1986. 13, № 9. С. 1902. [4] Доценко А. В., Корниенко Л. С., Кравцов Н. В. и др.//ДАН СССР. 1980. 255, № 2. С. 339. [5] Наний О. Е., Шелаев А. Н.// Квант. электроника. 1984. 11, № 5. С. 943. [6] Киігепда D. J., Siegman A. Е.// ІЕЕЕ J. Quant. Electron. 1970. QE-6, N 11. Р. 709. [7] Ларионцев Е. Г., Палеев М. Р., Шелаев А. Н.//Квант. электроника. 1988. 15, № 5. С. 949. [8] Доценко А. В., Ларионцев Е. Г., Шелаев А. Н.//Письма в ЖТФ. 1984. 10, № 1. С. 20. [9] Кирьянов А. В., Корниенко Л. С., Кравцов Н. В. и др.// Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1986. 27, № 1. С. 81.

Поступила в редакцию 30.10.92

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1993. Т. 34, № 6

АКУСТИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

УДК 539.1

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ГАЗА

В. Е. Баклашова, Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов

(кафедра молекулярной физики и физических измерений)

Теоретически исследована кинетика фотодиссоциации двухатомных молекул под действием лазерного излучения при наличии теплообмена газа с окружающей средой. Обнаружен и изучен режим теплового взрыва в такой системе, проанализировано поведение функции производства энтропии в процессе фотодиссоциации.

Лазерная фотодиссоциация молекулярного газа представляет собой нелинейный процесс, который в зависимости от интенсивности лазерного излучения протекает в разных режимах. Смена режимов носит взрывной характер (тепловой взрыв) и сопровождается резкими температурными изменениями. Целью настоящей работы является анализ возможных режимов и пороговых эффектов при лазерной диссоциации молекулярных газов. Последнее существенно при распространении лазерного излучения в диссоциирующей среде и определяет выбор оптимальных условий для фотохимических реакций. В отличие от ранее исследованного теплового взрыва при химических реакциях [1, 2] и при неравновесном колебательном возбуждении двухатомных молекул [3, 4] рассматриваемый процесс связан с фотодиссоциацией в области видимого или УФ-излучения.

Физическая модель рассматриваемого явления такова: однородная газовая среда подвергается действию внешней лазерной накачки интенсивности *I*, при этом она обменивается теплом с окружающей средой по закону $\alpha(T-T_0)$, где T_0 — температура среды. Считается, что теплообмен и лазерная накачка не нарушают однородности системы. Молекулы газа моделируются обрезанными гармоническими осцилляторами с собственной частотой ω и больцмановским распределением колебательной энергии с колебательной температурой, отличной от температуры поступательных степеней свободы (бесконечно быстрый VV-обмен).

Рассматривается следующая схема диссоциации.

1. При поглощении кванта внешнего излучения фотодиссоциация молекулы происходит с *m*-го квантового уровня.

2. Столкновительная диссоциация пренебрежимо мала.

3. Процессы рекомбинации происходят при столкновении двух

57.

атомов с третьей частицей (атомом или молекулой), при этом процессы фоторекомбинации менее эффективны.

В процессе фотодиссоциации образующиеся атомы имеют эффективную температуру *T_a*, определяемую соотношением

$$\hbar\omega = D - m\hbar\omega - (5/2)kT + 3kT_a$$

где $\hbar\omega$ — энергия кванта внешнего излучения, D — энергия диссоциации молекулы. При этом Та может быть как больше газовой температуры T, так и меньше ее, в зависимости от величины $\hbar \omega$. В первом случае газ нагревается, во втором --- охлаждается. Временной ход температуры газа зависит от соотношения скоростей тепловыделения и теплоотвода, которые меняются со временем. При этом возможны несколько режимов. При малых интенсивностях накачки I скорость тепловыделения внутри системы сравнима со скоростью теплообмена и с течением времени система плавно выходит на стационарный режим, в котором газовая температура растет с увеличением І. При дальнейшем увеличении І, в особенности после достижения порогового значения, скорость выделения тепла и температура газа резко возрастают, что приводит к резкому увеличению поглощения извне и как следствие к лавинообразному росту газовой температуры. В результате такого теплового взрыва система переходит в новый стационарный режим, который является устойчивым. При последующем увеличении интенсивности І температура газа в стационарном режиме перестает зависеть от І и наблюдается эффект насыщения.

Рассмотренная модель фотодиссоциации описывается следующей системой нелинейных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{dt} \left[N \left(\frac{5}{2} kT + D \right) + n \left(\frac{3}{2} kT + D \right) + N \frac{\hbar\omega}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{2} \left[\frac{\hbar\omega}{kT_o} \left[\frac{1}{kT_o} \right] - 1 \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] - \frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\exp\left\{ \frac{\hbar\omega}{kT_o} \right\} - 1} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\tau_{VT}} \left[\frac{1}{\tau_{VT}} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} N\hbar\omega \left[\frac{1}{\tau_{VT}} \left[\frac{1}{\tau_{VT}} \right] = \frac{1}{\tau_{VT}} \left[$$

Здесь t — время, T_v — колебательная температура, k — постоянная Больцмана, N, n — концентрации молекул и атомов, P_{dl} — вероятность рекомбинации атомов с образованием молекулы на уровне l, W — вероятность фотодиссоциации молекулы из m-го квантового состояния, τ_{VT} — время колебательной релаксации. В качестве вспомогательных соотношений используются следующие:

1) 2N + n = R, где R — постоянная, равная концентрации связанных и свободных атомов в системе:

2)
$$N_m = N\left(1 - \exp\left\{-\frac{\hbar\omega}{kT_v}\right\}\right) \exp\left\{-\frac{m\hbar\omega}{kT_v}\right\},$$

где N_m — концентрация молекул в квантовом состоянии m;

58

3) $1/\tau_{VT} = N/\tau_m^0 + n/\tau_a^0$, где τ_a^0 , τ_m^0 — времена релаксации колебательной энергии соответственно для столкновения молекул с атомами и молекулами, отнесенные к единичной концентрации молекул и атомов. Время релаксации τ_m^0 обычно определяется по формуле Ландау— Теллера, однако в ряде случаев используются эмпирические зависимости. Например для молекулы NO:

$$\tau_m^0 = \exp\left\{-\frac{T}{1200}\right\} 10^{13} \text{ c.}$$

Для оценки та⁰ можно положить

$$\tau_a^0 = \tau_m^0 / 10.$$

Уравнение (1) описывает баланс энергии системы. Первый член в правой части соответствует потоку энергии, поступающему в систему за счет излучения, а второй — уходящему из системы в результате теплообмена с окружающей средой. Уравнение (2) описывает баланс колебательной энергии в системе. Первый член в правой части характеризует изменение колебательной энергии за счет процессов поступательно-колебательного обмена энергией при столкновениях (VT-обмен), а последующие соответственно — за счет фотодиссоциации и столкновительной рекомбинации. Уравнение (3) описывает изменение числа частиц в системе при диссоциации и рекомбинации. Считается, что в начальный момент времени система находилась в равновесии с окружающей средой, т. е. $T=T_0$, а начальная концентрация принималась равной 10^{17} см⁻³.

Проведем качественный анализ системы (1)—(3). На начальных этапах разогрева, когда поступательная и колебательная температуры мало отличаются от T_0 , систему можно линеаризовать. Линеаризованное уравнение для $\Delta T = T - T_0$ имеет вид

$$\frac{d\Delta T \cdot k}{dt} = A\Delta T + B,\tag{4}$$

где

$$B = \frac{H}{\tau_0} \exp\left\{-\frac{m\hbar\omega}{kT_0}\right\} \left(m\hbar\omega - D + \hbar\widetilde{\omega} - \frac{1}{2}kT_0\right),$$

$$A = \left\{\frac{H}{\tau_0} \exp\left\{-\frac{r}{kT_0}\right\} \cdot \left[\frac{1}{2}k + m\frac{\hbar\omega}{kT_0^2}(m\hbar\omega - D + \hbar\widetilde{\omega})\right] - \frac{\alpha}{N}\right\}$$

$$H = W\tau_0, \ \tau_0 = \tau_{VT} \sim 10^{-5} \text{ с при } T = \frac{\hbar\omega}{k}.$$

При выводе считалось, что $\frac{m\hbar\omega}{kT_0} \frac{\Delta T}{T_0} \ll 1$. Из уравнения (4) видно, что условие A=0 разделяет области устойчивых и неустойчивых решений. При малых значениях H, что соответствует малым значениям интенсивности I ($H=2\pi\sigma\tau_0 I/\hbar\omega$, σ — сечение поглощения лазерного излучения), решение всегда устойчиво. С ростом I при $A\rightarrow 0$ решение становится неустойчивым. Природу этой неустойчивости можно понять, если рассмотреть уравнение (1). Два члена в правой части (1), описывающие потоки энергии, поступающей в систему (Q_I) и отводимой из системы (Q_{II}), изображены на рис. 1. В координатах $T-T_0$ величина Q_{II} изображается прямой II с тангенсом угла наклона α , а Q_I некоторой кривой I, которая, вообще говоря, может пересекать пря-

59

мую II в нескольких точках (см. рис. 1). При малых ΔT поток поступающей энергии больше отводимой ($Q_I > Q_{II}$) и происходит разогрев газа. Этот разогрев прекращается в точке I, где $Q_I = Q_{II}$. Точке I соответствует стационарное устойчивое состояние (при флуктуациях ΔT система возвращается в точку I). Точке 2, где снова $Q_I = Q_{II}$, также



соответствует стационарное состояние, но оно является неустойчивым (при флуктуациях ΔT система переходит из состояния 2 в состояние 1 или 3). Точке 3 опять соответствует стационарное устойчивое состояние.

Рис. 1. Схематическое изображение зависимости потоков энергии, поступающей в систему $(Q_{\rm I})$ и отводимой от нее $(Q_{\rm II})$, от $\Delta T = T - T_0$

При увеличении интенсивности излучения, т. е. величины H, кривая I поднимается и точки 1 и 2 сливаются в точке 1'. Возникает неустойчивое стационарное состояние, из которого система переходит в новое устойчивое стационарное состояние 3'. Порог неустойчивости определяется из условия $dQ_I/d\Delta T = dQ_{II}/d\Delta T$ и соответствует A=0. Отметим, что в рассматриваемом приближении можно говорить о стационарном режиме для T и T_v , поскольку, даже если пренебречь рекомбинацией, он наступает раньше, чем продиссоциируют все молекулы.

Для конкретных условий $\frac{\alpha}{Nk} = 0,4, \ m - \frac{D}{\hbar\omega} + \frac{\tilde{\omega}}{\omega} = 10, \ m = 3, \ \sigma = 10^{-18} \text{ см}^2, \ \tilde{\omega} = 1,02 \cdot 10^{16} \text{ c}^{-1}, \ \omega = 3,58 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}, \ D = 5,29 \text{ эВ пороговые значения } H^* = 2\pi\sigma\tau_0 I^*/\hbar\omega$ приведены в таблице.

<i>Т</i> о, Қ	500	700	900	1000	2000
H*	7477	115	13	7	0,43
<i>I</i> *, <u>кДж</u> см ²	43	6,5	0,74	0,39	0,024

Детальный анализ поведения системы вблизи Н* можно провести на основе численного решения системы (1)—(3). На рис. 2 приведены зависимости T и T_v от времени при T_0 =826 К и для различных H. При $H < H^*$ (для $T_0 = 826$ K, $H^* = 26$) воздействие постоянного лазерного излучения приводит к постепенному разогреву системы (см. кривую 1). Однако монотонная картина разогрева нарушается, как только интенсивность излучения начинает превосходить пороговое значение (кривые 2, 3, 4, для которых $H > H^*$). Появление пика на температурных кривых соответствует тепловому взрыву. Выделенная при фотодиссоциации энергия в этом случае не успевает отводиться во внешнюю среду. Происходит резкий разогрев системы, который увеличивает интенсивность теплообмена с окружающей средой, что и ограничивает дальнейший рост температуры. Как видно из рис. 2, с увеличением интенсивности лазерного излучения тепловой взрыв локализуется во времени, высота температурного пика увеличивается, а его ширина уменьшается. Стационарное значение газовой температуры растет с ростом Н (рис. 3). Скачкообразное изменение колебательной температуры приводит также к резкому изменению коэффициента поглоще-

60

ния. Этот эффект необходимо учитывать при анализе распространения лазерного излучения, поскольку он может приводить к пространственной и временной модуляции светового пучка по интенсивности. При дальнейшем увеличении H (или интенсивности излучения I) температура в стационарном состоянии перестает зависеть от H. Наступает режим насыщения. Этот эффект становится понятным, если учесть, что при больших I узким местом в процессе фотодиссоциации является





Рис. 2. Зависимость T (сплошная линия) и T_v (штриховая) от времени при H=20 (1), 30 (2), 70 (3) и 250 (4)



подача частиц на *m*-й колебательный уровень, а не переход с *m*-го уровня в непрерывный спектр за счет фотодиссоциации. Скорость возбуждения молекул на уровне *m* не зависит от *I* и определяется только скоростью *VT*-обмена.

Условие А=0 можно записать в виде

$$\frac{H}{\tau_{0}} \exp\left\{-\frac{m\hbar\omega}{kT_{0}}\right\} \left[km\left(\frac{\hbar\omega}{kT_{0}}\right)^{2}\left[m-\frac{D}{\hbar\omega}+\frac{\widetilde{\omega}}{\omega}\right]\right] = \frac{\alpha}{N_{0}}.$$
(5)

Уравнение (5) в пространстве начальных значений плотности N и температуры T_0 при H=const определяет кривую, разделяющую область теплового взрыва от области устойчивого монотонного разогрева. Таким образом, зависимость (5) представляет собой кривую неравновесного фазового перехода, разделяющую две различные диссипативные структуры. Характеристикой диссипативной структуры в неравновесной термодинамике является производство энтропии.

Производство энтропии о в стационарном состоянии имеет вид

$$\sigma = -\frac{N\hbar\omega}{\tau_{VT}} \left(\frac{1}{\exp\left\{\frac{\hbar\omega}{kT_v}\right\} - 1} - \frac{1}{\exp\left\{\frac{\hbar\omega}{kT}\right\} - 1} \right) \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T}\right) + \left(\frac{T - T_v}{T_v} - \frac{\hbar\omega}{T} + \frac{D}{T}\right) P_{dl} n^2 (N+n).$$

.Это уравнение может быть получено из выражения для скорости изменения полной энтропии системы, если в последнем отбросить члены, связанные с накачкой и теплообменом, оставив члены, характеризующие VT-обмен и рекомбинацию.

На рис. 4 представлена зависимость производства энтропии от времени в процессе теплового взрыва. Из рис. 4 видно, что производство энтропии в момент взрыва резко возрастает, а затем принимает



Рис. 4. Зависимость $\ln \sigma$ от времени при H_1 =30, H_2 =70, H_3 =250





стационарное значение, превосходящее соответствующее значение до взрыва.

Таким образом, новая структура, возникающая после взрыва, характеризуется более высоким значением производства энтропии. На рис. 5 изображено производство энтропии в стационарном состоянии как функция H. Помимо роста σ из рис. 5 следует общий вывод величина σ в новой структуре оказывается меньше производства энтропии, которое могло быть в системе, если бы не было структурной перестройки. С точки зрения критерия производства энтропии [5] новая структура является более упорядоченной. Следовательно, в конкурентной борьбе двух структур побеждает, т. е. становится устойчивым, режим с меньшей диссипацией. Менее организованная структура оказывается неустойчивой. Этот результат согласуется с принципом минимума производства энтропии в процессе самоорганизации, введенным в [5].

ЛИТЕРАТУРА

[1] Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М., 1980. [2] Елецкий А. В., Старостин А. Н.//Физ. плазмы. 1975. 1. С. 684. [3] Гасилов В. А., Скворцов В. А.// ТВТ. 1989. 27, № 4. С. 771. [4] Шмелев В. М., Марголин А. Д.//Хим. физика. 1985. 4, № 7. С. 873. [5] Климонтович Ю. Л. Турбулентное движение и структура хаоса. М., 1990.

Поступила в редакцию 10.01.93