

УДК 539.196.3

## СКОРОСТЬ РЕЛАКСАЦИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОСТИ

А. А. Овчинников и Н. С. Эришман

Рассмотрена диссипация колебательной энергии возбужденной молекулы в жидкости. Рассмотрение ведется на основе классических уравнений движения. Получено выражение для декремента затухания и исследована его зависимость от температуры. Показано, что скорость затухания колебаний в молекулярной жидкости на несколько порядков больше, чем в молекулярных кристаллах. Приведены соответствующие оценки.

Вопросы колебательной релаксации играют важную роль при изучении различных физико-химических процессов. Знание скорости дезактивации возбужденной молекулы позволяет описать кинетику процесса и рассчитать его температурные характеристики. В молекулярной спектроскопии при вычислении формы линии необходимо учитывать взаимодействия колебаний молекулы со средой, при этом мы приходим к задачам, аналогичным задачам о колебательной релаксации. С другой стороны, находя из эксперимента форму линии, можно определить характеристики взаимодействия молекулы со средой.

Имеется много работ, в которых исследуется колебательная релаксация в твердом теле и в газах (см., например, работы [1-3]). Однако соответствующих теоретических исследований о релаксации в жидкости в литературе имеется мало. Это связано, в частности, с трудностями, с которыми сталкиваются при построении теории жидкости. В связи с этим представляет интерес рассмотрение простых моделей, допускающих точное решение.

В данной работе на основе классического рассмотрения получено выражение для декремента затухания и исследована его зависимость от температуры. При построении модели было принято во внимание, что в жидкости в отличие от твердого тела на процессы диссипации колебательной энергии существенное влияние оказывает вращение молекул [4]. Ввиду этого обстоятельства предполагается, что затухание полностью определяется взаимодействием молекулярных вращений с колебаниями, а взаимодействием между поступательным и колебательным движением молекулы можно пренебречь. Это позволяет использовать следующую модель. Представим себе молекулы жидкости твердыми телами с моментами инерции  $J_x, J_y, J_z$ , у которых вдоль одного из направлений главных осей в центре инерции расположен колеблющийся атом с массой  $m$ . Учитывая, что колебания малы, малым параметром в такой системе будет величина  $mA^2/J$ , где  $A$  — амплитуда осциллятора. Далее, считаем, что молекулы взаимодействуют между собой, вследствие чего происходит перераспределение вращательной энергии и устанавливается тепловое равновесие. Это взаимодействие мы будем описывать феноменологически как некоторую силу трения, пропорциональную скорости вращения и возникающую при соприкосновении молекул как твердых тел.

В такой системе процесс диссипации энергии высокочастотной энергии возбужденного осциллятора можно представить следующим образом.



Пусть в одной из молекул возбуждено колебание. Колеблющийся осциллятор взаимодействует с вращением молекулы и увеличивает скорость вращения. В результате этого средняя кинетическая энергия вращения возрастает, что приводит благодаря взаимодействию молекулы с другими к диссипации вращательной энергии молекулы до тех пор, пока ее энергия не станет равной средней вращательной энергии, определяемой температурой среды.

Описанная модель применима к молекулярным жидкостям, в которых колеблющиеся в молекуле атомы слабо взаимодействуют с окружающими молекулами. Слабость взаимодействия в данном случае означает малость потенциальной энергии взаимодействия между атомами различных молекул на расстояниях порядка среднего межмолекулярного расстояния по сравнению с колебательно-вращательным взаимодействием внутри одной молекулы. Такая ситуация будет иметь место в больших молекулах при колебаниях внутренних атомов. Действительно, эксперименты по колебательной релаксации метана  $\text{CH}_4$  при температурах  $\sim 1000 \div 2000^\circ$  показали, что диссипация колебательной энергии идет посредством перехода колебание  $\rightarrow$  вращение [9]. Очевидно, что в жидком метане при низких температурах указанный переход тем более будет играть главную роль в дезактивации колебательного возбуждения. В то же время в случае, когда колеблющийся в молекуле атом сильно взаимодействует с атомами налетающей молекулы, основную роль будет играть переход колебание  $\rightarrow$  вращение налетающей молекулы (например, дезактивация  $\text{HCl}$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HF}$  [10]). Ясно, что в такой ситуации описанная выше модель является непригодной.

Приведенная модель описывается следующей системой уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \ddot{x} + \omega^2 x &= \left( \frac{M_y^2}{J_y^2} + \frac{M_z^2}{J_z^2} \right) x, \\ \frac{dM_x}{dt} + M_y M_z \left\{ \left( 1 + \frac{mx^2}{J_z} \right) \frac{1}{J_y} - \left( 1 + \frac{mx^2}{J_y} \right) \frac{1}{J_z} \right\} &= K_x(t), \\ \frac{d}{dt} \left\{ \left( 1 + \frac{mx^2}{J_y} \right) M_y \right\} + M_z M_x \left\{ \frac{1}{J_z} - \frac{1}{J_x} \left( 1 + \frac{mx^2}{J_z} \right) \right\} &= K_y(t), \\ \frac{d}{dt} \left\{ \left( 1 + \frac{mx^2}{J_z} \right) M_z \right\} + M_y M_x \left\{ \frac{1}{J_x} \left( 1 + \frac{mx^2}{J_y} \right) - \frac{1}{J_y} \right\} &= K_z(t), \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где  $M_x$ ,  $M_y$ ,  $M_z$  — моменты вращения молекулы без вклада, возникающего от вращения колеблющегося атома;  $K_x(t)$ ,  $K_y(t)$ ,  $K_z(t)$  — моменты сил, действующих на молекулу, которые являются случайными функциями;  $x$  — смещение колеблющегося атома вдоль оси  $x$ .

Первое уравнение системы (1) представляет собой уравнение движения осциллятора во вращающейся системе координат, связанной с главными осями молекулы. Остальные три уравнения являются уравнениями Эйлера для волчка, в которых учитывается, что полный момент инерции зависит от координаты  $x$ . Ради упрощения выкладок мы предположим

$$J_x = J_y = J_z = J, \quad (2)$$

хотя используемый ниже метод позволяет получить решение и в случае, когда  $J_x \neq J_y = J_z$ . Далее, предположим, что моменты сил  $K_x$ ,  $K_y$ ,  $K_z$  — независимые между собой случайные функции следующего вида:

$$\left. \begin{aligned} K_x &= -\gamma \{ M_x - \xi_x(t) \}, \\ K_y &= -\gamma \{ M_y - \xi_y(t) \}, \\ K_z &= -\gamma \{ M_z - \xi_z(t) \}, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

причем корреляторы случайных функций  $\xi_x$ ,  $\xi_y$ ,  $\xi_z$  удовлетворяют соотношениям

$$\left. \begin{aligned} \langle \xi_x \rangle &= \langle \xi_y \rangle = \langle \xi_z \rangle = \langle \xi_x \xi_y \rangle = \langle \xi_x \xi_z \rangle = \langle \xi_y \xi_z \rangle = 0, \\ \langle \xi_x(t) \xi_x(t') \rangle &= \langle \xi_y(t) \xi_y(t') \rangle = \langle \xi_z(t) \xi_z(t') \rangle = 2F\delta(t-t'). \end{aligned} \right\} \quad (4)$$



Обсудим физический смысл выражения для моментов сил (3) и (4). Функции  $\xi(t)$  имеют смысл момента молекулы, с которой сталкивается возбужденная молекула. Из выражения (3) видно, что момент силы  $K$  отличен от нуля только в том случае, если моменты сталкивающихся молекул различны. Это есть математическое выражение того факта, что взаимодействие между молекулами имеет характер силы трения, пропорциональной относительной скорости вращения. Параметр  $\gamma = \eta/J$ , где  $\eta$  — коэффициент трения, а  $J$  — момент инерции. Уравнение (4) отражает то обстоятельство, что молекула в жидкости испытывает действие следующих друг за другом и независимых между собой импульсов силы. При этом промежуток времени между импульсами много меньше периода вращения молекулы, а изменение угловой скорости в результате действия импульса силы мало. Перечисленные условия хорошо выполняются для широкого класса жидкостей, состоящих из многоатомных молекул.

Подставляя (2) и (3) в (1), получим следующую систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \ddot{x} + \omega^2 x &= \frac{1}{J^2} (M_y^2 + M_z^2) x, \\ \frac{dM_x}{dt} &= -\gamma \{M_x - \xi_x(t)\}, \\ \frac{d}{dt} \left\{ \left(1 + \frac{mx^2}{J}\right) M_y \right\} - \frac{mx^2}{J} M_x M_z &= -\gamma \{M_y - \xi_y(t)\}, \\ \frac{d}{dt} \left\{ \left(1 + \frac{mx^2}{J}\right) M_z \right\} + \frac{mx^2}{J} M_x M_y &= -\gamma \{M_z - \xi_z(t)\}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Уравнения (5) представляют собой несколько модифицированное уравнение Ланжевена, описывающее броуновское вращение молекулы в вязкой среде в диффузионном приближении [4]. Умножая последние три равенства системы (5) на  $2M_x$ ,  $2M_y$ ,  $2M_z$ , произведем статистическое усреднение. Учитывая при этом, что  $M_x$  независим от  $x$ ,  $M_y$  и  $M_z$  получим

$$\left. \begin{aligned} \langle \ddot{x} \rangle + \omega^2 \langle x \rangle &= \frac{1}{J^2} \langle (M_y^2 + M_z^2) x \rangle, \\ \left\langle \left(1 + \frac{mx^2}{J}\right) \frac{d}{dt} (M_y^2 + M_z^2) \right\rangle + \frac{4m}{J} \langle (M_y^2 + M_z^2) x \dot{x} \rangle &= \\ = -2\gamma \left\{ \langle (M_y^2 + M_z^2) \rangle - \left\langle \frac{2F\gamma}{1 + \frac{mx^2}{J}} \right\rangle \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

При получении (6) мы сложили два последних уравнения в системе (5), а второе уравнение для  $M_x$  опустили, поскольку  $M_x(t)$  не входит в уравнения для средних величин, зависящих от  $x$ ,  $M_y$  и  $M_z$  и входящих в (6). Далее при расщеплении средних вида  $\langle M_y \xi_y \rangle$  и  $\langle M_z \xi_z \rangle$  была использована техника, изложенная в работе [5]. Система (6) еще достаточно сложна, поэтому сделаем ряд упрощений, учитывая малость величины  $mx^2/J$ . Ввиду малости этого параметра случайная сила, действующая на осциллятор, приводит к очень малому  $\sim mx^2/J$  относительному изменению амплитуды и фазы колебания за время столкновения. Поэтому для значительного изменения амплитуды и фазы колебаний требуется чрезвычайно много столкновений. Последнее же обстоятельство приводит к тому, что флуктуации случайной силы компенсируют друг друга и осциллятор испытывает только некоторое воздействие усредненной силы.

Из сказанного следует, что функцию  $x(t)$  можно считать неслучайной, т. е. имеющую нулевую дисперсию

$$x = \langle x \rangle. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (6) и опуская все члены, содержащие малый параметр  $mx^2/J$  (но не  $mx\dot{x}/J\Omega_{вр}$ , так как  $mx\dot{x}/J\Omega_{вр} \sim \omega mx^2/\Omega_{вр} J$ , а  $\omega/\Omega_{вр}$



большая величина), получим следующую систему уравнений для функции  $x(t)$  и величины  $M^2 = \langle (M_y^2 + M_z^2) \rangle$ :

$$\left. \begin{aligned} \ddot{x} + \omega^2 x &= \frac{M^2}{J^2} x, \\ \frac{dM^2}{dt} + \frac{4m}{J} M^2 x \dot{x} &= -2\gamma \{M^2 - \overline{M^2}\}, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

где  $\overline{M^2} = 2F\gamma$  имеет смысл среднего квадрата момента  $M_y^2 + M_z^2$ , так как второе уравнение системы (8) при  $x=0$  дает решение, стремящееся к  $\overline{M^2}$  при  $t \rightarrow \infty$ . Из второго уравнения имеем

$$M^2(t) = \left\{ M^2(0) e^{-2\gamma t - \frac{2m}{J} [x^2(t) - x^2(0)]} + 2\gamma \overline{M^2} \int_0^t e^{-2\gamma(t-\tau) - \frac{2m}{J} [x^2(t) - x^2(\tau)]} d\tau \right\} \quad (9)$$

Подставляя (9) в (8), получим для  $x(t)$  следующее интегродифференциальное уравнение:

$$\ddot{x} + \omega^2 x = \frac{x}{J^2} \left\{ M^2(0) e^{-2\gamma t - \frac{2m}{J} [x^2(t) - x^2(0)]} + 2\gamma \overline{M^2} \int_0^t e^{-2\gamma(t-\tau) - \frac{2m}{J} [x^2(t) - x^2(\tau)]} d\tau \right\} \quad (10)$$

Нас интересует вопрос о затухании колебаний осциллятора, т. е. вопрос о том, существуют или нет периодические решения при  $t \rightarrow \infty$  и, если их нет, то, как быстро они затухают, что определяется мнимой добавкой к частоте, установившейся при  $t \rightarrow \infty$ . Согласно результатам работы [6], для этой цели достаточно найти периодические решения следующего уравнения (см. Приложение):

$$\ddot{x} + \omega^2 x = \frac{2\gamma \overline{M^2}}{J^2} x(t) \int_0^\infty e^{-2\gamma t - \frac{2m}{J} [x^2(t) - x^2(t-\tau)]} d\tau. \quad (11)$$

Разлагая  $\exp\{-2m[x^2(t) - x^2(t-\tau)]/J\} = 1 - \{2m[x^2(t) - x^2(t-\tau)]/J\}$  и опуская в получившемся уравнении члены  $\sim x^3(t)$ , которые приводят только к перенормировке частоты  $\sim m x^2/J$ , приходим окончательно к следующему уравнению:

$$\ddot{x} + \omega^2 x = \mu x(t) \int_0^\infty e^{-2\gamma \tau} x^2(t-\tau) d\tau, \quad (12)$$

где  $\mu = 4m \overline{M^2} \gamma / J^3$ . Будем решать это уравнение по теории возмущений, изложенной в монографии [7]. Разложим  $x(t)$  в ряд Фурье

$$x(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} X_n e^{i\tilde{\omega} n t}. \quad (13)$$

Подставляя (13) в (12), получим нелинейную систему уравнений для коэффициентов  $X_n$  и перенормированной частоты  $\tilde{\omega}$

$$(\omega^2 - \tilde{\omega}^2 n^2) X_n = \mu \sum_{n_1, n_2, n_3} \delta(n - n_1 - n_2 - n_3) \frac{X_{n_1} X_{n_2} X_{n_3}}{2\gamma + i\tilde{\omega}(n_2 + n_3)}. \quad (14)$$

Ищем решение системы (14) с точностью до членов  $\sim \mu$

$$X_n = \{A\delta(n-1) + A^*\delta(n+1)\} + X_n^{(1)}, \quad \tilde{\omega} = \omega + \omega^{(1)}, \quad (15)$$

где величина  $A$  определяет амплитуду и фазу колебаний в нулевом приближении и зависит от начальных условий. Подставляя (15) в (14) и при-



равнивая члены, содержащие выражения  $A\delta(n-1)$  и  $A^*\delta(n+1)$ , для поправки к частоте  $\omega^{(1)}$  получим следующее уравнение:

$$-2\omega [\omega^{(1)} A\delta(n-1) + \omega^{(1)*} A^*\delta(n+1)] = \frac{\mu |A|^2}{\gamma} [A\delta(n-1) + A^*\delta(n+1)] + \frac{\mu |A|^2}{2} \left[ \frac{A}{\gamma + i\omega} \delta(n-1) + \frac{A^*}{\gamma - i\omega} \delta(n+1) \right]. \quad (16)$$

Отсюда для поправки к частоте  $\omega^{(1)}$  получим выражение

$$\omega^{(1)} = - \left[ \frac{\mu |A|^2}{2\gamma\omega} + \frac{\mu |A|^2 \gamma}{4\omega(\gamma^2 + \omega^2)} \right] + i \frac{\mu |A|^2}{4(\gamma^2 + \omega^2)}. \quad (17)$$

Таким образом, мы видим, что чисто периодических решений нет, и колебания высокочастотного осциллятора будут затухать. Декремент затухания  $\Gamma$  определяется мнимой частью частоты  $i$ , согласно (17), равен

$$\Gamma = \gamma \frac{\overline{M}^2/J^2}{\gamma^2 + \omega^2} \frac{m |A|^2}{J}. \quad (18)$$

При получении (18) из (17) было учтено определение параметра  $\mu$  (см. формулу (12)). Учитывая, что при тепловом равновесии  $\overline{M}^2 = \overline{M}_y^2 + \overline{M}_z^2 = kTJ$  и что коэффициент трения  $\sim \gamma$  можно считать не зависящим от температуры [4], для декремента  $\Gamma(T)$  получим следующее выражение:

$$\Gamma = 2\gamma \frac{m |A|^2 kT}{(\gamma^2 + \omega^2) J^2}. \quad (19)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана.

Таким образом, мы видим, что декремент затухания  $\Gamma \sim T$ , а не величине типа  $T\omega_{\text{вр}}^2$ , как это имеет место в твердом теле (см. [6]). Это происходит потому, что в случае твердого тела частота ограничена дебаевской частотой  $\Omega_D$  в то время как в рассматриваемом случае частота вращения  $\Omega_{\text{вр}}$  может быть любой. Это различие сохранится и в квантовом случае, так как частоты переходов при вращении линейно растут с номером вращательного возбуждения.

Из формулы (19) видно, что скорость затухания колебаний много меньше скорости вращательной релаксации  $\sim \gamma$  ( $\sim 10^{10} \div 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ). Действительно, для широкого класса молекулярных жидкостей параметры, входящие в (14), при комнатной температуре имеют следующий порядок величины  $kT/J\omega^2 \sim 10^{-4} \div 10^{-3}$  и  $mA^2/J \sim 10^{-4} \div 10^{-2}$  и, следовательно,  $\Gamma \sim 10^4 \div 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Как показано в работах [6, 8], скорость затухания высокочастотных колебаний в молекулярных кристаллах аномально мала и лежит в пределах  $\sim 10^3 \div 10 \text{ с}^{-1}$ . Приведенные оценки показывают, что диссипация высокочастотной колебательной энергии молекулы в молекулярных жидкостях будет происходить на несколько порядков быстрее, чем в молекулярных кристаллах.

В недавно опубликованной работе [11] приводятся времена жизни первого колебательно-возбужденного уровня молекулы  $N_2$  в жидком азоте, измеренные при температурах  $\sim 78 \text{ К}$ . Эти времена оказываются  $\sim 1 \text{ с}$ . Оценка по формуле (19) дает  $\tau \sim 10^{-5} \text{ с}$ . Такое большое различие указывает на то, что в случае  $N_2$  мы чрезвычайно сильно завышаем коэффициент трения  $\eta = \gamma J$ , входящий в уравнение (5), оценивая его по формуле классической гидродинамики  $\eta = 6\pi\eta r_0^3$ , где  $\eta$  — вязкость жидкости, а  $r_0$  — радиус молекулы. Интересно отметить, что оценки, сделанные в работе [8] для твердого азота, дают для времени жизни величину  $\sim 1 \text{ с}$ .

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Покажем, что асимптотика уравнения вида

$$\ddot{x} + \omega^2 x = \mu \int_0^t e^{-\gamma(t-\tau)} U[x(t), x(\tau)] d\tau \quad (I)$$



определяется решением следующего уравнения:

$$\ddot{x} + \omega^2 x = \mu \int_0^{\infty} e^{-\gamma\tau} U [x(t), x(t-\tau)] d\tau, \quad (\text{II})$$

которое совпадает с уравнением (11). Действительно, делая замену  $\tau \rightarrow t - \tau$  в (I), получим

$$[\ddot{x} + \omega^2 x = \mu \int_0^t e^{-\gamma\tau} U [x(t), x(t-\tau)] d\tau. \quad (\text{III})$$

Далее, имеем

$$\ddot{x} + \omega^2 x = \mu \int_0^{\infty} e^{-\gamma\tau} U [x(t), x(t-\tau)] d\tau - \mu \int_t^{\infty} e^{-\gamma\tau} U [x(t), x(t-\tau)] d\tau. \quad (\text{IV})$$

Переходя в левой и правой частях (IV) к пределу  $t \rightarrow \infty$  и учитывая, что функция  $x(t)$  ограничена, хотя бы в силу закона сохранения энергии, мы видим, что последний член в (IV) стремится к нулю, и мы приходим к уравнению (II) для асимптотики функции  $x(t)$ . Более детальное обсуждение уравнений типа (I) и (II) проведено в работе [6].

#### Литература

- [1] A. Maradudin. Ann. Phys., 30, 371, 1964.
- [2] N. M. Plakida. Phys. Stat. Sol., 33, 103, 1969.
- [3] Е. Е. Никитин. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. «Химия», М., 1970.
- [4] М. О. Буланин, Н. Д. Орлова. В сб.: Спектроскопия взаимодействующих молекул, 60. Изд. ЛГУ, 1970.
- [5] В. И. Кляцкин, В. И. Татарский. Усп. физ. наук, 110, 499, 1973.
- [6] А. А. Овчинников, Н. С. Эрхман. ЖЭТФ, 69, 266, 1975.
- [7] Н. Н. Боголюбов, Ю. А. Митропольский. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний. Физматгиз, М., 1963.
- [8] А. А. Овчинников. ЖЭТФ, 57, 263, 1969.
- [9] С. В. Мооге. J. Chem. Phys., 43, 2979, 1965.
- [10] Н. К. Shin. J. Phys. Chem., 75, 1079, 1971.
- [11] W. F. Calaway, G. E. Ewing. Chem. Phys. Lett., 30, 485, 1975.

Поступило в Редакцию 9 сентября 1975 г.  
В окончательной редакции 15 июня 1976 г.