

3. Осипов А. И., Ступоченко Е. В. Неравновесное распределение энергии по колебательным степеням свободы молекул при нарушении максвелловского распределения.— ПМТФ, 1963, № 3, с. 41—44.
4. Осипов А. И., Хмелевский А. Н., Хохлов Р. В. О разрыве колебательной и поступательной температур в системах с источниками быстрых частиц.— ЖЭТФ, 1973, т. 65, № 2.
5. Осипов А. И., Хмелевский А. Н., Хохлов Р. В. О сохранении формы максвелловского распределения колебательной энергии релаксирующей примеси в среде с немасвелловским распределением по скоростям.— «Вестн. Моск. ун-та. Физика и астрономия», 1974, № 1.
6. Ступоченко Е. В. О кинетике рэлеевского газа с произвольной функцией распределения легких частиц.— «Вестн. Моск. ун-та. Физика и астрономия», 1974, № 2.
7. Ступоченко Е. В. О возможном обобщении термодинамических потенциалов для некоторых систем при существенном нарушении статистического равновесия в термостате.— «Вестн. Моск. ун-та. Физика и астрономия», 1976, № 2.
8. Ступоченко Е. В. О кинетике и термодинамике смеси тяжелого и легкого газов с произвольной (квази) стационарной функцией распределения одного из компонентов.— «Вестн. Моск. ун-та. Физика и астрономия», 1977, № 1.
9. Reid C. E., Brändas E. J. Integrals of harmonic oscillator eigenfunctions over powers of X.— «Int. J. Quantum chemistry», 1975, vol. 9, p. 189.

УДК 621.378.33

НАСЫЩЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЩНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СИСТЕМОЙ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

С. А. Жданок, А. П. Напартович, А. Н. Старостин

(Москва)

В последнее время значительное развитие получила теория неравновесных систем, моделируемых набором ангармонических осцилляторов. Исследование подобного рода систем особенно важно при изучении вопросов, связанных со стимулированием химических реакций и разработкой эффективных молекулярных лазеров. Последовательный анализ кинетики ангармонических осцилляторов предполагает совместное решение большого числа нелинейных уравнений, описывающих баланс заселенностей колебательных уровней. Реализация данного подхода связана с громоздкими численными расчетами и не позволяет получить качественную картину поведения системы в зависимости от различных параметров (давления, температуры и т. д.).

В работах [1, 2] построена приближенная аналитическая теория, позволяющая находить функцию распределения по колебательным состояниям с учетом эффектов ангармонизма. Подход, развитый в этих работах, используется для описания системы ангармонических осцилляторов в условиях мощной оптической накачки. Эта задача рассматривалась в работе [3], где найдено, что такая система при высоких уровнях накачки переходит в режим насыщения. Существование этого режима объясняется тем, что максимальная скорость ввода энергии в колебательную степень свободы определяется скоростью распределения этой энергии по всем колебательным уровням, т. е. константой $V-V$ -обмена. При достаточно больших накачках приближение функции распределения максвелловской, принятое в [3] при вычислении параметров насыщения, является слишком грубым. Цель данной работы — получить в явном виде выражения для запаса колебательной энергии, поглощаемой мощностью и т. п. в условиях насыщения без использования указанного выше приближения [3].

Систему уравнений для функции распределения по колебательным состояниям в приближении одноквантового обмена запишем в следующем виде:

$$(1) \quad \sum_{m=0}^{\infty} (Q_{i+1, i}^{m, m+1} f_m f_{i+1} - Q_{i, i+1}^{m+1, m} f_{m+1} f_i) + (A_{i+1} + P_{i+1}) f_{i+1} = \\ = \frac{\sigma I}{\hbar \omega} (\delta_0 f_0 - f_1) \delta_{i0}, \quad i = 0, 1, 2, \dots,$$

где f_i — доля частиц на i -м уровне; $Q_{i+1, i}^{m, m+1}$ — частота $V - V$ -обмена; A_i — частота спонтанного распада i -го состояния; P_i — частота релаксации с i -го уровня; $\delta_0 = \exp\left[\frac{B\Delta_j}{T} (2j + \Delta_j + 1)\right]$; B — вращательная постоянная; j — вращательное квантовое число; σ — эффективное сечение поглощения излучения на переходе $\nu = 0$; $j \rightarrow \nu = 1$; $j + \Delta_j$ с частотой ω ; I — интенсивность накачивающего излучения, резонансного переходу; T — температура среды; δ_{ik} — символ Кронекера.

Система (1) существенно упрощается при замене дискретного индекса i на непрерывную переменную. Такое приближение справедливо, если f_i мало меняется при изменении индекса на единицу, т. е. если выполняется условие $|f_i - f_{i+1}| \ll f_i$. Как показывают оценки, для достаточно больших значений I это условие выполняется.

Для величины P_{i+1} обычно используется аппроксимация [2]

$$P_{i+1} = P_{10}(i + 1) \exp(\delta_{VT} i),$$

где δ_{VT} — число, зависящее от состава газа и его температуры. Частоту $V - V$ -обмена можно представить в соответствии с [4] в виде

$$(2) \quad Q_{i+1, i}^{m, m+1} = Q_{10}(m + 1)(i + 1) \exp\left\{-\Delta_{VV} i \times \right. \\ \left. \times (m - i)^2 + \theta(m - i) \frac{2\Delta E}{T}(m - i)\right\},$$

где Δ_{VV} — число, зависящее от температуры и сорта молекул, для CO, например, $\Delta_{VV} = 24/T$; ΔE — энергия ангармонизма,

$$\theta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ 1, & x > 0. \end{cases}$$

В формуле (2) учтен принцип детального равновесия, так что

$$Q_{i+1, i}^{m, m+1} = Q_{i, i+1}^{m+1, m} \exp\left\{\frac{2\Delta E}{T}(m - i)\right\}.$$

Переходя в (1) к непрерывной переменной ν и используя приближение резонансного $V - V$ -обмена, получим следующее уравнение для функции распределения $f(\nu)$ [2]:

$$(3) \quad \nu \frac{d}{d\nu} \left[f^2 (\nu + 1)^2 \left(\frac{\nu^2}{2} - \frac{d^2 \ln f}{d\nu^2} \right) \right] = \frac{\sigma I}{\hbar \omega} (f' + \gamma f) \delta(\nu),$$

$$\text{где } \nu = Q_{10} \Delta_{VV}^{-3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left[\frac{1}{2} + \frac{4}{\sqrt{2\pi}} D_{-3} \left(-\frac{2\Delta E}{T\sqrt{2\Delta_{VV}}} \right) \exp\left(\frac{\Delta E^2}{2T^2 \Delta_{VV}}\right) \right]; \quad \kappa^2 = \frac{2\Delta E}{T};$$

$D_p(x)$ — функция параболического цилиндра; $\gamma = 1 - \delta_0$; $\delta(\nu)$ — дельта-функция Дирака. В (3) не учтены $V - T$ -потери, что верно при не очень больших ν . Проинтегрировав (3) по ν , можно получить

$$(4) \quad (f^2)'' - \kappa^2 f^2 = \frac{K^2 (f'(0) + \gamma f(0))}{(\nu + 1)^2} + 4(f')^2,$$

где $K^2 = \frac{\sigma I}{k\omega} \cdot \frac{2}{v}$ — безразмерная величина интенсивности падающего излучения.

Пусть функция распределения удовлетворяет условию

$$(5) \quad \left| \frac{K^2 (f'(0) + \gamma f(0))}{(v+1)^2} \right| \gg 4 (f')^2.$$

Ограничения, которые (5) налагает на j и T , рассмотрим ниже. Тогда решение уравнения (4) можно приближенно записать в следующем виде:

$$(6) \quad f^2(v) = f^2(0) e^{-\kappa v} + \alpha \kappa [e^{-\kappa(v+1)} Ei(\kappa v + \kappa) + e^{\kappa(v+1)} Ei(-\kappa v - \kappa) - e^{-\kappa v} \alpha \kappa [e^{-\kappa} Ei(\kappa) + e^{\kappa} Ei(-\kappa)],$$

где $\alpha = \frac{K^2}{2\kappa} (f'(0) + \gamma f(0))$ — безразмерная величина мощности, поглощаемой системой; $Ei(x)$ — интегральная экспоненциальная функция.

Используя (6), можно получить связь между поглощаемой мощностью, значением функции распределения в нуле и интенсивностью излучения

$$(7) \quad \alpha = \frac{K^2 f(0) (1 - 2\gamma/\kappa)}{4 \left[1 + \frac{K^2}{2f(0)} (1 + \kappa e^{\kappa} Ei(-\kappa)) \right]}.$$

Как видно из (6), (7), при больших интенсивностях накачивающего излучения происходит насыщение поглощаемой мощности

$$(8) \quad \alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{K_0^2}{K^2}},$$

где α_0 — максимальная поглощаемая мощность; K_0^2 — интенсивность насыщения

$$(9) \quad K_0^2 = \frac{2^{3/2} \alpha_0^{1/2}}{(1 + \kappa e^{\kappa} Ei(-\kappa))^{1/2} (1 - 2\gamma/\kappa)^{1/2}}.$$

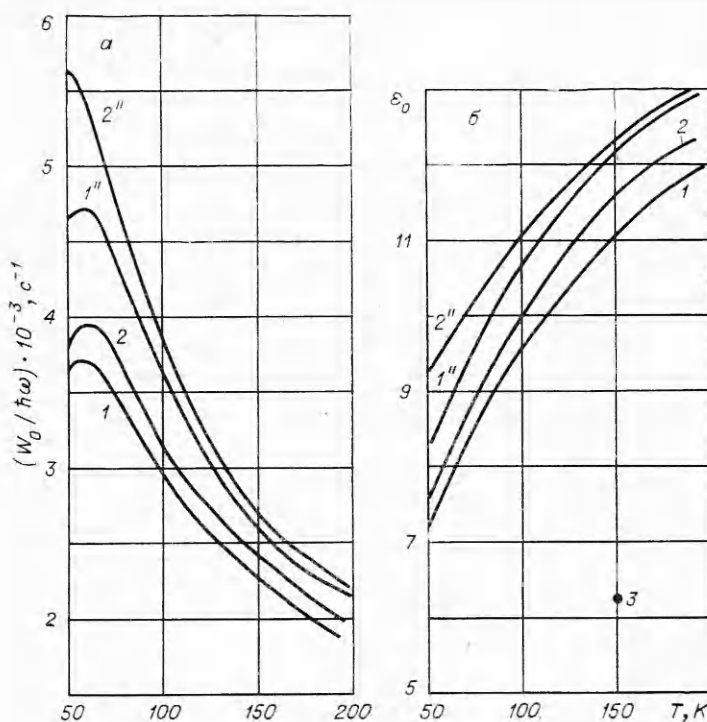
Величину $\alpha_0^{1/2}$ можно найти из условия нормировки предельной функции распределения $f_0(v)$, соответствующей полному насыщению. Так как при низкой температуре можно с хорошей точностью полагать $\kappa^2(v+1)^2 \gg 2$ уже при $v \geq 2$, то из (3) разложением по параметру $2/\kappa^2(v+1)^2$ можно получить

$$(10) \quad f(v)|_{v \geq 2} \simeq \left(\frac{2\alpha}{\kappa} \right)^{1/2} \frac{1}{v+1}.$$

При больших v $V - T$ -процессы можно приближенно учесть, следуя работе [2]. Тогда, используя условия нормировки, получаем

$$(11) \quad \alpha_0^{1/2} = 2^{-1/2} \left[\frac{(1 + \kappa e^{\kappa} Ei(-\kappa))^{1/2} (2 - \gamma)}{(1 - 2\gamma/\kappa)^{1/2}} + \frac{1}{\kappa^{1/2}} \ln \left(\frac{1}{3\delta_{VT}} \ln \frac{2^{1/2}}{\kappa^{1/2} \mu} \right) \right]^{-1},$$

где $\mu = P_{10}/\nu \kappa^3 \delta_{VT}$ [2].



Фиг. 1

Запас колебательных квантов, соответствующих режиму полного насыщения, дается выражением

$$(12) \quad \epsilon_0 = f_0(0)(3 - 2\gamma) - 1 + \left(\frac{2\alpha_0}{\kappa}\right)^{1/2} \frac{\ln\left(\frac{2\alpha_0}{\kappa}\right)^{1/2} \frac{1}{\mu}}{\delta_{VT}},$$

где $f_0(0)$ — значение функции распределения в нуле

$$(13) \quad f_0^{\pm}(0) = 2\alpha_0(1 - 2\gamma/\kappa)^{-1}(1 + \kappa e^{\kappa} Ei(-\kappa)).$$

Условие (5) накладывает ограничения на область применимости формул (6) — (12). Учитывая (10), достаточно потребовать гладкости функции распределения в нуле, т. е.

$$(14) \quad 2\gamma^2 < \frac{\kappa - 2\gamma}{1 + \kappa e^{\kappa} Ei(-\kappa)_j}.$$

В случае молекулы CO условие (14) выполняется при $j < \frac{T}{2E} (\Delta j + \sqrt{1 + \kappa})$.

Найдем теперь связь функции распределения в нуле с поглощаемой мощностью при $I \rightarrow \infty$, не используя непрерывного приближения на интервале $0 \leq v < 2$. С учетом (10) система (1) при $i = 0; 1$ разрешается

$$(15) \quad f_0^{\pm}(0) = \alpha_0 D^2,$$

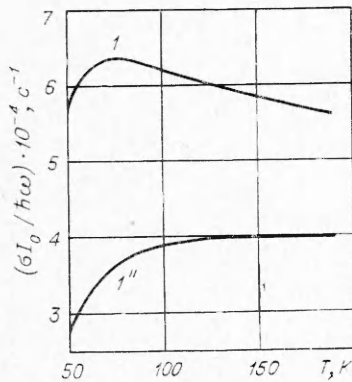
$$\text{где } D = \frac{1}{2.4} (B + \sqrt{B^2 + 4AC}); \quad A = Q_{10}^{12} \delta_0^2; \quad B = \sqrt{\frac{2}{\kappa}} \left(\frac{Q_{21}^{01}}{3} - \delta_0 \times \right. \\ \left. \times \sum_{m=2}^{\infty} Q_{12}^{m+1,m} \frac{1}{m+2} \right); \quad C = \frac{2}{3} \frac{1}{\kappa} \sum_{m=2}^{\infty} \frac{Q_{21}^{m,m+1}}{m+1}.$$

Теперь из условия нормировки и из (12) можно получить поглощающую мощность и запас квантов, соответствующие связи (15).

Выражения для размерных величин мощности на одну молекулу и интенсивности, соответствующих полному насыщению, имеют вид

$$W_0 = \hbar \omega \alpha_0 \nu \kappa, \quad I_0 = \frac{\hbar \omega}{2\sigma} K_0^2 \nu.$$

На фиг. 1 представлена зависимость предельной скорости поглощения квантов излучения и предельного запаса колебательных квантов на одну молекулу CO от температуры среды для случаев поглощения с $\Delta j = \pm 1$ (смесь CO (0,2 мм рт. ст.) + He (6 мм рт. ст.) при $j = 4$. Кривые I ($\Delta j = -1$) и I' ($\Delta j =$



Фиг. 2

1) соответствуют связи (13); кривые 2 ($\Delta j = -1$) и 2'' ($\Delta j = 1$) связи (15); точка 3 соответствует результату работы [3]. Хорошее согласие результатов, полученных с помощью (13), (15), позволяет с хорошей точностью пользоваться аналитическими формулами (8) — (13) при описании режима насыщения. Расхождение с результатом работы [3] объясняется, по-видимому, грубостью принятого в [3] приближения для функции распределения и неточностью выражения для коэффициента ν в [3] (см. (5)). На фиг. 2 представлена зависимость интенсивности насыщения от температуры, условия и обозначения те же, что и на фиг. 1.

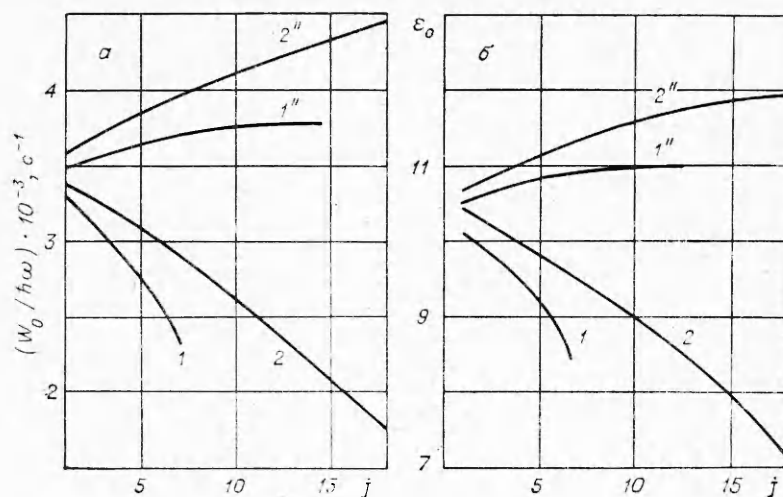
На фиг. 3 представлены зависимости предельного запаса колебательных квантов и поглощаемой мощности на одну молекулу от вращательного числа, на котором происходит накачка, при постоянной температуре ($T = 100$ К, состав смеси и обозначения те же, что и на фиг. 1).

Следует заметить, что при больших интенсивностях накачивающего излучения может происходить насыщение поглощения в рассматриваемой системе из-за конечности времени вращательной релаксации. Необходимая для этого интенсивность I дается оценкой

$$\sigma_r I / \hbar \omega \simeq 1 / \tau_r,$$

где τ_r — время вращательной релаксации. Для того чтобы указанный эффект не доминировал над эффектом насыщения, обусловленным конечностью времени $V - V$ -обмена, необходимо, чтобы выполнялось условие

$$(16) \quad \frac{\kappa^2}{2} \nu \tau_r < Z_r (2j + 2\Delta j + 1) e^{-\frac{B}{T} (j + \Delta j)(j + \Delta j + 1)},$$



Фиг. 3

где Z_j — вращательная статистическая сумма. Условие (16) реализуется для большей части полос поглощения, за исключением далеких крыльев, соответствующих большому j .

Величина W_0 характеризует максимальную скорость ввода энергии в систему. Поскольку вся вводимая энергия переходит в поступательные степени свободы, величину W_0 можно рассматривать как предельную скорость колебательной релаксации.

Поступила 12 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Brau С. А. Classical theory of vibrational relaxation of anharmonic oscillators.— «Physica», 1972, vol. 58, N 4.
2. Гордиец Б. Ф., Мамедов Ш. С. Функция распределения и скорость релаксации колебательной энергии в системе ангармонических осцилляторов.— ПМТФ, 1974, № 3.
3. Гордиец Б. Ф., Мамедов Ш. С., Шеленин Л. А. Колебательная кинетика ангармонических осцилляторов в существенно неравновесных условиях.— ЖЭТФ, 1974, т. 67, вып. 4, с. 1287.
4. Powell Н. Т. Vibrational relaxation of carbon monoxid using a pulse discharge.— «J. Chem. Phys.», 1975, vol. 63, p. 2635.
5. Железняк М. Б., Ликальтер А. А., Найдис Т. В. Колебательная релаксация сильно возбужденных молекул.— ПМТФ, 1976, № 6.