

## СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК 535.337: 551.521: 681.785

Ю.Н. Пономарев, С.Д. Творогов

## ПОГЛОЩЕНИЕ И РЕЛАКСАЦИЯ МОЛЕКУЛ В СИЛЬНОМ НЕРЕЗОНАНСНОМ ОПТИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Выполнен последовательный анализ влияния поля интенсивного лазерного излучения на потенциал межмолекулярного взаимодействия. Получены выражения, описывающие зависимость потенциала от интенсивности излучения, которые объясняют имеющиеся экспериментальные результаты по нелинейным зависимостям поглощения излучения CO<sub>2</sub>-лазера в крыле полосы H<sub>2</sub>O и времени колебательно-поступательной релаксации H<sub>2</sub>O при нерезонансном возбуждении.

## Введение

При резонансном взаимодействии интенсивного оптического излучения с колебательно-вращательными переходами молекул для интенсивностей излучения  $10^5$ – $10^8$  Вт/см<sup>2</sup> наблюдаются насыщение резонансного поглощения [1–3], а также уменьшение времени релаксации селективно-возбужденного колебательного состояния (в несколько раз) из-за увеличения температуры газа и включения дополнительных каналов релаксации за счет внутри- и межмолекулярного колебательного обмена [4].

При больших отстройках частоты излучения от частоты молекулярного перехода пороги резонансных нелинейных эффектов существенно возрастают и, наряду с резонансными, возникают нерезонансные нелинейные эффекты. В [5] экспериментально показано существование нелинейного спектроскопического эффекта – уменьшения поглощения в далеком крыле спектральной полосы H<sub>2</sub>O при возрастании интенсивности излучения CO<sub>2</sub>-лазера, частота которого отстроена от частоты центра линии поглощения на десятки полуширин. Эта ситуация нетрадиционна для нелинейной лазерной спектроскопии, когда для получения эффекта стремятся создать условия резонансного взаимодействия излучения с изолированной спектральной линией, в которых справедливо малоуровневое приближение. Однако и для случая просветления крыла линии поглощения существуют достаточно общие предпосылки объяснения его существования.

Первая из них – определяющая роль классического потенциала межмолекулярного взаимодействия  $V$  в формировании периферии контура спектральных линий. Развернутая аргументация этого была сначала представлена в [6], а ныне она стала уже общепринятой [7, 8]. Потенциал  $V$  фигурирует в описании движения классических центров масс сталкивающихся молекул, с чем, собственно, и связано его название.

Другая предпосылка – само определение  $V$  как соответствующей квантовой средней величины по внутримолекулярным степеням свободы  $z$  кулоновской энергии  $U(z; q)$  межмолекулярного взаимодействия;  $q$  – координаты центров масс. Конкретные ва-

рианты определения  $V$  дают уравнения квантовой химии [9], метод полуклассического представления [10], методы статистической физики молекул [11] и т.п.

Для учета влияния достаточно сильного электромагнитного поля на контур спектральной линии необходимо к гамильтониану свободной молекулы добавить член, описывающий взаимодействие этого поля с поглощающей молекулой. Эта добавка влияет на классический потенциал и коэффициент поглощения в крыле линии [12]. Суммарный вклад большого числа далеких крыльев спектральных линий, определяющих поглощение за кантом полосы, оказывается «усилителем» слабого нерезонансного взаимодействия оптического излучения с отдельным молекулярным переходом.

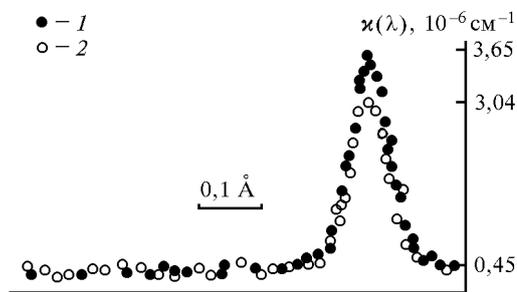


Рис. 1. Насыщение поглощения в линии 694,38 нм H<sub>2</sub>O в воздухе ( $P = 1,01 \cdot 10^5$  Па). 1 –  $I = 10^{-2}$  МВт/см<sup>2</sup>; 2 –  $I = 10$  МВт/см<sup>2</sup>

Представленная качественная картина далека от стандартной трактовки эффекта насыщения резонансного поглощения, хотя внешне приводимая далее зависимость коэффициента поглощения в крыле линии  $k_{кр}(I)$  от интенсивности излучения  $I$  напоминает ход  $k(I)$  в эффекте насыщения. Заметим, что эффект насыщения очень быстро исчезает при расстройках частоты излучения  $\omega$  от частоты молекулярного перехода  $\omega_0$  больших нескольких полуширин линии поглощения  $\gamma$  (рис. 1). Эффект «просветления» крыла линии поглощения наблюдается при расстройках  $|\omega - \omega_0| \approx 50 \gamma$  и, как будет показано далее, после анализа экспериментального материала, приведенного в [5, 12], он определяется «новым», зависящим от поля, потенциалом межмолекулярного взаимодействия,

который должен быть подставлен в стандартное выражение для коэффициента поглощения  $\kappa(\omega)$ .

Целью настоящей статьи является последовательный анализ влияния поля интенсивного лазерного излучения на потенциал межмолекулярного взаимодействия, чтобы объяснить с единой точки зрения экспериментальные результаты по зависимости поглощения в крыле линии  $\text{H}_2\text{O}$  и времени колебательной релаксации  $\text{H}_2\text{O}$  от интенсивности лазерного излучения при нерезонансном взаимодействии.

### Экспериментальные данные по зависимости $\kappa(I)$ в далеком крыле спектральной линии

Детальное описание экспериментов по определению зависимости  $\kappa(I)$  при  $|\omega - \omega_0| \gg \gamma$  содержится в [3, 5, 12]. Зависимость поглощения паров  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  от интенсивности импульсного излучения  $\text{CO}_2$ -лазера с длиной волны 10,6 мкм измерялась оптико-акустическим методом. Оптико-акустический спектрометр включал: импульсный  $\text{CO}_2$ -лазер, систему регистрации характеристик лазерного импульса (длительности и формы временной развертки импульса, энергии в импульсе, длины волны генерации); оптико-акустический детектор (ОАД) с широкополосным усилителем для измерения поглощаемой газом энергии оптического излучения и вакуумную систему для приготовления газовых смесей.

Импульс излучения  $\text{CO}_2$ -лазера имел типичную форму: пик с длительностью на полувысоте  $\sim 300$  нс, содержащий 50% общей энергии импульса и затянутый задний фронт длительностью  $\sim 1$  мкс. Оптико-акустический приемник с широкополосным усилителем и цилиндрической газовой ячейкой диаметром 30 мм и длиной 150 мм использовался для определения поглощенной газом энергии при различных значениях интенсивности излучения на входе в газовую ячейку ОАД.

Измеряемая величина

$$A(I) = \frac{U(I)}{W} = \tilde{\alpha} \frac{E_{\text{погл}}}{W} = \tilde{\alpha} \int_0^{\tau} \kappa(I(t)) I(t) dt / \int_0^{\tau} I(t) dt,$$

где  $U$  – амплитуда электрического сигнала на выходе усилителя ОАД;  $W$  – энергия лазерного импульса;  $\tau$  – длительность импульса;  $I(t)$  – зависящая от времени интенсивность импульса, а  $\tilde{\alpha}$  – калибровочная постоянная, которая характеризует величину энергии, поглощенной в ячейке при заданном значении  $W$  или  $I$ , и определяется экспериментально.

На приведенных далее рис. 2, 3 показана зависимость отношения  $\tilde{A} = A(\omega, W)/A(\omega, W \rightarrow 0)$ , т.е. энергии, поглощенной газом при больших значениях  $W$ , к соответствующей энергии при  $W \rightarrow 0$ . Эффективная длительность импульса может быть определена выражением  $\tau = \int t I(t) / W$ , так что средняя ин-

тенсивность  $I = W/\tau$ . Совокупность экспериментальных результатов, демонстрирующая характерный вид зависимости  $\tilde{A}$  от  $W$  для чистых паров  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ , а также бинарной смеси  $\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{N}_2$ , приведена на рис. 2 и 3. Погрешность измерения  $\tilde{A}$  не превышает 10–12%. Наблюдаемое уменьшение  $\tilde{A}$  с ростом  $W$  намного превышает ошибку измерений.

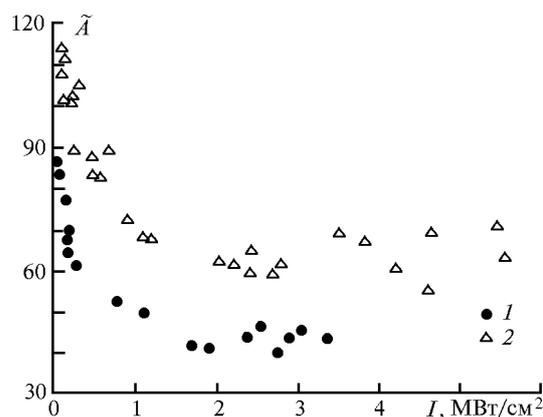


Рис. 2. Зависимость поглощательной способности паров  $\text{H}_2\text{O}$  (1) и  $\text{D}_2\text{O}$  (2) ( $P = 1330$  Па) от интенсивности излучения импульсного  $\text{CO}_2$ -лазера с длиной волны 10,6 мкм

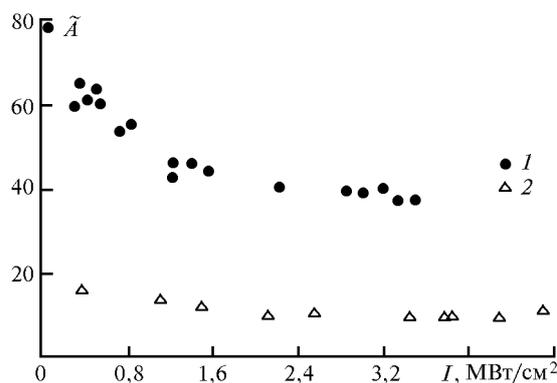


Рис. 3. Зависимость поглощательной способности паров  $\text{H}_2\text{O}$  в смеси с азотом (1) при  $P = 10^3$  Па и в чистом  $\text{N}_2$  (2) ( $P_{\text{N}_2} = 1,3 \cdot 10^3$  Па) от интенсивности излучения импульсного  $\text{CO}_2$ -лазера с длиной волны 10,6 мкм

### Теория эффекта просветления далекого крыла спектральной линии

В дальнейшем изложении будем использовать следующие обозначения:  $\hat{H}_1(x)$  – гамильтониан активной (взаимодействующей с полем) молекулы, где  $x$  – совокупность внутримолекулярных координат;  $\hat{\rho}^{(1)}$  – гиббсовская матрица плотности;  $\hat{H}_{1R}$  – гамильтониан взаимодействия поглощающей молекулы с электромагнитным полем оптического излучения. Символы  $a$ ,  $b$ ;  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$ ;  $W_a^{(1)}$ ,  $W_b^{(1)}$  обозначают квантовые индексы, волновые функции и собственные значения  $\hat{H}_1(x)$ ; аналогичные обозначения используются для

описания молекулы буферного газа:  $\hat{H}_2(y)$ ,  $y$ ,  $\hat{\rho}^{(2)}$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ;  $|\alpha\rangle$ ,  $|\beta\rangle$ ;  $W_\alpha^{(2)}$ ,  $W_\beta^{(2)}$ . Кулоновский потенциал взаимодействия первой и второй молекул  $U(x, y, \mathbf{r}(t; \mathbf{r}, \mathbf{v}))$ , где  $\mathbf{r}(t; \mathbf{r}, \mathbf{v})$  – вектор, описывающий классическую траекторию относительного движения центра масс с начальным условием  $\mathbf{r}(0; \mathbf{r}, \mathbf{v}) = \mathbf{r}$  и начальной скоростью  $\mathbf{v}$ . (Квантованные центры масс обозначаются далее через  $\mathbf{s}$ ).

Символами  $\hat{C}$  и  $\hat{S}$  обозначены операторы эволюции в уравнении Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \hat{C}}{\partial t} = (\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + U(t)) \hat{C} \equiv \hat{H}(t) \hat{C}(t), \quad (1)$$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{S}}{\partial t} = (H(t) + H_{1R}(x, t)) \hat{S}. \quad (2)$$

За исходное выражение для классического потенциала примем

$$V = \text{Sp}_{xy} \hat{\rho}^{(1)} \hat{\rho}^{(2)} \hat{S}^{-1}(t) U(0) \hat{S}(t), \quad (3)$$

где  $\text{Sp}_{xy}$  – операция «шпур» по переменным  $x$  и  $y$ . Выражение (3) вполне удовлетворяет квантовому определению «оператор одной из подсистем». Но, строго говоря, «стартовым» выражением для потенциала взаимодействия должно быть

$$\tilde{V} = \text{Sp}_{xy} \tilde{S}^{-1} \hat{\rho}_0 \hat{S}^{-1} U(x, y, \mathbf{r}) \quad (4)$$

с  $\hat{\rho}_0$  – гиббсовской матрицей плотности молекулярной системы (гамильтониан ее  $\hat{H} = H_1 + H_2 + U(x, y, \mathbf{s}) + \hat{K}$ ,  $\hat{K}$  – оператор кинетической энергии центров масс) и оператором  $\hat{S}$  – решением уравнения вида (2) с  $\hat{H}$  вместо  $\hat{H}(t)$ . Однако  $\tilde{V}$  – оператор относительно  $\mathbf{s}$ , что привносит совершенно ненужные сложности в описание поведения классических центров масс. Метод полуклассического представления [10] разрешает эту проблему путем использования (3). Разумеется, (3) должно быть подвергнуто статистическому усреднению из-за того, что (1)–(3) описывают бинарное столкновение; детали этой операции и иные примечания по поводу (3) обсуждаются далее.

Техническая часть совершенно стандартна: для (2) вводится представление взаимодействия  $\hat{S} = \hat{C} \hat{B}$  с обычным рядом Неймана (по степеням  $\hat{H}_{1R}$ ) относительно  $\hat{B}$  и подстановка его в (3) даст разложение по степеням напряженности электромагнитного поля оптической волны. Выпишем первые слагаемые этого разложения:

$$V = \text{Sp}_{xy} \hat{C}(t) \hat{\rho}^{(1)} \hat{\rho}^{(2)} \hat{C}^{-1}(t) \times \left\{ U(0) + \int_0^\infty dt_1 [U(0), \hat{C}(t_1) \hat{H}_{1R}(t-t_1) \hat{C}^{-1}(t_1)] + \right.$$

$$\left. + \int_0^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_2 [[U(0), \hat{C}(t_1) \hat{H}_{1R}(t-t_1) \hat{C}^{-1}(t_1)], \hat{C}(t_2) \hat{H}_{1R}(t-t_2) \hat{C}^{-1}(t_2)] + \dots \right\}. \quad (5)$$

Первое слагаемое – ситуация «без поля», и, как показано в [13], здесь достаточен термодинамический предел

$$\text{Sp}_{xy} \hat{C} \hat{\rho}^{(1)} \hat{\rho}^{(2)} \hat{C}^{-1} U(0) \equiv \text{Sp}_{xy} \hat{g}(t) U(0) = \text{Sp}_{yz} \frac{1}{Z} \times \exp\left(-\frac{H_1 + H_2 + U(x, y, \mathbf{r})}{k\Theta}\right) U(x, y, \mathbf{r}), \quad (6)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $\Theta$  – температура;  $Z$  – множитель нормировки ( $\text{Sp}_{xy} \hat{g} = 1$ ).

Гамильтониан  $\hat{H}_{1R}$  для случая монохроматического излучения имеет вид

$$\hat{H}_{1R} = \hat{\Omega} (A e^{-i\omega t} + A^* e^{i\omega t}) \quad (7)$$

с матричными элементами  $\Omega_{ba} = \langle b | \hat{\Omega} | a \rangle = -\frac{i}{c} \mu_{ba} \omega_{ba}$ .

Здесь  $\mu_{ba}$  – матричный элемент проекции дипольного момента активной молекулы на направление поляризации поля;  $c$  – скорость света;  $\omega_{ba} = (W_b^{(1)} - W_a^{(1)})/\hbar$ . Амплитуда векторного потенциала  $A$  связана с интенсивностью поля  $I = \left(\frac{\omega^2}{2\pi c}\right) |A|^2$ . В случае импульсного излучения с длительностью импульса  $\tau$  надо заменить  $|A|^2$  на  $\frac{1}{\tau} \int_0^\tau |A|^2 dt$ . Подстановка (7)

во второе слагаемое (5) повлечет за собой появление быстроосциллирующих множителей  $\exp(\pm i\omega t)$ , которые совершенно несущественны при описании статистических и динамических свойств классических центров масс [14]. Второе слагаемое (5) можно поэтому опустить, что сразу же обобщается на все члены ряда (5) с нечетными степенями поля.

Первый неисчезающий порядок теории возмущений – третье слагаемое (5) – вычисляется по сценарию «периферия контура» из [6]. Эффективным приближением для (1) будет

$$\langle \alpha \alpha | \hat{C} | \beta \beta \rangle \cong \delta_{ab} \delta_{\alpha\beta} \exp\left(\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t W_{\alpha\alpha}(t') dt'\right)$$

с  $W_{\alpha\alpha}(t) = W_\alpha^{(1)} + W_\alpha^{(2)} + \tilde{W}_{\alpha\alpha}(t)$  – собственными значениями  $\hat{H}(t)$ , когда  $t$  трактуется как параметр; смысл  $\tilde{W}_{\alpha\alpha}$  вполне очевиден. Ясно, что  $t_0$  – начало столкновения и, разумеется,  $t_0 \in \tau$ . Обычным для бинарного

варианта является усреднение по столь неопределенному параметру, и соответствующая операция

$$(1/\tau) \int_0^\tau dt_0(\dots) \text{ несомненна. Затем возникающие (про-$$

стые по структуре) интегралы с  $t_1$  и  $t_2$  оцениваются асимптотически по пропорциональному большей смещенной частоте  $|\omega - \omega_j|$  параметру («индекс линии»  $j$  – совокупность квантовых чисел перехода); применим, как это доказывается точно, метод стационарной фазы. Суть упрощений – устранение осциллирующих слагаемых; здесь заметную роль играют

$\int dt_0$  и, главное, выбор одинаковых стационарных точек для  $t_1$  и  $t_2$ ; то же требование ограничивает индексы суммирования. Единственный эвристический элемент – «разрыв суммирования» в комбинации

$$\begin{aligned} & \sum_{a\alpha} \langle n\alpha | \hat{g} U(0) | a\alpha \rangle (\dots)_{a\alpha} \rightarrow \\ & \rightarrow \sum_{a\alpha} \langle a\alpha | \hat{g} U(0) | a\alpha \rangle \sum_{a\alpha} \rho_a^{(1)} \rho_\alpha^{(2)} (\dots)_{a\alpha}, \end{aligned}$$

чтобы использовать (6). ( $\rho_a^{(1)}$  и  $\rho_\alpha^{(2)}$  – собственные значения  $\hat{\rho}^{(1)}$  и  $\hat{\rho}^{(2)}$ ). В сущности, подобная акция является распространенной: сначала апеллируем к теореме о среднем, а потом математическое среднее заменяем статистическим с соответствующей  $\text{Sp}_{xy}$  операции матрицей плотности  $\hat{\rho}^{(1)} \hat{\rho}^{(2)}$ .

Итогом упрощений (5) будет выражение

$$V = V_0 \left( 1 - \frac{|A|^2}{\hbar^2} \sum_j \sum_\alpha \rho_a^{(1)} \rho_\alpha^{(2)} |\Omega_{ba}|^2 2\text{Re} \Pi(t_{ba\alpha}) + \dots \right). \quad (8)$$

Здесь  $\sum_j$  – сумма по спектральным линиям с центрами  $\omega_{ba} > 0$  (квантовый переход  $a \rightarrow b$ ). Через  $\Pi$  обозначено асимптотическое значение интеграла

$$\begin{aligned} \Xi^{(2)} &= \int_0^\infty dt_1 \int_{t_1}^\infty dt_2 e^{i(f(t_1) - f(t_2))}, \\ f(t) &= (\omega - \omega_{ba})t - \frac{1}{\hbar} \int_{t_0}^t (W_{ba} - W_{a\alpha}) dt' \end{aligned} \quad (9)$$

и  $t_{ba\alpha}$  – корень уравнения

$$W_{ba\alpha}(t) = \omega - \omega_{ba}, \quad W_{ba\alpha}(t) = \frac{\tilde{W}_{ba}(t) - \tilde{W}_{a\alpha}(t)}{\hbar}, \quad (10)$$

эквивалентного  $f'(t) = 0$  – определению стационарной точки. Из структуры  $\hat{H}(t)$  в (1) видно, что (10) зависит только от межмолекулярного расстояния, и фактически корнем (10) будет  $r'_{ba\alpha}$ ;  $t_{ba\alpha}$  получается уже из уравнения  $|\mathbf{r}(t; \mathbf{r}, \mathbf{v})| = r'_{ba\alpha}$ .

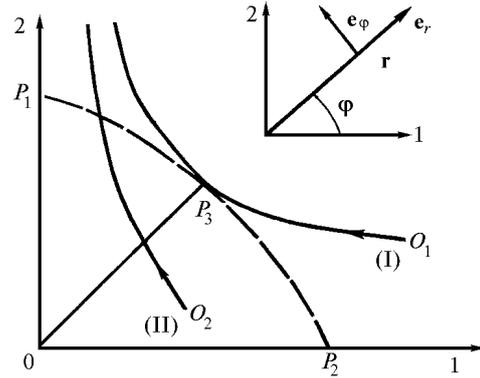


Рис. 4. Траектории сталкивающихся молекул. 1, 2 – плоскость  $\mathbf{r}(t; \mathbf{r}, \mathbf{v})$ ;  $P_1 P_2$  – часть окружности радиуса  $r'_{ba\alpha}$  (индексы опущены);  $O_1$  и  $O_2$  – начальные точки траектории с  $r \geq r'$  (I) и  $r < r'$  (II);  $O_{P_3}$  – минимальное расстояние от центра (в классической задаче о бинарном столкновении) для траектории I. Начальная скорость  $\mathbf{v} = v_r \mathbf{e}_r + v_\phi \mathbf{e}_\phi$  с ортами  $\mathbf{e}_r$  и  $\mathbf{e}_\phi$  криволинейной системы координат в точке  $\mathbf{r}$

Окончательному вычислению интеграла (9) предшествует некая классификация классических траекторий центров масс – ее иллюстрирует рис. 4; соответствующий анализ сочетает точные соотношения классической механики и асимптотическую оценку (9). Как выясняется, при  $r \geq r'$  основной вклад дают траектории типа (I),  $f''(t_{ba\alpha}) = 0$  и  $2\text{Re} \Pi(t_{ba\alpha}) = \frac{(3!)^{2/3}}{3} \Gamma^2\left(\frac{1}{3}\right) \frac{1}{|(\partial^3 f / \partial t^3)_{t_{ba\alpha}}|^{2/3}}$  с  $\Gamma$ -функцией.

Если же  $r < r'$ , то должны фигурировать траектории (II), для которых  $f''(t_{ba\alpha}) \neq 0$  и

$$2\text{Re} \Pi(t_{ba\alpha}) = \frac{2\pi}{|(\partial^2 f / \partial t^2)_{t_{ba\alpha}}|}.$$

Далее стоит воспользоваться хорошо обоснованной в [9] концепцией «определяющего мультиполя»: для (10) достаточна аппроксимация  $W_{ba\alpha} = \gamma_{ba\alpha} / s^\nu$ ;  $\nu$  – минимальный порядок того мультиполя (фактически, в кулоновском потенциале  $U(x, y; \mathbf{r})$  из квантового гамильтониана уравнений (1) и (2)), для которого соответствующая константа  $\gamma_{ba\alpha}$  и  $(\omega - \omega_{ba})$  одного знака (тогда  $r'_{ba\alpha} = (\gamma_{ba\alpha} / (\omega - \omega_{ba}))^{1/\nu}$ ). Теперь в  $(\partial^2 f / \partial t^2)$  и  $(\partial^3 f / \partial t^3)$  из (9) и (10) с уже перечисленными их свойствами производные по  $s$  считаются непосредственно, а соответствующие  $r'$  производные от  $r(t; \mathbf{r}, \mathbf{v})$  по  $t$  выражаются через  $r = |\mathbf{r}|$  и компоненты  $\mathbf{v}$  по точным формулам классической задачи о бинарном столкновении. Очевидные упрощения ориентируются на реалистичное для нерезонансного варианта утверждение (см., например, [15]), что  $r'$  находится недалеко от минимума классического потенциала. После этого ( $\omega_0$  исполняет роль центра линии)

$$\frac{1}{|\partial^3 f / \partial t^3|^{2/3}} \cong \frac{1}{(\nu |\omega - \omega_0|)^{2/3}} \frac{r'^{8/3}}{r^{4/3} v_\phi^{4/3}},$$

$$\frac{1}{|\partial^2 f / \partial t^2|} = \frac{r'}{v |\omega - \omega_0|} \frac{1}{\sqrt{v_r^2 + v_\phi^2}}.$$

Последний этап достаточно принципиален, он приближает (3) к точному (4) учетом квантовых флуктуаций в динамике центров масс. По рецепту метода полуклассического представления процедуру эту можно перенести на статистическую часть задачи, усредняя по  $v_r$  и  $v_\phi$  с функцией распределения  $G(t, v_r, v_\phi)$ , и для нее написано необходимое уравнение [10]. Из самой сути рассматриваемой задачи следует, что надобно знать вероятность смещения из  $r$  в  $r'$  за время  $t$  для классической траектории с начальными  $r, v$ ; прежние асимптотические мотивы дают для траекторий типа (I) и (II) (см. рис. 4) оценки

$$\tau \cong \frac{r'}{r} \sqrt{2r'} \frac{1}{v_\phi} \sqrt{r - r'}, \quad \tau \cong \sqrt{2r} \sqrt{r' - r} \frac{1}{v_\phi}.$$

И, конечно же, общие правила теории вероятности позволяют найти искомую вероятность через  $G(t, v_r, v_\phi)$ .

Однако сложность проблемы  $G$  – серьезнейшее препятствие для подобной программы, и стоит прибегнуть к «модельному» решению, эксплуатируя тот факт, что  $G$  удовлетворяет уравнению типа Фоккера–Планка. Мы выберем простейший «диффузионный» вариант для условной вероятности смещения

$$\Phi = \frac{1}{(\pi D \tau)^{1/2}} e^{-(r-r')^2/4D\tau},$$

объявляя  $D$  «коэффициентом квантовой диффузии». Разумеется,  $\Phi$  надо еще умножить на распределение молекул по скоростям. Вполне естественно принять его максвелловским, и тогда возникающие  $\int dv_r dv_\phi$  можно даже выразить через специальные функции. Но вряд ли это стоит делать, помня о модельном описании  $\Phi$ ; поэтому, оценок ради, заменим  $v_r$  и  $v_\phi$  соответствующими статистическими средними.

После сведения воедино всех выписанных деталей задачи получим, что в (8)

$$\begin{aligned} 2\text{Re } \Pi(t_{ba\alpha}) &= \\ &= \frac{(3!)^{2/3}}{3} \Gamma^2\left(\frac{1}{3}\right) \frac{1}{(\sqrt{2\pi D})^{1/2}} \frac{1}{(v |\omega - \omega_{ba}|)^{2/3}} \times \\ &\times \frac{1}{v_\phi^{5/6}} \frac{r'^{23/12}}{r^{5/6}} \frac{1}{(r - r'_{ba\alpha})^{1/4}} \exp\left(-\frac{r}{r'_{ba\alpha}} \frac{v_\phi}{4D\sqrt{2}r'_{ba\alpha}} (r - r'_{ba\alpha})^{3/2}\right) \end{aligned} \quad (11a)$$

$$\begin{aligned} &\text{при } r > r'_{ba\alpha}, \\ &= 2 \left(\frac{\pi}{\sqrt{2}D}\right)^{1/2} \frac{1}{v |\omega - \omega_{ba}|} \frac{1}{(r'_{ba\alpha} - r)^{1/4}} \frac{r'_{ba\alpha}}{r^{1/4}} \times \\ &\times \sqrt{\frac{v_\phi}{v_r^2 + v_\phi^2}} \exp\left(-\frac{r}{r'_{ba\alpha}} \frac{v_\phi}{4D\sqrt{2}r'_{ba\alpha}} (r - r'_{ba\alpha})^{3/2}\right) \end{aligned}$$

$$\text{при } r < r'_{ba\alpha}, \quad (11b)$$

$$= \frac{(3!)^{2/3}}{3} \Gamma^2\left(\frac{1}{3}\right) \frac{1}{(v |\omega - \omega_{ba}|)^{2/3}} \frac{r'_{ba\alpha}}{v_\phi^{4/3}}$$

$$\text{при } r = r'_{ba\alpha}, \quad (11c)$$

### Сопоставление теории с экспериментом

Для строгого количественного сравнения результатов проведенного выше теоретического анализа и экспериментальных графиков, содержащихся в разделе 2, необходимы значения величин  $\gamma_{ba\alpha}$  и  $v$ . Эти данные могут быть получены из решения громоздкой обратной задачи, причем величины  $\gamma_{ba\alpha}$  и  $v$  оказываются «ступенчатыми» функциями смещенной частоты (частотной расстройки) [6]. Кроме того, в формулах (11) присутствует константа  $D$ , объявляемая сейчас эмпирической. Тем не менее приведенное выше решение существенно уточняет предварительный анализ результата взаимодействия интенсивного лазерного излучения с далеким крылом спектральной линии, содержащийся в [5, 12].

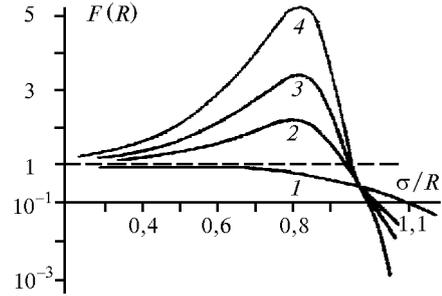


Рис. 5. Поведение функции  $F(R)$  для потенциала Леннарда–Джонса.  $\varepsilon/k = 75$  К (1), 450 (2), 600 (3), 750 К (4);  $\Theta = 300$  К

Прежде всего отметим, что коэффициент поглощения  $j$ -й линии с центром  $\omega_j = \omega_{ba}$   $\chi_j$  в линейном по полю приближении определяется выражением

$$\chi_j(\omega) \sim F = \frac{1}{r'_{ba\alpha}} \int_0^{r'_{ba\alpha}} \frac{\exp(-V(s)/k\Theta) ds}{\sqrt{r'_{ba\alpha}{}^2 - s^2}} \quad (12)$$

и  $F$  обязана своим происхождением гиббсовской вероятности межмолекулярного расстояния  $r$  [6]. График  $F$  для потенциала Леннарда–Джонса  $V = \varepsilon((\sigma/s)^{12} - (\sigma/s)^6)$  приведен на рис. 5;  $\varepsilon$  и  $\sigma$  – стандартные параметры потенциала. В [16] выяснено, что значения  $r'_{ba\alpha}$  заполняют (для линий молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ ) интервал  $\cong 3 - 4 \text{ \AA}$  при самоуширении и  $r'_{ba\alpha} \in \cong 3 - 3,6 \text{ \AA}$  при уширении  $\text{N}_2$ ;  $\sigma$  равно 2,71 и 3,19  $\text{ \AA}$  для пар  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$  ( $\varepsilon/k = 506$  и 217 К соответственно). Поэтому оказываемся в области, в которой уменьшение потенциала – а о такой зависимости  $V$  от интен-

сивности поля  $I$  свидетельствуют (8) и (11) – влечет за собой уменьшение поглощения.

Для уточнения характера нелинейности продолжим ряд (5) и затем (8). Прежние асимптотические приемы дают для слагаемого, пропорционального четвертой степени поля, выражение

$$+\frac{1}{\hbar^4} |A|^4 V_0(r) 2\text{Re} \sum_i \sum_\alpha \rho_a^{(1)} \rho_\alpha^{(2)} |\Omega_{ba}|^4 \Xi^{(4)}(t_{ba\alpha})$$

$$\Xi^{(4)} = \int_0^\infty dt_1 \int_{t_1}^\infty dt_2 \int_{t_2}^\infty dt_3 \int_{t_3}^\infty dt_4 e^{i(f(t_1)-f(t_2)+f(t_3)-f(t_4))},$$

которое показывает, что алгоритм вычислений сохраняется и для последующих членов разложения (5). Возникающий ряд теории возмущений становится суммируемым, и

$$V = V_0(r) 2\text{Re} \sum_j \sum_\alpha \rho_a^{(1)} \rho_\alpha^{(2)} (Q_{j\alpha}(J))_{av}, \quad (13)$$

$$Q(J) = \frac{1-2\xi}{1+\xi}, \quad \xi = \frac{1}{3^2} \Gamma^2 \left( \frac{1}{3} \right) \frac{2\pi c J}{\omega^2 \hbar^2} \frac{(3!)^{2/3}}{|\partial^2 f / \partial t^2|^{2/3}} \text{ для (11a) и (11c),}$$

$$Q(J) = \frac{1-3\xi}{1+\xi}, \quad \xi = \frac{\pi^2 c J}{\omega^2 \hbar^2} \frac{1}{|\partial^2 f / \partial t^2|} \text{ для (11b).}$$

Индексы  $j\alpha$  связаны с подстановкой  $t_{ba\alpha}$  и выполнением операции  $(\dots)_{av}$  – усреднения по квантовым флуктуациям. График  $Q(J)$  полностью соответствует рис. 2, 3, а численные оценки дают правильный порядок «прямой насыщения».

Обсуждая изотопические ( $\mu$  – масса молекулы) вариации эффекта, надо прежде всего уточнить вопрос относительно  $D$ . Физическое содержание  $\Phi$  почти вынуждает положить  $D \sim v\lambda$ . Появление скорости  $v$  диктуется обычным статистическим смыслом коэффициента диффузии, а длина волны де-Бройля  $\lambda$  соответствует квантовому происхождению  $\Phi$ : при  $\lambda \rightarrow 0$  «квантовое влияние» должно исчезнуть. Так как  $\lambda \sim 1/\text{импульс}$ , то  $D \sim 1/\mu$ . Аналогичная оценка возникнет, если коэффициент «микроскопической» диффузии (в духе терминов из [17]) писать через аналогичную вязкость, принимая для последней ту же зависимость от  $\mu$ , которую дает статистическая физика [18].

Полагая в (11) все скорости  $\sim 1/\sqrt{\mu}$ , получим, что (11a) и (11b) пропорциональны

$$\mu^n e^{-u} \sqrt{\mu}; \quad n, u > 0.$$

Эмпирическая, по существу,  $u$  должна быть объяснена такой, чтобы  $\mu$  оказалась на убывающей ветви последней функции. (Вариант (11c) из этой схемы выпадает, однако это всего лишь одна линия из  $\sum_j$ , и, более того, совпадение  $r$  и  $r'$ , скорее всего, мо-

жет быть только случайным). Несложный расчет убеждает, что последствием этого, после записи  $D = \eta/\mu$ , будет оценка константы  $\eta \cong 0$  ( $10^{-27} (\text{г}\cdot\text{см}^2)/\text{с}$ ); т.е.  $\eta = 0(\hbar)$ . Она прекрасно согласуется с уже обсуждавшимся квантовым смыслом  $D$  и предварительными качественными аргументами.

Зависимость потенциала межмолекулярного взаимодействия от интенсивности нерезонансного оптического излучения, обуславливающая эффект «просветления» крыла линии из-за уменьшения  $V$  с ростом  $I$ , должна приводить и к специфическому изменению времени колебательно-поступательной релаксации ( $\tau_{VT}$ ). Как и коэффициент поглощения в крыле линии, вероятность  $VT$  релаксации  $w_{VT}$  определяется через  $V(R)$ . Согласно [19] в полуклассическом представлении в 1-м порядке теории возмущений для простейшей ситуации взаимодействия двух-атомной молекулы с нейтральным атомом

$$w_{VT} = |x_{V'V} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{V'(R)}{\hbar} \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_V - E_{V'})t\right] dt|^2, \quad (14)$$

где  $x_{V'V}$  – матричный элемент величины  $x = r - r_c$  ( $r_c$  – средний размер неколеблющейся молекулы);  $E_V$  и  $E_{V'}$  – энергия молекулы в колебательных состояниях  $v$  и  $v'$  соответственно;  $V'(R) \sim \tilde{\beta} V(R)$ , где  $V(R)$  – классический потенциал межмолекулярного взаимодействия;  $1/\tilde{\beta}$  – характерная ширина потенциальной ямы. Теоретический анализ, приведенный выше, показывает, что уменьшение  $V$  с ростом  $I$  должно приводить к соответствующему уменьшению  $w_{VT}$ , а следовательно, к росту  $\tau_{VT}$  при нерезонансном возбуждении.

Эта ситуация прямо противоположна той, которая возникает при резонансном возбуждении молекул интенсивным лазерным излучением, вызывающим насыщение поглощения на колебательном переходе. В этом случае коэффициент поглощения уменьшается с ростом интенсивности излучения, но величина  $\tau_{VT}$  сокращается. В [4, 23] приведены данные экспериментов по резонансному возбуждению молекул  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$  и диацетила, в которых было зарегистрировано заметное (в несколько раз) увеличение скорости  $VT$ -релаксации, а в [24] – данные измерений, указывающие на увеличение скорости колебательно-колебательного обмена в смесях  $\text{CH}_4:\text{SF}_6$  и  $\text{CD}_4:\text{CH}_4$ , облучаемых интенсивным излучением  $\text{CO}_2$ -лазера с длиной волны 10,6 мкм. Уменьшение времени колебательной релаксации в сильном резонансном поле обусловлено внутри- и межмодовым колебательным обменом, ангармонизмом колебаний и нагревом газа [4].

Разница в поведении времени  $VT$ -релаксации в случае резонансного и нерезонансного возбуждения малых молекул ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) интенсивным излучением импульсного  $\text{CO}_2$ -лазера была обнаружена в [21]. Результаты эксперимента могут быть интерпретированы

как следствие рассмотренного выше механизма воздействия сильного поля на взаимодействие молекул. Приведем их в кратком изложении.

### Эксперимент по определению зависимости $\tau_{VT}$ от интенсивности излучения

Измерения зависимости  $\tau_{VT}$  в  $\text{CO}_2$  и парах  $\text{H}_2\text{O}$  от интенсивности излучения импульсного  $\text{CO}_2$ -лазера с длиной волны 10,6 мкм были выполнены оптико-акустическим методом, как и предыдущие измерения эффекта насыщения поглощения в  $\text{CO}_2$  [20] и эффекта «просветления» далекого крыла линии  $\text{H}_2\text{O}$  [5]. Метод определения  $\tau_{VT}$  состоит в следующем. При поглощении газом, находящимся в газовой ячейке ОА-детектора, импульсного излучения лазера генерируется импульс давления, который регистрируется микрофоном. Амплитуда электрического сигнала, снимаемого с микрофона, описывается выражением

$$U = C \cdot \Delta P \cdot \varepsilon(p), \quad (15)$$

где  $\Delta P$  – прирост давления в ячейке ОА-детектора вследствие нагрева газа;  $p$  – общее давление газа в ячейке;  $\varepsilon(p)$  – коэффициент, описывающий изменение упругих свойств мембраны микрофона при изменении  $p$ ;  $C$  – калибровочная постоянная данной ОА-ячейки, не зависящая от давления  $p$ .

В области низких давлений газа в ячейке  $\Delta P$  определяется конкуренцией процессов  $VT$ -релаксации и деактивации колебательно-возбужденных молекул на стенках ячейки:

$$\Delta P = (\gamma - 1) \frac{\kappa l E}{Q} \cdot F(w_{VT}, w_T, w_d, \tau), \quad (16)$$

где  $\gamma$  – показатель адиабаты;  $\kappa$  – коэффициент поглощения исследуемого газа;  $l$  – длина;  $Q$  – объем ОА-ячейки;  $w_{VT}$ ,  $w_T$ , соответственно, скорости  $VT$  и тепловой релаксации, а  $w_d$  – скорость деактивации молекул при столкновениях со стенкой.

Для случая возбуждения газа коротким импульсом излучения с длительностью  $\tau \ll \tau_{VT}(p)$ ,  $\tau_d(p)$ ,  $\tau_T(p)$  функция  $F$  имеет вид [22]

$$F(w_{VT}, w_d, w_T) = \frac{w_{VT}}{w_{VT} + w_d} \left( \frac{w_{VT} + w_d}{w_T} \right)^{-w_T/(w_{VT} + w_d - w_T)}, \quad (17)$$

где  $w_{VT} = w_{VT}^0/p$ ;  $w_{T,d} = w_{T,d}^0/p$ , а индекс «0» соответствует давлению  $p_0 = 1$  мм рт.ст. Значения  $w_T$  и  $w_d$  рассчитываются по известным радиусу ОА-ячейки и коэффициентам диффузии молекул в основном и возбужденном колебательных состояниях [22]. Вид зависимости  $\varepsilon(p)$  для данного микрофона определяется способом электрической активации [23]. Из (16) и (17) по измеренным значениям  $\Delta P$ ,  $\kappa$ ,  $E$  и рассчитанным величинам  $w_T$  и  $w_d$  можно определить  $\tau_{VT}$  при различных значениях  $I$ . Описание конкретного

примера реализации этой методики содержится в [21], а ход зависимости  $\tau_{VT}(I)/\tau_{VT}(0)$  для  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , полученный в эксперименте, приведен на рис. 6, который демонстрирует качественные различия зависимости  $\tau_{VT}(I)$  в случае резонансного ( $\text{CO}_2$ ) и нерезонансного ( $\text{H}_2\text{O}$ ) поглощения на колебательном переходе.

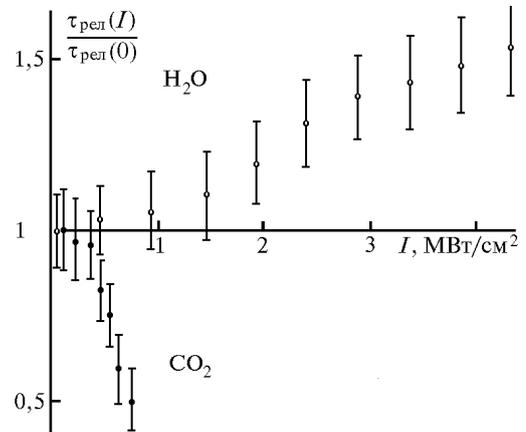


Рис. 6. Зависимость времени колебательной релаксации  $\text{H}_2\text{O}$  (нерезонансное возбуждение) и  $\text{CO}_2$  (резонансное возбуждение) от интенсивности излучения  $\text{CO}_2$ -лазера

Для случая резонансного возбуждения колебательного перехода в  $\text{CO}_2$  при увеличении  $I$  время  $VT$ -релаксации сокращается, так при  $I \sim I_{\text{нас}} \cong 0,3$  МВт/см<sup>2</sup> отношение  $\tau_{VT}(I)/\tau_{VT}(0) \cong 0,6$ . Этот результат хорошо согласуется с данными работ, цитированными в [4], в которых наблюдалось сокращение времени  $VT$ -релаксации при резонансном возбуждении сложных молекул интенсивным лазерным излучением.

При возбуждении молекул  $\text{H}_2\text{O}$  нерезонансным излучением в далеком крыле спектральной линии время  $VT$ -релаксации с ростом  $I$  увеличивается. Это увеличение начинается при  $I \gtrsim I_{\text{кр}}$ , где  $I_{\text{кр}}$  – пороговая интенсивность эффекта просветления крыла спектральной линии  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\sim 2$ – $2,5$  МВт/см<sup>2</sup>). Физической причиной такого увеличения  $\tau_{VT}$ , на наш взгляд, также является зависимость потенциала межмолекулярного взаимодействия от  $I$ , т.е. как раз тот, рассмотренный выше, механизм, описывающий поглощение интенсивного оптического излучения крыльями спектральных линий.

### Выводы

Рассмотренная выше теоретическая модель учета влияния сильного поля оптического излучения на взаимодействие молекул в газе позволяет единообразно интерпретировать нерезонансные нелинейные эффекты в поглощении света и колебательной кинетике. Особенностью этих эффектов является то, что в случае нерезонансного взаимодействия интенсивного оптического излучения с колебательным переходом в молекуле поглощение испытывает насыще-

ние (как и в случае резонансного взаимодействия), тогда как зависимость скорости колебательной релаксации от интенсивности излучения противоположна аналогичной для случая резонансного возбуждения. Совокупность этих эффектов может привести к сложной динамике оптических характеристик газовых сред в объеме, занимаемом лазерным пучком, и к новым особенностям в самовоздействии интенсивного оптического излучения в молекулярных средах.

На наш взгляд, совокупность экспериментальных данных по поглощению света в крыле линии и скорости  $VT$ -релаксации, а также результаты измерений зависимости поглощения в крыле и  $VT$ -релаксации от интенсивности излучения могут быть использованы для надежного восстановления отгаливительной части потенциала межмолекулярного взаимодействия в мономолекулярных газах, и особенно в бинарных смесях. Совокупность этих экспериментальных данных может быть получена на едином аппаратном комплексе, позволяющем измерять величину поглощенной газом энергии лазерного излучения и время безызлучательной релаксации селективно возбужденного колебательного состояния.

Авторы благодарят О.Ю. Никифорову за помощь в оформлении статьи.

Статья выполнена по гранту РФФИ поддержки научных школ (проект № 96-15-98476).

1. Акулин В.М., Карлов Н.В. Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике. М.: Наука, 1987. 312 с.
2. Апанасевич П.А. Основы теории взаимодействия света с веществом. Минск: Наука и техника, 1977. 496 с.
3. Агеев Б.Г., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. Нелинейная оптико-акустическая спектроскопия молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1987. 128 с.
4. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981. 544 с.

5. Агеев Б.Г., Гордов Е.П., Пономарев Ю.Н., Творогов С.Д., Чистякова Л.К. // ДАН СССР. 1983. Т. 268. N 5. С. 1105–1107.
6. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярные взаимодействия. Новосибирск: Наука, 1986. 213 с.
7. Ma Q., Tipping R.H. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. N 8. P. 5567–5576.
8. Boulet C., Boissoles J., Robert D. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. N 2. P. 625–636.
9. Каплан Г.И. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 811 с.
10. Гордов Е.П., Творогов С.Д. Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 167 с.
11. Келих Е. Молекулярная нелинейная оптика. М.: Наука, 1981. 671 с.
12. Агеев Б.Г., Гордов Е.П., Пономарев Ю.Н., Творогов С.Д. // Изв. АН СССР. Сер. Физич. 1985. Т. 49. N 3. С. 459–465.
13. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 415 с.
14. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Механика. М.: ГИТТЛ, 1958. 206 с.
15. Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков Е.А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. М.: Наука, 1979. 819 с.
16. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. N 3. С. 421–424.
17. Боголюбов Н.Н., Боголюбов Н.Н. (мл.). Введение в квантовую статистическую механику. М.: Наука, 1984. 384 с.
18. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977. 336 с.
19. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
20. Агеев Б.Г., Пономарев Ю.Н., Чистякова Л.К. // Известия вузов. Физика. 1982. N 10. С. 49–51.
21. Агеев Б.Г., Никифорова О.Ю., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А., Чистякова Л.К. // Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. N 1. С. 49–54.
22. Никифорова О.Ю., Пономарев Ю.Н. Возможность измерения времени  $VT$ -релаксации газа на двухканальном оптико-акустическом спектрометре. Томск, 1987. 16 с. Рукопись депонирована в ВИНТИ, рег. № 4097–1987.
23. Антипов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1984. 128 с.
24. Ахманов С.А., Гордиенко В.М., Лазарев В.В. // Известия АН СССР. Сер. физическая. 1979. Т. 42. С. 379–386.

Институт оптики атмосферы СО РАН,  
Томск

Поступила в редакцию  
17 октября 1997 г.

*Yu. N. Ponomarev, S.D. Tvorogov. Absorption and Relaxation of Molecules in Strong Nonresonance Optical Field.*

A sequential analysis of an influence of intense laser radiation on the potential of intermolecular interaction has been conducted. The expressions have been obtained which explain the available experimental results on nonlinear dependencies of the CO<sub>2</sub>-laser radiation absorption inside the H<sub>2</sub>O line wing and on the time of the H<sub>2</sub>O vibrational-translational relaxation under nonresonance excitation.