

НЕРАВНОВЕСНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ГАЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ РЕЗОНАНСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С УЧЕТОМ КОЛЕБАТЕЛЬНО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ

*Ю.В.Афанасьев, Э.М.Беленов, Е.П.Маркин,
И.А.Полуэктов*

1. С появлением мощных лазеров открылись новые возможности воздействия на внутримолекулярные процессы: возбуждение и диссоциация молекул, инициирование и управление химическими реакциями и т.д. Исследованию процессов возбуждения и диссоциации изолированной молекулы в лазерном поле посвящен ряд работ [1-5]. В [1] рассматривается взаимодействие молекулы с полем в случае, когда действующая сила либо совпадает с частотой поля и при этом возможны резонансные переходы через несколько уровней, либо в случае, когда действующая сила нелинейна по полю и в возбуждении участвуют различные гармоники поля. В [2, 5] рассчитана вероятность двух и трехквантовой диссоциации молекулы. Работа [4] посвящена возбуждению осциллятора Морзе. Во всех перечисленных работах пороговая плотность лазерного излучения составляет величины $10^{14} - 10^{16}$ *вт/см²*.

В работе [6] экспериментально исследовались диссоциация и химические реакции в молекулярных газах под действием резонансно поглощаемого инфракрасного лазерного излучения. При этом пороговые потоки оказались порядка 10^2 *вт/см²*. Физически это обстоятельство в отличие от [1-5] обусловлено селективным взаимодействием излучения с одной из колебательных степеней свободы молекулы и колебательно-колебательной релаксацией возбуждений. В этом случае колебательная температура может заметно превышать поступательную температуру среды, на что указывалось, например, в [7].

В настоящей работе решается нестационарная самосогласованная задача о диссоциации молекулярного газа под действием резонансного лазерного излучения в условиях, когда длительность импульса ограничена только лишь временем колебательно-поступательной релаксации t_m . Предполагается, что рассматриваемая колебательная ветвь молекулы является почти гармонической для колебательного обмена вплоть до уровней, с которых диссоциация идет с вероятностью близкой к единице. С другой стороны ангармонизм весьма существенен для поглощаемого лазерного излучения, так что возможно поглощение лишь между первыми уровнями молекулы.

2. Будем считать, что колебательная температура превышает энергию $h\omega$ кванта гармонического осциллятора. В этом случае изменение со временем t функции $F(t, \mathcal{E})$ распределения молекул по энергии \mathcal{E} можно описывать кинетическим уравнением в диффузионном приближении:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial \epsilon},$$

$$J = -\epsilon \left[\Phi + (1 + \nu(\epsilon - \epsilon_*)) \frac{\partial \Phi}{\partial \epsilon} \right]. \quad (1)$$

Здесь $\Phi = \theta F / N_0$, $\epsilon = \mathcal{E} / \theta$, $\tau = t / t_c$, $\theta = \int_0^{\mathcal{E}^*} \mathcal{E} F d\mathcal{E} / \int_0^{\mathcal{E}^*} F d\mathcal{E}$ – колебательная "температура", t_c – время колебательно-колебательной релаксации, N_0 – начальная плотность молекул, $\kappa = l\sigma/\theta$, l – плотность потока лазерного излучения, σ – сечение резонансного поглощения, \mathcal{E}_* и \mathcal{E}^* – граничная энергия, выше которой молекулы заселяются лишь за счет резонансных столкновений и энергия диссоциации, $\nu(x)$ – функция равная нулю или единице в зависимости от знака ее аргумента.

Функцию $\Phi(\tau, \epsilon)$ будем искать в виде

$$\Phi(\tau, \epsilon) = e^{-k\tau} \phi(\epsilon), \quad \int_0^{\epsilon^*} \phi(\epsilon) d\epsilon = 1, \quad \phi(\epsilon^*) = 0, \quad (2)$$

где $\epsilon^* = \mathcal{E}^* / \theta$ – приведенная энергия диссоциации молекулы. Из (1) с учетом (2) можно получить два соотношения, определяющие константу k скорости диссоциации и колебательную "температуру" θ :

$$k = J(\epsilon^*), \quad k(\epsilon^* - 1) = \kappa \left[\int_0^{\epsilon^*} \phi(\epsilon) d\epsilon - \epsilon \phi(\epsilon) \right]_{\epsilon = \epsilon^*}. \quad (3)$$

Соотношения (3) имеют простой физический смысл: константа диссоциации равна потоку частиц в точке $\epsilon = \epsilon^*$, и энергия, теряемая в результате диссоциации, компенсируется энергией, поглощаемой из лазерного излучения.

Из (1) для функции распределения $\phi(\epsilon)$ получаем следующее решение

$$\phi(\epsilon) = \begin{cases} C_0 \exp\left(-\frac{\epsilon}{1+\kappa}\right) {}_1F_1\left(-k, 1, \frac{\epsilon}{1+\kappa}\right), & \epsilon < \epsilon_* \\ C_1 \exp(-\epsilon) {}_1F_1(-k, 1, \epsilon) + C_2 \exp(-\epsilon) \psi(k, \epsilon), & \epsilon > \epsilon_* \end{cases}, \quad (4)$$

где ${}_1F_1(x, y, z)$ – вырожденная гипергеометрическая функция,

$$\psi(k, \epsilon) = {}_1F_1(-k, 1, \epsilon) \ln \epsilon + \exp(\epsilon) \sum_{m=1}^{\infty} C_{m+k}^m \frac{(-\epsilon)^m}{m!} \sum_{\nu=0}^{m-1} \left(\frac{1}{1+\nu+k} - \frac{2}{1+\nu} \right),$$

C_{m+k}^m – биномиальные коэффициенты, C_0, C_1, C_2 – константы, определяющиеся соотношениями (2) и условием непрерывности потока $J(\epsilon)$ в точке ϵ_* .

В практически наиболее интересном случае $\epsilon_* = h\omega / \theta$, т.е. имеется слабый ангармонизм, существенно не сказывающийся на процессы резонансного обмена, но исключающий поглощение квантов поля между всеми уровнями кроме основного и первого возбужденного. Тогда с помощью (3–4) можно получить аналитические выражения для определения колебательной "температуры" θ и константы диссоциации $y = k / t_c$:

$$y = \frac{1}{2t_c} a \left(\frac{h\omega}{\mathcal{E}^*} \right)^2 \frac{(\mathcal{E}^* / \theta)^2}{1 + a\mathcal{E}^* / \theta}, \quad (5)$$

$$\exp\left(-\frac{\mathcal{E}^*}{\theta}\right) = \frac{a}{2} \left(\frac{h\omega}{\mathcal{E}^*} \right)^2 \frac{\mathcal{E}^* / \theta}{1 + a\mathcal{E}^* / \theta}, \quad a = \frac{l\sigma t_c}{\mathcal{E}^*}. \quad (6)$$

3. Из (5)–(6) следует, что при малых полях ($\alpha \rightarrow 0$) константа диссоциации фактически пропорциональна плотности потока излучения. С другой стороны при больших полях ($\alpha \rightarrow \infty$) колебательная "температура" и константа диссоциации стремятся к конечному пределу, что соответствует просветлению системы, связанному с эффектом насыщения. В заключение приведем численные оценки для случая, близкого к экспериментальным условиям [6,7], т.е. $t_c \approx 10^{-6}$ сек, $t_m \approx 10^{-3}$ сек, $h\omega \approx 0,1$ эв, $\xi^* \approx 2$ эв, $\sigma \approx 10^{-17}$ см² (давление ~ 100 тор), $I \approx 10^2$ вт/см². Тогда $\theta \approx 0,2$ эв, $\gamma \approx 10^3$ сек⁻¹. Таким образом, в указанных условиях $\gamma t_m \sim 1$, и, следовательно, до наступления колебательно-поступательной релаксации заметная доля молекул будет диссоциирована.

Очевидно, полученные результаты непосредственно переносятся на случай распада вследствие химической реакции колебательно возбужденной молекулы. В формулах (5)–(6) при этом под ξ^* следует понимать энергию, близкую к энергии активации химической реакции.

Физический институт
им.П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
18 марта 1971 г.

Литература

- [1] Г.А.Аскарьян. ЖЭТФ, **46**, 403, 1964.
- [2] Ф.В.Бункин, Р.В.Карапетян, А.М.Прохоров. ЖЭТФ, **47**, 212, 1964.
- [3] Г.А.Аскарьян. ЖЭТФ, **48**, 666, 1965.
- [4] А.Н.Ораевский, В.А.Савва. Краткие сообщения по физике (ФИАН), **7**, 50, 1970.
- [5] Ф.В.Бункин, И.И.Тугов. ЖЭТФ, **58**, 1987, 1970.
- [6] Н.В.Карлов, Ю.Н.Петров, А.М.Прохоров, О.Н.Стельмах. Письма в ЖЭТФ, **11**, 220, 1970.
- [7] Н.Д.Артамонова, В.Т.Платоненко, Р.В.Хохлов. ЖЭТФ, **58**, 2195, 1970.