

ДИФФУЗИОННОЕ УРАВНЕНИЕ В ТЕОРИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ  
РЕЛАКСАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

М. Н. Сафарян

(Москва)

Получено кинетическое уравнение для функции распределения ангармонических осцилляторов по колебательной энергии, которое позволяет описывать в диффузионном приближении колебательную релаксацию двухатомных молекул в среде инертного газа при слабом взаимодействии осцилляторов с термостатом. Основное отличие от уравнения для гармонических осцилляторов связано с появлением в коэффициенте диффузии функции адиабатичности, характеризующей изменение фактора адиабатичности из-за ангармоничности колебаний. Из вида этой функции следует, что наибольшее различие между релаксацией ангармонических и гармонических осцилляторов следует ожидать в случае адиабатического взаимодействия осцилляторов с частицами инертного газа.

Для описания колебательной кинетики в системах с возбуждением достаточно высоких колебательных уровней весьма полезно диффузионное приближение, которое позволяет вместо большого числа уравнений баланса для отдельных колебательных уровней использовать кинетическое уравнение типа диффузионного уравнения Фоккера — Планка для функции распределения молекул по колебательной энергии.

Такое уравнение хорошо известно в случае аппроксимации молекулы гармоническим осциллятором, но с повышением степени возбуждения эта аппроксимация становится слишком грубой.

Для ангармонических осцилляторов диффузионное уравнение практически известно лишь в случае неадиабатического взаимодействия (см. [1]). В [2] это уравнение дано для узкой области энергии вблизи энергии диссоциации, не представляющей интереса в задаче о релаксации. В [3] развит в общем виде путь получения уравнения для формально введенной функции распределения по колебательным уровням молекул; результаты [3] представляют интерес в основном при рассмотрении процессов в однокомпонентной системе.

Отсутствие соответствующего уравнения связано со сложностью расчета коэффициента диффузии ангармонических осцилляторов в пространстве колебательной энергии. В данной работе эта задача решена для осцилляторов Морзе в рамках известных допущений, используемых при вычислении вероятности возбуждения  $n$ -го колебательного уровня осциллятора в первом порядке теории возмущений [4,5].

**1. Постановка задачи.** Рассматривается система двухатомных молекул — осцилляторов в среде инертного газа (термостата) с температурой  $T$ . Для описания кинетики процесса используется функция распределения молекул  $f(\epsilon, t)$  по колебательной энергии  $\epsilon$ . Это приемлемо, если либо релаксация затрагивает значительное число уровней  $n \gg 1$ , либо температура  $T$  достаточно высока ( $h\nu_0/kT) < 1$ , так что  $\exp(-h\nu_0/kT) \approx 1 - h\nu_0/kT$  ( $\nu_0$  — основная частота колебаний осциллятора). Для  $f(\epsilon, t)$  используется диффузионное уравнение типа уравнения Фоккера — Планка в предположении наличия равновесия по вращательным

(и поступательным) степеням свободы молекул, имеющее вид [6]

$$(1.1) \quad \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left\{ B f^{\circ} \left( \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} - f \frac{\partial \ln f^{\circ}}{\partial \varepsilon} \right) \right\}$$

$$(1.2) \quad B = \langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle / 2\tau_0$$

Здесь  $f^{\circ}(\varepsilon)$  — равновесная функция распределения при температуре  $T$ ,  $\langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle$  — квадрат изменения энергии осциллятора за столкновение, усредненный по всем столкновениям,  $\tau_0$  — время свободного пробега осцилляторов в газе.

Использование диффузионного приближения предполагает слабое взаимодействие осцилляторов с частицами термостата:  $\Delta \varepsilon \sim \sqrt{2\tau_0 B} \ll \ll \varepsilon^*$ , где  $\varepsilon^*$  — область заметного изменения  $f(\varepsilon, t)$  в рассматриваемом кинетическом процессе.

Задача состоит в расчете коэффициента диффузии  $B$ . В общем виде для трехмерного столкновения и произвольного межмолекулярного потенциала решение такой задачи представляет значительные трудности; в лучшем случае (см. [3]) результат можно свести к многократному интегралу, для оценки которого необходимо вводить существенные упрощения, практически эквивалентные начальному упрощенному рассмотрению динамики столкновения; в частности, в [3] такая оценка сделана при условиях, аналогичных использованным в теории Ландау — Теллера.

В данной работе используется несколько иной подход к вычислению коэффициента  $B$  — требуется определить не абсолютное значение коэффициента диффузии ангармонических осцилляторов, а только его зависимость от энергии  $\varepsilon$ , т. е. достаточно рассчитать коэффициент  $B$  с точностью до некоторого не зависящего от внутреннего состояния молекулы полуэмпирического множителя, подобного коэффициенту трения в феноменологической диффузионной теории.

Существующие расчеты динамики возбуждения колебаний позволяют предположить, что такие факторы, как стерический множитель, учитывающий трехмерность столкновения, влияние дальнедействующей части межмолекулярного потенциала взаимодействия и некоторые другие, изменяют преимущественно абсолютное значение вероятности возбуждения и слабо влияют на зависимость этой величины от степени возбуждения. Учитывая это, здесь делается допущение, что зависимость  $B$  от  $\varepsilon$  определяется в основном эффектом короткодействующих межмолекулярных сил. Соответственно, ниже величина  $B$  рассчитывается для простейшего случая одномерного взаимодействия осциллятора с атомом термостата с использованием потенциала экспоненциального вида. Затем в диффузионном уравнении сохраняется полученная зависимость  $B(\varepsilon)$ , а абсолютное значение коэффициента  $B$  определяется через величину времени колебательной релаксации гармонических осцилляторов, которая рассчитана, как известно, при более общих предположениях о характере взаимодействия.

**2. Определение зависимости  $B$  от  $\varepsilon$ .** Изменение энергии осциллятора  $\Delta \varepsilon$  ( $\Delta \varepsilon \ll \varepsilon$ ) под действием возмущающей силы  $F(t)$ , обусловленной столкновением осциллятора с атомом инертного газа, в первом порядке теории возмущений по взаимодействию можно записать в виде

$$(2.1) \quad \Delta \varepsilon = - \int_{-\infty}^{\infty} \dot{r}(t) F(t) dt, \quad \dot{r} = \frac{dr}{dt}$$

где  $r(t)$  — координата колебательного движения осциллятора в отсутствие возмущающей силы.

Сила  $F(t)$  в случае взаимодействия с потенциалом вида  $W(z) = W_0 \exp(-\alpha z)$  для одномерного вдоль  $r$  столкновения (подробнее см. в [4,5]) равна

$$(2.2) \quad F(t) = \frac{1}{2} \lambda \alpha M v^2 \operatorname{sch}^2(\alpha v t / 2)$$

Здесь  $v$  — относительная скорость атома,  $M$  — приведенная масса атома и осциллятора,  $\lambda$  — параметр, зависящий от соотношения масс атомов осциллятора, причем  $\alpha r_e > 1$ ,  $|\alpha(r - r_e)| < 1$ .

В качестве ангармонического осциллятора примем осциллятор Морзе с потенциальной функцией

$$(2.3) \quad V(r) = D(1 - \exp(-\beta(r - r_e)))^2$$

где  $D$  — энергия диссоциации,  $r_e$  — равновесное расстояние.

Потенциал (2.3) позволяет получить точную зависимость  $r(t)$ . Однако сначала возьмем для  $r(t)$  приближенное (слабая ангармоничность) выражение, которое особенно упрощает расчет  $\Delta \epsilon$ , а позднее уточним расчет и выясним, как влияет это приближение на конечный результат для  $\langle (\Delta \epsilon)^2 \rangle$ .

Примем

$$(2.4) \quad r(t) - r_e = r_0(\epsilon) \cos(\omega(\epsilon)t + \varphi)$$

Здесь  $\varphi$  — начальная фаза колебаний, а  $\omega(\epsilon)$  соответствует циклической частоте колебаний осциллятора Морзе с энергией  $\epsilon$

$$(2.5) \quad \omega = \omega_0 \sqrt{1-x}, \quad \omega_0 = \beta \sqrt{2D/\mu}, \quad x = \epsilon/D$$

$\mu$  — приведенная масса осциллятора, а амплитуда колебаний  $r_0(\epsilon)$  определяется из условия

$$(2.6) \quad \langle \mu \dot{r}^2 / 2 \rangle_\epsilon + V(r) = \epsilon$$

где угловыми скобками обозначено среднее значение величины при данном  $\epsilon$ .

Из (2.6) с учетом (2.3) найдем

$$\langle \mu \dot{r}^2 / 2 \rangle_\epsilon = D \sqrt{1-x} (1 - \sqrt{1-x})$$

Отсюда с учетом (2.4) получаем

$$(2.7) \quad r_0(\epsilon) = \frac{1}{\beta} \left\{ \frac{2(1 - \sqrt{1-x})}{\sqrt{1-x}} \right\}^{1/2}$$

В нулевом приближении при  $x \ll 1$  формула (2.4) с (2.5) и (2.7) описывает гармоническое колебание с постоянной частотой  $\omega_0$ .

С учетом (2.3) и (2.4) из (2.1) получаем

$$(2.8) \quad \Delta \epsilon = 2M\pi\omega^2 r_0 \lambda (\alpha \operatorname{sh}(\omega\pi / \alpha v))^{-1} \sin \varphi$$

Усредняя теперь с учетом (2.8) величину  $(\Delta \epsilon)^2$  по всем значениям  $\varphi$  и максвелловскому распределению по скоростям атомов, которое здесь для одномерного потока частиц имеет вид

$$F_0(v) = (M/kT) v \exp(-Mv^2/2kT)$$

получаем

$$(2.9) \quad \langle (\Delta \varepsilon^2) \rangle = 4 k T \lambda^2 \omega^2 r_0^2 M \Phi(\xi)$$

$$(2.10) \quad \Phi(z) = z^2 \int_0^\infty \exp(-y) \operatorname{csch}^2\left(\frac{z}{\sqrt{y}}\right) dy$$

$$(2.11) \quad \xi = \frac{\omega \pi}{\alpha} \sqrt{\frac{M}{2kT}} = \xi_0 \sqrt{1-x}, \quad \xi_0 = \frac{\omega_0 \pi}{\alpha} \sqrt{\frac{M}{2kT}}$$

Учитывая (2.5), (2.7), (2.9) — (2.11), для коэффициента диффузии  $B = B_1$  в рассмотренном приближении получаем

$$(2.12) \quad B_1 = 8 \frac{kTD}{\tau_0} \frac{M}{\mu} \lambda^2 \sqrt{1-x} (1 - \sqrt{1-x}) \Phi(\xi)$$

Можно ожидать, что в рамках предположения о слабом взаимодействии при более общем рассмотрении динамики столкновения (учет трехмерности, учет сил притяжения в потенциале межмолекулярного взаимодействия и т. п.) зависимость  $B$  от  $\varepsilon$  (или  $x$ ) по сравнению с (2.12) существенно не изменится. Соответственно

$$(2.13) \quad B = b2 \sqrt{1-x} (1 - \sqrt{1-x}) \Phi(\xi_0 \sqrt{1-x}) \equiv bX_1(x) \Phi(\xi)$$

где  $b$  не зависит от  $x$ .

Рассмотрим теперь, как изменится зависимость  $B$  от  $x$ , если при расчете величины  $\Delta \varepsilon$  вместо (2.4) использовать точное значение  $r(t)$ .

Для осциллятора Морзе  $r(t)$  имеет вид

$$(2.14) \quad r - r_e = \beta^{-1} \ln [(1 + \sqrt{x} \sin(\omega t + \varphi)) / (1 - x)]$$

соответственно

$$(2.15) \quad \dot{r} = \frac{\omega}{\beta} \sqrt{x} \cos(\omega t + \varphi) \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} (\sqrt{x} \sin(\omega t + \varphi))^{k-1}, \quad x < 1$$

Оставляя в разложении (2.15) несколько членов, после преобразований получаем

$$(2.16) \quad \begin{aligned} \dot{r}(t) = \omega \sqrt{x} \{ & (1 + \frac{1}{4}x + \frac{1}{8}x^2 + \frac{5}{64}x^3 + \dots) \cos(\omega t + \varphi) - \\ & - \frac{1}{2} \sqrt{x} (1 + \frac{1}{2}x + \frac{3}{16}x^2 + \dots) \sin 2(\omega t + \varphi) - \\ & - \frac{1}{4}x (1 + \frac{3}{4}x + \dots) \cos 3(\omega t + \varphi) + \\ & + \frac{1}{8}x \sqrt{x} \sin 4(\omega t + \varphi) + \frac{1}{16}x^2 \cos 5(\omega t + \varphi) + \dots \} \end{aligned}$$

После интегрирования (2.1) с учетом (2.2) и (2.16) и последующего усреднения полученного значения  $(\Delta \varepsilon)^2$  по  $\varphi$ , а затем по  $\nu$  для зависимости  $B$  от  $x$  получаем

$$(2.17) \quad \begin{aligned} B \cong b \{ & x (1 - \frac{1}{2}x - \frac{3}{8}x^2 - \frac{3}{32}x^3) \Phi(\xi) + \frac{1}{4}x^2 (1 - \frac{1}{8}x^2) \Phi(2\xi) + \\ & + \frac{1}{16}x^3 (1 + \frac{1}{2}x) \Phi(3\xi) + \frac{1}{64}x^4 \Phi(4\xi) + O(x^5, \Phi(5\xi)) \} \equiv \\ \equiv & b \sum_n \alpha_n(x) \Phi(n\xi) \end{aligned}$$

где  $\Phi(z)$  и  $\xi$  определяются формулами (2.10) и (2.11).

Из (2.17) видно, что учет точного выражения  $r(t)$  привел к появлению в коэффициенте диффузии членов с  $\Phi(n\xi)$ ,  $n > 1$ , что на языке квантовой

механики соответствует проявлению многоквантовых переходов ангармонического осциллятора.

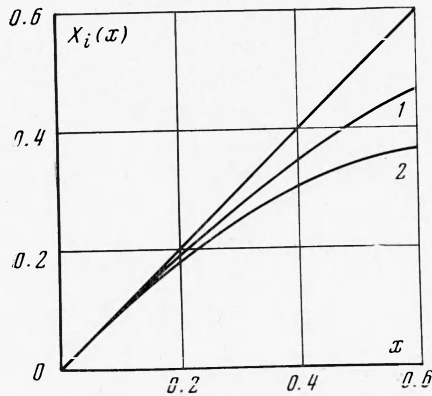
Для количественного сравнения (2.17) и (2.13) учтем, что  $\Phi(z) \ll 1$  при  $z \gg 1$ , а  $\Phi(z) \approx 1$  при  $z \ll 1$ , поэтому имеем

$$(2.18) \quad B \cong b \sum_n \alpha_n(x) \equiv b X_3(x), \quad n\xi \ll 1$$

$$(2.19) \quad B \cong b \alpha_1(x) \Phi(\xi) = b X_2(x) \Phi(\xi), \quad \xi \gg 1$$

Сравнение показывает, что при  $n\xi \ll 1$  (2.13) совпадает с (2.17), т. е.  $X_3 \approx X_1$  (с точностью до учтенных в (2.17) членов), а при  $\xi \gg 1$   $X_1(x) \gg X_2(x)$ ; при промежуточных значениях  $\xi$  зависимость  $B$  от  $x$  находится между (2.19) и (2.13). Для наглядности на фигуре показаны зависимости  $X_1(x)$  и  $X_2(x)$  (кривые 1 и 2); прямая линия соответствует гармоническому осциллятору, для которого

$$(2.20) \quad B = bx\Phi(\xi_0)$$



Сказанное иллюстрирует степень приближения слабой ангармоничности ((2.4) с (2.5) и (2.7)) при расчете величины  $\langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle$ . Это приближение вполне приемлемо при описании колебательной релаксации в области

обычно реализуемых энергий возбуждения ( $x \lesssim 1/3$ ).

**3. Диффузионное уравнение.** Кинетическое уравнение (1.1) для  $f(\varepsilon, t)$  с учетом (2.13) можно записать в виде

$$(3.1) \quad a \frac{\partial f}{\partial t} = b_1 \Phi(\xi_0) \frac{\partial}{\partial x} \left\{ 2 \sqrt{1-x} (1 - \sqrt{1-x}) \frac{\Phi(\xi)}{\Phi(\xi_0)} \times \right. \\ \left. \times \left( \frac{\partial f}{\partial x} - f \frac{\partial \ln f^0}{\partial x} \right) \right\}, \quad b_1 = b(kTD)^{-1}$$

Теперь учтем, что для гармонических осцилляторов с учетом (2.20) уравнение имеет вид

$$(3.2) \quad a \frac{\partial f}{\partial t} = b_1 \Phi(\xi_0) \frac{\partial}{\partial x} \left\{ x \left( \frac{\partial f}{\partial x} + af \right) \right\}, \quad a = \frac{D}{kT}$$

Уравнение (3.1) переходит в (3.2) в пределе при  $x \ll 1$ .

Решение (3.2) хорошо известно; умножая (3.2) на  $x$  и интегрируя результат по  $dx$ , получаем обычное релаксационное уравнение для средней энергии; из него следует, что величина  $b_1 \Phi(\xi_0)$  однозначно связана с временем релаксации  $\tau_1$  ( $b_1 \Phi(\xi_0) = (\tau_1)^{-1}$ ).

Поэтому искомое диффузионное уравнение имеет вид

$$(3.3) \quad a \frac{\partial f}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ 2 \sqrt{1-x} (1 - \sqrt{1-x}) F(x, \xi_0) \left( \frac{\partial f}{\partial x} - f \frac{\partial \ln f^0}{\partial x} \right) \right\} \\ F(x, \xi_0) = \Phi(\xi(x)) / \Phi(\xi_0), \quad \tau = t / \tau_1$$

где  $\tau_1$  — время колебательной релаксации гармонических осцилляторов. Рассмотрим подробнее входящие в (3.3) величины.

Параметр  $\xi(x)$  имеет простой физический смысл; это — параметр адiabатичности, характеризующий отношение времени взаимодействия к периоду колебания осциллятора, имеющего энергию  $\varepsilon$ .

Величина  $\Phi(\xi)$  есть фактор адиабатичности, который здесь определяет зависимость  $\langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle$  от параметра адиабатичности.

Наконец, функция  $F(x, \xi_0)$ , которую можно назвать функцией адиабатичности, характеризует относительное изменение фактора адиабатичности за счет ангармоничности колебаний.

Для конкретизации  $F$  нужно вычислить интеграл (2.10). Расчет упрощается в двух предельных случаях:  $z \ll 1$  и  $z \gg 1$ . При неадиабатическом взаимодействии  $\xi \ll 1$   $\Phi(\xi) = 1$ , в противоположном случае адиабатического взаимодействия  $\xi \gg 1$  результат расчета дает известную зависимость Ландау — Теллера

$$(3.4) \quad \Phi(\xi) \cong 8 \sqrt{1/3\pi} \xi^{7/8} \exp(-3\xi^{2/3})$$

Для промежуточных значений  $\xi$  требуется численный расчет  $\Phi(\xi)$ , результат которого для  $0 \leq \xi \leq 20$  (с относительной погрешностью  $\pm 20\%$ ) приведен в [2] и представляется в виде

$$(3.5) \quad \Phi(\xi) \approx 1/2 [3 - \exp(-2/3 \xi)] \exp(-2/3 \xi)$$

Соответственно при  $\xi \ll 1$  имеет место  $F = 1$  и (3.3) переходит в уравнение, описывающее колебательную релаксацию в случае неадиабатического взаимодействия, решение которого исследовано в [1]. В этом случае (3.3) совпадает также с диффузионным уравнением, полученным для осцилляторов Морзе [7] в рамках феноменологической диффузионной теории Крамерса, предполагающей независимость коэффициента трения от колебательной энергии. Роль коэффициента трения здесь играет величина  $1/\tau_1$ .

В более распространенном случае  $\xi_0 \gg 1$  для описания колебательной релаксации в области невысоких энергий уравнение (3.3) с учетом (3.4) можно приближенно записать в виде

$$(3.6) \quad a \frac{\partial f}{\partial \tau} \cong \frac{\partial}{\partial x} \left\{ x \exp(\xi_0^{2/3} x) \left( \frac{\partial f}{\partial x} + af \right) \right\}$$

Из уравнений (3.3), (3.6) и (3.2) следует, что различие в релаксации функции распределения ангармонических и гармонических осцилляторов зависит от величины  $\xi_0$ . При  $\xi_0 \ll 1$  оно обусловлено отличием в коэффициенте диффузии величины  $2(1 - \sqrt{1-x})$  от  $x$  и проявляется в основном при  $x \sim 1$ . При  $\xi_0 \gg 1$  это отличие характеризуется наиболее сильной зависимостью от  $x$  вида  $\exp(\xi_0^{2/3} x)$ . Поэтому при адиабатическом взаимодействии релаксация функции распределения ангармонических осцилляторов может значительно отличаться от релаксации гармонических осцилляторов и в области невысоких энергий (даже при  $x \ll 1$ ); в этом же случае взаимодействия будет наблюдаться наибольшее отличие времени релаксации средней энергии от величины  $\tau_1$  и вида релаксационного уравнения для энергии от обычного экспоненциального.

Представляет интерес детальное исследование кинетики процесса дезактивации (и возбуждения) колебаний в зависимости от значения параметра  $\xi_0$  путем численного или приближенного аналитического решения уравнения (3.3), а также уравнения, которое получается при использовании вместо (2.13) более общей зависимости (2.17) (в последнем ряду с  $F(x, \xi_0)$  появятся функции  $F_n(x, \xi_0) = \Phi(n\xi) / \Phi(n\xi_0)$ ). Существенно, что для определения влияния ангармоничности на кинетику процесса величину  $\tau_1$  можно не конкретизировать. Полезно учесть, что  $\tau_1$  выражается через вероятность возбуждения первого колебательного уровня гармонического осциллятора, значение которой можно определить экспериментальным (или расчетным) путем.

В заключение отметим, что условие слабого взаимодействия, на котором основано диффузионное приближение, выполняется тем лучше, чем адиабатичнее столкновения, т. е. чем больше  $\xi_0$ , и для любого взаимодействия оно предполагает  $\tau_1 \gg \tau_0$ .

Поступила 30 VII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сафарян М. Н., Пручкина Н. М. К колебательной релаксации ангармонических осцилляторов. Теорет. и эксперим. химия, 1970, т. 6, вып. 3.
2. Kesk J., Carrier G. Diffusion theory of nonequilibrium dissociation and recombination. J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, No. 7.
3. Brau C. A. Classical theory of vibrational relaxation of anharmonic oscillators. Physica, 1972, vol. 58, No. 4.
4. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., «Наука», 1965.
5. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., «Химия», 1970.
6. Сафарян М. Н., Ступоченко Е. В. Вращательная релаксация двухатомных молекул в легком инертном газе. ПМТФ, 1964, № 4.
7. Bak T. A., Andersen K. Dissociation of diatomic molecules considered as diffusion in phase space. Danske videnskabernes Selskab. Mat.-fys. Medd., 1961, vol. 33, No. 7.