Краткие сообщения по физике № 10 1983

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ МУЛЬТИПЛЕТОВ ВЫРОЖДЕННЫХ МОД МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

А. С. Бруев, В. К. Конюхов

УДК 533.5

Получены характерные частоты колебательной релаксации мультиплетов вырожденных мод многоатомных молекул. С помощью найденных частот описана релаксация неравновесного запаса колебательных квантов в мультиплете.

В первом приближении перенормировка длинноволновой части спектра частот релаксации (СЧР) населенностей колебательного мультиплета многоатомной молекулы, обусловленная влиянием обратных переходов, в случае одноквантовых переходов может быть учтена при переходе к независящим от номера уровня вероятностям переходов, когда все вероятности прямых переходов совпадают с соответствующей наименьшей вероятностью перехода в мультиплете, а в качестве вероятности обратных переходов используется величина, получаемая при усреднении по мультиплету вероятностей обратных переходов между уровнями. Если не учитывать многоквантовые переходы, то такое приближение будет эквивалентно зонной модели - эквидистантной системе уровней с вероятностями одноквантовых переходов, не зависящими от номера уровня /I/. Для зонной модели при бесконечном числе уровней СЧР оказывается непрерывным, причем его длинноволновая и коротковолновая границы определяются формулой

$$|\Theta_{1,\infty}| = 1 + \xi \mp 2\xi^{1/2}, \qquad (I)$$

где $\Theta_{1,\infty} = \omega_{1,\infty}/P^{min}_{n+2,n}$, $\xi = \langle P_{n,n+1}\rangle/P^{min}_{n+1,n}$, $P^{min}_{n+1,n}$ - вероятность VT перехода между уровнями $n+1$ и n.

Наличие в спектре мультиплета локализованных последовательностей многоквантовых переходов между уровнями (дефектов) в общем случае должно приводить к отщеплению от СЧР "быстрых" частот релаксации. Таким частотам соответствует последовательность промежуточных максимумов во временной зависимости населенностей мультиплетных состояний, аналогично тому, как это имеет место для вращательной релаксации двухатомных молекул /2/, /3/, когда заметная разница частот RT релаксации в длинноволновой части СЧР обусловлена сильной (экспоненциальной) зависимостью вероятностей переходов от номера уровня.

Рассмотрим один из примеров локализованных в спектре мультиплета переходов, когда дефект представляет собой двухквантовый переход между уровнями $n+1$ и $n-1$. При этом будем считать, что

$$P_{n-1,n+1} = \xi^2 P_{n+1,n-1}, \quad P_{n+1,n-1} = \mu P^{min}_{n+1,n}. \tag{2}$$

Для "быстрой" частоты, отщепившейся от зонного СЧР, при $\mu < 1$ имеем

$$|\theta_g| \simeq 1 + \xi + \frac{1}{2}\mu + (4\xi^2 + \frac{1}{4}\mu^2)^{1/2}. \tag{3}$$

Формула (3) является интерполяционной, при $\xi = 0$ она соответствует наибольшей частоте релаксации в трехуровневой системе, образующей дефект, а при $\mu = 0$ совпадает с формулой (I) для коротковолновой границы в зонной модели с одноквантовыми переходами.

Рассмотрим релаксацию запаса колебательных квантов для зонной модели с бесконечным числом уровней. С помощью уравнения для изменения запаса квантов q

$$\frac{dq}{dt} = - P^{min}_{n+1,n} \sum_n \{N_{n+1} - \xi N_n\} \tag{4}$$

и больцмановской формы квазистационарного распределения $N_n^{(k)}$, возникающего из-за быстрого резонансного обмена колебательными квантами,

$$N_n^{(k)} = (1 + q)^{-1} \left(\frac{q}{1 + q}\right)^n \tag{5}$$

получим замкнутое нелинейное релаксационное уравнение (НРУ) вида

$$\left[P_{n+1,n}^{min}\right]^{-1} \frac{dq}{dt} = - \frac{q - \eta}{(1 + \eta)(1 + q)}, \tag{6}$$

где $\eta = \xi(1 - \xi)^{-1}$ – запас колебательных квантов при мгновенном значении температуры газа. Определим скорость релаксации запаса колебательных квантов τ_{VT}^{-1} как

$$\tau_{VT}^{-1} = - (P_{n+1,n}^{min})^{-1} \frac{1}{q - \eta} \frac{dq}{dt}. \tag{7}$$

Из (6) находим

$$\tau_{VT}^{-1} = \left[(1 + \eta)(1 + q)\right]^{-1}. \tag{8}$$

Из (8) видно, что скорость колебательной релаксации в зонной модели зависит от уровня возбуждения, причем для больших уровней возбуждения скорость релаксации меньше. Отметим, что для релаксации системы слабо ангармонических осцилляторов зависимость скорости релаксации от уровня возбуждения имеет обратный характер /4/. Уменьшение скорости релаксации с ростом уровня возбуждения для зонной модели обусловлено медленной релаксацией населенностей в верхней части мультиплета.

При большой степени разбавления инертным газом, когда $\xi = const$, частота релаксации, определяющая временную асимптотику запаса квантов, в соответствии с (6) определяется выражением

$$|\theta_q| = |\omega_q| / P_{n+1,n}^{min} = (1 - \xi)^2. \tag{9}$$

Отметим, что $|\theta_q| > |\theta_1|$ и, следовательно, характерное время VT релаксации запаса квантов меньше характерного времени для VT релаксации населенностей состояний.

В случае чистого газа следует учесть влияние на θ_q нагрева газа из-за колебательной релаксации. Используя соответствующий закон сохранения

$$3T + q\Delta E = \mathrm{const}, \tag{10}$$

где ΔE - среднее расстояние между уровнями мультиплета, T - температура газа, с учетом тепловой перенормировки имеем

$$|\theta_q^{(T)}| = (1 - \xi)^2 + \frac{1}{3}\xi\ln^2\xi. \tag{11}$$

Из (II) следует, что нагрев газа уменьшает характерное время VT релаксации запаса квантов.

Точное решение НРУ (6) удается получить только в наиболее простом случае бесконечного разбавления молекулярного газа инертным, когда $\eta = q_\infty$, где q_∞ - равновесное значение запаса квантов. Интегрируя уравнение (6), получаем

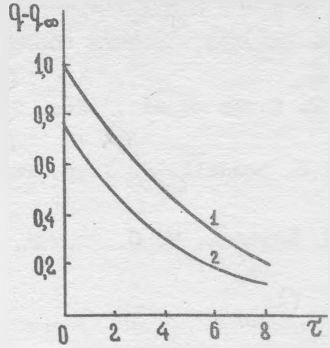
$$\tau = -(1 + q_\infty)^2\ln\left[(q - q_\infty)/(q_0 - q_\infty)\right] + (1 + q_\infty)(q_0 - q), \tag{12}$$

где $\tau = P^{min}_{n+1,n}t$, q_0 - начальное значение запаса квантов. Найденная с помощью (I2) зависимость $q(\tau)$ при $q_0 = 2$, $\xi = 0{,}5$ (при $T = 300$ К такому значению ξ соответствует шестой мультиплет молекулы CO_2 с равновесным запасом квантов $q_\infty = 1$), приведена на рис. I.

При приближенном решении в случае чистого газа поступим следующим образом. Введем переменную $\tau = P^{min}_{n+1,n}t$. После такой замены изменяется вид левой части уравнения (6)

$$(P^{min}_{n+1,n})^{-1}\frac{dq}{dt} = \frac{dq}{d\tau}\left[1 + \tau(P^{min}_{n+1,n})^{-1}\frac{dP^{min}_{n+1,n}}{dq}\frac{dq}{d\tau} + \ldots\right]. \tag{13}$$

Для решения НРУ с преобразованной левой частью применим итерационный способ решения, положив порядок итерации равным степени удерживаемой производной $dq/d\tau$. Хотя получающиеся при этом итерационные уравнения также нелинейны, "степень их нелинейности" за счет введения переменной $\tau = P^{min}_{n+1,n}t$, учитывающей сильную температурную зависимость $P^{min}_{n+1,n}$, становится гораздо ниже нелинейности исходного уравнения. Ограничившись умерен-



Р и с. I. Релаксация запаса колебательных квантов в шестом мультиплете молекулы CO_2 ($q_0 = 2$, $T = 300$ K): I – в условиях разбавления инертным газом ($q_\infty = 1$); 2 – для чистого газа ($q_\infty \approx 0{,}76$)

ным уровнем возбуждения, рассмотрим решение итерационного уравнения первого порядка. Приближенное решение получим, сращивая временные асимптотики решения при $\tau \to 0, \infty$. Имеем

$$q(\tau) \cong q^{(s)}(\tau) = q_\infty + (q_0 - q_\infty - \alpha_1 - \ldots - \alpha_s)\exp\left[-\theta_q^{(T_\infty)}\tau\right] + \\ + \alpha_1\exp\left[-2\theta_q^{(T_\infty)}\tau\right] + \ldots + \alpha_s\exp\left[-(s+1)\theta_q^{(T_\infty)}\tau\right], \quad \text{(I4)}$$

где величина $\theta_q^{(T_\infty)}$ соответствует значению $T = T_\infty$. При $s = 1$, используя (6) и (II), для α_s получаем

$$\alpha_1 = \frac{q_0 - \eta_0}{(1 + \eta_0)(1 + q_0)}\left[\theta_q^{(T_\infty)}\right]^{-1} - (q_0 - q_\infty). \quad \text{(I5)}$$

Расчет скорости релаксации τ_{VT}^{-1} по формуле (7) с использованием формулы для $q^{(1)}(\tau)$ показывает, что соответствущая погрешность максимальна при промежуточных значениях функции $q(\tau)$ и при $q_0 = 2$, $\varepsilon = 0{,}5$ не превышает 3%. Соответствущая приближенная зависимость для $q(\tau)$ приведена на рис. I.

Поступила в редакцию
I февраля I983 г.

Литература

I. А. С. Бруев, В. К. Конюхов, Краткие сообщения по физике ФИАН № 5, 3 (1982).

2. K. G. Anlayf, P. J. Kuntz et al., Disc. Farad. Soc., 44, 1983 (1967).

3. J. C. Polanyi, R. B. Woodall, J. Chem. Phys., 56, 1953 (1972); 57, 1574 (1972).

4. С. А. Лосев, О. П. Шаталов, М. С. Яловик, ДАН СССР, 195, 585 (1970).

Краткие сообщения по физике № 10 1983

ОБ АНОМАЛИЯХ ИНТЕНСИВНОСТИ РЭЛЕЕВСКОГО И КВАЗИУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ВБЛИЗИ ТОЧЕК ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛЕ НИОБАТА БАРИЯ-НАТРИЯ

В. С. Горелик, С. В. Иванова, И. И. Наумова

УДК 535.36I

В кристаллах НБН обнаружено возрастание интенсивности квазиупругого рассеяния, а также уменьшение интенсивности рэлеевского рассеяния вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода.

В настоящей работе исследовалась температурная зависимость интенсивности рэлеевского и квазиупругого ($\Omega \leqslant 10-100$ см$^{-1}$) рассеяния света в кристалле ниобата бария-натрия (НБН). Интерес к этому кристаллу обусловлен его аномально высокими нелинейными характеристиками, а также наличием по крайней мере двух структурных переходов: при $T_i = 573$ К (переход в несоразмерную фазу) и при $\Theta = 845$ К (сегнетоэлектрический фазовый переход).