

УДК 533.73

**КИНЕТИКА ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ
ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ НИЖНИХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ
УРОВНЕЙ И ЭФФЕКТИВНОМ ТЕПЛОТВОДЕ**

С. Г. Гребенюк, А. И. Осипов

(кафедра молекулярной физики)

Диссоциация двухатомных молекул при лазерном возбуждении нижних колебательных уровней исследовалась в двух предельных по времени случаях: на начальной стадии процесса, когда можно не учитывать влияние появляющихся в процессе диссоциации атомов, и в конце диссоциации, когда установился стационарный режим [1]. Кинетика процесса диссоциации, стимулированного лазерным излучением, на всем временном интервале, по существу, не исследовалась, хотя только детальный кинетический анализ позволяет осуществить выбор режима, при котором основная часть лазерной энергии идет на диссоциацию.

Процесс диссоциации молекул зависит от многих факторов: ангармонизма молекулярных колебаний, теплового режима, начальных условий и параметров лазерного импульса. Цель настоящей работы состоит в анализе двух последних факторов на примере изотермической системы обрезанных гармонических осцилляторов.

Система уравнений, описывающая процесс диссоциации двухатомных молекул при многоквантовом поглощении лазерного излучения, для случая быстрого VV-обмена ($Q_{10} \gg W_{\kappa 0}, P_{10}$) и высокой скорости столкновительных переходов в сплошной спектр с последнего дискретного уровня m имеет вид [1, 2]

$$\begin{cases} d\alpha/dt = (\alpha_T - \alpha)/\tau_{VT} - (m - \alpha)v/\rho + \kappa W_{\kappa 0}(1 - b)(1 - b^{\kappa}), \\ dp/dt = -v, \end{cases}$$

где

$$\alpha_T = \frac{\gamma}{1 - \gamma}, \quad \gamma = \exp\{-\hbar\omega/(kT)\},$$

$$\tau_{VT}^{-1} = \gamma P_{10}(1 - \gamma), \quad v = Q_{10}f^{-1}(m)\rho - \frac{P_{dm}}{P_{md}}(1 + \alpha)Q_{10}f^{-1}(m)b^{-m}x_d^2,$$

$$b = \frac{\alpha}{1 + \alpha}, \quad f(m) = \sum_{i=1}^m \frac{b^{-i}}{i}, \quad m = 26, \quad \kappa = 3, \quad x_d = 2(\rho_0 - \rho),$$

α — средний запас колебательных квантов, приходящихся на одну молекулу, ρ — плотность числа молекул, v — скорость столкновительной диссоциации, x_d — плотность числа атомов, P_{10} и Q_{10} — вероятности VT- и VV-обмена в с^{-1} , $W_{\kappa 0}$ — вероятность многоквантового лазерного возбуждения на колебательном переходе $0 \rightarrow \kappa$ в с^{-1} , P_{md} — вероятность перехода с граничного уровня m в непрерывный спектр в с^{-1} , $P_{dm} x_d^2$ — скорость образования молекул на m -м колебательном уровне при рекомбинации атомов в $\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$, T и T_V — поступательная и колебательная температуры системы в кельвинах ($T_V = -\hbar\omega/(k \ln b)$).

Эта система уравнений исследовалась с помощью ЭВМ, причем учитывалась зависимость вероятностей от плотности молекул и посту-

пательной температуры (см. [3]). Непосредственные вычисления проводились для безразмерных вероятностей $P_{10}/P_{10}^{(0)}$, $Q_{10}/P_{10}^{(0)}$, $W_{кв}/P_{10}^{(0)}$, $P_{dm}\rho_0/P_{md}$, где $P_{10}^{(0)}$ — вероятность VT-обмена в отсутствие атомов в системе при $T_0 = 300$ К и начальная плотность числа молекул $\rho_0 = 10^{18}$ см⁻³. Относительные вероятности имеют следующую зависимость от T/T_0 и ρ/ρ_0 :

$$\rho_0 \frac{P_{dm}}{P_{md}} = 4,47 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{T_0}{T}}, \quad \frac{P_{10}}{P_{10}^{(0)}} = A_1 \frac{\rho}{\rho_0} + 20A_2 \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right),$$

$$\frac{Q_{10}}{P_{10}^{(0)}} = 10^5 \frac{T}{T_0} \frac{\rho}{\rho_0}, \quad WP = W_{кв}/P_{10}^{(0)},$$

где

$$A_1 = \exp \left\{ \gamma_M \left[\left(\frac{m\hbar\omega}{kT_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{m\hbar\omega}{kT} \right)^{1/3} \right] \right\},$$

$$A_2 = \exp \left[\frac{\gamma_A}{k} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad \gamma_M = 3,$$

$$\gamma_A/(\hbar\omega) = 1,3 \cdot 10^{-3}, \quad \hbar\omega/k = 2273 \text{ К}.$$

На рис. 1 представлена зависимость запаса колебательных квантов от поступательной температуры в равновесном состоянии (α_T) и в стационарном состоянии ($\alpha_{ст}$) при различных лазерных накачках ($WP=10$; 1). При низких температурах VT-обмен малоэффективен. Поэтому вся энергия накачки идет на увеличение колебательной энергии системы и $\alpha_{ст} \gg \alpha_T$. При высоких температурах VT-обмен эффективен, но большой запас колебательных квантов подерживается за счет высокого

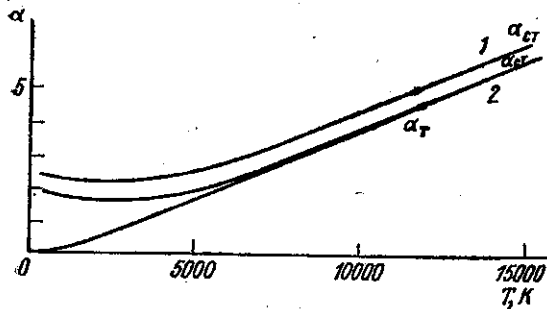


Рис. 1. Зависимость запаса колебательных квантов α от поступательной температуры T в равновесном состоянии (α_T) и в стационарном состоянии ($\alpha_{ст}$): $WP=10$ (1) и 1 (2)

уровня α_T . Во всех рассмотренных случаях $\alpha_{ст}$ слабо зависит от T . Скорость диссоциации определяется в основном запасом колебательных квантов в системе. Поэтому выгоднее инициировать диссоциацию внешним излучением при низких поступательных температурах, когда отвод энергии в поступательные степени малоэффективен. Дальнейшие расчеты системы производились при $T=300$ К и $WP=10$, так как при фиксированной поступательной температуре величина α , а следовательно, и колебательная температура системы в стационарном состоянии тем выше, чем больше интенсивность накачки.

Запас колебательных квантов в рассматриваемой системе формируется под влиянием лазерной накачки, VT-обмена и процесса диссоциации. Относительная роль этих процессов существенным образом зависит от формы лазерного импульса. На рис. 2 приведена временная зависимость вклада в скорость изменения α VT-обмена (F_{VT}) и про-

цесса диссоциации (F_d), где

$$F_{VT} = (\alpha - \alpha_\tau) (1 - \gamma) P_{10}/P_{10}^{(0)}, \quad F_d = \rho^{-1} (m - \alpha) v/P_{10}^{(0)}, \quad \tau = tP_{10}^{(0)}.$$

Из рис. 2 видно, что для лазерной накачки постоянной интенсивности на временах порядка $0,35 \tau$ энергия накачки идет в основном на диссоциацию, а не поглощается термостатом. На больших временах VT -обмен становится преобладающим, и в стационарном состоянии вся энергия накачки передается в термостат. Время выхода системы на стационарное по α состояние составляет несколько τ . При уменьшении интенсивности накачки время, в течение которого отвод энергии за счет диссоциаций является преобладающим, увеличивается, но вместе с тем α уменьшается.

Эффект увеличения промежутка времени, когда процесс диссоциации преобладает над VT -обменом, может быть достигнут при возбуждении молекулярной системы импульсом ступенчатой формы. В этом

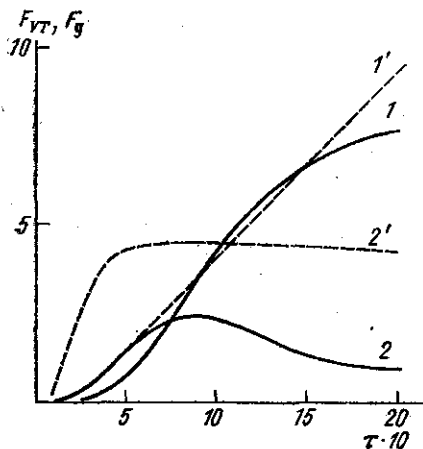


Рис. 2. Зависимость вклада VT -обмена (F_{VT} —1, 1') и процесса диссоциации (F_d —2, 2') в величину α от безразмерного времени τ при $T = 300$ К; $WP = 10$ (1, 2), $10 \cdot \exp(-\tau/10,1)$ (1', 2'). Масштаб по оси: F_{VT} , $F_d \times 2$ — для кривых 1, 2 и F_{VT} , $F_d \times 10^2$ — для кривых 1', 2'

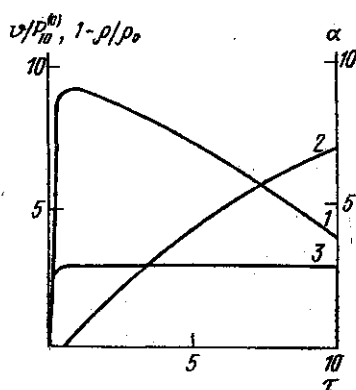


Рис. 3. Зависимость безразмерной скорости диссоциации $v/P_{10}^{(0)}$ (1), относительного числа продиссоциировавших молекул $1 - \rho/\rho_0$ (2) и величины α (3) от τ при $T = 300$ К и $WP = 10 \cdot \exp(-\tau/0,1)$. Масштаб по осям: $(v/P_{10}^{(0)}) \times 10^2$; $(1 - \rho/\rho_0) \times 10^4$; $\alpha \times 2$

случае система разогревается мощным лазерным излучением, а затем ($\tau \geq 0,1$) излучением, на порядок более слабым.

На рис. 2 представлены также зависимости F_{VT} и F_d для случая возбуждения системы импульсом экспоненциальной формы (кривые 1', 2'). Как видно, при этом преобладание процесса диссоциации над VT -обменом сохраняется до времен τ и превышает время выхода системы на стационарное по α состояние (см. кривую 3 рис. 3).

На рис. 3 представлены зависимости от времени безразмерной скорости диссоциации ($v/P_{10}^{(0)}$), относительного числа продиссоциировавших молекул ($1 - \rho/\rho_0$) и запаса колебательных квантов (α) при возбуждении системы импульсом экспоненциальной формы. Время выхода системы на стационарное по α состояние существенно меньше времени выхода на стационарное по ρ (или $1 - \rho/\rho_0$) состоянию. Это объясняется тем, что в данном случае реализуется режим, когда вся

энергия накачки идет на диссоциацию (которая продолжается в течение нескольких τ) и не происходит дальнейшего увеличения колебательной энергии системы.

Из сравнения всех приведенных выше результатов видно, что выход на стационарное состояние системы, возбуждаемой импульсом экспоненциальной формы, происходит наиболее эффективно. Такая эффективность объясняется тем, что в начальный период времени происходит интенсивный «разогрев» колебательных степеней свободы, который потом поддерживается длительным, но менее интенсивным излучением в хвосте импульса. Таким образом, использование импульса экспоненциальной формы в качестве импульса накачки представляется наиболее перспективным для экономичного получения высокого выхода продуктов реакции при низких температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. [2] Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Панченко В. Я. Тр. ФИАН СССР, 1979, 107, с. 88. [3] Гершензон Ю. М. и др. Теоретич. и эксперимент. химия, 1978, 14, № 1, с. 29.

Поступила в редакцию
22.06.83

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1984, т. 25, № 1

УДК 531.5

КВАНТОВАЯ ХРОМОДИНАМИКА И КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

М. К. Ермолаев, Н. Ф. Нелипа
(НИИЯФ)

1. В последнее время ведется интенсивная разработка методов квантовой хромодинамики, отличных от методов теории возмущений. Дополнительные возможности в этом направлении открывает использование метода квазиклассического приближения [1]. Цель настоящей статьи — получить указанным методом выражение для матричного элемента квантовой хромодинамики.

Как известно [2], для решения поставленной задачи достаточно рассмотреть производящий функционал. В α -калибровке он запишется в виде

$$Z[J_\mu^a, \eta, \bar{\eta}] = N \int \mathcal{D}\psi \mathcal{D}\bar{\psi} \mathcal{D}A_\mu^a \exp \left\{ iS_{YM}[A_\mu^a] + S_{gh}[A_\mu^a] + \int d^4x J_\mu^a A_\mu^a - \right. \\ \left. - \frac{i}{2\alpha} \int d^4x (\partial_\mu A_\mu^a)^2 + \int d^4x \left[\bar{\psi} \left(i\gamma_\mu \partial_\mu + \frac{1}{2} \gamma_\mu \lambda^a A_\mu^a \right) \psi + \bar{\eta} \psi + \bar{\psi} \eta \right] \right\}, \quad (1)$$

где

$$S[A_\mu^a] = -\frac{1}{4} \int d^4x (\partial_\nu A_\mu^a - \partial_\mu A_\nu^a + g^{abc} A_\mu^b A_\nu^c)^2;$$

$$S_{gh}[A_\mu^a] = \text{Tr} \ln (\partial_\mu \nabla_\mu); \quad \nabla_\mu = \delta^{ac} \partial_\mu - g^{abc} A_\mu^b;$$

$J_\mu^a, \eta, \bar{\eta}$ — внешние источники; f^{abc} — структурные константы группы $SU(3)$; λ^a — матрицы Гелл-Манна. Нормировка N выбрана так, что $Z[0, 0, 0] = 1$.

Как видно, задача сводится к проведению функционального интегрирования в выражении (1). Сначала мы проинтегрируем в квази-