

УДК 537.86:530.145

А. О. МАРКАНО (Венесуэла), В. Т. ПЛАТОНЕНКО

РАСЧЕТ КИНЕТИКИ НАСЫЩЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ДИФфуЗИОННОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

1. При распространении короткого импульса электромагнитного излучения в поглощающем или усиливающем молекулярном газе существенную роль играют процессы вращательной релаксации. К настоящему моменту не существует строгой теории этих процессов. При рассмотрении кинетики вращательной релаксации используются приближенные модели; наиболее употребима из них модель сильных столкновений [1—4], основанная на предположении о том, что при столкновении молекул разрешены переходы с изменением вращательного квантового числа j на любую величину, причем вероятность перехода $j \rightarrow j'$ зависит лишь от конечного состояния j' и пропорциональна его термодинамической населенности. Менее изучена модель слабых столкновений, в которой миграция по вращательным уровням рассматривается как диффузионный процесс, молекулы переходят на соседние уровни с малым изменением вращательного квантового числа. В работе [5] на основе этой модели получено уравнение диффузионного типа для населенностей вращательных уровней, решение которого найдено для случая поглощения излучения большой мощности, достаточной для насыщения рабочих переходов.

Представляет интерес анализ диффузионной модели без этого жесткого требования и ее сравнение с моделью сильных столкновений. В настоящей работе получено диффузионное уравнение, отличающееся от использованного в (5) учетом относительно маловероятных переходов, в которых вращательное число меняется на произвольную величину. Найдено решение этого уравнения, справедливое для широкого диапазона интенсивности излучения. Проводится его сравнение с результатами, полученными в модели сильных столкновений.

2. Молекулярная поглощающая или усиливающая система может быть представлена в виде двух колебательных уровней с населенностями N_1 (нижний уровень) и N_2 (верхний), каждый из которых расщеплен на множество вращательных подуровней. Один из вращательных подуровней нижнего уровня с населенностью n_{j1} резонансно связан с одним из подуровней верхнего, имеющего населенность n_{j2} .

В пренебрежении колебательной релаксацией общее кинетическое уравнение для населенности нижнего рабочего подуровня имеет вид

$$\frac{\partial n_{j1}}{\partial t} = \sum_{j'1} z W_{j'1, j1} n_{j'1} - \sum_{j'1} z W_{j1, j'1} n_{j1} - W_0 \left(n_{j1} - \frac{g_1}{g_2} n_{j2} \right), \quad (1)$$

где z — частота столкновений молекул; $W_{j1, j'1}$ — вероятность релаксационного перехода; g_1, g_2 — факторы вырождения вращательных подуровней; W_0 — вероятность индуцированных переходов.

В (1) предварительно проведено усреднение по проекциям вращательного момента молекул, что, как показано в работе [6], не приводит к существенным погрешностям.

В модели слабых столкновений (диффузионной модели), в случае когда под действием столкновений молекулы переходят на соседние

вращательные подуровни с изменением вращательного числа на единицу ($j \rightarrow j' = j \pm 1$), уравнение (1) можно преобразовать к виду

$$\frac{\partial n_{j1}}{\partial t} = F_1(j1 + 1) - F_1(j1) - W_0 \left(n_{j1} - \frac{g_1}{g_2} n_{j2} \right) + \frac{1}{\tau_0} (\rho_{j1} N_1 - n_{j1}), \quad (2)$$

где

$$F_1(j1) = z(W_{j1, j1-1} n_{j1} - W_{j1-1, j1} n_{j1-1});$$

ρ_{j1} — равновесная населенность, нормированная условием

$$\sum_j \rho_j = 1; \quad \tau_0 = \left(\sum_{j'} P_{jj'} \right)^{-1},$$

$P_{jj'}$ — вероятность столкновительных процессов, приводящих к изменению вращательного числа на любую величину, например:

$$A(1, j) + A(2, j') \rightarrow A(1, j') + A(2, j),$$

$A(n, j)$ — населенность j -го подуровня n -го колебательного уровня ($n=1, 2$). Влияние столкновений такого рода приводит к своеобразной вращательной релаксации, учитываемой последним слагаемым в (2), аналогичным по структуре с релаксационными слагаемыми модели сильных столкновений [1—5], но имеющим принципиально другое физическое происхождение. В работе [5] учет таких столкновений не производился.

Далее, применяя принципы диффузионного приближения [7], осуществляя переход от дискретных функций $n_{j1}(t)$ к непрерывным $n_j(j1, t)$, учитывая соотношение

$$W_{j-1, j} = W_{i, i-1} (n_j^0 / n_{j-1}^0),$$

где n_j^0 — равновесная населенность, из (2) и из аналогичного уравнения для населенности вращательного подуровня верхнего уровня можно получить для разности населенности колебательно-вращательных уровней $n(j, t)$ уравнение

$$\frac{\partial n(j, t)}{\partial t} = zW \frac{\partial}{\partial j} \left\{ n_j^0 \frac{\partial}{\partial j} \left[\frac{n(j, t)}{n_j^0} \right] \right\} - 2W_{0j} n(j, t) + \frac{1}{\tau_0} (\rho N - n(j, t)). \quad (3)$$

Здесь $N = N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2$; $W = W_{j, j-1}$ — величина, которая предполагается не зависящей от j [5, 8]; $W_{0j} = W_0$ при $j = j1$ или 0 при $j \neq j1$. При получении (3) предполагалось что $\rho_{j1} = \rho_{j2} = \rho$. Вид функции n_j^0 зависит от типа молекул. Для линейных молекул и молекул типа сферического волчка она определяется функцией

$$n_j^0 \sim (2j + 1)^\alpha \exp \left(-\frac{B}{KT} j(j + 1) \right), \quad (3')$$

где B — вращательная постоянная; K — постоянная Больцмана, T — температура; $\alpha = 1$ или 2 соответственно для линейных молекул и молекул типа сферического волчка.

Переходя к переменной $\varepsilon = \frac{B}{4KT} (2j + 1)^2$, пропорциональной энергии вращательного подуровня, с учетом (3') из (3) можно получить уравнение для $\Phi(\varepsilon, t) = \frac{n(\varepsilon, t)}{n^0(\varepsilon)}$ (где $n(\varepsilon, t) = \frac{KT}{2Bj} n(j(\varepsilon), t)$;

$$n^0(\varepsilon) = \frac{KT}{2Bj} n_j^0,$$

$$\frac{\partial \varphi(\varepsilon, t)}{\partial t} - D_1 \left(\varepsilon \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \varepsilon^2} + \left(\frac{1 + \alpha}{2} - \varepsilon \right) \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} \right) = \\ = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{N}{N_0} - \varphi(\varepsilon, t) \right) - 2W_{0\varepsilon} \cdot \varphi(\varepsilon, t) \quad (4)$$

с начальным условием $\varphi(\varepsilon, 0) = 1$. В (4) $W_{0\varepsilon} = \frac{2Bj}{KT} W_{0j}$; $D_1 = 4BWz/KT$ — коэффициент диффузии; N_0 — полное число частиц. В случае когда возможны переходы с изменением вращательного числа более чем на единицу ($j' = j \pm n$, где n — малое целое число), уравнение для населенности подуровней совпадает с уравнением (4), но при этом коэффициент диффузии равен

$$D_n = \frac{4Bz}{KT} \sum_{n>0} n^2 W_{j, j-n}$$

Уравнение (4) можно решать методом разделения переменных, считая его правую часть неоднородной частью уравнения. Решение представляется в виде ряда по полиномам Лагерра s -го порядка.

$$\varphi(\varepsilon, t) = \sum_{n=0}^{\infty} L_n^s(\varepsilon) \varphi_n(t),$$

где $s = (\alpha - 1)/2$. Тогда из (4) находится выражение для величины $\varphi_n(t)$. Умножив это выражение на $L_n^s(\varepsilon)$ и просуммировав по всем n от нуля до бесконечности, можно получить интегральное уравнение вида

$$\varphi(\varepsilon, t) = e^{-t/\tau_0} + \frac{N}{N_0} (1 - e^{-t/\tau_0}) - 2 \int_0^t W_{0\varepsilon} \varphi(\varepsilon_1, t') G_0(\varepsilon, \varepsilon_1, t - t') dt', \quad (5)$$

где $\varepsilon_1 = \frac{B}{4KT} (2j + 1)^2$; $G_0(\varepsilon, \varepsilon_1, t - t')$ — функция Грина, определяемая формулой [9]

$$G_0(\varepsilon, \varepsilon_1, t - t') = e^{-(t-t')/\tau_0} \sum_{n=0}^{\infty} L_n^s(\varepsilon) L_n^s(\varepsilon_1) e^{-\varepsilon_1} \cdot e^{-n\theta} = \frac{(\varepsilon \varepsilon_1 e^{-\theta})^{-s/2}}{\pi^s} \times \\ \times \exp \left(-\frac{e^\theta \varepsilon_1 + \varepsilon}{e^\theta - 1} \right) I_s \left(\frac{2\sqrt{\varepsilon \varepsilon_1 e^{-\theta}}}{1 - e^{-\theta}} \right) e^{-\frac{t-t'}{\tau_0}} (1 - e^{-\theta})^{-1}. \quad (6)$$

Здесь $\theta = D_1(t - t')$; $I_s(x)$ — функция Бесселя мнимого аргумента s -го порядка; $s = 0$ для линейных молекул и $s = 1/2$ для молекул типа сферического волчка. При малых θ ($\theta < 0,1$), т. е. для импульсов, длительность которых удовлетворяет неравенству

$$\tau_{\text{им}} \ll \frac{KT}{4BWz},$$

можно произвести асимптотическое разложение функции Бесселя в (6), тогда $G_0(\varepsilon, \varepsilon_1, t - t')$ преобразуется к виду

$$G_0(\varepsilon, \varepsilon_1, t - t') = \frac{(\varepsilon \varepsilon_1)^{-s/2}}{\pi^s} \frac{e^{-\frac{(\sqrt{\varepsilon} - \sqrt{\varepsilon_1})^2}{D_1(t-t')} - \frac{(t-t')}{\tau_0}}}{\sqrt{4\pi} \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon} \sqrt{D_1(t-t')}}. \quad (6')$$

Формула (6') может быть использована и для случая, когда длительность импульса $\tau_{\text{им}}$ не мала по сравнению с временем $KT/4B\omega z$, если выполняется неравенство $\tau_0 \ll \frac{KT}{4B\omega z}$. Указанное приближение означает, что область, в которой распределение частиц по вращательному числу существенно изменяется под действием поля, настолько «узкая», что равновесную населенность n_i^0 в этой области можно считать постоянной.

Функции Грина (6') для линейных молекул и молекул типа сферического волчка отличаются только множителем $(\varepsilon \varepsilon_1 \pi^2)^{1/4}$, не зависящим от времени, поэтому, проводя исследование для линейных молекул, можно обобщить результаты и на случай молекул типа сферического волчка.

Дальнейший ход решения состоит в следующем: после подстановки упрощенной функции Грина (6') в уравнение (5) решением этого уравнения при $\varepsilon = \varepsilon_1$ находится функция $\varphi(\varepsilon_1, t)$. Подставляя эту функцию в (5), можно найти функцию $\varphi(\varepsilon, t)$.

Уравнение (5) может быть решено аналитически в некоторых частных случаях, например для импульсов излучения прямоугольной формы, длительность которых $\tau_{\text{им}}$ значительно меньше или значительно превосходит τ_0 .

При $\tau_{\text{им}} \gg \tau_0$ из (5) с учетом (6') можно получить

$$\varphi(\varepsilon_1, t) \approx \frac{N/N_0}{1 + 2W_{0\varepsilon} \sqrt{\frac{\tau_0}{D_1 \varepsilon_1}}}. \quad (7)$$

Аналогичная формула получена в модели сильных столкновений [4] для случая $\tau_{\text{им}} \gg \tau$, где τ — время вращательной релаксации, т. е. эти формулы переходят одна в другую при замене τ на $(\tau_0/4Wz)^{1/2}$. Подставляя (7) в (5), получим выражение для вычисления $\varphi(\varepsilon, t)$ при $\varepsilon \neq \varepsilon_1$:

$$\varphi(\varepsilon, t) = \frac{N}{N_0} \left(1 - C_0 \sqrt[4]{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}} \int_0^t \frac{e^{-\frac{t-t'}{\tau_0}} - \frac{(\sqrt{\varepsilon} - \sqrt{\varepsilon_1})^2}{D_1(t-t')}}{\sqrt{t-t'}} dt' \right), \quad (8)$$

где

$$C_0 = \frac{W_{0\varepsilon}}{\sqrt{\pi D_1 \varepsilon_1}} \cdot \frac{1}{1 + W_{0\varepsilon} \sqrt{\frac{\tau_0}{D_1 \varepsilon_1}}}.$$

Приближенное значение интеграла в (8) можно найти методом перевала:

$$\varphi(\varepsilon, t) \approx 1 - \frac{C_0}{2} \sqrt{\tau_0 \pi} \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}} e^{-2\sqrt{\tau_g/\tau_0}} (\Phi(2\sqrt{\tau_g/\tau_0}) + 1), \quad (8')$$

где $\tau_g = (j-j_1)^2/Wz$; $\Phi(x)$ — интеграл ошибок. График зависимости $\varphi(\varepsilon, \tau_{\text{им}})$ от параметра

$$\sqrt{\tau_g/\tau_0} = (j-j_1)/Wz \tau_0$$

для различных интенсивностей поглощаемого излучения (различных C_0) представлен на рис. 1. Глубина провала определяется интенсивностью поля (параметром C_0), а его полуширина фактически не зависит

от поля и задается условием $(j-j_1)^2 \approx 0,6Wz\tau_0$. Картина существенно отличается от предсказанной моделью сильных столкновений, где населенности нерабочих подуровней меняются пропорционально полной населенности колебательного уровня [3]; в этом случае функция $n(j, t) \approx n_j^0$ при $j \neq j_1$ и $n(j, t) \approx 0$ при $j = j_1$.

В случае короткого импульса ($\tau_{им} \ll \tau_0$) уравнение (5) с учетом (6') преобразуется к виду

$$\varphi(\varepsilon_1, t) = 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi D_1 \varepsilon_1}} \int_0^t \frac{W_{0\varepsilon} \varphi(\varepsilon_1, t') dt'}{\sqrt{t-t'}}. \quad (9)$$

Решение уравнения (9) можно искать в виде суммы ряда по $t^{1/2}$. После несложных, но громоздких выкладок можно получить:

$$\varphi(\varepsilon_1, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{(a^2 t)^n}{n!} - 2^{n+1} \frac{(a^2 t)^{n+1/2}}{(2n+1)!!} \right\}, \quad (10)$$

где $a = \frac{W_{0\varepsilon}}{\sqrt{D_1 \varepsilon_1}} = \frac{W_{0j}}{\sqrt{Wz}}$; указанный ряд является разложением по параметру $a^2 t$ функции

$$\varphi(\varepsilon_1, t) = e^{a^2 t} (1 - \Phi(\sqrt{a^2 t})). \quad (10')$$

Подставляя (10') в (5), с учетом (6') получим выражение для вычисления $\varphi(\varepsilon, t)$:

$$\begin{aligned} \varphi(\varepsilon, t) = 1 - \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}} \cdot \frac{a}{\sqrt{\pi}} \int_0^t e^{a^2 t'} (1 - \Phi(\sqrt{a^2 t'})) \times \\ \times \frac{\exp(-(\sqrt{\varepsilon} - \sqrt{\varepsilon_1})^2 / D_1 (t-t'))}{\sqrt{t-t'}} dt'. \end{aligned} \quad (11)$$

Интеграл в (11) можно вычислить аналитически для случая мощного импульса, при этом можно пользоваться асимптотическим разложением функции $\varphi(\varepsilon_1, t) \approx 1 - \sqrt{\pi a^2 t}$, а интеграл в (11) считать от τ_1 , определяемого условием

$$a^2 \tau_1 = \left(\frac{W_{0\varepsilon}}{W_{нк}} \right)^2 \frac{\tau_1}{\tau_{им}} = 1, \text{ где } W_{нк} = \sqrt{\frac{D_1 \varepsilon_1}{\tau_{им}}},$$

при котором справедливо данное асимптотическое разложение функции (10'). После вычислений получим

$$\begin{aligned} \varphi(\varepsilon, t) \approx \Phi \left(\sqrt{\frac{(\sqrt{\varepsilon} - \sqrt{\varepsilon_1})^2}{D_1 t}} \right) \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}} + \\ + \frac{W_{нк}}{\sqrt{\pi} W_{0\varepsilon}} \exp(-(\sqrt{\varepsilon} - \sqrt{\varepsilon_1})^2 / D_1 t). \end{aligned} \quad (11')$$

График зависимости $\varphi(\varepsilon, \tau_{им})$ от параметра $(j-j_1)/\sqrt{Wz\tau_{им}}$ представлен на рис. 2, глубина провала определяется интенсивностью поглощаемого поля, а его полуширина, как и в случае длинного импульса, фактически не зависит от поля и определяется приближенным равенством $0,9Wz\tau_{им} \approx (j-j_1)^2$. На основе решений (7) и (10') можно вычислить количество возбужденных частиц при длинном ($\tau_{им} \gg \tau_0$) и коротком ($\tau_{им} \ll \tau_0$) импульсах.

В пренебрежении колебательной релаксацией уравнение для

$$N = N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2 \text{ имеет вид:}$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -2W_{0e_1} n^0(\varepsilon_1) \varphi(\varepsilon_1, t), \quad (12)$$

причем $W_{0e_1} = \frac{2Bj1}{KT} W_{0j1}$.

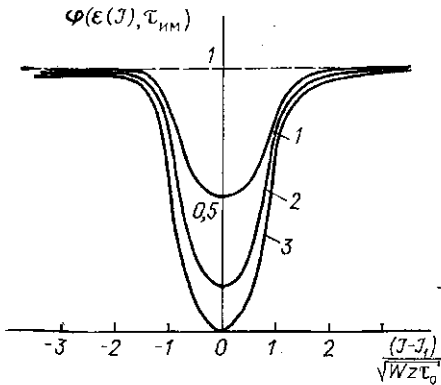


Рис. 1. Функция $\varphi(\varepsilon(j), \tau_{им})$ при $\tau_{им} \gg \tau_0$: $W_{0e}/W_H = 1$ (1), 5 (2); $W_{0e}/W_H \gg 1$ (3); $W_H = \sqrt{D_1 \varepsilon_1 / \tau_0}$

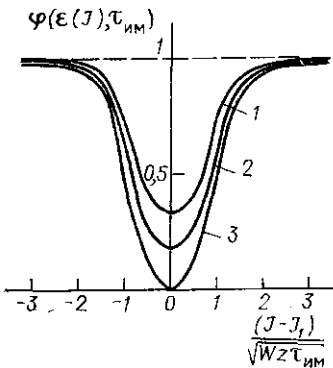


Рис. 2. Функция $\varphi(\varepsilon(j), \tau_{им})$ при $\tau_{им} \ll \tau_0$: $W_{0e}/W_{HK} = 2$ (1), 5 (2); $W_{0e}/W_{HK} \gg 1$ (3); $W_{HK} = \sqrt{D_1 \varepsilon_1 / \tau_{им}}$

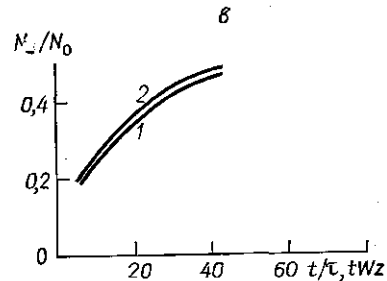
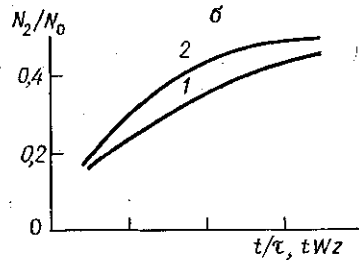
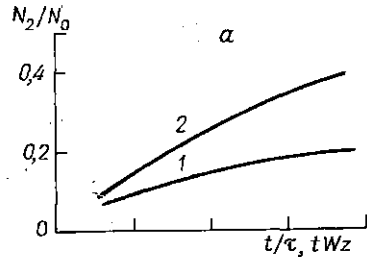


Рис. 3. Количество возбужденных частиц, рассчитанное в модели слабых (кривая 1) и сильных (кривая 2) столкновений при температурах $T=800$ К (а), 600 К (б) и 300 К (в)

Интегрируя (12) с использованием (7) и условия $N_1 + N_2 = N_0$, для числа возбужденных частиц N_2 , в случае длинных импульсов получаем

$$N_2 = \frac{N_0}{\left(1 + \frac{g_1}{g_2}\right)} \left[1 - \exp\left(-\frac{2W_0 \rho \tau_{им}}{1 + 2W_0 \sqrt{\tau_0/Wz}}\right) \right]. \quad (13)$$

При получении (13) были использованы равенства

$$W_{0e} = \frac{2Bj1}{KT} W_0; \quad \varepsilon = \frac{B}{4KT} (2j + 1); \quad D = \frac{4BW}{KT}.$$

В случае коротких импульсов интегрирование (12) с учетом (10') и условия $N_1 + N_2 = N_0$ приводит к результату

$$N_2 = N_0 \rho W_0 \left\{ \frac{e^{at}}{a^2} [1 + \Phi(a\sqrt{t})] + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{t}}{a} - \frac{1}{a^2} \right\}, \quad (14)$$

где по-прежнему $a = W_0/\sqrt{Wz}$. В этом случае при насыщении N_2 растет как

$$N_2 \approx 2\rho N_0 (Wzt/\pi)^{1/2}. \quad (15)$$

Следует заметить, что формулы (14) и (15) получены в предположении $tWz \ll KT/4B$. Для молекулы CO_2 при $T=600$ К справедливость данных зависимостей обеспечивается, когда $tWz \ll 300$.

На рис. 3 показаны зависимости числа возбужденных частиц от параметра tWz (кривая 1), рассчитанные по формуле (15). Для сравнения на этом же рисунке показаны аналогичные зависимости, рассчитанные в модели сильных столкновений (кривая 2). Заметим, что время $(Wz)^{-1}$ является аналогом времени вращательной релаксации τ в модели сильных столкновений. Расчет проведен для CO_2 -газа при температурах 800 К (рис. 3, а), 600 К (рис. 3, б) и 300 К (рис. 3, в) для уровня с $j1=20$. Как видно из рисунков, возбуждение молекул в модели сильных столкновений идет более эффективно, чем в модели слабых столкновений. По мере уменьшения температуры (увеличение параметра ρ), разница между кривыми становится все менее заметной. Это связано с тем, что при большом ρ основная доля молекул располагается вблизи рабочего уровня. При большом ρ совершенно противоположные механизмы вращательной релаксации дают одинаковые результаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабашников В. П., Рубанов А. С. Нелинейное поглощение лазерного излучения молекулярными газами.—Журн. прикл. спектроскопии, 1969, 10, с. 760—764.
2. Летохов В. С., Макаров А. А. Кинетика возбуждения колебаний молекул инфракрасным лазерным излучением.—ЖЭТФ, 1972, 63, с. 2064—2076.
3. Scharperrt G. T. Rotational relaxation effects in short-pulse CO_2 -amplifiers.—Appl. Phys. Lett., 1973, 23, p. 319—321.
4. Feldman B. J. Short-pulse multiline and multiband energy extraction in high-pressure CO_2 -amplifiers.—IEEE J. Quant. Electron., 1973, QE-9, N 11, p. 1070—1078.
5. Беленов Э. М., Исаков В. А., Маркин Е. П., Романенко В. И. Влияние вращательной релаксации на лазерно-стимулированные химические реакции.—Квантовая электроника, 1975, 2, с. 1629—1632.
6. Маркано А. О., Платоненко В. Т. К вопросу о насыщении поглощения света в молекулярных газах.—Квантовая электроника, 1979, 6, с. 955—959.
7. Савва В. А. Заселенности колебательных уровней двухатомных молекул в условиях стационарной накачки.—Журн. прикл. спектроскопии, 1973, 18, с. 46—53.
8. Михайлов Г. В. Исследование структуры и ширины линии комбинационного рассеяния газов при высоких давлениях.—Труды ФИАН СССР, 1964, 27, с. 150—189.
9. Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. М., 1966, т. 2, с. 190.
10. Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции. М., 1977, с. 70.