

УДК 621.378.33

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ПОГЛОЩЕНИЯ ИК ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВНОМ КОЛЕБАТЕЛЬНОМ ПЕРЕХОДЕ АСИММЕТРИЧНОЙ МОДЫ ОЗОНА В СТОЛКНОВИТЕЛЬНОМ РЕЖИМЕ

С. В. Иванов, В. Я. Панченко, А. П. Сухоруков

(кафедра общей физики и волновых процессов)

Введение. Процесс поглощения молекулярными газами интенсивного ИК излучения изучался главным образом для многоатомных молекул (SF_6 , BCl_3 , CD_4 и др.). Двухатомные же молекулы по ряду причин (например, высокая ангармоничность колебаний, малая плотность уровней) сложно возбудить в состоянии выше первого колебательного. Молекулы, занимающие промежуточное положение, слабо изучены и представляют интерес как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения. К их числу относится, например, озон (O_3).

Нелинейная трехатомная молекула озона (группа симметрии C_{2v}) обладает тремя ИК-активными колебаниями (модами). Интенсивная полоса ИК поглощения лежит в районе 9,6 мкм, при этом основным поглощающим переходом является переход $(000) \rightarrow (001)$ электронного состояния X^1A_1 . Полосы поглощения других мод (ν_1 и ν_2) значительно менее интенсивны. Колебательные уровни озона имеют вращательную структуру, характерную для слабо асимметричных волчков (параметр асимметрии $\kappa = -0,968$). Она определяется двумя квантовыми числами — J и K . Данные о колебательно-вращательном спектре перехода $(000) \rightarrow (001)$ можно найти в работах [1—3].

Количество энергии, поглощенной молекулами озона за время воздействия импульса излучения, существенно влияет на ход последующей столкновительной диссоциации [4].

В настоящей работе проведено теоретическое исследование процесса поглощения интенсивного ИК излучения молекулами озона на переходе $(000) \rightarrow (001)$ в столкновительном режиме. Путем численного интегрирования системы кинетических уравнений получены зависимости средней поглощенной энергии от плотности энергии излучения и давления, рассчитана деформация спектра поглощения в зависимости от интенсивности излучения. Исследована роль квазирезонансных колебательно-вращательных (VR) переходов в процессе набора молекулой энергии. Проведено сравнение результатов расчета с экспериментальными данными [5].

Теоретическая модель. Рассмотрим взаимодействие монохроматического излучения CO_2 -лазера (переход $(00^{\circ}1) \rightarrow (02^{\circ}0)$, длина волны $\sim 9,6$ мкм) с молекулой O_3 на переходе $(000) \rightarrow (001)$ (длина волны $\sim 9,6$ мкм). При некогерентном взаимодействии молекул с полем кинетические уравнения для населенностей имеют вид

$$\begin{aligned} \dot{n}_1^{JK} &= W_{10}^{JK} \left(\frac{g_1^{JK}}{g_0^{JK}} n_0^{JK} - n_1^{JK} \right) + \frac{1}{\tau_{RT}} (N_1 q - n_1^{JK}), \\ \dot{n}_0^{JK} &= -W_{10}^{JK} \left(\frac{g_1^{JK}}{g_0^{JK}} n_0^{JK} - n_1^{JK} \right) + \frac{1}{\tau_{RT}} \left(N_0 q a \frac{g_0^{JK}}{g_1^{JK}} - n_0^{JK} \right), \end{aligned} \quad (1)$$

$$\dot{N}_1 = \sum_{J,K} W_{10}^{JK} \left(\frac{g_1^{JK}}{g_0^{JK}} n_0^{JK} - n_1^{JK} \right) + (N_1)_{\text{рел}},$$

$$a = \exp((E_1^{JK} - E_0^{JK})/(kT)), \quad q = q_1^{JK}/Z_{\text{рот}} \cdot \exp(-E_1^{JK}/(kT)).$$

Здесь n_1^{JK} , n_0^{JK} , E_1^{JK} , E_0^{JK} , g_1^{JK} , g_0^{JK} — населенности, вращательные энергии и статистические веса верхнего и нижнего колебательно-вращательных состояний; N_1 , N_0 — населенности колебательных состояний; $\tau_{\text{рт}}$ — характерное время вращательно-поступательной релаксации; q — равновесная доля молекул в верхнем VR -состоянии; $Z_{\text{рот}}$ — вращательная статистическая сумма; k — постоянная Больцмана; T — поступательная температура.

Вероятность вынужденного VR -перехода W_{10}^{JK} может быть записана следующим образом:

$$W_{10}^{JK} = \frac{A_{10}^{JK} g_V^* I(t)}{16\pi^2 c^2 \hbar \nu_{\text{лин}}^3},$$

где c — скорость света [см/с]; A_{10}^{JK} — вероятность спонтанного радиационного VR -перехода [с^{-1}]; $I(t)$ — интенсивность в центре лазерной линии [Вт/см^2]; $\nu_{\text{лин}}$ — частота зондируемой линии спектра [см^{-1}]; \hbar — постоянная Планка [Дж·с]. Функция g_V^* [см] представляет собой нормированную функцию Фойгта, описывающую смешанный контур спектральной линии.

В (1) мы ограничились учетом наиболее быстрого (см. [6, 7]) механизма релаксации населенности уровня (001) за счет колебательного обмена (член $(N_1)_{\text{рел}}$).

При расчете учитывалось взаимодействие излучения с десятью переходами (по результатам [1]); данные о столкновительном уширении линий озона были взяты из [2] и [8]; для функции формы зондируемой линии использовалось аналитическое выражение (см. [9]). Частота излучения соответствовала генерации CO_2 -лазера на линии 9P(30).

Форма импульса излучения выбиралась треугольной с длительностью по полуинтенсивности 75 нс и «двойной треугольной». Сравнение результатов расчетов, проведенных для двух форм импульсов, позволяет исследовать роль «хвоста» импульса излучения в процессе набора молекулой энергии.

Эффекты нагрева газа за время лазерного импульса, связанные с колебательным и вращательным обменом, пренебрежимо малы, и поэтому температура исследуемого газа считалась неизменной.

Система обыкновенных дифференциальных уравнений (1) для 10 пар вращательных подуровней численно интегрировалась на БЭСМ-6 методом Рунге—Кутты—Гилла.

Обсуждение результатов. Как показали оценки, в рассмотренном диапазоне парциальных давлений озона (от 1 до 10 мм рт. ст.) влиянием колебательного обмена на процесс набора энергии можно пренебречь. Однако вращательная релаксация играет существенную роль при поглощении молекулой энергии. На рис. 1 изображена зависимость средней поглощенной энергии от плотности энергии излучения для чистого озона и в смеси с буферным газом (для расчета бралась смесь $\text{N}_2\text{---O}_2$). Там же представлены экспериментальные кривые [5]. Форма импульса во всех случаях была треугольной. Из рис. 1 видно влияние вращательной релаксации на поглощение излучения. Для чистого озона при давлении 3 мм рт. ст. наклон расчетных и экспериментальных кри-

вых примерно одинаков. Это говорит о том, что в данном случае теоретическая модель хорошо описывает процесс поглощения. Переход (000) → (001) далек от насыщения, поэтому другие колебательные переходы, начинающиеся с уровня (001), не вносят заметного вклада в поглощенную энергию.

Расчетная зависимость $\bar{n}(\Phi)$ для смеси с буферным газом носит линейный характер до $\Phi = 1$ Дж/см². Загиб этой кривой можно объяс-

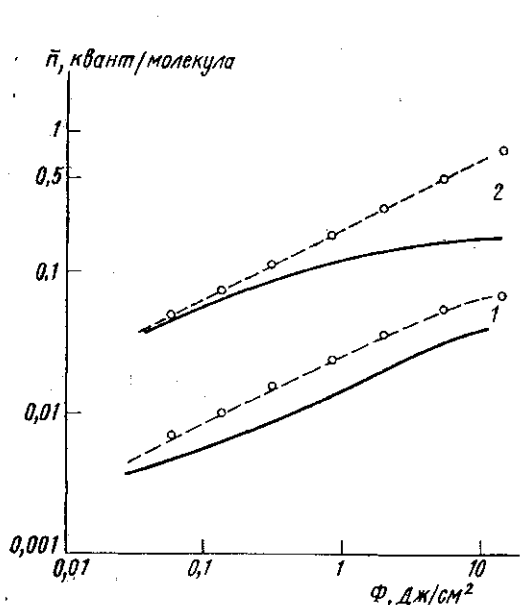


Рис. 1. Средняя поглощенная энергия в зависимости от плотности энергии излучения: 1 — чистый озон при давлении 3 мм рт. ст., 2 — смесь O_3 (парциальное давление 1 мм рт. ст.) с буферным газом (48 мм рт. ст.) — теория (сплошные кривые) и эксперимент [5] (пунктир)

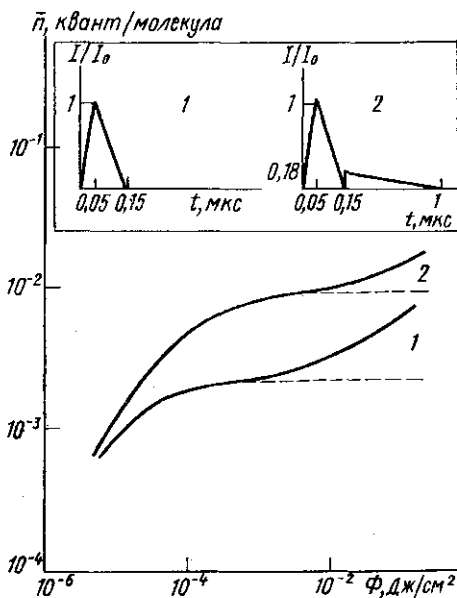


Рис. 2. Влияние квазирезонансных переходов и длительности импульса на среднюю поглощенную энергию (чистый озон, давление 3 мм рт. ст.): 1 — треугольный импульс, 2 — «двойной треугольный» импульс. Сплошные кривые — учет 10 VR-переходов, пунктир — учет лишь резонансного перехода

нить насыщением колебательного перехода (000) — (001). Экспериментальная же зависимость линейна вплоть до 100 Дж/см². Это различие говорит о том, что в поглощении начинают играть существенную роль другие колебательные переходы, например каскадные переходы в модах ν_1 и ν_3 , на комбинационных уровнях (001) → (101) → (102) и т. д., а также межмодовые переходы типа

$$(\nu_1, \nu_2, \nu_3) \rightarrow (\nu_1 + \Delta\nu_1 - 2, \nu_2 + \Delta\nu_2, \nu_3 + \Delta\nu_3 + 2),$$

$$(\nu_1 - 2, \nu_2, \nu_3 + 2) \rightarrow (\nu_1 + \Delta\nu_1, \nu_2 + \Delta\nu_2, \nu_3 + \Delta\nu_3),$$

$$|\Delta\nu_1| + |\Delta\nu_2| + |\Delta\nu_3| = 1,$$

где ν_1, ν_2, ν_3 — колебательные квантовые числа мод ν_1, ν_2, ν_3 , а $\Delta\nu_1, \Delta\nu_2, \Delta\nu_3$ — их изменения.

Последние переходы разрешены из-за сильного ангармонического взаимодействия мод ν_1 и ν_3 [10].

В процессе поглощения с повышением интенсивности излучения большую роль начинают играть квазирезонансные VR-переходы. Это

связано с насыщением резонансных переходов. Так, линии 9P (30) CO₂-лазера, для которой проводились численные эксперименты, соответствует VR-переход 2Q_8 (16) озона, отстроенный не более чем на $3 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹. Остальные переходы имеют отстройку, примерно на два порядка большую. Ширина же линии озона при давлении 3 мм рт. ст.

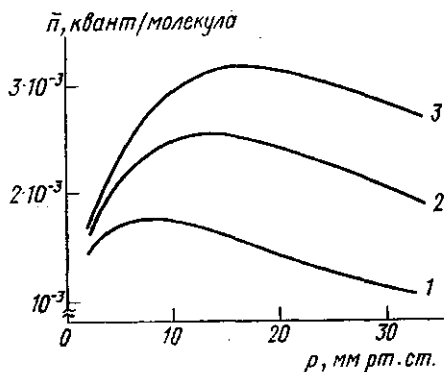


Рис. 3. Зависимость средней поглощенной энергии от давления газа при различных пиковых интенсивностях излучения (парциальное давление озона 1 мм рт. ст.): $I_0=0,5$ (1), 1 (2) и 1,5 (3) кВт/см²

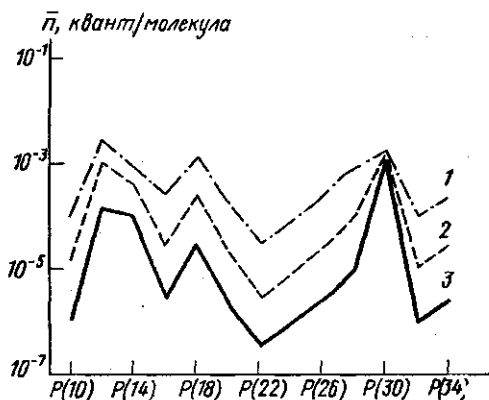


Рис. 4. Спектр поглощения озона при перестройке в P-ветви перехода $(00^0 1) \rightarrow (02^0 0)$ CO₂-лазера для различных значений плотности энергии падающего излучения (чистый озон, давление 1 мм рт. ст.): $\Phi = 7,5 \cdot 10^{-3}$ (1); $7,5 \cdot 10^{-4}$ (2) и $7,5 \cdot 10^{-5}$ (3) Дж/см²

составляет $\sim 1,4 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹. Поэтому можно считать, что резонансным является лишь один переход 2Q_8 (16).

На рис. 2 кривая 1 рассчитана для треугольной формы импульса, кривая 2 — для «двойной треугольной». При одних и тех же плотностях падающей энергии эффективнее поглощается излучение более длинного импульса. Это объясняется тем, что насыщение резонансного перехода в случае 2 происходит медленнее с ростом плотности энергии Φ , чем в случае 1, ибо средние интенсивности для длинного импульса ниже, чем для короткого.

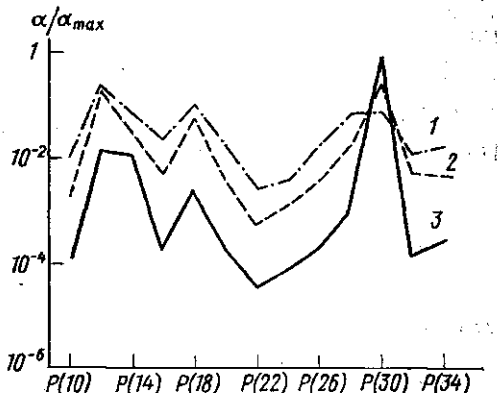


Рис. 5. Нормированный спектр линейного поглощения озонсодержащей смеси при перестройке в P-ветви перехода $(00^0 1) \rightarrow (02^0 0)$ CO₂-лазера для различных давлений (парциальное давление озона 1 мм рт. ст.): $p=100$ (1), 20 (2) и 1 (3) мм рт. ст.

Зависимость средней поглощенной энергии от давления при различных пиковых интенсивностях излучения изображена на рис. 3. Парциальное давление озона составляло 1 мм рт. ст., а в качестве буферного газа для расчета бралась смесь N₂-O₂. Использовалась треугольная форма импульса. Зависимости $\bar{n}(p)$, как видно из рис. 3, имеют ярко выраженные максимумы, которые можно объяснить действием двух

конкурирующих процессов. При увеличении давления, с одной стороны, ускоряется вращательная релаксация, что ведет к росту поглощенной энергии, а с другой стороны, падает сечение поглощения на резонансном VR -переходе, что препятствует поглощению. Так как с ростом пиковой интенсивности импульса роль вращательной релаксации в процессе набора энергии увеличивается, то максимумы зависимостей \bar{n} (p) смещаются в сторону больших давлений.

Представляет интерес форма спектра поглощения молекулы озона при таких интенсивностях излучения, когда начинает сказываться эффект насыщения VR -переходов. На рис. 4 приведены результаты расчета при перестройке линии генерации CO_2 -лазера по линиям P -ветви перехода $(00^{\circ}1) \rightarrow (02^{\circ}0)$.

В качестве теста проводилось сравнение расчетного спектра линейного поглощения с экспериментальными результатами [3] и [5], обнаружившее удовлетворительное согласие. На рис. 5 показана деформация спектра линейного поглощения с повышением давления буферного газа.

Заключение. В настоящей работе показано, что при сравнительно низких давлениях озонсодержащих смесей процесс поглощения мощного ИК излучения молекулами O_3 может быть описан в рамках лишь одного перехода $(000) \rightarrow (001)$. При этом велика роль квазирезонансных колебательно-вращательных переходов и длительности импульса излучения. С ростом давления при больших плотностях энергии в процесс поглощения заметно вовлекаются другие колебательные переходы. Поглощенная молекулой энергия сильно меняется с давлением смеси, причем эта зависимость имеет экстремум. Рассчитана деформация спектра поглощения с ростом плотности энергии и давления.

В заключение авторы выражают признательность М. С. Джиджоеву, В. К. Попову и А. В. Чугунову за предоставленные экспериментальные результаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Barbe A. et al. J. Mol. Spectr., 1977, 64, p. 343. [2] Shewchun J. et al. Appl. Opt., 1976, 15, N 2, p. 340. [3] Patty R. R. et al. Appl. Opt., 1974, 13, N 12, p. 2850. [4] Гордиенко В. М. и др. Квант. электроника, 1982, 9, № 11, с. 2204. [5] Джиджоев М. С. и др. В кн.: Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по когер. и нелин. оптике. Ч. 2. Ереван, 1982, с. 675. [6] Rosen D. I., Cool T. A. J. Chem. Phys., 1975, 62, N 2, p. 466. [7] Hui K.-K., Rosen D. I., Cool T. A. Chem. Phys. Letters, 1975, 32, N 1, p. 141. [8] Yamamoto G., Aoki T. J. Quant. Spectr. Radiat. Trans., 1972, 12, p. 227. [9] Матвеев В. С. Журн. прикл. спектр., 1972, 16, № 2, с. 228. [10] Barbe A., Secroun C., Jouve P. J. Mol. Spectr., 1974, 59, N 2, p. 171.

Поступила в редакцию
05.09.83

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1984, т. 25, № 2

УДК 621.385.6

ИНДУЦИРОВАННОЕ СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ РЕЛЯТИВИСТСКОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПОТОКА

В. И. Канавец, А. В. Корженевский, В. А. Кубарев, В. А. Черепенин
(кафедра радиофизики СВЧ)

Введение. Исследование когерентного излучения релятивистских электронных потоков в настоящее время представляет большой интерес в связи с возможностью создания лазеров и мазеров на свободных