Краткие сообщения по физике № 5 1982

ЗОННАЯ МОДЕЛЬ КАК ТОЧНО РЕШАЕМАЯ ЗАДАЧА ТЕОРИИ VT-РЕЛАКСАЦИИ

А. С. Бруев, В. К. Конюхов

УДК 533.5

Получено точное решение задачи о VT-релаксации в модели релаксационной зоны.

В заметке рассматривается точное решение задачи о VT-релаксации для зонной модели, когда релаксация происходит из-за переходов между соседними уровнями эквидистантного спектра с вероятностями переходов, независящими от номера уровня. При конечном числе уровней такая модель соответствует участку колебательного или вращательного спектра многоатомной молекулы и наиболее простым способом учитывает расщепление ангармонизмом или внешним полем молекулярных состояний.

Балансное уравнение для населенностей, соответствующее этой задаче, после замены переменных $N_n = N'_n - N'_{n+1}$, $N'_0 = 1$ принимает вид

$$\dot{N}'_n = P_{10}\left[N'_{n+1} + \xi N'_{n-1} - (1 + \xi)N'_n\right], \qquad \text{(I)}$$

где $\xi = \exp(-\Delta E/T)$, ΔE - расстояние между уровнями, T - температура термостата, P_{10} - вероятность перехода между уровнями. Запишем уравнение (I) в эквивалентной форме

$$\frac{d}{dt}\langle n|\Psi_t\rangle + \sum_m \langle n|R|m\rangle\langle m|\Psi_t\rangle = \langle n|F_t\rangle, \qquad (2)$$

где $\langle n|\Psi_t\rangle = N'_n(t)$, $\langle n|F_t\rangle = P_{01}\delta_{n,1}$ и введен релаксационный оператор R с матричными элементами

$$\langle n|R|n\rangle = P_{10}(1+\xi),\ \langle n|R|n+1\rangle = -P_{10},$$
$$\langle n|R|n-1\rangle = -P_{10}\xi. \qquad (3)$$

Для расчета спектра частот релаксации рассмотрим диагональный матричный элемент G_{nn} лаплас-образа функции Грина для уравнения (2). Можно показать /I/, что величины $G_{nn}(\omega)$ удовлетворяют уравнению вида

$$G_{nn} = G_{nn}^{(0)} + G_{nn}^{(0)}\Sigma_{nn}G_{nn}, \qquad (4)$$

где $G_{nn}^{(0)} = (\omega + R_{nn})^{-1}$, а определением "собственной энергии" Σ_{nn} является разложение

$$\Sigma_{nn} = \sum_{m\neq n} R_{nm}G_{mm}^{(0)}R_{mn} + \sum_{\substack{m\neq n\\ q\neq n}} R_{nm}G_{mm}^{(0)}R_{mq}G_{qq}^{(0)}R_{qn} + \ldots . \qquad (5)$$

Для конечного числа уровней можно найти точные выражения для Σ_{nn}. Так, например, для трех- и четырехуровневой системы имеем

$$\Sigma_{11}^{(3)} = (1+\xi-\theta)Z,\quad \Sigma_{11}^{(4)} = (1+\xi-\theta)\frac{Z}{1-Z}, \qquad (6)$$

здесь $Z = \xi/(1+\xi-\theta)^2$, $\theta = \omega/P_{10}$. Зависимость наименьшей частоты релаксации от температуры $\theta_1^{(i)}(\xi)$ при $i = 3, 4, 5$, найденная с помощью решения уравнения (4), приведена на рис. I.

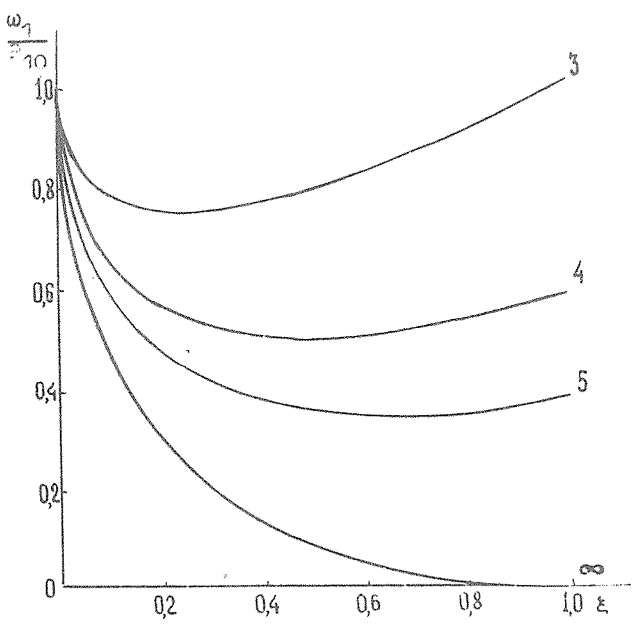
При бесконечном числе уровней нет необходимости делать замену переменных в балансном уравнении. В этом случае точное решение задачи получается методом преобразования Лапласа:

$$N_n(t) = (1-\xi)\xi^n + \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{d\theta}{\theta}\exp(-P_{10}\theta t)\{J_1(\theta) - J_2(\theta)\},$$

$$\theta_{1,2} = 1 + \xi \mp 2\sqrt{\xi},$$

$$J_{1,2}(\theta) = \left[1 - \frac{1}{2}(1 + \xi - \theta) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(1 + \xi - \theta)^2 - \xi}\right] \times$$
$$\times \left[\frac{1}{2}(1 + \xi - \theta) \mp \sqrt{\frac{1}{4}(1 + \xi - \theta)^2 - \xi}\right]^n. \tag{7}$$

Выписанное решение релаксирует при $t \to \infty$ к равновесному распределению $(1 - \xi)\xi^n$ с непрерывным спектром частот релаксации, заполняющим полосу $\theta_1 < \theta < \theta_2$. В соответствии с (7), при $\xi \to 1$ $\theta_1 \sim (1/4)(1 - \xi)^2 \to 0$ и, следовательно, время установления равновесного распределения по уровням неограниченно возрастает. Отметим, что этот результат справедлив только для бесконечной системы уровней (см. рис. I).



Р и с. I. Зависимость наименьшей частоты релаксации от температуры для зонной модели

При $T \geq \Delta E$ для решения релаксационной задачи можно использовать диффузионное приближение. Рассматривая номер уровня как непрерывную переменную, имеем

$$N_{n\pm 1} = N_n \pm \frac{\partial N_n}{\partial n} + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 N_n}{\partial n^2} \pm \frac{1}{3!}\frac{\partial^3 N_n}{\partial n^3} + \ldots . \qquad (8)$$

Учет первых трех членов в разложении (8) приводит к уравнению диффузионного типа.

В диффузионном приближении для средней энергии находим

$$E(t) = E(\infty)\left[1 - \varepsilon(t)\right], \quad E(\infty) = \Delta E\,\frac{1+\xi}{2(1-\xi)},$$

$$\varepsilon(t) = \frac{4}{\pi}\,\frac{1-\xi}{1+\xi}\exp\left[-\frac{(1-\xi)^2}{2(1+\xi)}P_{10}t\right]\int_0^\infty d\nu\,\nu^2\left[\nu^2 + \left(\frac{1-\xi}{1+\xi}\right)^2\right]^{-2}\times$$
$$\times\exp\left[-\frac{\nu^2(1+\xi)P_{10}t}{2}\right], \qquad (9)$$

где $E(0) = 0$. Из (9) видно, что в диффузионном приближении релаксационный спектр непрерывен, причем

$$\Theta_1^{(\text{диф})} = \frac{1}{2}\,\frac{(1-\xi)^2}{1+\xi}. \qquad (10)$$

Это выражение согласуется с выражением для наименьшей частоты релаксации в высокотемпературном приближении. Однако спектр в (9) не ограничен сверху, хотя в действительности $\Theta_2 = 1 + \xi + 2\sqrt{\xi}$. Следовательно, диффузионное приближение определяет длинноволновую часть спектра и дает заметную погрешность на малых промежутках времени, когда $t \leqslant (P_{10}\Theta_2)^{-1}$. Вычисляя интеграл в (9), имеем

$$\varepsilon(t) = \left[1 + \frac{(1-\xi)^2}{1+\xi}P_{10}t\right]\left[1 - \operatorname{erf}\sqrt{\frac{(1-\xi)^2}{2(1+\xi)}P_{10}t}\right] -$$

$$- 2\sqrt{\pi}\left[\frac{(1-\xi)^2}{2(1+\xi)} P_{10}t\right]^{1/2} \exp\left[-\frac{(1-\xi)^2}{2(1+\xi)} P_{10}t\right]. \qquad (11)$$

Важным свойством полученной формулы является то, что ее нельзя аппроксимировать простой экспоненциальной зависимостью с одним временем релаксации. Отсюда следует, что наличие в молекулярном спектре групп уровней со свойствами релаксационной зоны требует более детального рассмотрения релаксационного процесса с учетом многих возможных каналов релаксации.

Если сравнить VT-релаксацию в зонной модели с релаксацией гармонического осциллятора, для которого справедливо уравнение Ландау – Теллера с одним временем релаксации

$$E(t) = E(\infty)\left[1 - \exp^{-1} P_{10}(1-\xi)t\right], \quad E(\infty) = \Delta E\xi(1-\xi)^{-1}, \qquad (12)$$

то можно отметить, что VT-релаксация в зонной модели протекает медленнее VT-релаксации гармонического осциллятора, что обусловлено более слабой зависимостью от номера уровня вероятности перехода $P_{n+1,n}$.

В области температур $T \leqslant \Delta E$ приближенный расчет релаксационного спектра можно провести, используя различные аппроксимации собственной энергии в (5), простейшие из которых получаются при учете конечного числа членов в (5) (теория возмущений в форме Бриллюэна – Вигнера).

Поступила в редакцию
7 декабря 1981 г.

Литература

1. А. С. Бруев, Препринт ФИАН № 123, М., 1981 г.