

33

**И Н С Т И Т У Т
ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ СОАН С С С Р**

И Я Ф 107 - 70

С.Г.Раутиан, А.М.Шалагин

**ВРАЩАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ДИФфуЗИЯ
ПРИ ПОГЛОЩЕНИИ ИЗ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ**

Новосибирск

1970

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ДИФФУЗИЯ ПРИ ПОГЛОЩЕНИИ ИЗ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ

С.Г.Раутиан, А.М.Шалагин

АННОТАЦИЯ

Рассматривается задача для нелинейной поглощающей ячейки при поглощении из основного состояния на колебательно-вращательном переходе молекулы. Исследованы особенности насыщения в колебательно-вращательном переходе молекулы. Характерные для случая, когда один из комбинирующих уровней принадлежит основному состоянию. В неоднородной части насыщения эти особенности проявляются при низких давлениях, в однородной части — в области высоких давлений. Показано также, что при любых давлениях задача в общем случае пространственно неоднородна.

$$B \ll KT \quad (1.1)$$

K — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Это означает, что в термодинамическом равновесии заселено много вращательных уровней. С другой стороны, при условии (1.1) обмен между поступательной и вращательной энергиями настолько облегчен, что

1. Введение

Обычно в лазерах используют оптические переходы между двумя возбужденными состояниями. Однако, принципиально можно осуществить такую ситуацию (например, в нелинейной поглощающей ячейке), когда один из комбинирующих уровней принадлежит основному состоянию. Рассмотрение такой ситуации представляет особый физический интерес. Известно, например, что эффект насыщения зависит от времен жизни на комбинирующих уровнях. Для основного же состояния характерно бесконечное время жизни относительно радиационного распада. Этот факт обязан в первую очередь отразиться на эффекте насыщения. Кроме того, в этом случае могут существовать и другие, не столь очевидные, особенности.

В настоящей работе мы рассмотрим задачу для нелинейной поглощающей ячейки при поглощении из основного состояния на колебательно-вращательном переходе молекулы. Радиационные константы релаксации для этих переходов, как правило, малы. Поскольку энергия колебательно-вращательного кванта обычно много больше средней энергии теплового движения, то скорость колебательной релаксации также оказывается малой, т.е. при столкновениях лишь у незначительной доли молекул колебательная энергия переходит в поступательную. В результате время жизни на колебательном уровне оказывается настолько большим, что приходится учитывать пространственное распределение поля светового пучка, неоднородность возбуждения, а также наличие стенок резонатора. Иными словами, лазерная задача становится сугубо пространственно неоднородной и к тому же граничной.

При рассмотрении молекулярных систем имеется еще дополнительное усложнение. Каждое колебательное состояние характеризуется набором вращательных уровней J . Расстояние между соседними уровнями по шкале энергии есть $2B_J$, где $B = \hbar^2/2I$. I - момент инерции молекулы относительно оси вращения. Для молекул, составленных из атомов середины таблицы Менделеева, в нормальных условиях выполняется соотношение

$$B \ll kT \quad (1.1)$$

k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура. Это означает, что в термодинамическом равновесии заселено много вращательных уровней. С другой стороны, при условии (1.1) обмен между поступательной и вращательной энергиями настолько облегчен, что

характерное время вращательной релаксации, т.е. время установления равновесного распределения Больцмана $W(j)$ по уровням j , порядка времени свободного пробега молекулы. Столь быстрая вращательная релаксация не позволяет ограничиться учётом только комбинирующих уровней, а приводит к необходимости рассматривать весь набор вращательных уровней обоих комбинирующих колебательных состояний.

Для решения поставленной задачи используем некоторую упрощенную модель. Изменение скорости и вращательного квантового числа будем описывать с помощью модели сильных столкновений. А именно, считаем, что в результате каждого столкновения молекула приобретает максвелловское распределение по скоростям и больцмановское - по вращательным уровням j . Процессы тушения возбужденного состояния учтем аналогичным образом, т.е. считаем, что тушащие столкновения приводят к равновесному распределению по скоростям и уровням j основного колебательного состояния.

При выполнении условия

$$\hbar\omega_0 \gg kT, \quad (1.2)$$

где ω_0 - частота колебательно вращательного перехода, на котором действует поле, заселенностью верхнего колебательного состояния при термодинамическом равновесии можно пренебречь, равно как и столкновениями, заселяющими верхнее состояние за счёт основного. Чтобы не загромождать формул, эти процессы учтем лишь в конечном результате.

Считаем далее, что константа спонтанной релаксации одинакова для всех вращательных уровней верхнего состояния и равна γ_m . Это допущение связано с тем, что при различных константах релаксации решение уравнений существенно усложняется. По той же причине предполагаем, что спонтанный распад по P и R ветвям идет с равной вероятностью.

Сделав эти предположения, рассмотрим взаимодействие молекулярной системы с полем стоячей световой волны. Зависимость поля от координат и времени выберем в виде

$$\vec{E} = \vec{E}_0 g(x, y) \cos \omega t \cos kz. \quad (1.3)$$

$g(x, y)$ - безразмерная функция, в максимуме равная единице и задающая пространственное распределение поля в поперечном сече-

нии светового пучка; ω - частота поля, близкая к частоте колебательно вращательного перехода ω_0 между уровнями j верхнего (m) и $j+1$ основного (n) колебательных состояний (для определенности рассматривается переход по P ветви). Ось z совпадает с осью резонатора.

В стационарных условиях уравнения для элементов матрицы плотности имеют следующий вид:

$$(\Gamma_m + \vec{u}\nabla)\rho_m(\vec{z}, \vec{u}, v, j) = \nu_m \rho_m(\vec{z}) W(\vec{u}, v) W_S(j) + \text{Re}\{iGg(\vec{z})(\rho^+ + \rho^-)\} \delta_{j,j}; \quad (1.4)$$

$$(\nu_n + \vec{u}\nabla)\rho_n(\vec{z}, \vec{u}, v, j) = [\nu_n \rho_n(\vec{z}) + \nu_{mn} \rho_m(\vec{z})] W(\vec{u}, v) W_S(j) + \frac{\nu_{mj}}{2} [\rho_m(\vec{z}, \vec{u}, v, j+1) + \rho_m(\vec{z}, \vec{u}, v, j-1)] - \text{Re}\{iGg(\vec{z})(\rho^+ + \rho^-)\} \delta_{j,j+1};$$

$$[\Gamma - i(\Omega \pm kv) + \vec{u}\nabla]\rho^\pm(\vec{z}, \vec{u}, v) = i\frac{G}{2}g(\vec{z})[\rho_m(\vec{z}, \vec{u}, v, j) - \rho_n(\vec{z}, \vec{u}, v, j+1)];$$

$$G = \frac{Ed_{mn}}{2\hbar}; \quad \Omega = \omega - \omega_0; \quad \Gamma_m = \gamma_m + \nu_{mn} + \nu_m; \quad \nabla = d/d\vec{z};$$

$$\vec{z} = (x, y); \quad \rho_j = \rho_{jj}; \quad j = m, n; \quad \rho_j(\vec{z}) = \sum_{j'} \int d\vec{u} dv \rho_j(\vec{z}, \vec{u}, v, j');$$

d_{mn} - матричный элемент дипольного момента для рассматриваемого перехода, ν_j ($j = m, n$) - частота столкновений с изменением скорости для состояния j ; ν_{mn} - частота столкновений с тушением верхнего состояния; Γ - константа релаксации для недиагонального элемента матрицы плотности; \vec{u} - скорость молекулы в плоскости (x, y) , перпендикулярной волновому вектору \vec{k} ; v - скорость вдоль оси z .

Недиагональный элемент матрицы плотности ρ_{mn} выражается через функции ρ^+, ρ^- следующим образом (см., например, /1/):

$$\rho_{mn}(\vec{z}, \vec{u}, v, z, t) = \rho^+(\vec{z}, \vec{u}, v) e^{-i(\Omega t + \kappa z)} + \rho^-(\vec{z}, \vec{u}, v) e^{-i(\Omega t - \kappa z)}; \quad (1.5)$$

Такая зависимость недиагонального элемента от координаты z соответствует пренебрежению пространственной модуляцией в заселенностях вдоль волнового вектора. Это справедливо для не слишком больших значений G при условии, что длина свободного пробега много больше длины волны излучения $\lambda = 2\pi/\kappa$, которое выполняется в оптической и ближней инфракрасной областях спектра.

В левой части второго уравнения (1.4) стоит величина ν_n вместо обычной Γ_n , поскольку тушение основного состояния не имеет смысла, и мы пренебрегли процессами возбуждения верхнего состояния за счёт столкновений.

Система уравнений (1.4) не является замкнутой. Поскольку одно из комбинирующих состояний — основное, то существует следующий интеграл движения:

$$\int d\vec{z} [\rho_m(\vec{z}) + \rho_n(\vec{z})] = \text{const}. \quad (1.6)$$

Интегрирование проводится по поперечному сечению, ограниченному стенками резонатора. Соотношение (1.6) есть отражение закона сохранения полного числа частиц в объёме.

Кроме того, к уравнениям (1.4) необходимо добавить граничные условия. Для этого нужно выбрать модель столкновений молекул со стенками. Будем считать, что столкновения со стенкой полностью термализуют молекулы, т.е. снимают возбуждение верхнего состояния, а на нижнем реализуют равновесное распределение по скоростям и по уровням j' . В этом случае граничные условия будут иметь вид:

$$\vec{u} \vec{N} < 0: \quad \rho_m(\vec{z}_0, \vec{u}, v, j') = \rho^{\pm}(\vec{z}_0, \vec{u}, v) = 0; \quad (1.7)$$

$$\rho_n(\vec{z}_0, \vec{u}, v, j') = \alpha n(\vec{z}_0) W(\vec{u}, v) W_S(j');$$

\vec{z}_0 — координата стенки; \vec{N} — внешняя нормаль в точке \vec{z}_0 ; $n(\vec{z}_0)$ — плотность частиц; α — коэффициент, определяемый из условия непроникновения через стенку.

Задача для нелинейной поглощающей ячейки сводится к решению уравнений (1.4) с граничными условиями (1.7) и с учётом интеграла движения (1.6). Мы ограничимся лишь первой поправкой на насыщение при решении последовательными приближениями по G^2 .

Способ решения уравнений (1.4) зависит от того, в какой области давлений решение рассматривается. С этой точки зрения выделим две области давлений: малые давления, при которых выполняется условие

$$\Gamma_m, \nu_n \leq \bar{v}/d, \quad (1.8)$$

где d — поперечный размер резонатора, \bar{v} — среднетепловая скорость, и большие давления, соответствующие условию

$$\Gamma_m, \nu_n \gg \bar{v}/d. \quad (1.9)$$

Для упрощения вычислений предполагаем наличие в уравнениях (1.4) такой симметрии, чтобы значение плотности на границе $n(\vec{z}_0)$ не зависело от координаты \vec{z}_0 . Для этого достаточно считать, что в одномерном случае существует центр симметрии в точке $X = 0$, а двумерная задача обладает аксиальной симметрией. После этого предположения вводим новую функцию

$$R_n(\vec{z}, \vec{u}, v, j') = \rho_n(\vec{z}, \vec{u}, v, j') - \alpha n(\vec{z}_0) W(\vec{u}, v) W_S(j') \quad (1.10)$$

Для функций ρ_m, ρ^{\pm} и R_n имеются, таким образом, следующие граничные условия:

$$\vec{u} \vec{N} < 0: \quad \rho_m(\vec{z}_0, \vec{u}, v, j') = \rho^{\pm}(\vec{z}_0, \vec{u}, v) = R_n(\vec{z}_0, \vec{u}, v, j') = 0. \quad (1.11)$$

2. Область малых давлений

В нулевом приближении ($G = 0$) молекулы находятся в полном термодинамическом равновесии со стенкой, т.е. верхнее колебательное состояние не заселено ($\rho_m^0 = 0$), а в основном состоянии реа-

лизуется равновесное распределение по скоростям и уровням j' :

$$\rho_n^0(\vec{z}, \vec{u}, v, j') = n_0 W(\vec{u}, v) W_B(j'). \quad (2.1)$$

n_0 - равновесная плотность частиц. В условиях равновесия $d = 1$, $n(z_0) = n_0$, так что и $R_n^0 = 0$.

Для анализа насыщения в заселенностях необходимо решить первые два уравнения (1.4) после подстановки в полевой член значений ρ^\pm , вычисленных в нулевом приближении. Решение этих интегро-дифференциальных уравнений может быть найдено в квадратурах при известных функциях $\rho_m(\vec{z})$ и $\rho_n(\vec{z})$, учитывающих насыщение. Займемся выводом уравнений для определения этих функций.

Просуммируем по j' и проинтегрируем по v уравнения, определяющие поправку на насыщение в заселенностях. Полевой член после этих операций приобретает вид:

$$\int \operatorname{Re}\{i G g(\vec{z})(\rho^+ + \rho^-)\} dv = \frac{G^2 \sqrt{\pi}}{k \bar{v}} e^{-\left(\frac{\Omega}{k \bar{v}}\right)^2} n_0 g^2(\vec{z}) W(\vec{u}) W_B(j+1). \quad (2.2)$$

При получении этого соотношения использованы лишь два условия (см. /2/):

$$\Gamma \ll k \bar{v}; \quad \lambda = 2\pi/k \ll a \quad (2.3)$$

которые хорошо выполняются для оптической и ближней инфракрасной областей спектра. a - характерный поперечный размер светового пучка.

Уравнения же приходят к виду:

$$(\Gamma_m + \vec{u} \nabla) \rho_m(\vec{z}, \vec{u}) = [\nu_m \rho_m(\vec{z}) + Q(\vec{z})] W(\vec{u});$$

$$(\nu_n + \vec{u} \nabla) R_n(\vec{z}, \vec{u}) = [\nu_n R_n(\vec{z}) + \nu_{mn} \rho_m(\vec{z}) - Q(\vec{z})] W(\vec{u}) + \gamma_m \rho_m(\vec{z}, \vec{u});$$

$$\rho_m(\vec{z}, \vec{u}) = \sum_{j'} \int dv \rho_m(\vec{z}, \vec{u}, v, j');$$

$$R_n(\vec{z}, \vec{u}) = \sum_{j'} \int dv R_n(\vec{z}, \vec{u}, v, j'); \quad R_n(\vec{z}) = \int d\vec{u} R_n(\vec{z}, \vec{u});$$

$$Q(\vec{z}) = \frac{G^2 \sqrt{\pi}}{k \bar{v}} e^{-\left(\frac{\Omega}{k \bar{v}}\right)^2} n_0 g^2(\vec{z}) W_B(j+1). \quad (2.4)$$

$Q(\vec{z})$ имеет смысл скорости возбуждения верхнего колебательного состояния, $-Q(\vec{z})$ - скорость возбуждения основного состояния (для основного состояния она отрицательна).

Уравнение вида, аналогичного первому уравнению (2.4) было рассмотрено в работе авторов /3/, где указан приближенный метод нахождения $\rho_m(\vec{z})$ в условиях (1.2).

Чтобы качественно определить поведение $R_n(\vec{z})$, рассмотрим одномерный случай.

Используя граничные условия (1.12), нетрудно получить следующее соотношение (по методу, данному в /3/):

$$\rho_m(x) + R_n(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \bar{v}} \int_{-d/2}^{d/2} J_{-1}\left(\frac{\nu_n}{\bar{v}} |x-x'|\right) [\nu_n R_n(x') + (\Gamma_m - \gamma_m) \rho_m(x')] dx';$$

$$J_{-1}(\xi) = \int_0^\infty \exp\{-t^2 - \xi/t\} \frac{dt}{t}. \quad (2.5)$$

По смыслу введения функций ρ_m и R_n , величина $\rho_m(x) + R_n(x)$ характеризует отклонение значения плотности частиц в точке x от равновесного значения. В общем случае $\rho_m(x) + R_n(x) \neq 0$, т.е. плотность частиц зависит от координаты. Этот факт сам по себе не должен вызывать удивление, поскольку резонансное взаимодействие с полем как неравновесный процесс не только нарушает равновесное распределение по скоростям, но может привести и к неравновесному распределению плотности в пространстве.

Необходимое и достаточное условие независимости плотности частиц от координат, как следует из (2.5), есть:

$$\nu_n = \Gamma_m - \gamma_m, \quad (2.6)$$

что означает равенство полных сечений (упругих и неупругих процессов) при столкновении в основном и возбужденном состояниях. В этом случае $R_n(x) = -\rho_m(x)$, и достаточно решить только первое уравнение (2.4) для $\rho_m(x)$.

Обычно соотношение (2.6) нарушается не сильно, т.к. размеры молекулы в основном колебательном состоянии и в первом возбужденном мало отличаются друг от друга. Таким образом, координатная зависимость поправки на насыщение в заселенности возбужденного колебательного состояния дает представление об координатной зависимости изменения заселенности основного состояния.

При решении задачи для поглощающей ячейки основной интерес представляет выражение для вероятности поглощения в единицу времени. В области давлений, определяемых условием (1.12) и при слабом насыщении знание функций $\rho_m(x)$ и $R_n(x)$ при этом оказывается не обязательным. Приведенные в работе /4/ рассуждения об относительном влиянии однородного и неоднородного насыщения в нашем случае также позволяют отбросить в уравнениях (1.4) члены, содержащие $\rho_m(\vec{r})$ и $\rho_n(\vec{r})$. В процессе, таким образом, эффективно участвуют три уровня: уровень m, j возбужденного колебательного состояния m , уровень $n, j+1$ и уровень $n, j-1$ основного состояния n . На переходе между уровнями $m, j; m, j+1$ действует поле, а уровень $n, j-1$ необходимо учитывать потому, что на него существует спонтанный распад с уровня m, j (R -ветвь).

Используя это упрощение, нетрудно получить выражение для вероятности поглощения в единицу времени с учетом первой поправки на насыщение

$$P(\vec{u}, x) = \frac{G^2 \sqrt{\pi}}{k \bar{v}} e^{-\left(\frac{\Omega}{k \bar{v}}\right)^2} n_0 W_5(j+1) \left\{ g^2(x) - \frac{G^2}{u^2} \int_{x_1}^x d\bar{\epsilon}_1 \int_{x_1}^{\bar{\epsilon}_1} d\bar{\epsilon}_2 g(x) g(\bar{\epsilon}_1) \cdot g(\bar{\epsilon}_2) g(\bar{\epsilon}_1 + \bar{\epsilon}_2 - x) e^{-2\Gamma \frac{x - \bar{\epsilon}_1}{u}} \left(1 + \cos \frac{2\Omega}{u} (x - \bar{\epsilon}_1) \right) \right\}$$

$$\cdot \left[\frac{3}{2} e^{-\Gamma_m \frac{\bar{\epsilon}_1 - \bar{\epsilon}_2}{u}} + \frac{1}{2} e^{-\nu_n \frac{\bar{\epsilon}_1 - \bar{\epsilon}_2}{u}} \right] \} W(u) \quad (2.7)$$

При решении уравнений (1.4) ось X направлена вдоль скорости \vec{u} . Координата X_1 находится в точке пересечения траектории со стенкой ($X_1 = X_1(y)$). В одномерном случае $X_1 = -d/2$;

В работе авторов /2/ было приведено аналогичное выражение для работы поля в единицу времени при рассмотрении оптического перехода между двумя возбужденными уровнями.

Математическое отличие формулы (2.7) от аналогичной формулы в /2/ с точки зрения структуры "провала" Лэмба незначительно (разные коэффициенты перед экспонентами в квадратных скобках). Однако, природа члена $\exp\{-\nu_n(\bar{\epsilon}_1 - \bar{\epsilon}_2)/u\}$ оказывается совершенно иной по сравнению с природой аналогичного члена $\exp\{-\Gamma_n(\bar{\epsilon}_1 - \bar{\epsilon}_2)/u\}$ в /2/. В последнем случае значение экспоненты зависит от константы релаксации Γ_n нижнего комбинирующего уровня. Член же $\exp\{-\nu_n(\bar{\epsilon}_1 - \bar{\epsilon}_2)/u\}$ в (2.7) обязан своим происхождением дополнительному каналу распада верхнего (возбужденного) уровня. А именно, если поглощение происходит по P ветви, то верхний уровень спонтанно может распадаться не только по P , но и по R ветви, и молекула попадает не на тот уровень, с которого начался процесс. С течением времени происходит перераспределение заселенностей, которое продолжается до первого столкновения, а затем процесс начинается с начала.

Если рассматривать только два (комбинирующих) уровня, из которых один является основным, то в (2.7) в квадратных скобках остается одна экспонента - $\exp\{-\Gamma_m(\bar{\epsilon}_1 - \bar{\epsilon}_2)/u\}$.

Формальный переход $\nu_n \rightarrow 0$ в формуле (2.7) приводит к расходящемуся значению поправки на насыщение для покоящихся молекул. Это значит, что стационарного решения в приближении слабого насыщения в этом случае не существует. Действительно, при отсутствии столкновений перераспределение заселенностей покоящейся молекулы будет происходить до тех пор, пока заселенность нижнего (а, следовательно, и верхнего) комбинирующего уровня не обеднится до нуля. Молекула окажется на третьем уровне, не взаимодействующем с полем, причем это будет происходить под действием поля любой величины.

Математический анализ формулы (2.7) для определения структуры "провала" Лэмба повторяет анализ, проведенный в /2/.

Рассмотрим прежде всего случай

$$\Gamma \cong \Gamma_m \cong \nu_n, \quad (2.8)$$

означающий, что столкновительная релаксация преобладает над спонтанной.

Переход $d \rightarrow \infty$ эквивалентен случаю однородного в пространстве возбуждения. В пролётной ситуации

$$\Gamma \ll a/\bar{v} \quad (2.9)$$

имеем следующие значения характеристик "провала" (ϑ - относительная вторая производная в центре, γ - полуширина на половине глубины) с точностью до числовых коэффициентов:

$$\gamma \sim \Gamma; \quad \vartheta \sim \Gamma^{-2} \quad (2.10)$$

для одномерного ограничения поля (функция g зависит только от x),

$$\gamma \sim \sqrt{\Gamma \bar{v}/a}; \quad \vartheta \sim (\Gamma^2 \ln \bar{v}/\Gamma a)^{-1} \quad (2.11)$$

- для двумерного ограничения ($g = g(x, y)$). Числовые коэффициенты зависят от соотношения Γ, Γ_m, ν_n , а также от вида $g(x, y)$. Уменьшение размера d ведет к улучшению характеристик "провала": увеличению ϑ и уменьшению γ . В предельном случае $d \sim a$ как одномерное, так и двумерное ограничение дают значения γ и ϑ , определяемые соотношением (2.10). Естественно, что при одномерном ограничении "провал" все же более узкий.

При уменьшении давления спонтанная релаксация с некоторого момента начинает преобладать над столкновительной. Вместо (2.8) получим условие

$$\Gamma_m \sim \Gamma \gg \nu_m, \nu_n. \quad (2.12)$$

В задаче с двумя возбужденными уровнями параметры γ и ϑ принимают асимптотические значения (2.10) или (2.11), где величина Γ определяется только спонтанной релаксацией. Дальнейшее уменьшение давления не влияет на значение этих параметров.

Иначе обстоит дело в рассматриваемой задаче. Уменьшение частоты столкновений ν_n приводит к увеличению насыщения за счет второй экспоненты в квадратных скобках (2.7). Для медленных молекул это увеличение сказывается больше, чем для быстрых. Увеличение же роли медленных молекул в насыщении приводит, в соответствии с общими соображениями, к сужению "провала". Асимптотическое значение параметров γ и ϑ в этом случае достигается только при $\nu_n \rightarrow 0$. При одномерном ограничении асимптотическая форма "провала" совпадает с дисперсионной с параметрами $\gamma = \Gamma, \quad \vartheta = 1/\Gamma^2$. В случае двумерного ограничения изменяются только коэффициенты при значениях γ, ϑ (уменьшается γ , увеличивается ϑ).

3. Область больших давлений

При увеличении давления необходимо, вообще говоря, принимать во внимание наличие в уравнениях (1.4) функций $\rho_m(\vec{z})$ и $R_n(\vec{z})$, знание которых позволяет свести решение этих уравнений к квадратурам.

Если световой пучок сосредоточен вблизи оси резонатора, то при выполнении условия (1.9), молекулы, возбужденные полем, достигая стенки, успевают прийти в термодинамическое равновесие. Отсюда, в частности, следует, что для функций $\rho_m(\vec{z}, \vec{u}, \nu, \gamma')$, $R_n(\vec{z}, \vec{u}, \nu, \gamma')$ на границе осуществляются нулевые условия:

$$\rho_m(\vec{z}_0, \vec{u}, \nu, \gamma') = R_n(\vec{z}_0, \vec{u}, \nu, \gamma') = 0. \quad (3.1)$$

Это позволяет в одномерном случае искать решение в виде ряда по косинусам (а в двумерном - по функциям Бесселя нулевого порядка) при разложении по промежутку $(-d/2, d/2)$. Применяя эту процедуру, например, к первому уравнению (2.4), после несложных вычислений будем иметь:

$$\rho_m(x) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{Q_l}{\Gamma_m(l) - \nu_m} \cos \frac{\pi x}{d} (2l-1);$$

$$Q(x) = \sum_{l=1}^{\infty} Q_l \cos \frac{\pi x}{a} (2l-1); \quad Q_l = \frac{2}{a} \int_{-d/2}^{d/2} Q(x) \cos \frac{\pi x}{a} (2l-1);$$

$$[\Gamma_m(l)]^{-1} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\{-u^2/\bar{v}^2\} du / \sqrt{\pi} \bar{v}}{\Gamma_m + \frac{\pi^2 u^2}{\Gamma_m a^2} (2l-1)^2}. \quad (3.2)$$

Аналогичным способом можно найти $R_n(x)$. Найденные таким образом $\rho_m(x)$ и $R_n(x)$ можно подставлять в уравнения (1.4) для определения поправок на насыщение $\rho_m(x, u, v, z')$

и $R_n(x, u, v, z')$, которые, в свою очередь, также можно искать в виде ряда по косинусам.

Описанный способ решения (квазидиффузионное приближение) рекомендуется применять в том случае, если, во-первых, поперечный размер светового пучка a много меньше d , во-вторых, давления не настолько высоки, чтобы, в результате проникновения на расстояние порядка a , возбужденная молекула успела термализоваться, т.е. при выполнении условия

$$\Gamma, \Gamma_m \leq \bar{v}/a \quad (3.3)$$

совместно с условием (1.9).

В области больших давлений,

$$\Gamma, \Gamma_m \gg \bar{v}/a, \quad (3.4)$$

представляется возможность упростить сами уравнения (1.5), сведя их к приближенным уравнениям диффузии для матрицы плотности (см. /4/), которые в данном случае выглядят следующим образом:

$$\left(\Gamma_m - \frac{\bar{v}^2}{2\Gamma_m} \Delta\right) \rho_m(\vec{z}, v, z') = \nu_m \rho_m(\vec{z}) W(v) W_S(z') -$$

$$- \frac{G^2}{2} g^2(\vec{z}) y(v) [\rho_m(\vec{z}, v, z) - \rho_n(\vec{z}, v, z+1)] \delta_{z', z};$$

$$\left(\nu_n - \frac{\bar{v}^2}{2\nu_n} \Delta\right) \rho_n(\vec{z}, v, z') = [\nu_n \rho_n(\vec{z}) + \nu_{mn} \rho_m(\vec{z})] W(v) W_S(z') +$$

$$+ \frac{\gamma_m}{2} [\rho_m(\vec{z}, v, z'+1) + \rho_m(\vec{z}, v, z'-1)] +$$

$$+ \frac{G^2}{2} g^2(\vec{z}) y(v) [\rho_m(\vec{z}, v, z) - \rho_n(\vec{z}, v, z+1)] \delta_{z', z+1};$$

$$y(v) = \left[\frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\Omega + kv)^2} + \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\Omega - kv)^2} \right]; \quad \rho_j(\vec{z}, v, z') = \int d\vec{u} \rho_j(\vec{z}, \vec{u}, v, z'); \quad (3.5)$$

При выводе этих уравнений предполагалось, что

$$\Gamma_m, \nu_n \gg \gamma_m. \quad (3.6)$$

Это естественно, т.к. при нарушении этого условия весь смысл применения уравнений диффузии теряется и учёт пространственной неоднородности поля сводится к незначительным поправкам (см. ниже).

Функции $\rho_m(\vec{z})$ и $\rho_n(\vec{z})$ обладают одним замечательным свойством, характерным для случая, когда одно из рассматриваемых состояний является основным. А именно, складывая почленно оба уравнения (3.5), суммируя по уровням z' и интегрируя по скоростям v получим:

$$\Delta [\rho_m(\vec{z}) + \rho_n(\vec{z}) \frac{\Gamma_m}{\nu_n}] = 0. \quad (3.7)$$

Учитывая принятое нами свойство симметрии задачи, приводящее к постоянству значений $\rho_m(\vec{z})$ и $\rho_n(\vec{z})$ на границе, а также общие свойства уравнения Лапласа, нетрудно получить отсюда:

$$\rho_m(\vec{z}) + \frac{\Gamma_m}{\nu_n} \rho_n(\vec{z}) = \text{const}. \quad (3.8)$$

Это означает, что переменные части пространственной зависимости

полных заселенностей возбужденного и основного состояний коши - руют друг друга с точностью до множителя Γ_m / ν_n . Если пренебречь пространственными производными в (3.5), т.е. рассматривать соответствующую пространственно однородную задачу, то информация (3.8) пропадает.

Рассмотрим далее одномерный случай. В уравнениях для поправки на насыщение в заселенностях решение ищем в виде ряда по косинусам. Выполнив несложные и очевидные выкладки, имеем:

$$\rho_m(x) = \frac{G^2}{2} n\left(\frac{d}{2}\right) W_B(j+1) \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\langle y(v) \rangle}{\tilde{\Gamma}_m + \frac{\pi^2 \bar{v}^2}{2\Gamma_m d^2} (2l-1)^2} \cos \frac{\pi x}{d} (2l-1);$$

$$\rho_m(x, v, j') = \frac{G^2}{2} n\left(\frac{d}{2}\right) W_B(j+1) W(v) \sum_{l=1}^{\infty} \left[\frac{\nu_m}{\Gamma_m} \frac{\langle y(v) \rangle W_B(j')}{\tilde{\Gamma}_m + \frac{\pi^2 \bar{v}^2}{2\Gamma_m d^2} (2l-1)^2} + \frac{1}{\Gamma_m} y(v) \delta_{j'j} \right] g_l^2 \cos \frac{\pi x}{d} (2l-1);$$

$$R_n(x) = -\frac{\nu_n}{\Gamma_m} \rho_m(x);$$

$$R_n(x, v, j') = -\frac{G^2}{2} n\left(\frac{d}{2}\right) W_B(j+1) W(v) \sum_{l=1}^{\infty} \left[\frac{\nu_n}{\Gamma_m} \frac{\langle y(v) \rangle W_B(j')}{\tilde{\Gamma}_m + \frac{\pi^2 \bar{v}^2}{2\Gamma_m d^2} (2l-1)^2} + \frac{1}{\nu_n} y(v) \delta_{j'j+1} \right] g_l^2 \cos \frac{\pi x}{d} (2l-1);$$

$$\tilde{\Gamma}_m = \Gamma_m - \nu_m; \quad \langle y(v) \rangle = \frac{2\sqrt{\pi}}{k\bar{v}} e^{-\left(\frac{\Omega}{k\bar{v}}\right)^2};$$

$$g_l^2 = \frac{2}{d} \int_{-d/2}^{d/2} g^2(x) \cos \frac{\pi x}{d} (2l-1) dx; \quad (3.9)$$

Коэффициент α из (1.7) в диффузионном приближении равен единице. Использовано также условие $\gamma_m \ll \Gamma_m$; $\tilde{\Gamma}_m \ll \Gamma_m$. В силу симметрии задачи $n(d/2) = n(-d/2)$ - значение плотности частиц на границе, вообще говоря, отличное от n_0 - равновесной плотности. Для вычисления $n(d/2)$ воспользуемся интегралом движения (1.7) и определением функции R_n :

$$n_0 d = \int_{-d/2}^{d/2} [\rho_m(x) + \rho_n(x)] dx = n\left(\frac{d}{2}\right) d + \frac{\Gamma_m - \nu_n}{\Gamma_m} \int_{-d/2}^{d/2} \rho_m(x) dx. \quad (3.10)$$

Поскольку насыщение предполагается слабым ($|n_0 - n(d/2)| \ll n_0$), то

$$n\left(\frac{d}{2}\right) \cong n_0 \left\{ 1 - \frac{\Gamma_m - \nu_n}{\Gamma_m} G^2 \langle y(v) \rangle W_B(j+1) \sum_{l=1}^{\infty} \frac{g_l^2}{\tilde{\Gamma}_m + \frac{\pi^2 \bar{v}^2}{2\Gamma_m d^2} (2l-1)^2} \frac{\sin \frac{\pi}{2} (2l-1)}{\pi (2l-1)} \right\}. \quad (3.11)$$

В члене насыщения заселенности основного состояния

$$\rho_n(x, v, j') = R_n(x, v, j') + n\left(\frac{d}{2}\right) W(v) W_B(j')$$

присутствует, таким образом, член, не зависящий от координаты. В зависимости от знака разности $\Gamma_m - \nu_n$, он увеличивает или уменьшает насыщение. Причину появления этого члена объяснить нетрудно. Пусть, например, $\Gamma_m < \nu_n$, тогда молекулы в возбужденном состоянии быстрее диффундируют к стенке, в результате столкновения с которой переходят в основное состояние. На стенке, таким образом, существует эффективный источник молекул в основном состоянии. Поскольку затухание в основном состоянии отсутствует, то результат действия этого источника в стационарных условиях равномерно распределяется по всему объему, увеличивая заселенность основного состояния в каждой точке. Член в насыщении, ответственный за этот эффект исчезает, разумеется, при $d \rightarrow \infty$.

Одновременно с этим эффектом существует эффект неравномерного распределения плотности частиц по координате, как это следует из (3.8). При $\Gamma_m > \nu_n$ в области взаимодействия с полем плотность увеличивается, при обратном условии - уменьшается.

В случае одинаковых частот столкновений для обоих состояний ($\Gamma_m = \nu_n$) оба эффекта пропадают, т.е. плотность частиц в каждой точке равна равновесной, и в насыщении отсутствует независящий от координаты член.

В разделе 2 при обсуждении одного из описанных эффектов сравнивались величины $\Gamma_m - \gamma_m$ и ν_n (соотношение (2.6)). Чтобы не было недоразумений, напомним, что в диффузионном приближении мы пренебрегли величиной γ_m по сравнению с Γ_m в силу условия (3.6).

Вернемся к формулам (3.9). Заселенности уровней возбужденного состояния состоят из двух частей. Первая часть, однородное насыщение, или "полоса", имеет максвелловское распределение по скоростям v и больцмановское по уровням j' . Вторая часть - неоднородное насыщение или "провал" имеет резкую зависимость от скорости v с характерной шириной Γ/K , а также избирательна по уровням j' (отлична от нуля только для $j' = j$). Структура этой части такая же, как и в соответствующей пространственно однородной задаче.

Пространственная диффузия в диффузионном приближении скажется лишь на структуре однородного насыщения. Величина

$$\frac{\pi^2 \bar{v}^2}{2 \Gamma_m d^2} (2\ell-1)^2$$

имеет смысл диффузионного затухания. Оно различно для разных гармоник, поэтому для получения правильного ответа нельзя ввести какую-нибудь одну константу, характеризующую диффузионные процессы (см. /3/). Если диаметр светового пучка a порядка d , то при суммировании можно ограничиться несколькими первыми членами ряда. Число членов ряда, подлежащих удержанию, увеличивается с увеличением отношения d/a и оценивается из условия $\ell \sim d/a$.

Структура поправки к заселенности уровней основного состояния такая же с добавлением члена, независящего от координаты.

Перейдем к выражению для вероятности поглощения в единицу времени:

$$P(x) = \frac{G^2}{2} g^2(x) n_0 W_B(j+1) \langle y(v) \rangle - \frac{G^2}{2} \sum_{\ell=1}^{\infty} \left[\left(\frac{\nu_m}{\Gamma_m} W_B(j) + \right. \right.$$

$$\left. + \frac{\nu_n}{\Gamma_m} W_B(j+1) \right] \frac{\langle y(v) \rangle^2}{\tilde{\Gamma}_{m,\ell}} + \left(\frac{1}{\Gamma_m} + \frac{1}{\nu_n} \right) \langle y^2(v) \rangle \left[g_\ell^2 \cos \frac{\pi x}{d} (2\ell-1) - \right.$$

$$\left. - W_B(j+1) \frac{G^2}{2} \frac{\Gamma_m - \nu_n}{\Gamma_m} \sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell-1} \frac{2}{\pi(2\ell-1)} \frac{\langle y(v) \rangle^2}{\tilde{\Gamma}_{m,\ell}} g_\ell^2 \right];$$

$$\langle y^2(v) \rangle = \frac{\sqrt{\pi}}{\Gamma_m \bar{v}} \exp\{-(\Omega/K\bar{v})^2\} \left(1 + \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + \Omega^2} \right);$$

$$\tilde{\Gamma}_{m,\ell} = \tilde{\Gamma}_m + \frac{\pi^2 \bar{v}^2}{2 \Gamma_m d^2} (2\ell-1).$$

(3.12)

"Провал" Лэмба описывается вторым членом в квадратных скобках (неоднородное насыщение). Форма провала - дисперсионная с параметрами $\gamma = \Gamma$; $\vartheta = 1/\Gamma^2$. Первый же член определяет вклад однородного насыщения. Последний член в формуле (3.12), возникающий из-за пространственной неоднородности плотности, по его виду необходимо также отнести к однородному насыщению.

Для надежного выделения "провала" Лэмба необходимо, чтобы вклад неоднородного насыщения был сравним с вкладом однородного или преобладал над ним. С этой целью сопоставим два члена в квадратных скобках (3.12) на границе применимости диффузионного приближения ($\Gamma a/\bar{v} \sim 10$). Для определенности считаем

$$\Gamma \sim \Gamma_m \sim \nu_n, \quad \Omega = 0. \quad \text{Тогда} \quad \langle y(v) \rangle = 2\sqrt{\pi}/K\bar{v};$$

$$\langle y^2(v) \rangle = 2\sqrt{\pi}/\Gamma K\bar{v}. \quad \text{В каждом члене ряда нам необходимо сравнивать величины}$$

$$\lambda_1 = \left[\frac{\nu_m}{\Gamma_m} W_B(j) + \frac{\nu_n}{\Gamma_m} W_B(j+1) \right] \frac{\pi}{(K\bar{v})^2} \frac{1}{\tilde{\Gamma}_{m,\ell}} \sim 2 W_B(j) \frac{\pi}{(K\bar{v})^2} \frac{1}{\tilde{\Gamma}_{m,\ell}}$$

и

$$\lambda_2 = \left(\frac{1}{\Gamma_m} + \frac{1}{\nu_n} \right) \frac{2\sqrt{\pi}}{\Gamma K\bar{v}} \sim \frac{4\sqrt{\pi}}{\Gamma^2 K\bar{v}}. \quad (3.13)$$

Первую из них оцениваем по максимуму:

$$\lambda_1 \leq 4 W_5 \frac{\Gamma d^2}{\pi^2 \bar{v}^2} \frac{\pi}{(k \bar{v})^2}.$$

Для отношения λ_1/λ_2 будем иметь:

$$\lambda_1/\lambda_2 \leq W_5(\gamma) \pi^{-3/2} \left(\frac{\Gamma d}{\bar{v}}\right)^2 \frac{\Gamma}{k \bar{v}}.$$

Возьмем $a \sim 10^{-1}$ см, $d \sim 1$ см, $\bar{v} \sim 10^5$ см/сек и характерную для инфракрасной области спектра величину $k \bar{v} \sim 10^9$. Для $W_5(\gamma) \sim 1/20$ имеем окончательно

$$\lambda_1/\lambda_2 < 1.$$

Учитывая завышенность оценки, можем сказать, что однородное насыщение начинает проявляться на границе применимости диффузионного приближения. При уменьшении давления, в частности в квазидиффузионном приближении во многих случаях им можно пренебречь. При переходе к пространственно-однородному случаю, т.е. в область давлений, в которой несущественна пространственная диффузия возбужденного состояния, формула (3.12) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(x) = & \frac{G^2}{2} g^2(x) n_0 W_5(\gamma+1) \left\{ \langle y(v) \rangle - \frac{G^2}{2} \left[\left(\frac{\nu_m}{\Gamma_m} W_5(\gamma) + \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + \frac{\nu_n}{\Gamma_n} W_5(\gamma+1) \right) \frac{\langle y(v) \rangle^2}{\tilde{\Gamma}_{m,l}} + \left(\frac{1}{\Gamma_m} + \frac{1}{\nu_n} \right) \langle y^2(v) \rangle \right] g^2(x) - \right. \\ & \left. - \frac{G^2}{2} W_5(\gamma+1) \frac{\Gamma_m - \nu_n}{\Gamma_m} \frac{a}{2d} \right\}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Если же с самого начала в уравнениях для матриц плотности пренебречь пространственной неоднородностью (т.е. отбросить члены с пространственными производными), то без каких-либо априорных соображений к выражению (3.14) прийти нельзя, а именно, в этом случае при прямом вычислении теряется последний член (3.14). Таким образом, задача с участием основного состояния пространственно неоднородна при любых давлениях. Это и понятно, так как ос-

новное состояние в процессе диффузии "чувствует" границы любой области.

Покажем теперь, как изменятся результаты при учёте термодинамического заселения возбужденного колебательного состояния. В исходные уравнения (1.4) необходимо ввести член, описывающий столкновения с возбуждением верхнего колебательного состояния m за счёт основного (n). Изменяются также и граничные условия. При термализации на стенке заселенность верхнего состояния будет отличной от нуля. В области малых давлений решение измененных таким образом уравнений существенно усложняется. Однако, если учесть, что указанные процессы могут изменять только величину однородного насыщения, то для малых давлений можно пользоваться полученными результатами.

В диффузионном приближении учесть термодинамическое заселение возбужденного состояния не представляет труда. Для вероятности поглощения в единицу времени вместо (3.12) получим:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(x) = & \frac{G^2}{2} g^2(x) n_0 \chi \left\{ \langle y(v) \rangle - \frac{G^2}{2} \sum_{l=1}^{\infty} \left[\left(\frac{\nu_m}{\Gamma_m} W_5(\gamma) + \frac{\nu_n}{\Gamma_n} W_5(\gamma+1) \right) \cdot \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{\langle y(v) \rangle^2}{\tilde{\Gamma}_{m,l}} + \left(\frac{1}{\Gamma_m} + \frac{1}{\Gamma_n} \right) \langle y^2(v) \rangle \right] g_l^2 \cos \frac{\pi x}{d} (2l-1) - \right. \\ & \left. - \chi \frac{G^2}{2} \frac{\Gamma_m - \Gamma_n}{\Gamma_m} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \frac{2}{\pi (2l-1)} \frac{\langle y(v) \rangle^2}{\tilde{\Gamma}_{m,l}} g_l^2 \right\}; \\ & \chi = (1-\xi) W_5(\gamma+1) - \xi W_5(\gamma); \end{aligned}$$

$$\Gamma_n = \nu_n + \nu_{nm}; \quad \tilde{\Gamma}_{m,l} = \tilde{\Gamma}_{m,l} + \frac{\nu_{nm} \Gamma_n}{\Gamma_m}; \quad (3.15)$$

ν_{nm} - частота столкновений, при которых возбуждается состояние m за счёт основного; ξ - доля частиц, находящихся в состоя-

нии m при термодинамическом равновесии по отношению к полному числу частиц n_0 ($0 < \xi < 1/2$). Появление множителя χ в (3.15) естественно - величина $n_0 \chi$ есть ненасыщенная разность заселенностей на рабочем переходе. Наличие χ в последнем члене уменьшает его относительное влияние, так как уменьшается эффективный источник частиц в основном состоянии на границе (о котором говорилось выше). Кроме того, процессы термодинамического заселения состояния m уменьшают относительную долю однородного насыщения вообще (увеличение величины $\tilde{\Gamma}_{m,l}$). Величина члена неоднородного насыщения изменяется только за счёт общего множителя χ , поскольку почти всегда выполняется условие $\nu_n \gg \nu_{nm}$.

До сих пор считали, что между комбинирующими состояниями нет промежуточных уровней. В молекулах, состоящих более, чем из двух атомов, это условие может нарушаться. Между состояниями m и n могут находиться принадлежащие другим колебательным степеням свободы состояния, на которые возможен безызлучательный переход из состояния m . Характер насыщения при этом должен измениться. Заранее можно утверждать, что наличие промежуточных состояний может оказать влияние лишь на однородную часть насыщения, так как в результате безызлучательных переходов в модели сильных столкновений резонансные свойства молекулы не сохраняются (скорость ν значительно изменяется). По этой причине изменение результатов заметно лишь при больших давлениях (в диффузионном приближении). Об этом изменении можно судить, рассмотрев одно промежуточное состояние S .

Пренебрегая термодинамическим заселением возбужденных состояний, получим следующее выражение для вероятности поглощения в единицу времени:

$$\begin{aligned}
 P(x) = & \frac{G^2}{2} q^2(x) n_0 W_B(\gamma+1) \left\{ \langle y(v) \rangle - \frac{G^2}{2} \sum_{l=1}^{\infty} \left[\left(\frac{\nu_m}{\Gamma_m} W_B(\gamma) + \right. \right. \right. \\
 & + \left. \frac{\nu_n}{\Gamma_m} W_B(\gamma+1) + \frac{\nu_{ms} \nu_n}{\Gamma_s \tilde{\Gamma}_{s,l}} W_B(\gamma+1) \right) \frac{\langle y(v) \rangle^2}{\tilde{\Gamma}_{m,l}} + \left. \left(\frac{1}{\Gamma_m} + \frac{1}{\nu_n} \right) \langle y^2(v) \rangle \right] q_l^2 \cos \frac{\pi x}{d} (2l-1) - \\
 & \left. - W_B(\gamma+1) \frac{G^2}{2} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \frac{2}{\pi (2l-1)} \left[\frac{\Gamma_m - \nu_n}{\Gamma_m} + \frac{\Gamma_s - \nu_n}{\Gamma_s} \frac{\nu_{ms}}{\tilde{\Gamma}_{s,l}} \right] \frac{\langle y(v) \rangle^2}{\tilde{\Gamma}_{m,l}} q_l^2 \right\};
 \end{aligned}$$

$$\tilde{\Gamma}_{s,l} = \Gamma_s - \nu_s + \frac{\pi^2 \bar{v}^2}{2 \Gamma_s d^2} (2l-1)^2.$$

(3.16)

ν_{ms} - скорость безызлучательного перехода из состояния m в состояние S ; ν_s - частота столкновений с изменением скорости в состоянии S ; $\Gamma_s - \nu_s$ - скорость распада промежуточного состояния.

Из (3.16) можно сделать следующий естественный вывод. При заданной скорости распада $\tilde{\Gamma}_m = \Gamma_m - \nu_m$ состояния m наличие промежуточных уровней приводит к увеличению насыщения (за счёт однородной части). Это увеличение тем более значительно, чем большее число молекул распадается через промежуточные уровни (пропорциональность ν_{ms} в дополнительных членах однородной части насыщения) и чем больше время жизни на них (множитель $1/\tilde{\Gamma}_{s,l}$).

Л и т е р а т у р а

- /1/ А.П.Кольченко, С.Г.Раутиан, Р.И.Соколовский. ЖЭТФ, 55, 1864, 1968.
- /2/ С.Г.Раутиан, А.М.Шалагин. ЖЭТФ, 58, 962, 1970.
- /3/ С.Г.Раутиан, А.М.Шалагин. Препринт ИЯФ СО АН СССР, № 103, 1970.
- /4/ С.Г.Раутиан, А.М.Шалагин. Препринт ИЯФ СО АН СССР, № 104, 1970.

Ответственный за выпуск Шалагин А.М.

Подписано к печати 10.12.70.

Усл. 1 печ.л., тираж 200 экз. Бесплатно.

Заказ № 107 . ПРЕПРИНТ.

Отпечатано на ротапринте в ИЯФ СО АН СССР, нв.