СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Кузелев М. В., Рухадзе А. А., Филиппычев Д. С. // Релятивистская высокочастотная электроника. Горький, 1981. С. 170--203. [2] Айзацкий Н. И. // Физика плазмы. 1980. 6, № 3. С. 597-602. [3] Кузелев М. В., Панин В. А., Рухадзе А. А., Филиппычев Д. С. // Письма в ЖТФ. 1984. 10, № 4. С. 228--230. [4] Кузелев М. В., Панин В. А. // Изв. вузов. Радиофизика. 1984. 27, № 4. С. 426-435. [5] Кузелев М. В., Панин В. А. // Изв. вузов. Радиофизика. 1984. 27, № 4. С. 426-435. [5] Кузелев М. В., Панин В. А. // ЖТФ. 1983. 53, № 11. С. 2130-2137. [7] Огнивенко В. В. // Радиотехн. и электроника. 1982. 27, № 9. С. 1818-1824. [8] Литвак А. Г., Петрухина В. И., Трахтенгерц В. Ю. // Письма в ЖЭТФ. 1973. 18, № 3, С. 190-193. [9] Кузелев М. В., Рухадзе А. А., Санадзе Г. В., Филиппычев Д. С. // ЖТФ. 1983. 53, № 2. С. 396-399. [10] Вильхельмссон Х., Вейланд Я. Когерентное нелинейное взаимодействие волн в плазме. М., 1981.

Поступила в редакцию-23.12.85

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1987. Т. 28, № 1

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 539.196:621.378.325:546.314

МОДЕЛЬ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРА И КИНЕТИКИ ИК ВОЗБУЖДЕНИЯ ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

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

(кафедра общей физики и волновых процессов)

1. Введение. В последние годы большой интерес исследователей вызывает изучение возбуждения и диссоциации малоатомных молекул под действием мощного лазерного ИК излучения [1-3]. Так, в [1] дан обзор экспериментальных работ по воздействию излучения на молекулы OCS, SO₂, NO₂, NH₃, DN₃ в бесстолкновительных условиях. В работах [2, 3] экспериментально исследовалось поглощение и теоретически моделировалась столкновительная диссоциация озона в поле излучения CO₂-лазера. В то же время следует отметить, что к настоящему времени процессы возбуждения малоатомных молекул теоретически изучены слабо и требуют подробного анализа.

Теоретический анализ процессов поглощения молекулярных газов в мощных ИК полях предполагает решение двух связанных задач: 1) расчет колебательно-вращательного (КВ) спектра вплоть до границы диссоциации и 2) выделение каналов возбуждения и моделирования кинетики заселенностей уровней. Решение первой задачи необходимо, как правило, всегда, поскольку для большинства малоатомных молекул экспериментальная спектроскопическая информация известна лишь для ограниченного числа нижних колебательных уровней (см., например, [4]).

В настоящей работе предлагается простая методика моделирования на ЭВМ кинетики поглощения импульсного ИК излучения трехатомными молекулами в столкновительных условиях, основанная на расчете КВ спектра, каналов и сечений каскадного возбуждения.

2. Расчет КВ спектра трехатомных молекул. Спектр колебательных уровней трехатомных молекул представляет собой сложную систему благодаря наличию трех типов колебаний и их ангармоническоговзаимодействия. Потенциальную функцию колебательной энергии молекулы в терминах нормальных координат можно записать следующим образом:

$$2V/hc = \sum_{i}^{3} \omega_{i}q_{i}^{2} + \sum_{ijk}^{3} k_{ijk}q_{i}q_{j}q_{k} + \sum_{ijkl}^{3} k_{ijkl}q_{i}q_{j}q_{k}q_{l} + \dots$$
(1)

где ω_i — гармонические потенциальные постоянные (нулевые частоты), k_{ijk} , k_{ijkl} — ангармонические постоянные 1-го и 2-го порядков.

Если ангармонические члены в (1) малы в сравнении с гармоническими, то во втором порядке теории возмущений из уравнения Шрёдингера следует выражение для уровней энергии связанных ангармонических осцилляторов [5]:

$$E^{0} = \sum_{i}^{3} \omega_{i} \left(v_{i} + \frac{d_{i}}{2} \right) + \sum_{i \leq j}^{3} x_{ij} \left(v_{i} + \frac{d_{i}}{2} \right) \left(v_{j} + \frac{d_{j}}{2} \right) + \sum_{i \leq j}^{3} g_{ij} l_{i} l_{j}, \quad (2)$$

$$l_{i} = v_{i}, \ v_{i} - 2, \ v_{i} - 4, \ \dots, 1 \ (0), \ i, \ j = 1, \ 2, \ 3,$$

где v_i , d_i — квантовое число и вырождение *i*-го колебания, x_{ij} и g_{ij} — постоянные ангармоничности. Однако формула (2) неверно описывает положение уровней энергии, связанных резонансным ангармоническим взаимодействием (случайными резонансами). Чтобы учесть этот эффект, можно внести поправки в рассчитанные по формуле (2) невозмущенные значения энергий уровней согласно теории возмущений для вырожденных систем [6].

Рассмотрим цепочку из N колебательных уровней, связанных случайными резонансами. Истинные волновые функции *p*-го состояния можно представить как суперпозицию невозмущенных волновых функций всех состояний цепочки с некоторыми вещественными весовыми коэффициентами, характеризующими степень перемешивания:

$$\psi_p = \sum_q^N C_{pq} \psi_q^0. \tag{3}$$

Матрица колебательного гамильтониана с учетом случайных резонансов является вещественной, симметрической и имеет размерность $N \times N$:

$$H_{pq} = \begin{cases} E_{p}^{0}, \ p = q, \\ V_{pq} = V_{qp}, \ p \neq q, \end{cases} p, q = 1, 2, \dots, N.$$
(4)

Диагональные элементы E_p^0 вычисляются по формуле (2), а недиагональные представляют собой матричные элементы возмущений. Наиболее сильными и часто встречающимися в трехатомных молекулах резонансными возмущениями являются резонансы Ферми и Дарлинга—Деннисона. Примерами могут служить резонансы v_1 — $2v_2$ (Ферми) в молекулах CO₂, OCS, H₂O и $2v_1$ — $2v_3$ (Дарлинга — Деннисона) в молекулах H₂O, NO₂, O₃.

Ограничиваясь рассмотрением случайных резонансов между невырожденными уровнями и используя собственные функции гармонического осциллятора в качестве базисных, для матричных элементов возмущений можно записать [7] резонанс Ферми:

$$V_{pq} = \frac{k_{122}}{2} \left[(v_2 + 1) (v_2 + 2) \frac{v_1}{2} \right]^{1/2}, \ |p\rangle = |v_1, v_2, v_3\rangle, \ |q\rangle = |v_1 - 1, v_2 + 2, v_3\rangle;$$
(5a)

резонанс Дарлинга-Деннисона:

$$V_{pq} = \frac{\gamma}{2} [v_1 (v_1 - 1) (v_3 + 1) (v_3 + 2)]^{1/2}, |p\rangle = |v_1, v_2, v_3\rangle, |q\rangle =$$
$$= |v_1 - 2, v_2, v_3 + 2\rangle.$$
(56)

Постоянная γ определяется коэффициентами разложения потенциальной функции в ряд (1) по нормальным координатам.

При вычислении матричных элементов возмущений вместо формул (5) можно использовать более точные выражения, полученные в базисе собственных функций ангармонического осциллятора. Так, для резонанса Дарлинга—Деннисона в [8] получена следующая формула:

$$V_{pq} = \frac{\gamma}{2} \left[y v_1 (v_1 - 1) (v_3 + 1) (v_3 + 2) \right]^{1/2},$$

$$y = \left[1 - x_1 (v_1 - 2) \right] \left[1 - x_1 (v_1 - 1) \right] (1 - x_3 v_3) \left[1 - x_3 (v_3 + 1) \right],$$
 (6)

$$x_i = 1/K_i, \ i = 1, 3,$$

где $K_i/2$ — число состояний *i*-й моды в модели осциллятора Морзе. По данным [8] для колебания v_1 озона $K_1 \simeq 217$, для $v_3 \quad K_3 \simeq 98$. Из этого следует, что матричные элементы (6) будут заметно отличаться от (5б) только при высоких уровнях колебательного возбуждения. Как показали оценки, коррекция матричных элементов приводит к изменению положения высоколежащих колебательных уровней озона в среднем на 3—8 см⁻¹.

Диагонализация матрицы (4) позволяет получить значения энергии колебательных уровней с учетом возмущений (собственные значения) и коэффициенты перемешивания взаимодействующих состояний (компоненты собственных векторов). Из-за перемешивания волновых функций становятся разрешенными не удовлетворяющие гармоничес-

ким правилам отбора $\sum_{i} |\Delta v_i| = 1$ переходы с выделенного уровня од-

ной цепочки на все уровни другой цепочки (рис. 1).

Дипольный момент перехода с j'-го уровня 1-й цепочки (в которой N' уровней) на k''-й уровень 2-й цепочки (в которой N'' уровней) можно представить в виде суперпозиции невозмущенных внутримодовых дипольных моментов переходов D_i^0 , используя разложение (3) для каждой цепочки в отдельности:

$$D_{j'k''} = \sum_{l}^{N} C'_{j'l} (C''_{k''l})^* D_{l}^{0}, \ N = \min(N', N'').$$
(7)

Результаты расчета положения колебательных уровней, проведенные вплоть до границы диссоциации основного электронного состояния молекулы О₃, удовлетворительно согласуются с имеющимися экспериментальными данными [9] (таблица). В качестве иллюстрации влияния резонансного ангармонического взаимодействия на положение уровней в таблице приведены также невозмущенные значения энергий.

36

| Уровень | <i>Е</i> ⁰ , см ⁻¹ | Pacyer E, cm ⁻¹ | Эксперимент [9] E ± 10, см ⁻¹ |
|---------|--|----------------------------|---|
| (001) | 1042,1 | 1042,1 | 1042 |
| (100) | 1103,1 | 1103,1 | 1103 |
| (002) | 2063,5 | 2058,0 | 2058 |
| (101) | 2110,8 | 2110,8 | 2110 |
| (200) | 2195,5 | 2201,1 | 2201 |
| (003) | 3064,4 | 3046,0 | 3046 |
| (102) | 3097,8 | 3085,9 | 3084 |
| (201) | 3168,7 | 3187,1 | 3185 |
| (300) | 3277,1 | 3289,0 | .3289 |
| (103) | 4064,2 | 4028,5 | 4026 |
| (202) | 4121,3 | 4143,7 | 4136 |
| (301) | 4215,9 | 4251,6 | 4252 |
| (400) | 4347,9 | 4367,3 | 4357 |
| (302) | 5134,0 | 5179,0 | 5145 |
| (500) | 5407,9 | 5435,5 | 5435 |
| (402) | 6135,9 | 6213,9 | 6187 |
| (600) | 6457,2 | 6493,3 | 6497 |
| (502) | 7127,1 | 7238,3 | 7207 |
| (700) | 7495,6 | 7540,7 | 7523 |

Видно, что резонансное взаимодействие изменяет положение колебательных уровней в ряде случаев до 100 см⁻¹. Для расчета сечения поглощения лазерного излучения необходимо задание вращательной структуры спектра и форм линий поглощения. Для простоты ограничимся рассмотрением изогнутых трехатомных молекул, обладающих невырожденными колебательными уровнями.

Большинство изогнутых молекул обладает слабой асимметрией (SO₂, NO₂, O₃, H₂S, H₂Se), и их вращательные уровни можно приближенно рассчитывать в рамках модели симметричного волчка [5].

При моделировании учитывались также три механизма взаимодействия колебания и вращения: зависимость вращательных постоянных от колебательных квантовых чисел; перемешивание вращательных

постоянных из-за колебательных случайных резонансов; кориолисово взаимодействие. Если пренебречь вращательными возмущениями, то



Рис. 1. а — Схематическое изображение соседних цепочек перемешивания за счет резонансов Дарлинга—Денинсона: $|1\rangle = (v_1, v_2, v_3), |1'\rangle = (v_1+1, v_2, v_3), (v_1, v_2, v_3+1), |2\rangle = (v_1-2, v_2, v_3+2), |2'\rangle = (v_1-1, v_2, v_3+2), |2') = (v_1-2, v_2, v_3+2), |2') = (v_1-4, v_2, v_3+4), |3'\rangle = (v_1-4, v_2, v_3+4), |3'\rangle = (v_1-4, v_2, v_3+4), (v_1-4, v_2+1, v_3+4), (v_1-4, v_2, v_3+5). 6$ — Красчету дипольного момента колебательного перехода по формуле (7). Волнистые линии — резонансные взаимодействия, штрих-пунктир — внутримодовые переходы



Рис. 2. а — Зонная группировка уровней молекулы О₃, связанных каскадными переходами для линии возбуждения 10 R (40) СО₂-лазера. б — Схематическое изображение трех последовательных зон уровней и каскадных переходов между ними (к уравнению (9))

учет кориолисова взаимодействия в изогнутой молекуле сводится к изменению вращательной постоянной по отношению к оси, перпендикулярной плоскости молекулы [10]. Вероятность КВ пе-

рехода вычислялась в виде произведения фактора Хенля — Лондона для симметричного волчка [5] и вероятности колебательного перехода, полученной на основе (7).

Для формы линии поглощения, зависящей от давления и температуры газа, в расчетах была использована аналитическая аппроксимация контура Фойгта [11], дающая ошибку не более 3%. При определении сечения поглощения монохроматического излучения выполнялось суммирование по 200 близлежащим к лазерной частоте КВ переходам.

Расчеты каналов и сечений каскадного поглощения проводились для молекулы озона при ее возбуждении излучением 10-и 9-мкм диапа-

зонов генерации CO₂-лазера. Анализ показал, что переходы, разрешенные за счет случайных резонансов, составляют примерно 10% всех рассмотренных переходов и сравнимы по вероятности с переходами по симметричной моде. На рис. 2, *а* приведена схема колебательных уровней молекулы O₃, связанных каскадными переходами для линии возбуждающего излучения 10R (40) CO₂-лазера (987,62 см⁻¹). На этой частоте реализуется наиболее эффективный (по сечению возбуждения) канал, состоящий из переходов по асимметричной моде до уровня (003) и по комбинационным уровням вплоть до (502): (000) \rightarrow (001) \rightarrow \rightarrow (002) \rightarrow (003) \rightarrow (202) \rightarrow (302) \rightarrow (402) \rightarrow (502).

Данный канал оптического возбуждения можно описать в рамках простой модели возбуждения составного спектра: спектра ангармонического осциллятора с большими дипольными моментами переходов $(000) \rightarrow (001) \rightarrow (002) \rightarrow (003)$ и спектра с малым и примерно постоянным дипольным моментом переходов $(003) \rightarrow ... \rightarrow (502)$.

3. Моделирование каскадного ИК возбуждения трехатомных молекул. Каскадные переходы, имеющие место при оптическом возбуждении, можно разделить на два вида. Это, во-первых, переходы по КВ уровням (верхнее КВ состояние выделенной ступени возбуждения является нижним для следующей) и, во-вторых, каскадные колебательные переходы (начальное состояние выделенной ступени возбуждения не совпадает с конечным состояние выделенной ступени возбуждения процесс может идти без участия столкновений, в то время как во втором для эффективного возбуждения необходимо перераспределение вращательной энергии.

Нужно отметить, что выполнить условия последовательных КВ резонансов в реальной молекуле достаточно трудно, поэтому цепочки КВ переходов если и существуют, то короткие. Они могут прерываться, а затем возникать вновь. В режимах возбуждения, близких к бесстолкновительным, КВ каскадные переходы играют более заметную роль, чем в столкновительных, в которых энергия возбуждения быстро перераспределяется по всем вращательным уровням.

Поскольку рассматриваемые условия являются столкновительными, ограничимся рассмотрением только колебательных каскадных переходов. Уравнение для заселенности выделенного *n*-го (не основного) колебательного уровня имеет вид [12]

$$\dot{N}_n = W - W' - VV - VV' - VT - D, \tag{8}$$

где W, W' — операторы, описывающие приток частиц с нижних и отток на верхние уровни под действием излучения; VV, VV', VT операторы колебательного обмена энергией за счет столкновений; D оператор изменения населенности уровня из-за наличия химических реакций.

Как правило, характерные времена процессов колебательной релаксации и химических реакций в типичных условиях эксперимента по ИК возбуждению молекул намного превышают длительность импульса излучения. Пренебрегая на фоне лазерного импульса указанными процессами, запишем более подробно уравнение (8):

$$\dot{N}_{n} = \sum_{l}^{L} (W_{ln} N_{l} - W_{nl} N_{n}) - \sum_{l'}^{L'} (W_{nl'} N_{n} - W_{l'n} N_{l'}).$$
(9)

Здесь *l*, *l'* — текущие индексы суммирования по соседним уровням, отстоящим от выделенного примерно на величину лазерного кванта снизу и сверху соответственно; *L'*, *L* — число уровней в верхней и нижней «зонах» (см. рис. 2, б). Для вычисления скоростей W_{mk} вынужденных колебательных переходов используем квазистационарное приближение по населенностям КВ уровней: $\dot{n}^{\kappa B} = 0$. В этом случае (см., например, [12])

$$W_{mk} = \sum_{i} \frac{W_{mk}^{i} q_{m}^{i}}{(W_{mk}^{i} + W_{km}^{i}) \tau_{RT} + 1}, \quad W_{mk}^{i} = \frac{g_{k}^{i}}{g_{m}^{i}} W_{km}^{i}.$$
(10)

Здесь W^{i}_{mk} — скорость *i*-го вынужденного КВ перехода полосы $m \rightarrow k$, g_{k}^{i} , g_{m}^{i} — статистические веса КВ уровней, q_{m}^{i} — равновесная доля



Рис. 3. Кинетика населенностей нижних уровней O₃ с учетом каскадных процессов возбуждения при различных значениях пиковой интенсивности импульса I_{0} . Населенности нормированы на свои равновесные значения, лазерная линия — 9P(30) CO₂, чистый озон, P=10 Top, T=300 K, $I_{0}=1$ (1), 10 (2) и 100 MBT/см² (3), 1 ГВТ/см² (4)

молекул на вращательном подуровне *m*-го колебательного состояния, τ_{RT} — время вращательного обмена. Суммирование ведется по всем КВ переходам полосы $m \rightarrow k$, принимающим участие в поглощении.

Система уравнений (9)—(10) для всей последовательности колебательных уровней, связанных излучением, представляет собой математическую формулировку предлагаемой модели каскадного поглощения. Решение задачи возбуждения трехатомных молекул производилось в два этапа. Сначала для фиксированной частоты лазерного излучения, давления и температуры газа решалась чисто спектроскопическая за-

40

дача расчета каналов и сечений возбуждения, а затем полученная информация использовалась при решении системы кинетических уравнений (9)-(10), которые интегрировались на ЭВМ БЭСМ-6 методом Гира при начальных условиях, соответствующих больцмановскому распределению. Результаты расчета временной зависимости населенностей некоторых нижних колебательных уровней молекулы О3 приведены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что даже в очень интенсивных полях возбуждение уровня (100) мало, а изменение населенностей (002) и (101) по сравнению с равновесными значительно. Особенно быстро с ростом пиковой интенсивности импульса растет населенность уровня (101). Можно наблюдать проявление эффекта насыщения колебательных переходов по мере увеличения интенсивности импульса **OT** 1 МВт/см² до 1 ГВт/см². Так, переходы (000)→(001) и (001)→(002) уже при сотнях МВт/см² имеют ярко выраженное насыщение, в то время как переходы (000)→(100) и (001)→(101) практически его не испытывают из-за малой величины сечения поглощения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] В І о е m b е г g е n N. et al.//J. Molec. Struct. 1984. 113. Р. 69—82. [2] Г о рдненко В. М. и др.//Квант. электроника. 1982. 9, № 11. С. 2204—2211. [3] Джиджоев М. С. и др.//Квант. электроника. 1984. 11, № 7. С. 1357—1363. [4] Зуев В. Е. Распространение лазерного излучения в атмосфере. М., 1981. [5] Г е р ц б е р г Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., 1949. [6] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М., 1974. [7] Nielsen H. H.//Handbuch der Physik./Ed. S. Flügge. Berlin & N. Y. Springer-Verlag. 1959. V. 37/1. [8] В е n j a m i n I. et al//J. Phys. Chem. 1983. 87. Р. 727—729. [9] І m г е D. G. et al.//J. Phys. Chem. 1982. 86. Р. 2564—2566. [10] Тапака Т., Могіпо Y.//J. Molec. Spectr. 1970. 33, N 3. Р. 538—551. [11] Матвеев В. С.//Журн. прикл. спектр. 1972. 16, № 2. С. 228—233. [12] Г о р днец Б. Ф., О с и п о В А. И., Ш е л е п и н Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М., 1980. С. 182—184.

Поступила в редакцию-31.10.85

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1987. Т. 28, № 1

АКУСТИКА

УДК 535.241.13:534

АКУСТООПТИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА КАК АМПЛИТУДНО-ФАЗОВЫЙ ТРАНСПАРАНТ

В. И. Балакший, С. Д. Григоров, В. Н. Парыгин

(кафедра физики колебаний)

Акустооптические пространственные модуляторы света все шире используются в системах оптической обработки информации в качестве элементов, осуществляющих ввод обрабатываемого сигнала в световой пучок [1]. При этом сигнал s(t) сначала накладывается на высокочастотную несущую f_0 , а затем подается на пьезопреобразователь I(рис. 1) акустооптической ячейки 2 и возбуждает в ней бегущую акустическую волну 3. Частота f_0 выбирается в середине полосы пропускания пьезопреобразователя. Проходящий через ячейку световой пучок 4 дифрагирует в акустическом поле, в результате чего обрабатываемая информация переносится в дифрагированный пучок 5 в виде пространственно-временной реплики сигнала s(t).

41