

КИНЕТИКА "РАЗОГРЕВА" МОЛЕКУЛ РЕЗОНАНСНЫМ  
ИК ИЗЛУЧЕНИЕМ ПРИ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ КОЛЕБАНИЙ

Э. М. Беленов, В. А. Исаков, В. И. Романенко

УДК 621.378.9 : 539.01.043

Решена задача о возбуждении связанных колебаний молекул резонансным ИК-излучением. Показано, что наличие колебаний с близкими частотами может существенно влиять на кинетику "разогрева" молекул.

I. Обычно в теории лазерно-стимулированных химических реакций /1-4/ предполагается, что лишь одно из нормальных колебаний - колебание, резонансное к ИК излучению - имеет "температуру", значительно превышающую температуру поступательных и вращательных степеней свободы газа. На самом деле, вследствие того, что в ряде случаев в ИК спектре может быть представлено (особенно для многоатомных молекул) несколько колебаний с близкими частотами, и, следовательно, возможен квазирезонансный V-V обмен между ними, при лазерном стимулировании химических процессов могут оказаться "разогретыми" и другие нормальные колебания.

В условиях, когда каждое нормальное колебание характеризуется своей "температурой", должен наблюдаться ряд специфических эффектов. Так, энергия активации реакции уже существенно зависит от соотношения температур активных в реакции колебаний /5/; тот факт, что "температура" колебания с меньшей частотой оказывается более высокой, может быть использован для направленного стимулирования реакции по каналу с его участием /6/.

В связи с этим интерес представляет кинетика процесса возбуждения связанных колебаний лазерным излучением. Эта задача рассматривалась в работе /7/ для модели каскадных радиационных переходов. Более реальная модель, учитывающая ангармонизм молекулы при поглощении излучения, была рассчитана численно /6/ на ЭВМ. В настоящей работе получено аналитическое решение этой задачи.

2. Пусть молекулы реагента имеют два нормальных колебания с близкими частотами, причем свет поглощает переход  $0 \rightarrow 1$  ветви I. Тогда в гармоническом приближении для процессов колебательного обмена изменение заселенностей колебательных уровней со временем описывается уравнениями

$$\frac{dn_{\nu}^{(i)}}{dt} = \sum_{j=1,2} \left[ J_{\nu+1}^{(ij)} - J_{\nu}^{(ij)} \right] + W \left( n_0^{(1)} - n_1^{(1)} \right) (\delta_{\nu 1} - \delta_{\nu 0}) \delta_{i1}, \quad (1)$$

где  $\delta_{ij}$  - символ Кронекера,  $W$  - вероятность поглощения излучения,

$$J_{\nu}^{(ij)} = \nu n_{\nu} \left[ p_{1j} n_{\nu}^{(i)} (\alpha_j + 1) - p_{j1} \alpha_j n_{\nu-1}^{(i)} \right] \quad (2)$$

представляет собой потоки частиц с  $\nu$ -того на  $\nu-1$  колебательный уровень, вызванные  $V-V$  релаксацией внутри каждой ветви ( $i = j$ ) и между ветвями ( $i \neq j$ ),  $p_{1j}$  - вероятность этих процессов. а

$\alpha_1 = \frac{1}{n} \sum_{\nu=0}^{\infty} \nu n_{\nu}^{(1)}$  - среднее число колебательных квантов на одну молекулу в  $i$ -той ветви. Колебательно-поступательная релаксация и процесс реакции на начальной стадии - стадии "разогрева" несущественны, и мы ими пренебрегли. Величины  $p_{12}$  и  $p_{21}$  связаны принципом детального равновесия:

$$p_{21} = p_{12} \exp(-\theta_0), \quad \theta_0 = \frac{\hbar(\nu^{(1)} - \nu^{(2)})}{kT}. \quad (3)$$

Умножая (1) на  $\nu$  и суммируя от 0 до  $\infty$ , получим уравнения для изменения среднего числа колебательных квантов со временем:

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = n \sum_{j=1,2} \left[ p_{1j} \alpha_1 (\alpha_j + 1) - p_{j1} \alpha_j (\alpha_1 + 1) \right] + W \left( n_0^{(1)} - n_1^{(1)} \right) \frac{\delta_{11}}{n}. \quad (4)$$

Отсюда следует, что при

$$\frac{d\alpha_1}{dt} \ll n p_{1j} \alpha_1 (\alpha_j + 1), \quad j = 1, 2 \quad (5)$$

связь  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  такая же, как и при отсутствии излучения /8/:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_1 + 1} = \exp(-\theta_0) \frac{\alpha_2}{\alpha_2 + 1}. \quad (6)$$

В дальнейшем ограничимся рассмотрением предельных случаев малых ( $W/pr_{12} \ll 1$ ) и больших ( $W/pr_{12} \gg \alpha_2 + 1$ ) интенсивностей излучения в приближении (5).

При малых интенсивностях из (I) и (4) получим:

$$\begin{aligned} W [1 - \exp(-\theta_0)] t &= \frac{y}{y+1} [1 + y - \exp(-\theta_0)] + \\ &+ \frac{y \exp(-2\theta_0)}{(y+1)^2} \left[ 1 - \frac{\exp(-\theta_0)}{3} \frac{y^2 + 3y + 3}{y+1} \right] - 2 \exp(-\theta_0) \ln(y+1). \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь введено  $y = \frac{[1 - \exp(-\theta_0)] \alpha_2}{\alpha_2(0) = 0}$  и в качестве начального условия выбрано  $\alpha_2(0) = 0$ .

Из (7) следует, что кинетика "разогрева" связанных колебаний заметно отличается от кинетики "разогрева" одного колебания. Так, при  $\nu_1 > \nu_2$  в области больших значений среднего числа колебательных квантов на одну молекулу ( $y > 1$ )  $\alpha_2$  практически линейно возрастает со временем, в то время как в случае одного колебания  $\alpha_1 \sim t^{1/3}$ .

При высоких интенсивностях (насыщение поглощения перехода  $0 \rightarrow I$ ) для  $\alpha_2(t)$  имеем:

$$\begin{aligned} a [1 - \exp(-\theta_0)]^2 t &= \frac{2 - \exp(-\theta_0)}{P_{12}} \ln \left( 1 + \frac{P_{12} y}{P_{11} + P_{12}} \right) + \frac{\exp(-\theta_0)}{P_{11}} \times \\ &\times \left\{ 1 + [2 - \exp(-\theta_0)] \frac{P_{12}}{P_{11}} + \exp(-\theta_0) \left( \frac{P_{12}}{P_{11}} \right)^2 \right\} \times \\ &\times \ln \frac{1 + \frac{P_{12} y}{P_{11} + P_{12}}}{y+1} + \frac{\exp(-2\theta_0)}{2P_{11}} \left( \frac{1}{(1+y)^2} - 1 \right) - \\ &- \frac{\exp(-\theta_0)}{P_{11}} \left[ 2 - \exp(-\theta_0) + \frac{P_{12}}{P_{11}} \exp(-\theta_0) \right] \frac{y}{y+1}. \end{aligned} \quad (8)$$

Отсюда следует, что в области больших  $\alpha_2$  при  $\nu_1 > \nu_2$  имеет место экспоненциальный рост  $\alpha_2$  с постоянной времени, равной  $[2 - \exp(-\theta_0)] / \text{пр}_{12} [1 - \exp(-\theta_0)]^2$ , в то время как для обособленного, не связанного с другими колебания среднее число колебательных квантов на одну молекулу при насыщении поглощения возрастает пропорционально  $t^{1/2}$ .

Условие (5) накладывает ограничения на  $\theta_0$  лишь при больших интенсивностях лазерного излучения. Можно показать, что в этом случае оно удовлетворяется при

$$[1 - \exp(-\theta_0)]^3 \ll \exp(-\theta_0), \quad (9)$$

т.е. при не слишком большом отличии  $h\nu_1$  и  $h\nu_2$  (меньшем  $kt$ ).

Полученная зависимость  $\alpha_2(t)$  в области  $\alpha_2 > (1 - \exp(-\theta_0))$  связана со спецификой колебательного обмена при сильной связи колебаний, с тем, что его скорость в области больших энергий возрастает пропорционально среднему числу колебательных квантов на одну молекулу. Действительно, рассмотрим (4) при  $W = 0$ . В этом случае

$$\alpha_2(t) = \frac{1}{2} \times \frac{(a+b)(2\alpha_2(0)-a+b) + (b-a)(2\alpha_2(0)-a-b)\exp\{-b[1-\exp(-\theta_0)]\text{пр}_{12}t\}}{2\alpha_2(0)-a+b + (2\alpha_2(0)-a-b)\exp\{-b[1-\exp(-\theta_0)]\text{пр}_{12}t\}}, \quad (10)$$

где

$$a = \alpha + 1 - \frac{2}{1 - \exp(-\theta_0)}; \quad b = \left[ (\alpha + 1)^2 + \frac{4\exp(-\theta_0)}{[1 - \exp(-\theta_0)]^2} \right]^{1/2},$$

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2. \quad (11)$$

Отсюда видно, что при  $\alpha > [1 - \exp(-\theta_0)]^{-1}$  характерное время колебательного обмена между модами пропорционально  $\alpha^{-1}$ .

Поступила в редакцию  
20 ноября 1974 года.

## Л и т е р а т у р а

1. Н. Д. Артамонова, В. Т. Платоненко, Р. В. Хохлов. ЖЭТФ, 58, 2195 (1970).
2. Ю. В. Афанасьев, Э. М. Беленов, Е. П. Маркин, И. А. Полуэктов. Письма в ЖЭТФ, 13, 462 (1971).
3. Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, В. Я. Панченков. ЖЭТФ, 65, 894 (1973).
4. Н. Г. Басов, А. Н. Ораевский, А. А. Степанов, В. А. Щеглов. ЖЭТФ, 65, 1837 (1973).
5. Н. М. Кузнецов. ДАН СССР, 202, 1367 (1972).
6. А. Н. Ораевский, А. А. Степанов, В. А. Щеглов. Квантовая электроника, 1, 1585 (1974).
7. Н. Г. Басов, А. Н. Ораевский, А. А. Степанов, В. А. Щеглов. Препринт ФИАН № 16, М., 1974 г.
8. А. И. Осипов. ПМТФ, № 1, 41 (1964).