

ПЕРЕНАСЕЛЕННОСТЬ ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ В ХОЛОДНОЙ РЕШЕТКЕ

Я. Б. Зельдович, А. А. Овчинников

Рассмотрим молекулярный кристалл, состоящий, например, из двухатомных молекул. Молекулы обмениваются колебательной энергией и этот процесс более вероятен, чем превращение внутримолекулярной энергии в энергию решетки, т. е. в фононы. В работе одного из авторов [1] рассматривалось влияние ангармоничности на время жизни высоковозбужденных колебательных уровней в молекулярных кристаллах. При этом было отмечено сильное сужение энергетических зон для таких возбуждений. Состояния, в которых возбуждены вторые колебательные уровни (получающиеся как бы слипанием двух одноквантовых возбуждений) рассматривали Джортнер и Райс [2] и позднее Агранович [3]. В данной статье рассматривается другой аспект, связанный с тем, что можно считать приблизительно сохраняющимся общее число колебательных квантов (сокращенно "коквантов") N и искать стационарное состояние при данной температуре решетки T_1 и данном¹⁾ N .

Предметом нашего рассмотрения является распределение молекул по колебательным состояниям. В силу ангармоничности энергия двухквантового состояния ниже энергии двух одноквантовых состояний. Аналогичное соотношение имеет место и для более высоких состояний. Это можно выразить с помощью неравенства

$$\Delta E_r = E_{r-1} + E_1 - E_r - E_0 > 0, \quad r > 1, \quad (1)$$

где E_r – энергия ангармонического осциллятора; в случае потенциала Морзе она имеет вид (в системе единиц где $\Omega = 1$, $\hbar = 1$)

$$E_r = r - xr^2, \quad r \leq r_0 = 1/2x, \quad x = 1/4D, \quad (2)$$

где x – показатель ангармоничности, D – энергия диссоциации и r_0 – номер последнего колебательного уровня. При низкой температуре ре-

¹⁾ Приближенное сохранение полного числа внутримолекулярных квантов возможно, так как безызлучательные переходы с изменением числа коквантов связаны с рождением большого количества фононов N_p и поэтому крайне маловероятны. N_p приблизительно равно $\Omega/\omega_d \sim 20 \div 30$, где Ω – величина кокванта ($\sim 2 - 3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$), ω_d – дебаевская частота кристалла ($\sim 10^2 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, единственным процессом приводящим к изменению числа коквантов является процесс их высвечивания. Соответствующее время $t_p \approx 10^{-2} - 1 \text{ сек}$ для молекул, имеющих дипольный момент (CO, NO, HCl) и $t_p \approx 10^6 - 10^7 \text{ сек}$ [4] для молекул, не имеющих дипольного момента (O_2, N_2, H_2).

шетки осуществляется состояние с наименьшей энергией, т. е. при данном N возникает аномально большое число высоковозбужденных молекул с большим r , за счет уменьшения числа с малым $r = 1, 2, \dots$. Нормируем n_r — число r — возбужденных молекул на 1, так что

$$\sum n_r = 1, \quad \sum r n_r = N. \quad (3)$$

При такой нормировке n_r и N являются концентрациями r -тых возбуждений и общего числа квантов на одну молекулу.

В истинном термодинамическом равновесии

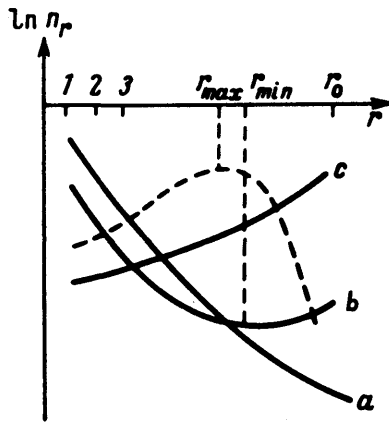
$$n_r = c \exp(-\beta E_r), \quad \beta = 1/kT_1. \quad (4)$$

Если же задано полное число коквантов, то (4) видоизменяется, принимая вид

$$n_r = c \exp \beta(\mu r - E_r). \quad (5)$$

При этом c и μ определяется с помощью (3). В гармоническом случае $E_r = r$ и для n_r получается распределение

$$n_r = (1 - \gamma) \gamma^r, \quad \gamma = N/(N + 1), \quad (6)$$



не зависящее от температуры, что естественно, так как обмен коквантами при этом происходит без участия решетки. В истинном равновесии ($\mu = 0, N = N_1$) $n(r)$ монотонно убывает с ростом r вплоть до r_0 (кривая a). Если же N больше равновесного ($N > N_1$), то n_r достигает минимума при некотором промежуточном $r = r_{min} = \ln(1/N)/2x\beta < r_0$ (кривая b). При уменьшении температуры r_{min} сдвигается влево и при достаточно низких температурах ($x\beta \gg 1$) может стать равным единице (кривая c). Для наглядности r_{min} можно представить в другой форме. Введем температуру $T_2 = T_2(N)$, при которой полное количество коквантов является равновесным, приближенно имеем $T_2 = \ln(1/N)$. Тогда получим $r_{min} = r_0 T_1/T_2$. Для больших r и, в частности, для $r > r_{min}$ важным является необратимый дрейф квантов к $r = r_0$, так как при достижении энергии диссоциации молекулы, происходит изменение полного числа коквантов. Скорость дрейфа к диссоциативному

пределу в стационарном режиме пропорциональна $n_{r_{min}}$ так как r_{min} играет роль барьера для этого процесса. Легко видеть, что

$$n_{r_{min}} \sim \exp(-DT_1/T_2^2). \quad (7)$$

Исследование ситуации при $r > r_{min}$ и, в частности, процесса диссоциации довольно затруднительно, так как диссоциирующая молекула сильно взаимодействует с окружением. В этом, однако, нет необходимости. В самом деле, вероятность перехода в единицу времени из $r-1$ в r сильно уменьшается с ростом r . Согласно [1] ее можно представить в виде

$$w_r = 1/r_r = 1/r_0 e^{-pr}, \quad (8)$$

где p для разных кристаллов меняется от 1 до 4, а $r_0 \sim 10^2/\Omega$. В то же время вероятность излучения слабо возрастает с ростом r , при некоторых, довольно больших r , эти вероятности сравниваются, вследствие чего конденсация возбуждений выше этих r практически не будет происходить. Для определения функции в этом случае будем исходить из кинетического уравнения, которое аналогично уравнению роста капель из пересыщенного пара [5]

$$\frac{dn_r}{dt} = w_r n_{r-1} n_1 - w_{r+1} n_r n_1 + \bar{w}_{r+1} n_{r+1} - \bar{w}_r n_r + \frac{1}{t_p} (n_{r+1} - n_r) + i_0 \delta_{r,1}, \quad \bar{w}_r = 1/r_r e^{-\Delta E_r \beta}; \quad (9)$$

i_0 — концентрация одинаковых возбуждений, рождающихся в единицу времени, например, в результате облучения, t_p — радиационное время жизни квантов (слабой зависимостью от r мы пренебрегаем). В стационарных условиях имеем

$$n_{r-1} n_1 - n_r e^{-\Delta E_r \beta} = \frac{r_r}{t_p} n_r, \quad (9a)$$

$$n_r = \frac{n_1^r e^{-E_r \beta} e^{E_1 r \beta}}{\prod_{k=2}^r \left(1 + \frac{r_k}{t_p} e^{-\Delta E_k \beta}\right)}. \quad (10)$$

Из (10) следует, что при $r < r_\beta = \ln(t_p/r_0)/2\alpha\beta + p$ распределение n_r в основном совпадает с равновесным (5). Когда $r > r_\beta$, n_r возрастает, достигая максимума при

$$r_{max} = 1/2 + \sqrt{\frac{2 \ln a_0}{p} - 7/4}, \quad a_0 = \frac{i_0 t_p^2}{r_0}, \quad (11)$$

после чего быстро падает; $n_r \sim \exp(-pr^2/2)$ при $r \rightarrow \infty$. Общий вид этой зависимости дан на рисунке (пунктирная кривая) при возбуждении облучением $r = 1$; система оказывается в сильно инверсном состоянии, что может быть использовано для экспериментального обнаружения конденсации коквантов. Важно отметить, что инверсность будет при $r > 1$, т. е. на частотах, отличающихся от частоты облучения. При прекращении облучения возникает или усиливается инверсность перехода $r = 2 \rightarrow r = 1$.

В заключение отметим, что эффект наиболее сильно проявляется при низких температурах (например, гелиевых) в молекулярных кристаллах, состоящих из двухатомных молекул N_2 , H_2 , O_2 , NO . Интересными являются так же кристаллы типа HCl , у которого значительно легче возбуждать одноквантовые уровни.

Все сказанное с некоторой модификацией относится так же к газам и жидкостям. При этом, однако, температуры должны быть достаточно низкими.

Добавление. Афанасьев, Беленов, Маркин, и Полуэктов (Письма в ЖЭТФ от 20 апреля 13, 462, 1971) рассматривают заселение верхних колебательных уровней и диссоциацию при возбуждении первого колебательного уровня; однако в этой статье не учитывается влияние ангармоничности.

Физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

Поступила в редакцию
9 апреля 1971 г.

Литература

- [1] А.А.Овчинников. ЖЭТФ, 57, 263, 1969.
- [2] J.Jortner, S.A.Rice. J.Chem. Phys., 44, 3364, 1966.
- [3] В.М.Агранович. ФТТ, 12, 562, 1970.
- [4] O.R.Bates, G.Poots. Proc. Roy. Soc., A66, 784, 1953.
- [5] Я.Б.Зельдович. ЖЭТФ, 12, 525, 1942.