«Оптика атмосферы», **3**, № 1 (1990)

СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК 621.373.826.038.823:537.874.7

С.В. Иванов, В.Я. Панченко

О НЕСТАЦИОНАРНОМ ПОГЛОЩЕНИИ СВЕТА В КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ПОЛОСЕ С ХАОТИЧЕСКОЙ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ (СТРУКТУРОЙ

Рассматривается нелинейное нестационарное поглощение инфракрасного лазерного излучения в колебательных полосах молекул с плотной квазислучайной вращательной структурой, характерной для ряда атмосферных составляющих. Получено аналитическое выражение для вероятности некогерентного фотовозбуждения колебательного перехода. Найдены условия сильного проявления эффектов нестационарности вращательных заселенностей, проанализирована роль формы и длительности импульса излучения. Проведены оценки указанных эффектов для молекул O_3 в лабораторных и атмосферных условиях.

Эффекты нелинейного поглощения инфракрасного (ИК) излучения молекулярными газами представляют значительный интерес в атмосферной оптике [1]. В частности, что касается лазерного возбуждения колебательных переходов с плотной и почти хаотической вращательной структурой спектра, присущей многим компонентам атмосферного воздуха (O_3, SO_2, NO_2 и др.). Особенности такого возбуждения рассматривались ранее в [2, 3]. В этих работах расчет вероятности некогерентного колебательного фотовозбуждения проводился в приближении квазистационарности заселенностей вращательных подуровней, что, естественно, ограничивает область применимости полученных результатов.

В настоящей работе дано аналитическое решение задачи о некогерентном нестационарном (т. е. на временах, сравнимых с временем вращательной релаксации) возбуждении лазерным ИК-импульсом молекулярного колебательного перехода с хаотической вращательной структурой. В квазистационарном пределе полученное решение совпадает с результатом [3]. Найдены условия сильного нестационарного поглощения излучения на колебательных переходах и определена при этом роль формы и длительности импульса.

Рассмотрим некогерентное взаимодействие оптического излучения с невырожденным колебательным переходом, имеющим вращательную структуру. Уравнения для разности заселенностей Δn_i i-й пары, связанных излучательным переходом колебательно-вращательных (КВ) уровней, и уравнения для колебательных заселенностей N_0, N_1 имеют вид [3]

$$\Delta\dot{n}_i = -\left(2W^i_{01} + \frac{1}{\tau_{RT}}\right)\Delta n_i + \frac{q^i_0 N_0 - q^i_1 N_1}{\tau_{RT}}\ ; \qquad (1)$$

$$\dot{N}_1 = -\dot{N}_0 = \sum_i W^i_{01}\Delta n_i, \qquad (2)$$

где W^i_{01} — вероятность в единицу времени вынужденного поглощения излучения i-й линией полосы; τ_{RT} — характерное время вращательно поступательной релаксации; q^i_0, q^i_1 — доли молекул на нижнем и верхнем вращательных подуровнях (факторы вращательной заселенности). Суммирование в (2) ведется по всем линиям полосы. При записи (1) отношение статистических весов верхнего и нижнего КВ- уровней для простоты полагалось близким к единице, а колебательным энергообменом и другими «медленными» процессами пренебрегалось. Поскольку вращательные энергии КВ-уровней, связанных дипольноразрешенными переходами, обычно примерно одинаковы, можно ограничиться случаем $q^i_0 \approx q^i_1 = q_i$.

Считая, что в момент включения излучения $\Delta n_i(t = 0) = q_i\Delta N_{нач}$, где $\Delta N_{нач}$ — начальная разность заселенностей колебательных уровней, получаем решение неоднородного дифференциального уравнения (1):

$$\Delta n_i = q_i\left[\Delta N_{нач}\exp\left(-\int c_i d\tau\right) + \frac{S_i}{c_i}\left(1 - \exp\left(-\int c_i d\tau\right)\right)\right],$$

$$c_i(\tau) = 1 + 2W^i_{01}(\tau)\tau_{RT},\ \ S_i + \sum_{\kappa=0}^{\infty}\frac{(-1)^{\kappa}}{c_i^{\kappa}}\cdot\frac{d^{\kappa}\Delta N}{d\tau^{\kappa}},\ \ \tau = t/\tau_{RT}. \qquad (3)$$

При выводе (3) подразумевалось условие адиабатичности формы импульса излучения $\left|\frac{dc_i}{d\tau}\right| \ll c_i^3 \exp\left(\int c_i d\tau\right)$. Оно нарушается лишь в случае одновременного выполнения неравенств $\tau \ll 1$, $W_{01}^i \tau_{RT} \ll 1$ при очень крутом фронте импульса, когда $2(W_{01}^i)_0 \tau_{RT} \left|\frac{df}{d\tau}\right| \gtrsim 1$. Здесь $f(\tau)$ — временная форма лазерного импульса (огибающая интенсивности); $(W_{01}^i)_0$ — значение W_{01}^i в пике импульса. Важно подчеркнуть, что нарушение условия адиабатичности наиболее вероятно в случае совпадения частоты излучения с центром КВ-перехода, когда значение $(W_{01}^i)_0$ велико. В нерезонансном случае $(W_{01}^i)_0$ значительно меньше, и поэтому условие адиабатичности удовлетворяется легче.

Отметим, что квазистационарный предел решения (3), равный $q_i S_i / c_i$, только в нулевом приближении для ряда $Si(S_i \approx \Delta N)$ совпадает со значением, получающимся из уравнения (1), если его правую часть приравнять к нулю. Это связано с тем, что в данном случае строгого равенства $\Delta \dot{n}_i = 0$ вообще достичь невозможно из-за существования временной зависимости $\Delta N(t)$. Однако S_i мало отличается от $\Delta N_{\text{нач}}$, если за время τ_{RT} изменение ΔN мало. Такая ситуация типична для эксперимента, анализировавшегося ранее в [2, 3]. В связи с этим ограничимся далее приближением $S_i \approx \Delta N \approx \Delta N_{\text{нач}}$.

Задавая вращательную структуру колебательной полосы $|0\rangle - |1\rangle$ с помощью модифицированной модели Гуди [3, 4], в которой одинаковые лоренцевские линии расположены случайно и равновероятно в некотором частотном интервале Δ (ширина полосы), из (2) и (3) получаем:

$$\begin{gathered}\dot{N}_1 = W_{01} \Delta N; \\ W_{01} = W_{01}^{QS} \left[1 + \exp(-t/\tau_{RT}) \cdot \frac{a}{\pi} \sqrt{1+a} \int_0^1 \frac{\exp(-by)\sqrt{y}}{(1+ay)\sqrt{1-y}} dy \right]; \\ W_{01}^{QS} = qW \frac{\Delta\nu_1}{L\sqrt{1+a}}; \quad W(t) = \frac{\sigma I_0}{h\nu} f(t); \\ a(t) = \frac{4}{\pi} W(t)\tau_{RT}; \quad b(t) = \frac{4}{\pi} \int W(t)\, dt,\end{gathered} \tag{4}$$

где ν, I_0 и $f(t)$ — несущая частота, пиковая интенсивность и форма импульса излучения; q, σ, $\Delta\nu_L$ и L — фактор вращательной заселенности, резонансное сечение поглощения, спектральная ширина КВ-линий полосы и среднее расстояние между ними. При получении (4) использовалось естественное для молекулярных полос соотношение $\Delta \gg \Delta\nu_L$. Величина W_{01} в (4) имеет смысл вероятности возбуждения (в единицу времени) колебательного перехода с учетом его вращательной структуры. При этом W_{01}^{QS} является квазистационарным пределом W_{01}, полученным ранее в [3]. Входящий в (4) определенный интеграл с точностью до множителя $\pi/2$ есть вырожденный гипергеометрический ряд двух переменных (функция Аппеля) [5].

Если характерное насыщение линией полосы мало (т.е. $a \gg 1$), формула (4) упрощается:

$$W_{01} = W_{01}^{QS} \left\{ 1 + \exp(-(t/\tau_{RT} + b/2)) \cdot \frac{a}{2} \left[I_0\left(\frac{b}{2}\right) - I_1\left(\frac{b}{2}\right) \right] \right\}, \tag{5}$$

где $I_0(x)$, $I_1(x)$ — модифицированные функции Бесселя [6]. Относительное различие W_{01} и W_{01}^{QS} при $b \ll 1$ имеет порядок $a \cdot \exp(-t/\tau_{RT}) \ll 1$, а при $b \gg 1$ — $a \cdot b^{-3/2} \cdot \exp(-t/\tau_{RT}) \ll 1$. Из (4) и (5) сразу следует важный результат: равенство $W_{01} \approx W_{01}^{QS}$ выполняется не только при $t \gg \tau_{RT}$, но и при любом t, если $b \gg 1$.Это означает, что если $b \gg 1$,то при расчете вероятности фотовозбуждения колебательного перехода заселенности вращательных подуровней можно считать квазистационарными, не заботясь о справедливости этого допущения для каждого отдельного КВ-перехода. Простые оценки показывают, что в условиях эксперимента [2] по возбуждению полосы (000)—(001) молекул O_3 (давление 3 Торр, длительность импульса CO_2-лазера 75 нс) неравенство $b \gg 1$ выполняется при $I_0 \gtrsim 1$ кВт/см^2, т. е. практически во всем диапазоне использовавшихся пиковых интенсивностей.

Подчеркнем, что заметные отличия W_{01} от W_{01}^{QS} могут быть лишь при $b < 1$. При $b \ll 1$ из (4) после преобразований получаем:

$$W_{01} = W_{01}^{QS} \left(1 + \exp(-t/\tau_{RT}) \sqrt{a \frac{\sqrt{1+a} - 1}{\sqrt{1+a} + 1}} \right). \tag{6}$$

Легко видеть, что добавка к единице всегда положительна, возрастает с увеличением a и при $a \gg 1$ есть $\sqrt{a}\exp - t / \tau_{RT}$. Корневая зависимость обусловлена лоренцевской формой крыльев линий поглощения. Таким образом, для того чтобы W_{01} заметно отличалось W_{01}^{QS}, необходимо и достаточно одновременное выполнение трех условий:

$$t < \tau_{RT},\ a > 1,\ b < 1. \tag{7}$$

Имея в виду, что $b(t)$ — возрастающая функция, а $a(t)$ — повторяет огибающую интенсивности излучения, соответствия (7) можно ожидать в пике короткого мощного импульса. Более подробные условия (7) для этого случая выглядят следующим образом:

$$t_0 < \tau_{RT},\ \frac{1}{f(t)\,\tau_{RT}^0}\left(\frac{p}{p_0}\right)^2 < \frac{4}{\pi}\ \frac{\sigma_0 I_0}{h\nu} < \frac{1}{\int\limits_0^{t_0} f(t)\,dt}\ \left(\frac{p}{p_0}\right), \tag{8}$$

где p_0, p — два давления газа; σ_0, τ_{RT}^0 — сечение поглощения и время τ_{RT}, измеренные при давлении p_0; t_0 — положение пика импульса. Из (8) следует, что чем круче передний фронт импульса (естественно, в рамках обсуждавшегося выше условия адиабатичностй), тем лучше выполнятся это неравенство. Отметим также, что при фиксированных p, t_0, $f(t)$ условие (8) выполняется лишь для определенного интервала пиковых интенсивностей I_0.

Сделаем оценки для атмосферного озона на высоте 20—30 км ($p \approx 50$ Торр). Используя характерные для Q-ветви полосы (000)—(001) O_3 значения $p\sigma \approx 2 \cdot 10^{-17}$ см^2 · атм, $\Delta\nu_L p^{-1} \approx 0{,}16$ см$^{-1}$атм$^{-1}$ [7, 8], а также $p\tau_{RT} \approx 0{,}5$ нс · атм [9], получаем, что в пике импульсд с линейно нарастающим за время $\tau_{\text{п.ф}}$ передним фронтом условие (8) выполняется лишь при $\tau_{\text{п.ф}} \lesssim 0{,}1$ нс и $0{,}1 \lesssim I_0 \lesssim 1$ МВт/см^2. При других значениях $\tau_{\text{п.ф}}$ и I_0 отличием $\mathbf{W}_{01}$ от W_{01}^{QS} можно пренебречь.

Таким образом, вероятность W_{01} нестационарного фотовозбуждения колебательного перехода, вращательная структура которого задана модифицированной моделью Гуди, определяется формулой (4). Из нее следует, что если параметры излучения и спектра молекулы таковы, что выполняется соотношение $\frac{4}{\pi}\int W(t)dt \gg 1$, то $W_{01} \approx W_{01}^{QS}$, т.е. при вычислении W_{01} заселенности всех вращательных подуровней можно считать квазистационарными независимо от действительной справедливости этого приближения для каждого КВ-перехода в отдельности. Эффекты нестационарного поглощения заметно увеличивают W_{01} лишь при одновременном выполнении условий (8), которые могут иметь место в пике коротких мощных импульсов.

1. Мицель А.А., Пономарев Ю.Н. Оптические модели молекулярной атмосферы. Новосибирск: Наука. 1988. 127 с.
2. Chugunov A.V., Djidjoev M.S., Ivanov S.V., Panchenko V.Ya. //Opt. Lett. 1985. V. 10. № 12. P. 615.
3. Иванов С.В., Панченко В.Я. //Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. № 1. С. 55.
4. Гуди Р.М. Атмосферная радиация. Ч. 1. Основы теории. М.: Мир, 1966. 522 с.
5. Бейтмен Г., Эрдейи А. Таблицы интегральных преобразований. Т. 1. Преобразования Фурье, Лапласа, Меллина. М.: Наука, 1969. 343 с.
6. Справочник по специальным функциям /Под ред. М. Абрамовица и И. Стиган. М.: Наука, 1979. 832 с.
7. Shewchun J., Garside B.K., Ballik E.A. et al. //Appl. Opt. 1976. V. 15. № 2. P. 340.
8. Barbe A., Secroun C., Jouve P. et al. //J. Molec. Spectrosc. 1977. V. 64. № 3. P. 343.
9. Гордиенко В.М., Джиджоев И.С., Панченко В.Я. и др. //Квантовая электроника. 1982. Т. 9. № 11. С. 2204.

Научно-исследовательский центр по технологическим лазерам АН СССР,
г. Троицк

Поступила в редакцию
10 июля 1989 г.

S.V. Ivanov, V.Ya. Panchenko. **Nonstationary Absorption of Radiation within a Vibrational Band with a Random Rotational Structure.**

Nonlinear nonstationary absorption of infrared laser radiation within vibrational bands of molecules with dense quasi random rotational structure, that is typical for a number of atmospheric components, is considered. An analytical expression for the probability of incoherent photoexcitation of a vibrational transition is obtained. The conditions for the nonstationary rotational population effects to be strong are determined; the role of laser pulse shape and duration is analyzed. These effects are estimated for O_3 molecules under laboratory and atmospheric conditions.