

## ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Вихренко В.С., Кандраценка А.В., Шварцер Д.

*The pathways of vibrational energy of an excited molecule are investigated through consideration of time derivatives of different energy constituents: vibrational, rotational and the Coriolis coupling energies. It is shown that intermode energy exchange between two particular vibrational modes can proceed through direct nonlinear intermode interactions as well as due to the Coriolis coupling. Vibration to rotation energy exchange is elucidated, too. The expressions for the intensities of intra- and intermolecular energy exchange channels are derived.*

Релаксация энергии колебательно возбужденных молекул (ее уменьшение вследствие взаимодействия с окружающими молекулами) играет важную роль в химических реакциях, стабилизации продуктов реакции, и поэтому изучению этого процесса уделяется много внимания как с экспериментальной, так и теоретической точек зрения [1–3]. При исследовании колебательной релаксации многоатомных молекул важную роль играет внутримолекулярное перераспределение энергии, поскольку хорошо известно, что, как правило, лишь низкочастотные моды обеспечивают достаточно эффективный обмен энергией между колебательными степенями свободы данной молекулы и ее окружением [4–6]. Поэтому при возбуждении высокочастотных мод часто оптимальные процессы передачи энергии включают ее предварительное внутримолекулярное перераспределение.

Натурные эксперименты по исследованию путей передачи колебательной энергии, основанные на лазерных технологиях, сложны, и не в состоянии дать полную картину потоков энергии, тем более что эти процессы развиваются на экстремально коротких пикосекундных или субпикосекундных интервалах времени [7–9]. Поэтому в настоящее время общепринятым является молекулярно-динамическое моделирование (МДМ) энергообменных процессов в молекулах. Однако для интерпретации результатов МДМ необходимо использовать соответствующий теоретический базис. Ниже, используя динамические уравнения эволюции соответствующих степеней свободы молекулы, выявлены каналы передачи энергии и получены выражения, позволяющие по результатам МДМ оценивать их значимость для внутри- и межмолекулярного энергообмена.

Механическая энергия молекулы

$$E = K + U, \quad (1)$$

состоит из кинетической и потенциальной энергий, причем последнюю удобно представить как сумму трех слагаемых

$$U = U_1 + U_2 + U_n, \quad (2)$$

зависящих от одной ( $U_1$ ), двух ( $U_2$ ), или большего числа ( $U_n$ ) обобщенных колебательных координат  $Q_j$ , в качестве которых используются нормальные координаты, введенные для гармонической части потенциальной энергии молекулы в приближении малых колебаний:

$$U_1 = \sum_{j=1}^s (k_{jj}Q_j^2 + k_{jjj}Q_j^3 + \dots), \quad (3)$$

$$U_2 = \sum_{1 \leq i < j}^s (k_{ijj}Q_iQ_j^2 + k_{iij}Q_i^2Q_j^2 + k_{ijij}Q_i^2Q_j^3 + \dots), \quad (4)$$

$$U_n = \sum_{1=i < j < k < \dots}^s (k_{ijk} Q_i Q_j Q_k + k_{ijkk} Q_i Q_j Q_k^2 + k_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l + \dots), \quad (5)$$

где  $k_{ijk\dots}$  – внутримолекулярные константы междумодового взаимодействия,  $s$  – число колебательных степеней свободы.

Кинетическая энергия молекулы, за исключением энергии ее поступательного движения вместе с центром масс, может быть представлена в виде [10,11]

$$K = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^s \dot{Q}_k^2 + \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{k,l} \zeta_{kl} Q_k \dot{Q}_l. \quad (6)$$

Первый член в правой части уравнения (6) представляет кинетическую энергию колебательных степеней свободы в системе координат, связанной с молекулой; второй член учитывает вращательную энергию ( $\boldsymbol{\omega}$  – вектор угловой скорости молекулы,  $\mathbf{I}$  – тензор ее центральных моментов инерции); последний член обусловлен кориолисовым взаимодействием между вращательными и колебательными степенями свободы (кориолисова энергия,  $\zeta_{kl}$  – коэффициенты кориолисового взаимодействия). Это последнее слагаемое отражает невозможность разделения динамики вращательных и колебательных степеней свободы (в отличие от поступательных, которые описываются в рамках теоремы о движении центра масс), интенсивность взаимосвязи между которыми существенно зависит от выбора подвижной (молекулярной) системы координат.

Для кинематического разделения вращательных и колебательных степеней свободы используется система координат Экарта [12,13], минимизирующая колебательно-вращательное взаимодействие. В этом случае [10]

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_0 + \sum_k \mathbf{B}_k Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \mathbf{D}_{kl} Q_k Q_l, \quad (7)$$

$$\mathbf{B}_k = 2 \sum_a m_a^{1/2} (\mathbf{a}_a \cdot \mathbf{L}_{ak} \mathbf{E} - \mathbf{a}_a \mathbf{L}_{ak}), \quad (8)$$

$$\mathbf{D}_{kl} = \sum_a (2 \mathbf{L}_{ak} \cdot \mathbf{L}_{al} \mathbf{E} - \mathbf{L}_{ak} \mathbf{L}_{al} - \mathbf{L}_{al} \mathbf{L}_{ak}), \quad (9)$$

коэффициенты кориолисового взаимодействия выражаются через нормальные векторы  $\mathbf{L}_{ak}$  молекулы

$$\zeta_{kl} = \sum_a \mathbf{L}_{ak} \times \mathbf{L}_{al}, \quad (10)$$

нижние индексы  $k, l, m, n\dots$  относятся к нормальным координатам, тогда как  $a, b, c$  обозначают атомы молекулы,  $m_a$  – массы атомов; суммирование выполняется по всем нормальным координатам или по всем атомам молекулы. Векторы  $\mathbf{a}_a$  обозначают равновесные положения атомов в молекулы в экартовой системе координат.

Тензор моментов инерции молекулы в равновесной конфигурации

$$\mathbf{I}_0 = \sum_a m_a (a_a^2 \mathbf{E} - \mathbf{a}_a \mathbf{a}_a), \quad (11)$$

где  $\mathbf{E}$  – трехмерный единичный тензор.

Нормальные векторы  $\mathbf{L}_{ak}$  позволяют выразить текущие положения атомов через нормальные координаты

$$\mathbf{r}_a = \mathbf{a}_a + m_a^{-1/2} \sum_k \mathbf{L}_{ak} Q_k. \quad (12)$$

Условия ортогональности нормальных координат налагают связи на нормальные векторы [10]:

$$\sum_a \mathbf{L}_{ak} \cdot \mathbf{L}_{al} = \delta_{kl}, \quad (13)$$

$$\sum_a m_a^{1/2} \mathbf{L}_{ak} = 0, \quad (14)$$

$$\sum_a m_a^{1/2} \mathbf{a}_a \times \mathbf{L}_{ak} = 0. \quad (15)$$

Точка над символом ( $\dot{Q}_k$ ) обозначает производную по времени, а точка между векторами ( $\mathbf{a}_a \cdot \mathbf{L}_{ak}$ ) обозначает их скалярное произведение. Векторное произведение обозначается косым крестом ( $\times$ ).

Импульс  $P_k$ , сопряженный нормальной координате  $Q_k$ , определяется дифференцированием кинетической энергии по соответствующей обобщенной скорости

$$P_k = \frac{\partial K}{\partial \dot{Q}_k} = \dot{Q}_k + \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_l \zeta_{lk} Q_l. \quad (16)$$

Динамические уравнения эволюции нормальных координат следуют из уравнений Лагранжа

$$\dot{P}_k - \frac{\partial K}{\partial Q_k} = - \frac{\partial(U + U_e)}{\partial Q_k}, \quad (17)$$

где  $U_e$  – энергия взаимодействия рассматриваемой молекулы с окружением.

Дифференцируя по времени уравнение (16) получим

$$\dot{P}_k = \ddot{Q}_k + \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_l \zeta_{lk} \dot{Q}_l + \dot{\boldsymbol{\omega}} \cdot \sum_l \zeta_{kl} Q_l, \quad (18)$$

а из уравнения (6) найдем

$$\frac{\partial K}{\partial Q_k} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega} \cdot \frac{\partial \mathbf{I}}{\partial Q_k} \cdot \boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_l \zeta_{kl} \dot{Q}_l. \quad (19)$$

В результате динамические уравнения для нормальных координат приобретают вид

$$\ddot{Q}_k = F_k - 2\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_l \zeta_{lk} \dot{Q}_l + \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega} \cdot \frac{\partial \mathbf{I}}{\partial Q_k} \cdot \boldsymbol{\omega} + \dot{\boldsymbol{\omega}} \cdot \sum_l \zeta_{kl} Q_l, \quad (20)$$

где

$$F_k = - \frac{\partial(U + U_e)}{\partial Q_k}, \quad (21)$$

$$\frac{\partial \mathbf{I}}{\partial Q_k} = \mathbf{B}_k + \sum_l \mathbf{D}_{kl} Q_l. \quad (22)$$

Получим дифференциальные уравнения вращательного движения молекулы. Кинетический момент молекулы относительно центра масс

$$\mathbf{L}_C = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega} + \sum_{k,l} \zeta_{kl} Q_k \dot{Q}_l, \quad (23)$$

где первое слагаемое является обычным кинетическим моментом при вращении твердого тела, тогда как последнее слагаемое определяет вклад колебательного движения в кинетический момент [10].

Теорема об изменении собственного кинетического момента молекулы имеет вид

$$\frac{d\mathbf{L}_C}{dt} = \mathbf{M}_C^{(e)}, \quad (24)$$

где  $\mathbf{M}_C^{(e)}$  – момент внешних сил, действующих со стороны окружающих молекул.

Оператор  $(d/dt)$  используется для обозначения производной по времени в лабораторной системе координат, тогда точка над символом обозначает производную по времени в молекулярной, экартовой системе координат. В уравнениях (16)–(20) точка над символом может также рассматриваться как обозначающая производную по времени в молекулярной системе координат, поскольку производная по времени от скалярной функции не зависит от выбора системы отсчета. Для произвольного вектора связь между производными по времени в лабораторной и молекулярной системах координат определяется формулой Бура [14]

$$\frac{d\mathbf{B}}{dt} = \dot{\mathbf{B}} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{B}. \quad (25)$$

Отсюда следует, что производные по времени вектора угловой скорости молекулы в обеих системах координат равны. Более того, член  $\boldsymbol{\omega} \cdot (d\zeta_{kl}/dt) = \boldsymbol{\omega} \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \zeta_{kl}) = 0$  не входит в уравнение (18), поскольку векторы  $\zeta_{kl}$  постоянны в молекулярной системе отсчета.

Уравнение (24) может быть записано в виде

$$\dot{\mathbf{L}}_C + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{L}_C = \mathbf{M}_C^{(e)}. \quad (26)$$

Производные в молекулярной (экартовой) системе координат легко вычисляются:

$$\dot{\mathbf{L}}_C = \dot{\mathbf{I}} \cdot \boldsymbol{\omega} + \mathbf{I} \cdot \dot{\boldsymbol{\omega}} + \sum_{k,l} \zeta_{kl} Q_k \dot{Q}_l. \quad (27)$$

Здесь принято во внимание, что векторы  $\zeta_{kl}$  антисимметричны по отношению к перестановке индексов:  $\zeta_{lk} = -\zeta_{kl}$ .

Производная по времени тензора моментов инерции с учетом выражения (7)

$$\dot{\mathbf{I}} = \sum_l \frac{\partial \mathbf{I}}{\partial Q_l} \dot{Q}_l = \sum_l \mathbf{B}_l \dot{Q}_l + \sum_{l,m} \mathbf{D}_{lm} Q_m \dot{Q}_l, \quad (28)$$

так что окончательно выражение (24) приобретает вид

$$\mathbf{I} \cdot \dot{\boldsymbol{\omega}} = \mathbf{M}_C^{(e)} - \dot{\mathbf{I}} \cdot \boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega} \times (\mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega}) - \boldsymbol{\omega} \times \sum_{k,l} \zeta_{kl} Q_k \dot{Q}_l - \sum_{k,l} \zeta_{kl} Q_k \ddot{Q}_l. \quad (29)$$

Уравнения (20) и (29) взаимосвязаны и определяют динамику вращательных и колебательных степеней свободы молекулы, находящейся в окружении других молекул.

Уравнения для  $\ddot{Q}_k$  и  $\dot{\boldsymbol{\omega}}$  могут быть получены в виде, не содержащем перекрестных членов. Используя уравнение (20) в уравнении (29), запишем уравнение для углового ускорения, в которое не входит вторая производная обобщенных координат:

$$\mathbf{I}' \cdot \dot{\boldsymbol{\omega}} = \tilde{\mathbf{M}}_C^{(e)} - \dot{\mathbf{I}}' \cdot \boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega} \times \sum_{k,l} \zeta_{kl} Q_k \dot{Q}_l - \frac{1}{2} \sum_{k,l} \zeta_{kl} Q_k \boldsymbol{\omega} \cdot \frac{\partial \mathbf{I}'}{\partial Q_l} \cdot \boldsymbol{\omega}. \quad (30)$$

Здесь появился модифицированный тензор моментов инерции

$$\mathbf{I}' = \mathbf{I} - \sum_{l,k,m} \zeta_{lk} \zeta_{mk} Q_l \dot{Q}_m \quad (31)$$

и момент внешних сил, действующих на равновесную конфигурацию молекулы

$$\tilde{\mathbf{M}}_C^{(e)} = \mathbf{M}_C^{(0)}. \quad (32)$$

Для упрощения последующих вычислений можно воспользоваться представлением [10] модифицированного тензора моментов инерции в виде произведения

$$\mathbf{I}' = \mathbf{I}'' \cdot \mathbf{I}_0^{-1} \cdot \mathbf{I}'', \quad (33)$$

где тензор

$$\mathbf{I}'' = \mathbf{I}_0 + \frac{1}{2} \sum_k \mathbf{B}_k Q_k \quad (34)$$

линеен по обобщенным координатам.

После подстановки уравнения (30), разрешенного относительно  $\dot{\omega}$ , в уравнение (20) получим уравнение для  $\ddot{Q}_k$ , не содержащее  $\dot{\omega}$ .

Сформулированные динамические уравнения (20) и (29) или (30) позволяют выявить и исследовать пути передачи энергии.

Хотя при выборе нормальных координат использовалось гармоническое приближение, нелинейные слагаемые, входящие в потенциальную энергию молекулы и зависящие лишь от одной обобщенной координаты, удобно включить в определение энергии данной моды

$$E_k = K_k + U_{1k} = \frac{1}{2} \dot{Q}_k^2 + k_{kk} Q_k^2 + k_{kkk} Q_k^3 + \dots \quad (35)$$

Производная по времени этой энергии

$$\frac{dE_k}{dt} = \ddot{Q}_k \dot{Q}_k + (2k_{kk} Q_k + 3k_{kkk} Q_k^2 + \dots) \dot{Q}_k. \quad (36)$$

Подставляя в полученное выражение уравнение (10), производную по времени колебательной энергии  $k$ -й моды представим в виде суммы слагаемых, каждое из которых имеет определенный физический смысл:

$$\begin{aligned} \frac{dE_k}{dt} = & F_k^{(e)} \dot{Q}_k - \frac{\partial U_2}{\partial Q_k} \dot{Q}_k - \frac{\partial U_n}{\partial Q_k} \dot{Q}_k - 2\omega \cdot \sum_l \zeta_{kl} \dot{Q}_l \dot{Q}_k + \\ & + \frac{1}{2} \omega \cdot \frac{\partial \mathbf{I}'}{\partial Q_k} \dot{Q}_k \cdot \omega + \dot{\omega} \cdot \sum_l \zeta_{kl} Q_l \dot{Q}_k. \end{aligned} \quad (37)$$

Здесь  $F_k^{(e)}$  – проекция внешней силы на  $k$ -ю колебательную моду. Следовательно, первый член в правой части уравнения (37) описывает прямую передачу энергии  $k$ -й колебательной моды окружающим молекулам.

Второе слагаемое в правой определяется нелинейными константами взаимодействия двух определенных мод и описывает прямой обмен энергией между этими двумя модами:

$$\frac{\partial U_2}{\partial Q_k} = \sum_l (k_{kll} Q_l^2 + k_{klll} Q_l^3 + \dots + 2k_{kkl} Q_k Q_l + \dots). \quad (38)$$

Третий член учитывает многомодовый обмен энергией, когда в процессе участвуют более двух мод.

Четвертый член отражает важность кинематических нелинейностей и учитывает кориолисово взаимодействие между двумя определенными модами, обусловленное вращением молекулы. Смысл двух последних слагаемых в правой части уравнения (37) может быть установлен после дополнительных вычислений, выполненных ниже.

Производная по времени кинетической энергии вращательного движения

$$\frac{dK_{\text{rot}}}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega} \right) = \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{I} \cdot \dot{\boldsymbol{\omega}} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega} \cdot \dot{\mathbf{I}} \cdot \boldsymbol{\omega} \quad (39)$$

после использования уравнения (30) приобретает вид

$$\frac{dK_{\text{rot}}}{dt} = \mathbf{M}_C^{(e)} \cdot \dot{\boldsymbol{\omega}} - \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega} \cdot \dot{\mathbf{I}} \cdot \boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{k,l} \zeta_{kl} Q_k \ddot{Q}_l. \quad (40)$$

Производная по времени энергии Кориолиса

$$\frac{dK_{\text{Cor}}}{dt} = \frac{d}{dt} [\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{k,l} \zeta_{kl} Q_k \dot{Q}_l] = \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{k,l} \zeta_{kl} Q_k \ddot{Q}_l - \dot{\boldsymbol{\omega}} \cdot \sum_{k,l} \zeta_{kl} Q_l \dot{Q}_k. \quad (41)$$

Прежде, чем переходить к анализу правых частей уравнений (40) и (41), полезно записать выражение для производной по времени полной колебательной энергии молекулы. Суммируя уравнения (37) по  $k$ , получим

$$\frac{dE_{\text{vibr}}}{dt} = \sum_k F_k^{(e)} \dot{Q}_k + \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega} \cdot \dot{\mathbf{I}} \cdot \boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{k,l} \zeta_{kl} Q_l \dot{Q}_k. \quad (42)$$

Сейчас очевидно, что последние слагаемые в уравнениях (41) и (42) описывают обмен между колебательной и кориолисовой составляющими энергии, тогда как последний член в уравнении (37) соответствует обмену конкретной  $k$ -й колебательной моды с кориолисовой энергией. Этот обмен зависит от углового ускорения молекулы.

Далее, вторые слагаемые в правых частях уравнений (40) и (42) ответственны за обмен энергией между колебательными и вращательными степенями свободы, а первое слагаемое в правой части уравнения (41) и последнее слагаемое в уравнении (40) ответственны за обмен между вращательной и кориолисовой составляющими энергии.

Вследствие взаимного сокращения слагаемых после суммирования уравнений (40), (41) и (42) уравнение для изменения энергии молекулы приобретает вид

$$\frac{dE}{dt} = \sum_k F_k^{(e)} \dot{Q}_k + \mathbf{M}_C^{(e)} \cdot \boldsymbol{\omega}, \quad (43)$$

которое показывает, что, как и должно быть в соответствии с законом сохранения механической энергии системы, возможен либо прямой обмен энергией между колебательными степенями свободы молекулы и ее окружением, либо через вращательные степени свободы. Все

остальные из рассмотренных выше слагаемых определяют внутримолекулярное перераспределение энергии.

Обмен энергией между колебательными и вращательными степенями свободы определяется центробежным слагаемым

$$\frac{1}{2} \boldsymbol{\omega} \cdot \dot{\mathbf{I}} \cdot \boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega} \cdot \left[ \sum_k \mathbf{B}_k \dot{Q}_k + \frac{1}{4} \sum_{k,l} \mathbf{B}_k \cdot \mathbf{I}_0^{-1} \cdot \mathbf{B}_l (Q_k \dot{Q}_l + \dot{Q}_k Q_l) \right] \cdot \boldsymbol{\omega}, \quad (44)$$

которое не равно мощности центробежных сил. Силы Кориолиса обеспечивают прямой и косвенный междумодовый обмен энергией, а также обмен между колебательными и вращательными степенями свободы.

Для плоских молекул (например,  $\text{H}_2\text{O}$ ) некоторые из записанных выше выражений могут быть упрощены. В этом случае векторы  $\zeta_{ab}$ , определяющие кориолисовы взаимодействия, перпендикулярны к плоскости молекулы и, следовательно, лишь перпендикулярные к плоскости молекулы составляющие угловой скорости и углового ускорения дают вклад в обмен энергией с кориолисовым членом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hippler H., Troe J. *Bimolecular Collisions* / M.N.R. Ashfold and J. Baggot, Eds. – London: Royal Soc. of Chem., 1989.
2. Flinn G., Parmenter C., Wodtke A.M. // *J. Chem. Phys.* – 1996. V. 100. P. 12817.
3. Вихренко В.С. // *Теоретическая и прикладная механика. Межвед. сб. научно-метод. статей.* – Мн.: Технопринт, 2004. Вып. 17. С. 14.
4. Bagchi B., Biswas R. // *Adv. Chem. Phys.* – 1999. V. 109. P. 207.
5. Heidelberg C., Vikhrenko V.S., Schwarzer D., Schroeder J. // *J. Chem. Phys.* – 1999. V. 110. P. 5286.
6. Kandratsenka A., Schroeder J., Schwarzer D., Vikhrenko V.S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. V. 7. P. 1205.
7. Laenen R., Rauscher C., Laubereau A. // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. V. 80. P. 2622.
8. L.K. Iwaki, J.C. Deak, S.T. Rhea, D.D. Dlott, in *Ultrafast Infrared and Raman Spectroscopy* / M.D. Fayer, Ed. – New York: Marcel Dekker, 2001.
9. Schwarzer D., Lindner J., Voehringer P. // *J. Chem. Phys.* – 2005. V. 123. Article # 161105.
10. Watson J.K.G. // *Molecular Physics.* – 1968. V. 15. P. 479.
11. Wilson E.B., Jr., Decius J.C., Cross P.C. *Molecular vibrations.* – New York: McGraw-Hill, 1955.
12. Eckart C. // *Phys. Rev.* – 1935. V. 47. P. 522.
13. Bunker P.R. *Molecular Symmetry and Spectroscopy.* – New York: Academic, 1979.
14. Курс теоретической механики / К.С. Колесников – ред. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2000.