

**КИНЕТИКА ДЕЗАКТИВАЦИИ КОЛЕБАНИЙ
ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ В СРЕДЕ
ИНЕРТНОГО ГАЗА С УЧЕТОМ СПОНТАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

М. Н. Сафарян

(Москва)

В диффузионном приближении рассмотрена кинетика процесса дезактивации колебаний излучающих ангармонических и гармонических осцилляторов в среде инертного газа. Приведены предельные решения для процесса чисто радиационной дезактивации классического осциллятора Морзе и гармонического осциллятора. Показано, что с увеличением влияния спонтанного излучения роль ангармоничности колебаний в процессе дезактивации возрастает; начальное инверсное (и любое) распределение релаксирует тем медленнее, чем выше энергетически оно расположено, т. е. чем больше эффект ангармоничности. Результаты представляют интерес для систем со значительной заселенностью верхних колебательных уровней молекул, которая может возникнуть в результате химической реакции или оптической накачки газа.

Учет ангармоничности колебаний при описании колебательной релаксации двухатомных молекул без учета излучения показал, что в среде инертного газа дезактивация колебаний ангармонических осцилляторов по сравнению с гармоническими происходит со значительной перезаселенностью верхних уровней [1], а в чистом молекулярном газе квазистационарное распределение инверсно на верхних уровнях [2]. В дальнейшем было показано, что связанный с ангармоничностью эффект инверсности в чистых газах уменьшается (и исчезает) как из-за колебательно-поступательных, так и в результате радиационных переходов с верхних уровней [3-5]. Интересно также оценить влияние фактора ангармоничности на релаксацию колебаний молекул в среде инертного газа при наличии излучения и общее влияние излучения на процесс дезактивации колебаний в случае, когда нет обмена колебательными квантами. Качественно без конкретизации модели молекулы это сделано ниже.

Рассматривается система двухатомных молекул-осцилляторов Морзе (и гармонических осцилляторов) в среде инертного газа, играющего роль термостата с температурой T . В начальный момент времени колебательная энергия осцилляторов значительно превышает величину kT .

Осциллятор может терять энергию за счет столкновений с частицами термостата и в результате радиационных переходов. Для описания кинетики изменения функции распределения молекул $f(\epsilon, t)$ по колебательной энергии ϵ предполагается возможным использование диффузионной теории; кроме обычных в теории термической релаксации условий (см. далее) здесь это требует рассмотрения дезактивации высоковозбужденных осцилляторов, $\nu \gg 1$ (ν — номер колебательного уровня).

Кинетическое уравнение для $f(\epsilon, t)$ состоит из членов, описывающих термическую [1] и радиационную дезактивацию колебаний молекул; оно имеет следующий вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left\{ B \left(\frac{\partial f}{\partial \epsilon} - f \frac{\partial \ln f^0}{\partial \epsilon} \right) \right\} + \frac{\partial}{\partial \epsilon} \{ Jf \} \quad \left(B = \frac{\langle (\Delta \epsilon)^2 \rangle}{2\tau_*} \right) \quad (1)$$

Здесь J — интенсивность излучения молекулы; $f^0(\epsilon)$ — равновесная функция распределения, соответствующая температуре T ; B — коэффициент «диффузии» в пространстве ϵ ; τ_* — время свободного пробега молекул; $\langle(\Delta\epsilon)^2\rangle$ — квадрат изменения энергии в результате столкновения молекулы с частицей термостата, усредненный по всем столкновениям в единицу времени; диффузионное приближение справедливо, если $\langle(\Delta\epsilon)^2\rangle \ll \epsilon_*^2$ (ϵ_* — область изменения $f(\epsilon, t)$).

Получим величину J для классического осциллятора Морзе¹.

Интенсивность дипольного излучения равна

$$J = \frac{2e}{3c^3} \langle \ddot{r}^2 \rangle \quad (2)$$

Здесь c — скорость света, e — заряд электрона, r — межатомное расстояние, угловые скобки обозначают усреднение по всем значениям r при данном значении колебательной энергии ϵ , точки — дифференцирование по времени.

Траектория внутримолекулярного движения $r(t)$ определяется из уравнения

$$\dot{r} = \sqrt{\frac{2}{\mu}(\epsilon - V(r))}$$

где μ — приведенная масса молекулы, $V(r)$ — внутримолекулярный потенциал. В случае осциллятора Морзе

$$V(r) = D(1 - e^{-\beta(r-r_e)})^2$$

где D — энергия диссоциации молекулы, имеем

$$r(t) = r_e + \frac{1}{\beta} \ln \frac{1 - \sqrt{x} \cos \omega t}{1 - x} \quad (3)$$

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

Отсюда

$$\ddot{r}(t) = \frac{\omega_0^2}{\beta} \frac{(1-x) \sqrt{x}}{(1 - \sqrt{x} \cos \omega t)^2} (\cos \omega t - \sqrt{x}) \quad (4)$$

По определению

$$\langle \ddot{r}^2 \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \ddot{r}^2 d(\omega t)$$

Усредняя (4), имеем

$$\langle \ddot{r}^2 \rangle = \frac{\omega_0^4}{\beta^2} (1-x)^2 \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \frac{(x - \sqrt{x} \cos y)^2}{(1 - \sqrt{x} \cos y)^4} dy \quad (5)$$

Подставляя результат интегрирования (5) в (2), получаем интенсивность излучения диполя-осциллятора Морзе

$$J = \frac{e^2 \omega_0^4}{3c^3 \beta^2} x \sqrt{1-x} = \frac{e^2}{3c^3} \beta^2 \left(\frac{2D}{\mu} \right)^2 x \sqrt{1-x} \quad (6)$$

При $\epsilon/D \ll 1$ осциллятор Морзе эквивалентен гармоническому и (6) при этом переходит в обычное выражение для интенсивности дипольного

¹ Заметим, что приближение классического осциллятора Морзе особенно полезно в применении к дезактивации верхних уровней, поскольку позволяет учитывать и многоквантовые переходы.

излучения гармонического осциллятора

$$J = \frac{2}{3} \frac{\omega_0^2}{\mu c^3} \varepsilon \equiv A_0 \varepsilon = A_0 \hbar \omega_0 \frac{\varepsilon}{\hbar \omega_0} \quad (7)$$

где A_0 — коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения.

С учетом (7) формулу (6) удобно представить в виде

$$J = \frac{1}{\tau_0} \varepsilon \sqrt{1 - \varepsilon/D} = \frac{1}{\tau_0} \frac{\varepsilon}{\hbar \omega_0} \hbar \omega(\varepsilon) \quad (8)$$

Здесь $\tau_0 = A_0^{-1}$ — время жизни нижнего колебательного уровня осциллятора Морзе, а $\omega(\varepsilon)$ — частота, соответствующая энергии ε .

Влияние излучения на процесс дезактивации зависит от соотношения членов в правой части уравнения (1), т. е. от соотношения между величинами $B/\varepsilon_* \approx B/D$ и J .

Рассмотрим предельный случай $JD \gg B$, когда термической релаксацией можно пренебречь; этот случай допускает простое аналитическое решение и позволяет выявить различие в процессе излучательной дезактивации осцилляторов Морзе и гармонических осцилляторов, т. е. определить роль ангармоничности колебаний для процесса радиационной релаксации. Имеем

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \{Jf\} \quad (9)$$

Отличные от нуля решения уравнения (9) при условии сохранения полного числа частиц с учетом (8) и (7) имеют соответственно для осцилляторов Морзе (f_1) и гармонических осцилляторов (f_2) следующий вид:

$$f_1(x, \tau) = \frac{x_0 \sqrt{1-x_0}}{x \sqrt{1-x}} \psi(x_0) \quad (10)$$

$$x_0 = \frac{4ye^\tau}{(1+ye^\tau)^2}, \quad y = \frac{1-\sqrt{1-x}}{1+\sqrt{1-x}}, \quad ye^\tau < 1$$

$$f_2(x, \tau) = e^\tau \psi(xe^\tau), \quad xe^\tau < 1 \quad (11)$$

Здесь $\tau = t/\tau_0$, $x = \varepsilon/D$, $\psi(x)$ — начальная функция распределения ($\psi(x) = f(x, 0)$).

Из сравнения (10) и (11) можно видеть, что изменение во времени функции распределения ангармонических и гармонических осцилляторов в результате радиационной дезактивации значительно отличается. Это отличие заметно и при $x \ll 1$, если $e^\tau \gg 1$, и особенно в остальной области значений x при любом τ ; в частности, границы обращения в нуль функций f_2 и f_1 существенно сдвинуты: $f_2 = 0$ при $x \geq x_1 = e^{-\tau}$, а $f_1 = 0$ лишь при $x \geq x_2 = 4e^{-\tau} (1 + e^{-\tau})^{-2} < x_1$. Ангармоничность колебаний влияет и на характер изменения формы начального распределения, поскольку производные $\partial f_1/\partial x$ и $\partial f_2/\partial x$ также значительно отличаются; например, столбчатая форма начального распределения для f_2 со временем, передвигаясь по x , в основном просто сужается и поднимается, а для f_1 заметно искривление и размывание границы со стороны больших x .

Сказанное иллюстрируется фиг. 1 и 2, на которых показана релаксация двух начальных распределений для осцилляторов Морзе (сплошные кривые) и гармонических осцилляторов (пунктирные кривые). Фиг. 1 соответствует начальному больцмановскому распределению с температурой T_0 , $a_0 = D/kT_0 = 7$, на фигуре показана функция $f(x, \tau)/\psi(x)$ в различные моменты времени $\tau = t/\tau_0$; видно, что в области $x_1 < x < x_2$,

где $f_2 = 0$, еще сохраняется значительная доля начальной заселенности осцилляторов Морзе. Фиг. 2. иллюстрирует изменение начального распределения, имеющего при $x = 0.8$ острый максимум; здесь видно различие в изменении величины и формы функции распределения (при данных x, τ) ангармонических и гармонических осцилляторов.

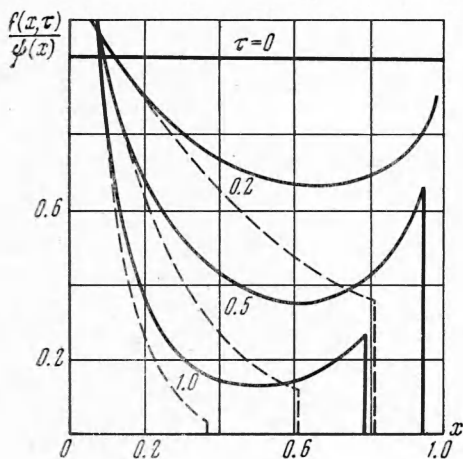
В реальных условиях трудно полностью исключить термическую релаксацию.

Аналитическое описание процесса в общем случае допускает лишь модель гармонических осцилляторов; приведем соответствующее решение.

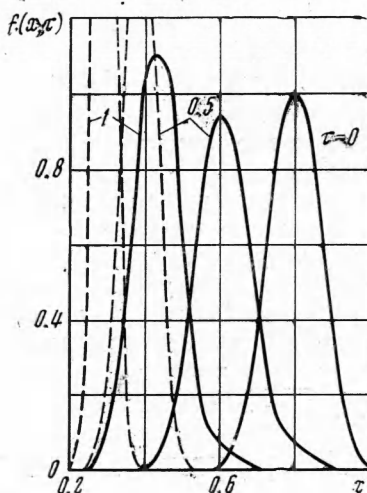
Коэффициент B для этой модели равен

$$B = kT\tau_v^{-1}\epsilon \tag{12}$$

где τ_v — время колебательной (термической) релаксации в системе.



Фиг. 1



Фиг. 2

Уравнение (1) с учетом (12) и (7) запишется в виде

$$a \frac{\partial f}{\partial \tau_1} = x \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + (a(1 + \alpha)x + 1) \frac{\partial f}{\partial x} + a(1 + \alpha)f \tag{13}$$

Здесь

$$\alpha = \tau_v / \tau_0, \quad \tau_1 = t / \tau_v, \quad a = D / kT$$

Заменим формально в уравнении (13) величину a на $a' = a(1 + \alpha)$ и τ_1 на $\tau_1' = (1 + \alpha)\tau_1$, тогда придем к обычному уравнению для термической релаксации гармонических осцилляторов в отсутствие излучения ($\alpha = 0$), решение которого в приближении $\psi(1) \approx 0$ известно (см., например, [6]).

В частности, для начальной δ — функции,

$$f(x, \tau_1) = \frac{a(1 + \alpha)e^{-a(1 + \alpha)x}}{1 - g} \exp\left\{-\frac{a(1 + \alpha)(x + x_0)g}{1 - g}\right\} I_0\left(\frac{2a(1 + \alpha)\sqrt{x_0 x g}}{1 - g}\right) \tag{14}$$

$$g = \exp\{- (1 + \alpha)\tau_1\}$$

($I_0(z)$ — модифицированная функция Бесселя нулевого порядка), а

начальное больцмановское распределение релаксирует по закону

$$f(x, \tau_1) = a_* e^{-a_* x} \frac{1}{a_*} = \frac{1}{a(1+\alpha)} + \left(\frac{1}{a_0} - \frac{1}{a(1+\alpha)} \right) e^{-(1+\alpha)\tau_1} \quad (15)$$

Следовательно, система излучающих осцилляторов релаксирует в среде инертного газа с сохранением формы больцмановского распределения, температура которого зависит от времени по формуле (17).

При $\alpha \gg 1$, $(\alpha\alpha)^{-1} \rightarrow 0$ (15) переходит в (11); при $\alpha \rightarrow 0$ (16) и (17) описывают термическую релаксацию [6].

Для осцилляторов Морзе неизвестно общее выражение для коэффициента B . При дезактивации верхних уровней в качестве приближения можно принять использованное в [1] выражение

$$B \cong 2D_k T \tau_v^{-1} \sqrt{1-x} (1 - \sqrt{1-x}) \quad (16)$$

Отметим, что оно справедливо, если зависимость $\langle (\Delta \epsilon)^2 \rangle$ от ϵ определяется в основном величиной $\langle r^2 \rangle$; это имеет место при неадиабатическом взаимодействии осцилляторов с частицами термостата, в частности, в системах типа $\text{JCl} + \text{He}$ или $\text{CO} + \text{H}$ (масса каждого атома молекулы существенно превышает массу частицы) и типа $\text{HBr} + \text{Ar}$ (масса частицы много больше массы легкого атома молекулы).

Решение уравнения (1) с (8), (16) может быть получено численным путем при граничном условии, соответствующем сохранению полного числа осцилляторов. Но некоторые качественные оценки влияния излучения на релаксацию осцилляторов Морзе можно сделать из самого уравнения. Это уравнение имеет более простой вид, если его записать для функции $\Phi = f \sqrt{1-x}$, а именно

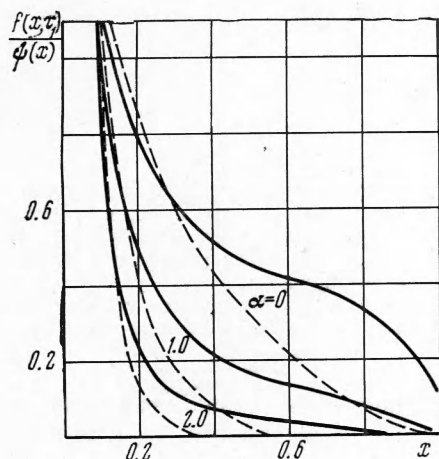
$$a \frac{\partial \Phi}{\partial \tau_1} = 2 \sqrt{1-x} (1 - \sqrt{1-x}) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + [a(2 \sqrt{1-x} (1 - \sqrt{1-x}) + \alpha \sqrt{1-x}x) + 1] \frac{\partial \Phi}{\partial x} + a(1 + \alpha \sqrt{1-x}) \Phi \quad (17)$$

При $\alpha \gg 1$ в пределе (17) переходит в (9) с (8), решение которого есть (10); при $\alpha \rightarrow 0$ (17) описывает термическую релаксацию [1]. При $\alpha \neq 0$ из (17) следует, что формальное увеличение из-за излучения величин a и τ_1 (сравните (13)) здесь нелинейно по x , фактически вместо a стоит величина $a \sqrt{1-x}$, поэтому при $x \ll 1$ влияние излучения будет близким к гармоническим осцилляторам, а при больших x , $x \sim 1$ — существенно меньшим.

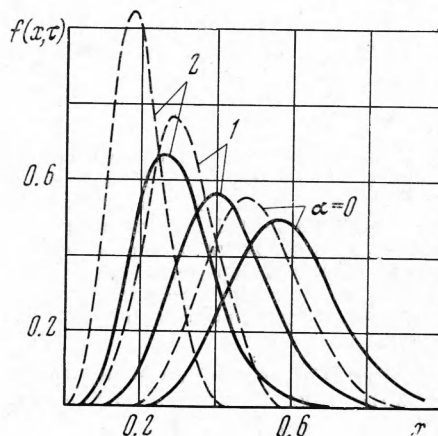
На фиг. 3 и 4 приведены результаты численного расчета для использованных выше (фиг. 2 и 3) начальных распределений (температура термостата соответствует значению $a = 30$), функции $f(x, \tau_1) / \psi(x)$ (фиг. 3) и $f(x, \tau_1)$ (фиг. 4) показаны в момент времени $\tau_1 = t / \tau_v = 0.5$ при нескольких значениях параметра $\alpha = \tau_v / \tau_0$. С увеличением α (а также τ_1) различие между релаксацией осцилляторов Морзе и гармонических осцилляторов возрастает, приближаясь при $\alpha \gg 1$ к предельному случаю (фиг. 1 и 2); для сопоставления фиг. 1 и 2 и фиг. 3 и 4 следует учесть, что $\tau = \alpha \tau_1$. На фиг. 3 и 4 сплошные кривые также относятся к осцилляторам Морзе, пунктирные — к гармоническим осцилляторам.

Из проведенного выше рассмотрения следует: влияние излучения на процесс дезактивации колебаний осцилляторов в среде инертного газа зависит от величины отношения времени колебательной релаксации к

времени радиационной жизни нижнего уровня $-\tau_v/\tau_0$. При $\tau_v/\tau_0 \gg 1$ дезактивация классических осцилляторов описывается формулами (10) и (11), позволяющими представить предельную тенденцию влияния фактора ангармоничности при наличии излучения. Для системы гармонических осцилляторов влияние излучения эквивалентно формальному уменьшению температуры термостата и временного масштаба процесса в $(1 + \tau_v/\tau_0)$



Фиг. 3



Фиг. 4

раз. Для осцилляторов Морзе это влияние зависит от области энергии дезактивации, при $\epsilon \ll D$ оно аналогично гармоническим осцилляторам, при $\epsilon \sim D$ — существенно меньше. Ангармоничность значительно замедляет дезактивацию колебаний верхних уровней излучающих осцилляторов. В целом излучение усиливает сравнительную перезаселенность верхних уровней осцилляторов Морзе, релаксирующих в среде инертного газа.

Автор благодарит Н. Н. Магретову за выполнение численного расчета.

Поступила 6 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Сафарян М. Н., Пручкина Н. М. К колебательной релаксации ангармонических осцилляторов. Теорет. и эксперим. химия, 1970, т. 6, № 3.
2. Treanor C. E., Rich J. W., Rehm R. G. Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange — dominated collisions. J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, No. 4.
3. Grau S. A., Caledonia G. E., Center R. E. Nonequilibrium vibrational distribution functions in infrared active anharmonic oscillators. J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, No. 8.
4. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетика колебательного обмена в молекулах. Усиление излучения в галогеноводородах при электрической и химической накачках. ЖЭТФ, 1970, т. 59, вып. 2.
5. Caledonia G. E., Center R. E. Vibrational distribution functions in anharmonic oscillators. J. Chem. Phys., 1971, vol. 55, No. 2.
6. Rubin R. J., Shuler K. E. Relaxation of vibrational nonequilibrium distributions. I. Collisional relaxation of a system of harmonic oscillators. J. Chem. Phys., 1956, vol. 25, No. 1.