\langle \dot{q}_\alpha(t)\dot{q}_\alpha(0) \rangle$.

Потенциальная энергия молекулы может быть представлена через безразмерные нормальные координаты [8]:

$$\frac{V}{\hbar} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s \omega_i q_i^2 + \sum_{i \leq j \leq k} k_{ijk} q_i q_j q_k + \\ + \sum_{i \leq j \leq k \leq l} k_{ijkl} q_i q_j q_k q_l + \dots, \quad (5)$$

где постоянная Планка используется для обеспечения правильной размерности записываемых соотношений; s – число колебательных степеней свободы молекулы. Обобщенные нормальные координаты q_j являются безразмерными, частоты (ω_i) и ангармонические силовые константы ($\{k_{ijk}\}$, $\{k_{ijkl}\}$ и т. д.) заданы в обратных секундах.

Кинетическая энергия записывается в виде

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s \frac{\hbar}{\omega_i} \dot{q}_i^2. \quad (6)$$

В дальнейшем рассмотрим молекулу диоксида углерода. В качестве обобщенных координат выберем q_1 и q_3 – симметричные и асимметричные валентные; q_2 – деформационные колебания.

С учетом (5),(6) уравнение для асимметричной координаты приобретает вид неоднородного дифференциального уравнения со степенными нелинейностями в правой части:

$$\ddot{q}_3 + \omega_3^2 q_3 = -2\omega_3 \gamma (k_{133} q_1 + k_{1133} q_1^2 + k_{2233} q_2^2) q_3, \quad (7)$$

где γ – символ, определяющий порядок приближения, в окончательных расчетах полагаем его равным единице.

Решение уравнения (7) будем искать в рамках теории возмущений:

$$\begin{aligned} q_i &= q_{i0} + \gamma q_{i1} + \gamma^2 q_{i2} + \dots, \\ \omega_i^2 &= \omega_{i0}^2 + \gamma \omega_{i1}^2 + \gamma^2 \omega_{i2}^2 + \dots \end{aligned} \quad (8)$$

Приближение нулевого порядка удовлетворяет уравнению

$$\ddot{q}_{i0} + \omega_{i0}^2 q_{i0} = 0, \quad (9)$$

решение которого запишем в виде

$$q_{i0} = \frac{1}{2} (a_i e^{i\omega_{i0} t} + a_i^* e^{-i\omega_{i0} t}), \quad (10)$$

где $a_i = a_{i0} e^{i\delta}$ и $a_i^* = a_{i0} e^{-i\delta}$ – комплексно сопряженные комплексные амплитуды (a_{i0} – амплитуда; δ – начальная фаза).

Принимая во внимание, что в соответствии с соотношением Ландау – Теллера межмодовый обмен энергией тем более интенсивен, чем меньше разность частот, в правой части уравнения (8) следует оставить лишь слагаемые, приводящие вследствие комбинации частот к наименьшим коэффициентам при времени t в показателях экспонент. Используя решения нулевого порядка и выделяя в уравнении (7) слагаемые первого порядка, для первого приближения получим дифференциальное уравнение с

известной правой частью. Выпишем лишь некоторые слагаемые, входящие в уравнение:

$$\begin{aligned} q_{20}^2 q_{30} &= \\ &= \frac{1}{8} [a_{20}^2 a_{30} e^{i(2\omega_{20} + \omega_{30})t} + a_{20}^* a_{30}^* e^{-i(2\omega_{20} + \omega_{30})t}] + \\ &+ \frac{1}{8} [a_{20}^* a_{30} e^{i(\omega_{30} + 2\omega_{20})t} + a_{20}^2 a_{30}^* e^{-i(\omega_{30} + 2\omega_{20})t}] + \\ &+ \frac{1}{2} a_{20} a_{20}^* q_{30}; \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} q_{10} q_{30} &= \frac{1}{4} [a_{10} a_{30} e^{i(\omega_{10} + \omega_{30})t} + a_{10}^* a_{30}^* e^{i(\omega_{10} - \omega_{30})t} + \\ &+ a_{10}^* a_{30} e^{i(\omega_{30} - \omega_{10})t} + a_{10} a_{30}^* e^{-i(\omega_{30} + \omega_{10})t}]. \end{aligned} \quad (12)$$

Из условия отсутствия резонансных решений запишем следующее выражение для поправки на частоту

$$\omega_{30}^2 = \omega_3^2 + \omega_3 (2k_{3333} \langle a_{30}^2 \rangle + k_{2233} \langle a_{20}^2 \rangle + k_{1133} \langle a_{10}^2 \rangle).$$

Для молекулы CO_2 при температуре 300 К частотные поправки оказываются незначительными: $\omega_{30} = 2388 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{20} = 669 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{10} = 1351 \text{ см}^{-1}$ при соответствующих экспериментальных значениях: $\omega_3 = 2393 \text{ см}^{-1}$, $\omega_2 = 672 \text{ см}^{-1}$, $\omega_1 = 1352 \text{ см}^{-1}$.

Рассмотрим первое слагаемое в правой части уравнения (7). Для поправки первого приближения находим

$$\ddot{q}_{31} + \omega_{30}^2 q_{31} = -2\omega_3 k_{133} q_{10} q_{30}. \quad (13)$$

После подстановки в последнее уравнение выражения (10) получим

$$\begin{aligned} \ddot{q}_{31} + \omega_{30}^2 q_{31} &= -\frac{1}{2} \omega_{30} k_{133} (a_1^* a_3 e^{i(\omega_{30} - \omega_{10})t} + \\ &+ a_1 a_3^* e^{-i(\omega_{30} - \omega_{10})t}). \end{aligned} \quad (14)$$

Слагаемые, в экспоненты которых входят суммы частот, здесь не учитываются по изложенной выше причине. Частное решение уравнения (14) ищем по виду правой части:

$$q_{31} = a_3 e^{i(\omega_{30} - \omega_{10})t}. \quad (15)$$

Подставляя (15) в левую часть уравнения (14), получим

$$\begin{aligned} -q_{31} (\omega_{30} - \omega_{10})^2 + \omega_{30}^2 q_{31} &= -\frac{1}{2} \omega_{30} k_{133} \times \\ &\times (a_1^* a_3 e^{i(\omega_{30} - \omega_{10})t} + a_1 a_3^* e^{-i(\omega_{30} - \omega_{10})t}). \end{aligned} \quad (16)$$

Откуда

$$\begin{aligned} q_{31} &= \frac{-\omega_{30} k_{133}}{2(\omega_{30}^2 - (\omega_{30} - \omega_{10})^2)} (a_1^* a_3 e^{i(\omega_{30} - \omega_{10})t} + \\ &+ a_1 a_3^* e^{-i(\omega_{30} - \omega_{10})t}). \end{aligned} \quad (17)$$

Учитывая выражения для a_i и a_i^* , после преобразования комплексных величин по формуле Эйлера имеем

$$q_{31} = \frac{-\omega_{30} k_{133}}{\omega_{10} (2\omega_{30} - \omega_{10})} a_{10} a_{30} \times \\ \times [\cos(\omega_{30} - \omega_{10})t \cos(\delta_3 - \delta_1) - \\ - \sin(\omega_{30} - \omega_{10})t \sin(\delta_3 - \delta_1)]. \quad (18)$$

Скорость изменения координаты

$$\dot{q}_{31} = \frac{-\omega_{30} k_{133} (\omega_{30} - \omega_{10})}{\omega_{10} (2\omega_{30} - \omega_{10})} a_{10} a_{30} \times \\ \times [\sin(\omega_{30} - \omega_{10})t \cos(\delta_3 - \delta_1) + \\ + \cos(\omega_{30} - \omega_{10})t \sin(\delta_3 - \delta_1)]. \quad (19)$$

Далее вычисляем произведение скоростей и усредняем его по ансамблю траекторий, учитывая, что молекула диоксида углерода находится в растворителе при температуре T . В результате для ВКФ скоростей найдем

$$\langle \dot{q}_{31}(t) \dot{q}_{31}(0) \rangle = \left(\frac{-\omega_{30} k_{133} (\omega_{30} - \omega_{10})}{\omega_{10} (2\omega_{30} - \omega_{10})} \right)^2 \times \\ \times \langle a_{10}^2 \rangle \langle a_{30}^2 \rangle \times [\sin(\omega_3 - \omega_1)t \times \\ \times \langle \cos(\delta_3 - \delta_1) \times \sin(\delta_3 - \delta_1) \rangle + \\ + \langle \sin^2(\delta_3 - \delta_1) \rangle \cos(\omega_3 - \omega_1)t]. \quad (20)$$

Предполагая далее, что начальные фазы равномерно распределены на интервале от 0 до 2π , получим

$$\langle \sin^2(\delta_3 - \delta_1) \rangle = 1/2, \\ \langle \cos(\delta_3 - \delta_1) \sin(\delta_3 - \delta_1) \rangle = 0. \quad (21)$$

В соответствии с теоремой о равномерном распределении энергии средний квадрат скорости пропорционален абсолютной температуре. Учитывая также соотношения (6) и (10), из закона о равномерном распределении энергии по степеням свободы найдем

$$\langle a_{30}^2 \rangle \langle \cos^2 \delta_3 \rangle \hbar \omega_{30} = k_B T. \quad (22)$$

Окончательно уравнение (20) приобретает вид

$$\langle \dot{q}_{31}(t) \dot{q}_{31}(0) \rangle = \frac{2\omega_{30} (\omega_{30} - \omega_{10})^2 (k_B T)^2}{\omega_{10} (2\omega_{30} - \omega_{10})^2 (\hbar \omega_{10})^2} k_{133}^2 \times \\ \times \cos(\omega_{30} - \omega_{10})t = \lambda \cos(\omega_{30} - \omega_{10})t. \quad (23)$$

Используя численные значения частот $\omega_{10} = 1351 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{20} = 669 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{30} = 2388 \text{ см}^{-1}$ и коэффициента $k_{133} = 48 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ при темпера-

туре 300 К, для амплитуды в выражении (23) получим $\lambda = 1,75 \cdot 10^{25} \text{ с}^{-2}$.

Подставляя в (4) численное значение корреляционной функции скорости и полученное ранее [4] значение корреляционной функции силы (на частоте $\omega_{30} - \omega_{10} \approx 1040 \text{ см}^{-1}$), найдем значение коэффициента вибрационной релаксации $k \approx 7 \cdot 10^{-6} \text{ ps}$.

Рассмотрим слагаемое в правой части уравнения (8), определяющее передачу энергии деформационным колебаниям:

$$\ddot{q}_3 + \omega_3^2 q_3 = -2\omega_3 k_{2233} q_2^2 q_3. \quad (24)$$

После выполнения аналогичных вычислений для амплитуды при $\cos(2\omega_{20} - \omega_{30})t$ получим

$$\lambda = \frac{3}{16} \frac{\omega_{30} (\omega_{30} - 2\omega_{20})^2 k_{2233}^2 (k_B T)^3}{\omega_{20} (\omega_{30} - \omega_{20})^2 (\hbar \omega_{20})^3} = 2 \cdot 10^{23}, \quad (25)$$

где использовано значение $k_{2233} = 1,31 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Интенсивность передачи энергии деформационным колебаниям оказывается примерно на два порядка ниже, чем симметричным валентным. К дважды возбужденным симметричным колебаниям интенсивность передачи энергии оказывается еще на порядок ниже. Поэтому время релаксации антисимметричных валентных колебаний ($\tau = k^{-1}$) оказывается в пределах 100 нс, что находится в качественном соответствии с результатами неравновесного молекулярно-динамического моделирования [4].

Литература

1. Eckert C. A., Knutson B. L., Debenedetti P. G. // Nature. – 1996. – V. 383 – P. 313.
2. Frankland S.J.V., Maroncelli M. // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 110. – P. 1687.
3. Abel B., Assmann J., Buback M., Kling M., Schmatz S., Schroeder J. // Ang. Chem. Int. Ed. – 2003. – V. 42. – P. 299.
4. Kandratsenka A., Schroeder J., Schwarzer D., Vikhrenko V. S. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – V. 7. – P. 1205.
5. Vischer P. B. // J. Chem. Phys. – 1988. – V. 89. – P. 5137–5142.
6. Heidelbach C., Vikhrenko V. S., Schwarzer D., Fedchenia I. I., Schroeder J. // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 111. – P. 8022.
7. Zubarev D., Morozov V., Repke G. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes: Basic Concepts, Kinetic Theory. // Akademie Verlag, Berlin. – 1996. – V. 1.
8. Kuchitsu K., Morino Y. // Bulletin Jap. Chem. Soc. – 1965. – V. 38. – P. 805.