

ВРЕМЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ НОРМАЛЬНЫХ МОД МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ В ПЕРВОМ ПОРЯДКЕ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

Дубинин С.В., Вихренко В.С.

Time correlation functions of normal mode velocities are calculated. As an example three-atomic molecules are considered. Intramolecular potential energy is taken as a polynomial function of normal coordinates. Time correlation functions of asymmetric stretch velocities in the first perturbation approximation are evaluated. The numerical estimations show that intramolecular energy redistribution cannot considerably contribute to vibrational energy relaxation of water asymmetric stretch excitations.

Вибрационная релаксация, являющаяся процессом обмена энергией между внутренними колебательными и внешними трансляционными и вращательными степенями свободы молекул, играет важную роль в протекании многих процессов, в частности, химических реакций, диссоциации молекул, затухании звука и др. и интенсивно исследуется [1–5]. Для многоатомных молекул существенное влияние на вибрационную релаксацию может оказывать внутримолекулярное перераспределение энергии, интенсивность которого характеризуется временными корреляционными функциями (ВКФ) соответствующих скоростей. В настоящей работе рассмотрен пример вычисления таких ВКФ.

Естественно, если речь идет о перераспределении внутренней энергии, предполагается, что амплитуды колебаний атомов не слишком велики, и можно ввести нормальные координаты q_j . Потенциальную энергию V молекулы удобно представить в виде [1]

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

где \hbar и c – постоянная Планка и скорость света, соответственно, s – число колебательных степеней свободы молекулы. Обобщенные координаты являются безразмерными. В частности, отклонение угловых переменных от их равновесных значений выражаются в радианах, а координаты, связанные с изменением межатомных расстояний – в единицах их равновесных величин. При такой нормировке потенциальной энергии частоты (ν_i) и ангармонические силовые константы ($\{k_{ijk}\}, \{k_{ijkl}\}$ и т.д.) заданы в обратных линейных единицах (в частности, в м^{-1}), что обусловлено их популярностью в спектроскопических приложениях.

При этом кинетическая энергия должна быть записана в виде

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

где $\omega_i = 2\pi c \nu_i$ – частота, измеряемая в обратных секундах.

Система уравнений Лагранжа имеет вид

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial K}{\partial \dot{q}_i} = - \frac{\partial V}{\partial q_i}, \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

Рассмотрим трехатомные молекулы. Вибрационная релаксация исследовалась, в частности, для молекул воды и диоксида углерода [1,5,6,7]. В качестве обобщенных координат выберем: q_1 и q_3 – симметричные и асимметричные валентные, q_2 – деформационные.

С учетом (1) – (3) уравнение для асимметричной координаты приобретает вид неоднородного дифференциального уравнения со степенными нелинейностями в правой части:

$$\ddot{q}_3 + \omega_3^2 q_3 = -2\pi c \omega_3 (k_{123} q_1 q_2 + k_{223} q_2^2 + 3k_{333} q_3^2 + k_{113} q_1^2 + 2k_{133} q_1 q_3 + 2k_{233} q_2 q_3 + k_{1113} q_1^3 + k_{1123} q_1^2 q_2 + 2k_{1133} q_1^2 q_3 + k_{1223} q_2^2 q_1 + 2k_{1233} q_2 q_1 q_2 +$$

$$+3k_{1333}q_3^2q_1 + k_{2223}q_2^3 + 2k_{2233}q_2^2q_3 + 3k_{2333}q_3^2q_2 + 4k_{3333}q_3^3) \quad (4)$$

Решение будем искать в рамках теории возмущений. Приближение нулевого порядка запишем в виде

$$q_i^0 = \frac{1}{2}(a_i e^{i\omega_i t} + a_i^* e^{-i\omega_i t}), \quad (5)$$

где $a_i = a_{i0} e^{i\delta}$ и $a_i^* = a_{i0} e^{-i\delta}$ – комплексно сопряженные комплексные амплитуды колебаний (a_{i0} – амплитуда, δ – начальная фаза). Принятая форма записи (5) позволяет существенно упростить вычисления, поскольку произведения экспонент вычисляются намного проще произведений тригонометрических функций.

Подставляя искомые решения в правую часть уравнения (4), для первого приближения получим дифференциальное уравнение с известной правой частью. Принимая во внимание, что междумодовый обмен энергией тем более интенсивен, чем меньше разность частот, оставим в правой части уравнения лишь слагаемые, содержащие наименьшие коэффициенты при времени t в показателях экспонент. Для молекулы воды с фундаментальными частотами $\nu_1=2669 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2=1436 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3=3670 \text{ см}^{-1}$ рассмотрим одно слагаемое в правой части:

$$\ddot{q}_3 + \omega_3^2 q_3 = -4\pi c \omega_3 k_{133} q_1 q_3. \quad (6)$$

После подстановки в последнее уравнение выражения (5) получим

$$\ddot{q}_3 + \omega_3^2 q_3 = -\pi c \omega_3 k_{133} (a_1 a_3 e^{i(\omega_3 - \omega_1)t} + a_1 a_3^* e^{-i(\omega_3 - \omega_1)t}). \quad (7)$$

Отметим, что слагаемые, в экспоненты которых входят суммы частот, здесь не учитываются по изложенной выше причине. Частное решение уравнения (7), являющееся возмущением первого порядка, ищем по виду правой части

$$q_3 = a_3 e^{i(\omega_3 - \omega_1)t}. \quad (8)$$

Подставляя (8) в левую часть уравнения (7), получим

$$-q_3(\omega_3 - \omega_1)^2 + \omega_3^2 q_3 = -\pi c \omega_3 k_{133} (a_1 a_3 e^{i(\omega_3 - \omega_1)t} + a_1 a_3^* e^{-i(\omega_3 - \omega_1)t}), \quad (9)$$

откуда

$$q_3 = \frac{-\pi c \omega_3 k_{133}}{\omega_3^2 - (\omega_3 - \omega_1)^2} (a_1 a_3 e^{i(\omega_3 - \omega_1)t} + a_1 a_3^* e^{-i(\omega_3 - \omega_1)t}). \quad (10)$$

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

$$q_3 = \frac{-2\pi c \omega_3 k_{133}}{\omega_3^2 - (\omega_3 - \omega_1)^2} a_{10} a_{30} [\cos(\omega_3 - \omega_1)t \cos(\delta_3 - \delta_1) - \sin(\omega_3 - \omega_1)t \sin(\delta_3 - \delta_1)] \quad (11)$$

Скорость изменения координаты

$$\dot{q}_3(t) = \frac{2\pi c k_{133} \omega_3 (\omega_3 - \omega_1)}{\omega_1 (2\omega_3 - \omega_1)} a_{10} a_{30} [\sin(\omega_3 - \omega_1)t \cos(\delta_3 - \delta_1) + \cos(\omega_3 - \omega_1)t \sin(\delta_3 - \delta_1)] \quad (12)$$

Далее для вычисления ВКФ скорости изменения асимметричной моды необходимо образовать произведение $\dot{q}_3(0)\dot{q}_3(t)$ и усреднить его по ансамблю траекторий, учитывая, что молекула воды находится в некотором растворителе, характеризующемся температурой T . Среднее значение будем обозначать угловыми скобками $\langle \dots \rangle$. В результате запишем

$$\langle \dot{q}_3(0)\dot{q}_3(t) \rangle = \left(\frac{2\pi c k_{133} \omega_3 (\omega_3 - \omega_1)}{\omega_1 (2\omega_3 - \omega_1)} \right)^2 \langle a_{10}^2 \rangle \langle a_{30}^2 \rangle \times$$

$$\times \left(\sin(\omega_3 - \omega_1)t \langle \cos(\delta_3 - \delta_1) \sin(\delta_3 - \delta_1) \rangle + \langle \sin^2(\delta_3 - \delta_1) \rangle \cos(\omega_3 - \omega_1)t \right) \quad (13)$$

Здесь предполагается, что флуктуации амплитуд симметричных и асимметричных колебаний не зависят друг от друга, равно как и от начальных фаз. Предполагая далее, что начальные фазы равномерно распределены на интервале от 0 до 2π , получим

$$\langle \sin^2(\delta_3 - \delta_1) \rangle = 1/2, \quad \langle \cos(\delta_3 - \delta_1) \sin(\delta_3 - \delta_1) \rangle = 0. \quad (14)$$

В соответствии с теоремой о равномерном распределении энергии средний квадрат скорости пропорционален абсолютной температуре. Учитывая также соотношения (2) и (5), найдем

$$\langle a_{30}^2 \rangle \langle \cos^2 \delta_3 \rangle \hbar \omega_3 = k_B T. \quad (15)$$

Окончательно уравнение (13) приобретает вид

$$\langle \dot{q}_3(0) \dot{q}_3(t) \rangle = \left(\frac{2\pi c k_{133} \omega_3 (\omega_3 - \omega_1)}{\omega_1 (2\omega_3 - \omega_1)} \right)^2 \frac{2(k_B T)^2}{\hbar^2 \omega_1 \omega_3} \cos(\omega_3 - \omega_1)t, \quad (16)$$

или, переходя к частотам, выраженным в обратных сантиметрах

$$\langle \dot{q}_3(0) \dot{q}_3(t) \rangle = \left(\frac{k_{133} \nu_3 (\nu_3 - \nu_1)}{\nu_1 (2\nu_3 - \nu_1)} \right)^2 \frac{2(k_B T)^2}{\hbar^2 \nu_1 \nu_3} \cos(\omega_3 - \omega_1)t = \lambda \cos(\omega_3 - \omega_1)t. \quad (17)$$

Используя численные значения частот и коэффициента $k_{133} = -37,2 \text{ см}^{-1}$ при температуре 300 K для амплитуды получим $\lambda = 3,77 \cdot 10^{18} \text{ с}^{-2}$. Интенсивность перераспределения энергии определится корнем квадратным из этой величины и равна $1,94 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$, что на три порядка меньше экспериментально наблюдаемых [4,5,7] значений порядка 10^{12} с^{-1} .

Рассмотрим также возможность передачи энергии деформационным колебаниям. В этом случае дифференциальное уравнение движения приобретает вид:

$$\ddot{q}_3 + \omega_3^2 q_3 = -4\pi c \omega_3 k_{2233} q_2^2 q_3. \quad (18)$$

После выполнения аналогичных вычислений для амплитуды при $\cos(2\omega_2 - \omega_3)t$ получим

$$\lambda = \left(\frac{k_{2233} \nu_3 (2\nu_2 - \nu_3)}{4\nu_2 (\nu_3 - \nu_2)} \right)^2 \frac{3(k_B T)^3}{2\pi c \hbar^3 \nu_2^2 \nu_3} = 0,67 \cdot 10^{18} \text{ с}^{-2}, \quad (19)$$

где использовано значение $k_{2233} = -127,3 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность перераспределения энергии в данном случае определяется величиной $0,81 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$, которая также существенно ниже экспериментально наблюдаемых величин. Отсюда следует, что внутримолекулярное перераспределение энергии в молекуле воды не играет существенной роли в процессе вибрационной релаксации асимметричных колебаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rey R., Hynes J.T. // J. Chem. Phys. – 1996. – V. 104. – P. 2356 – 2368.
2. Egorov S.A., Skinner J.L. // J. Chem. Phys. – 1996. – V. 105. – P. 7047 – 7058.
3. Heidelbach C., Vikhrenko V.S., Schwarzer D., Schroeder J. // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 110. – P. 5286 – 5299.
4. Lawrence C.P., Shinner J.L. // J. Chem. Phys. – 2002. – V. 117. – P. 5827 – 5838.
5. Rey R., Moeller K.B., Hynes J.T. // Chem. Rev. – 2004. – V. 104. – P. 1915 – 1928.
6. Kandratsenka A., Shroeder J., Vikhrenko V.S. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – V. 7. – P. 1205 – 1213.
7. Schwarzer D., Lindner J., Voehringer P. // J. Chem. Phys. – 2005. – V. 123. – Article # 161105.