

## О ВРАЩАТЕЛЬНОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЗАХВАТА МОЛЕКУЛ В АНИЗОТРОПНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

С.Ю. Епифанов, В.Н. Файзулаев

*На основе модели, описывающей взаимодействие атома с двухатомной молекулой, исследован вращательно-преддиссоциационный резонанс в системе  $D_2O-CO_2$ . Обсуждается причина селективного захвата молекул воды из основного вращательного состояния.*

В работе /1/ экспериментально обнаружен эффект вращательной селективности конденсации молекул тяжелой воды в струе углекислого газа. Причиной этого явления было названо ингибирование захвата вращением вследствие сильной анизотропии потенциала взаимодействия между молекулами  $D_2O$  и  $CO_2$ . В настоящей работе дается теоретическое описание данного процесса на основе упрощенной модели вращательной преддиссоциации для комплекса атом – двухатомная молекула (двухатом).

В условиях преддиссоциации образование квазистационарных состояний (резонансов) молекулярных комплексов возможно по двум каналам: с возбуждением вращения в обеих молекулах одновременно либо в одной из них. Ограничимся модельным взаимодействием в системе атом – двухатом, в которой роль возбуждаемой частицы (двухатома) играет молекула  $D_2O$ , а инертной (атома) – молекула  $CO_2$ . Рассмотрим случай, когда двухатом обладает дипольным моментом  $D$ , а атом – квадрупольным  $Q$ . Анизотропная часть потенциала ( $V_1$ ) для этой системы описывается диполь-квадрупольным взаимодействием, а изотропная ( $V_0$ ) – потенциалом Леннарда – Джонса (12–6). Предположим, что направления диполя и оси квадруполя нескоррелированы, тогда угловые переменные в анизотропной части разделяются, и последняя имеет вид:

$$V_1 = 8\epsilon a P_1(\cos \gamma_D) P_2(\cos \gamma_Q) (\sigma/R)^4,$$

где  $\gamma_D$  и  $\gamma_Q$  – углы между указанными направлениями и осью, соединяющей атом с центром масс двухатома;  $\epsilon$  и  $\sigma$  – параметры потенциала Леннарда – Джонса,  $a = 3DQ/8\epsilon\sigma^4$ ,  $P_n$  – полиномы Лежандра. Таким образом в модели атом – двухатом полный потенциал можно представить параметрически в виде

$$V = 4\epsilon [(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6 + \lambda a (\sigma/R)^4 P_1(\cos \gamma_D)],$$

где  $\lambda$  – стерический множитель, определяемый эффективным значением  $2P_2(\cos \gamma_Q)$  в заданной конфигурации комплекса. При описании стерических эффектов взаимодействия будем исходить из модели комплекса, в которой сохраняется проекция момента вращения молекулы  $CO_2$  на межмолекулярную ось. Для классического ротатора это означает, что  $\lambda = (3/2) \sin^2 \Theta_Q - 1$ , где  $\Theta_Q$  – угол между осью вращения  $CO_2$  и  $R$ .

При расчете спектра связанных состояний и резонансов волновая функция системы  $\Psi$  выбиралась в представлении полного момента /2/:

$$\Psi(R, \Omega, \omega) = \sum_{JMjl} \phi_{jl}(R) Y_{Jl}^M(\Omega, \omega),$$

где в качестве углового базиса выбирались собственные функции  $Y_{j'l'}^M$  операторов полного момента  $\hat{J}^2$ , его проекции  $\hat{J}_Z$  на ось Z, вращательного момента двухатома  $\hat{J}^2(\omega)$  и орбитального момента частиц друг относительно друга  $l^2(\omega)$ . Используя ортогональность функций  $Y_{j'l'}^M$ , заменим волновое уравнение эквивалентной ему системой дифференциальных уравнений для функций  $\phi_{j'l'}(R)$  /3, 4/

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ -\frac{d^2}{dR^2} + \frac{l(l+1)}{R^2} \right] + B_0 j(j+1) + V_0(R) - E \right\} \phi_{j'l'}(R) - V_1(R) \sum_{j'l'} f_1(j'l'; J) \phi_{j'l'}(R) = 0, \quad (1)$$

где  $B_0$  – вращательная постоянная двухатома,  $\mu$  – приведенная масса системы атом – двухатом,  $f_k$  – коэффициенты Персиваля – Ситона. Каждая функция  $\phi_{j'l'}(R)$  раскладывалась по набору из N собственных функций  $X_n[\beta(R - R_0)]$  гармонического осциллятора, и энергия связанных состояний  $E_{j'l'n} < 0$  ( $n$  – колебательное квантовое число) определялась диагонализацией полученной матрицы гамильтониана. Для расчета метастабильных состояний, которым сопоставляются комплексные  $E = E_R - i\Gamma/2$ , проводилась замена  $\beta \rightarrow \beta e^{-ia}$  в функциях  $X_n$  и диагонализация комплексной неэрмитовой матрицы гамильтониана для набора значений  $a$ . Согласно методу комплексного масштабирования /3, 4/, резонансным  $E$  соответствуют значения  $E(a_0)$ , для которых  $\partial E / \partial a|_{a_0} = 0$ . Заметим, что в отличие от канонического масштабирования  $R \rightarrow R e^{-ia}$  /3/ более устойчивые к изменению  $a$  значения  $E$  достигаются дополнительной заменой  $R_0 \rightarrow R_0 e^{-ia}$  /4/.

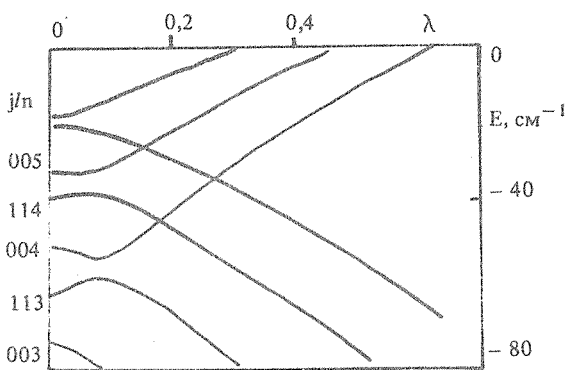


Рис. 1. Энергия связанных состояний.

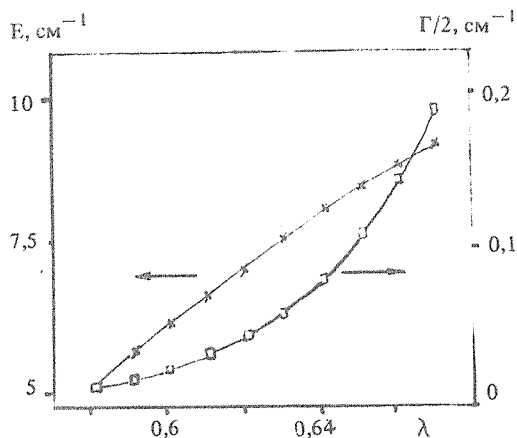


Рис. 2. Характеристики резонанса.

Расчет проводился для состояний с  $J = 0$  в двухканальном приближении  $(j, l) = (00), (11)$ . Исходными для него служили параметры потенциала Леннарда – Джонса для молекул воды и углекислого газа /5/. Значения  $\epsilon$  и  $\sigma$  вычислялись по формулам комбинирования /5/  $\epsilon = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2} = 216 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = (\sigma_1 + \sigma_2) / 2 = 3,2 \text{ \AA}$ . Для параметров D, Q приняты значения /6, 7/  $D = 1,85 \cdot 10^{-18}$  ед. СГС,  $Q = 4,3 \cdot 10^{-26}$  ед. СГС. Вращательная постоянная двухатома  $B_0 = 6,1 \text{ см}^{-1}$  рассчитывалась по энергии первого возбужденного уровня  $D_2 O$ . Для остальных параметров принимались следующие значения:  $N = 50$ ,  $R_0 = 2^{1/6} \sigma$ ,  $\beta = 1,3$ .

На рис. 1 показана зависимость энергий уровней  $E_{j'l'n}$  от параметра анизотропии  $\lambda$ . Видно, что диполь-квадрупольное взаимодействие приводит к сильному расщеплению колебательно-вращательных уровней димера. Это свидетельствует о возникновении преимущественной ориентации диполя воды в комплексе вследствие торможения внутреннего вращения анизотропным потенциалом. Действительно, если возмущающее поле достаточно велико, чтобы пренебречь начальным расщеплением уровней  $\sim 2B_0$ , то в адиабатическом базисе волновых функций эти состояния можно считать вырожденными. Связанная с этим по-

теря индивидуальной (по  $j$  и  $l$ ) четности возмущенных состояний и приводит к отличию от нуля проекции дипольного момента на межмолекулярную ось. В двухканальном приближении дублету в адиабатическом базисе соответствуют линейные комбинации исходных состояний  $|j\rangle = |00\rangle, |11\rangle$ :  $|\pm\rangle = (1/\sqrt{2})(|00\rangle \pm |11\rangle)$ . В этом случае ожидаемые проекции дипольного момента  $\langle \pm | \cos \gamma_D | \pm \rangle$  принимают значения  $\pm 1/\sqrt{3}$ .

Отмеченные особенности спектра говорят о том, что в условиях сильной анизотропии взаимодействия разделение вращательного и поступательного (орбитального) движений невозможно. В этом случае резонансные состояния определяются лишь по формальному признаку – выходу уровней в непрерывный спектр и появлению новых полюсов  $S$ -матрицы. На рис. 2 показаны результаты расчета положений и ширины резонансов в области сильной анизотропии. Как и следовало ожидать, динамика резонансов такова, что ширина  $\Gamma$  резко (экспоненциально) увеличивается с ростом  $E_R$ . Это приводит к тому, что уже при небольших энергиях  $E_R$  условие квазистационарности нарушается. Критическими в этом отношении являются значения  $E_R^* \lesssim 2B_0$ , при которых  $\Gamma \sim B_c$ , где  $B_c \cong 0,1 \text{ см}^{-1}$  – постоянная вращения комплекса как целого. Важно отметить, что обусловленное этим ограничение на  $E_R$  делает процесс образования метастабильных состояний селективным по энергии не только поступательного, но и вращательного движений молекулы. Последнее есть следствие неделимости этих форм движения в условиях сильной анизотропии взаимодействия и является главной причиной ингибирования захвата вращением молекулы воды. Этот вывод справедлив для любой спин-модификации молекулы воды, поскольку при сильной анизотропии взаимодействия свободное вращение в комплексе отсутствует.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Конохов В. К. и др. Письма в ЖЭТФ, 43, 65 (1986).
2. Arthurs A. M., Daigarno A. Proc. R. Soc., A256, 540 (1960).
3. Chu I-S. J. Chem. Phys., 72, 4772 (1980).
4. Certain P. R., Moiseyev N. J. Phys. Chem., 89, 2974 (1985).
5. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
6. Calo J. M., Brown J. H. J. Chem. Phys., 61, 3931 (1974).
7. Келих С. Молекулярная нелинейная оптика. М., Наука, 1981.

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 7 июня 1988 г.