

01;03;07;12

Об эффективности стимулирования химической газовой реакции дифрагирующим световым пучком при поглощении его энергии на колебательных переходах

© О.А. Гуназе, В.А. Трофимов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 25 ноября 1996 г. В окончательной редакции 2 февраля 1998 г.)

На основе математического моделирования исследуется лазероиндуцированная кинетика обратимой химической реакции в смеси газов при поглощении световой энергии колебательными переходами молекул. Исследуется влияние дифракции пучка, времени релаксации колебательной энергии в тепло и номера колебательного перехода на структуру области высокого поглощения и распространение волн переключения. Рассмотрение проведено для импульсов, длительность которых много больше времени обмена энергии между колебательными уровнями.

Введение

Как известно, изучение лазероиндуцированных процессов в химически активных газовых средах представляет большой интерес в связи с их многочисленными приложениями на практике. Однако управление химической реакцией в газе являет собой характерный пример проблем, решаемых в интенсивно развивающейся науке — лазерной динамике. Реализация в системе световой пучок–химически активная газовая смесь различных нелинейно оптических процессов самоорганизации, в том числе и оптической бистабильности (ОБ), привлекает внимание многих исследователей [1–11]. Как правило, в работах, посвященных этой проблеме, дифракция оптического излучения либо вообще не принималась во внимание, либо учитывалась в рамках безабберационного приближения, которое справедливо лишь на начальной стадии взаимодействия оптического излучения с химически активной газовой смесью, когда из-за нелинейного поглощения его профиль не успевает еще трансформироваться в структуру с двумя максимумами. Между тем с уменьшением входного радиуса пучка влияние его дифракции может принципиально изменить пространственно-временную эволюцию области высокой концентрации продукта реакции [8].

Следует также иметь в виду, что дифракционные эффекты проявляются даже в том случае, когда первоначальная дифракционная длина пучка в несколько раз превышает длину кюветы со смесью газов. Это обусловлено тем, что в процессе взаимодействия лазерного излучения с химически активной смесью газов при определенных условиях (условиях реализации ОБ) в области среды с наибольшей интенсивностью быстро увеличивается концентрация продукта реакции. В результате из-за зависимости поглощения от концентрации данного сорта газа происходит "высвечение" световой энергии в этой области пучка. Следствием этого являются разбиение пучка на субпучки, уменьшение дифракционной длины

для каждого из них и, как следствие этого, уменьшение ее для всего пучка.

Другая малоизученная проблема заключается в стимулировании химических реакций при вложении световой энергии через колебательные уровни молекул с дальнейшей ее трансформацией в тепловую энергию. Данный способ управления реакцией позволяет более эффективно использовать лазерную энергию [9]: достичь высокой концентрации продукта реакции можно при более низкой температуре среды и более высоком значении выходной мощности световой пучка. Подчеркнем также, что взаимодействие оптического излучения с молекулами при поглощении его энергии колебательным переходом в свою очередь обладает при определенных условиях свойством бистабильности [3]. Одновременное существование бистабильных зависимостей по нескольким переменным может также качественно изменить кинетику лазероиндуцированной газовой реакции.

В настоящей работе анализируется взаимодействие дифрагирующего лазерного излучения с двухкомпонентной газовой смесью при поглощении световой энергии колебательным переходом молекул.

Постановка задачи

Рассмотрим распространение оптического излучения в замкнутой по массообмену кювете со смесью газов. Пусть теплообмен с окружающей средой происходит через боковую поверхность кюветы, а торцевые грани теплоизолированы. Предположим также, что время обмена энергией между колебательными уровнями молекулы много меньше длительности импульса. Результатом этого предположения является то, что населенности колебательных уровней подчиняются бальцовскому распределению [3]. Однако она превосходит время релаксации колебательной энергии в поступательную энергию. Следствием этого является необходимость учета изменения температуры среды. Предположим также,

что колебательные уровни молекул неэквидистантны и поглощение световой энергии происходит резонансно на переходе $n \rightarrow n + 1$.

Рассмотрим воздействие светового пучка с радиусом, для которого дифракционная длина сравнима с длиной кюветы с газовой смесью. Это условие означает необходимость учета дифракции оптического излучения. Будем также полагать, что длина кюветы сравнима с длиной нелинейной дифракции, обусловленной действием тепловой линзы из-за нагрева среды и действием линзы вследствие изменения состава вещества из-за протекающей химической реакции. При этом считаем, что концентрации продукта реакции и исходного вещества локально связаны. Это приближение справедливо, например, для реакции $A + B \leftrightarrow C$ (где A, B — исходные вещества, C — продукт реакции), если концентрация какого-либо из исходных веществ (пусть B) существенно преобладает над концентрациями других веществ, а коэффициенты диффузии продукта реакции и исходного газа различаются незначительно. Тогда химическую реакцию можно характеризовать одной функцией: концентрацией ее продукта. В этом случае процесс взаимодействия дифрагирующего пучка со средой описывается следующей системой безразмерных уравнений:

$$\frac{\partial A}{\partial z} + iD\Delta_{\perp}A + i\varepsilon_{nl}A + \delta_0\delta(N, E)A = 0,$$

$$0 < z \leq L_z, \quad 0 < x < L_x,$$

$$\varepsilon_{nl} = \alpha(T - T_0) + \beta(N - N_0), \quad \delta(N, E) = \sigma N \frac{E^n}{(1 + E)^{n+2}},$$

$$\varepsilon \frac{\partial T}{\partial t} = \chi \Delta_{\perp}T + \gamma f(N, T) + T_E \frac{E - E(T)}{\tau_{VT}}, \quad t > 0,$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = qI\delta(N, E) - \frac{E - E(T)}{\tau_{VT}},$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = f(N, T) + D_N \Delta_{\perp}N, \quad \Delta_{\perp} = \frac{\partial^2}{\partial x^2},$$

$$f = (1 - N) \exp\left(-\frac{1}{T}\right) - kN \exp\left(-\frac{T_c}{T}\right), \quad I = |A|^2 \quad (1)$$

с начальными и граничными условиями

$$A|_{z=0} = A_0(x) \sqrt{I_0(t)},$$

$$I_0(t) = (1 - \exp(-t/\tau))^2, \quad \tau = 0.1,$$

$$A_0(x) = \exp\left(-\frac{(x - L_x/2)^2}{a^2}\right),$$

$$A|_{x=0, L_x} = 0, \quad \frac{\partial N}{\partial x}\Big|_{x=0, L_x} = 0, \quad \chi \frac{\partial T}{\partial x}\Big|_{x=0, L_x} = \pm \eta(T - T_0),$$

$$A|_{t=0} = 0, \quad T|_{t=0} = T_0,$$

$$f|_{t=0} = 0, \quad E|_{t=0} = E(T_0). \quad (2)$$

В (1), (2) комплексная амплитуда $A(z, x, t)$ нормирована на ее максимальное входное значение; $N(z, x, t)$ — безразмерная концентрация продуктов реакции; $T(z, x, t)$ —

температура среды, нормированная на энергию активации прямой реакции, выраженную в единицах температуры; $E(z, x, t)$ — нормированная колебательная энергия единицы объема газа в данной моде; $E(T)$ — ее равновесное значение при заданной температуре T .

В рамках сделанных выше предположений она определяется следующим образом:

$$E(T) = \frac{1}{\exp(T_E/T) - 1}.$$

В расчетах будем использовать широко применяемое в литературе [3] выражение для $E(T)$ вида $E(T) = \exp(-(T_E/T))$; z измеряется в единицах дифракционной длины $l_d = 2ka_0^2$, k — волновое число; a_0 — начальный радиус пучка; поперечная координата x измеряется в единицах a_0 ; D — коэффициент, равный при выбранной нормировке 1, однако оставленный в (1) для удобства анализа влияния дифракции пучка на пространственное распределение температуры, концентрации и интенсивности светового пучка.

Коэффициент δ_0 характеризует коэффициент поглощения по амплитуде всеми молекулами, относящимися к продукту реакции. Время t измеряется в единицах характерного времени реакции. Параметр ε характеризует скорость изменения температуры по отношению к скорости изменения состава смеси газов. Коэффициенты χ и D_N равны соответственно отношению характерного времени реакции к характерным временам теплопроводности и диффузии. Параметр q — отношение начальной мощности пучка к мощности, затрачиваемой на изменение состава смеси от исходного газа к продукту реакции. Коэффициент γ , пропорциональный слагаемому $(T_c - 1)$, характеризует тепловой эффект реакции; T_c — отношение энергии активации обратной реакции к прямой; k — отношение предэкспоненты обратной реакции к прямой; τ_{VT} — нормированное время релаксации колебательной энергии в поступательную; σ — суммарное сечение поглощения максимального числа молекул данного сорта на колебательном переходе $n \rightarrow n + 1$ с разностью населенностей уровней n и $n + 1$ поглощающей моды, определяемой отношением $E^n/(1 + E)^{n+2}$; параметр T_E равен отношению энергии кванта света к энергии активации прямой реакции.

Самовоздействие оптического излучения описывает слагаемое с ε_{nl} в (1), в котором α — отношение входной мощности пучка P_0 к мощности теплового самовоздействия ($\alpha < 0$ соответствует дефокусировке пучка), β пропорционален разности показателей преломления продукта реакции и исходного вещества. Он положителен, если исходное вещество менее плотное, чем продукт реакции, и отрицателен для противоположной ситуации; L_x — граница области по оси x . В граничных условиях (2) константа η определяет скорость теплообмена с окружающей средой, температура которой T_0 .

В численных экспериментах для квазиоптического уравнения использовалась симметричная разностная схема, аппроксимирующая дифференциальный оператор со

вторым порядком по пространственным переменным и времени. Для уравнений относительно N , E , T использовались неявные разностные схемы, обладающие первым порядком аппроксимации по времени и вторым по пространственным координатам.

Результаты численных экспериментов

В соответствии со сформулированным в названии работы предметом исследований зафиксируем следующие параметры взаимодействия:

$$D = 0.01, \quad \alpha = \beta = 0, \quad \gamma = 0, \quad T_E = 1, \\ D_N = \chi = 10^{-5}, \quad T_c = 0.375, \quad k = 0.5, \\ a = 0.1, \quad \eta = 2, \quad L_x = 2, \quad L_z = 1, \quad (3)$$

при которых для слабо дифрагирующих пучков ($D \rightarrow 0$) реализуется ОБ. Величина коэффициента дифракции в (3) соответствует ее эффективному проявлению на рассматриваемых трассах распространения, так как ее действие определяется отношением D/a^2 .

Значения параметра $n = 0, 1, 2$ соответствуют поглощению световой энергии соответственно между колебательными уровнями молекул 0 и 1, 1 и 2, 2 и 3 [3]. Так как в невозмущенной среде число молекул, находящихся в состоянии с квантовым числом j , соответствующим колебательной энергии E_j , распределено по Больцману, что отражает функция $E(T)$ в (1), то для осуществления эффективного стимулирования реакции при $n = 2$ значение температуры термостата (окружающей кювету среды) необходимо увеличивать. Поэтому закономерности кинетики лазерноиндуцированной обратной химической реакции при поглощении световой энергии основным колебательным уровнем ($n = 0$) или первым возбужденным уровнем ($n = 1$) анализировались для значения $T_0 = 0.125$ (как и в ранее выполненных нами работах), а при $n = 2$ численные эксперименты проводились с $T_0 = 0.25$. По этой же причине различаются приведенные ниже для разных n значения σ и q , входящих в (1). Однако для полноты анализа при $n = 2$ проведено исследование зависимости времени начала эффективной реакции от температуры окружающей среды в случае поглощения световой энергии на колебательном переходе $2 \rightarrow 3$ ($n=2$). Результаты

Зависимость времени начала эффективной реакции t_{exp} от температуры окружающей среды T_0 при поглощении световой энергии на переходе $2 \rightarrow 3$ ($n = 2$) для $q = 50$, $\sigma = 10$, $\delta_0 = 10$

T_0	t_{exp}
0.25	1
0.2	10
0.18	30
0.135	150
0.125	> 200

моделирования представлены в таблице. За значение t_{exp} бралось время начала реакции вблизи входного сечения кюветы. Как видно из таблицы, время t_{exp} быстро увеличивается при уменьшении температуры термостата. При $T_0 < 0.13$ на рассматриваемом нами интервале времени $0 \leq t \leq L_r = 200$ эффективная реакция не наблюдалась. В этом случае теплоотток преобладал над процессом вложения световой энергии.

а) С л у ч а й $n = 0$. Прежде всего рассмотрим закономерности формирования области высокой концентрации продукта реакции в случае, когда энергия лазерного излучения поглощается основным колебательным переходом молекулы. В этом случае коэффициент поглощения монотонно уменьшается с ростом значения колебательной энергии, что соответствует насыщению колебательного перехода.

Важно подчеркнуть, что на пространственное распределение концентрации продукта реакции и его динамику одновременно оказывает действие несколько различных физических факторов. Так, увеличение колебательной энергии приводит к отмеченному выше насыщению коэффициента поглощения и, следовательно, снижению вклада в среду световой энергии. Однако оно же из-за большей релаксации энергии в тепло приводит к повышению температуры смеси газов, которое проявляется также двояким образом. С одной стороны, рост температуры стимулирует реакцию и, следовательно, увеличивается концентрация продукта реакции, а значит, и коэффициент поглощения. С другой стороны, растет равновесное значение колебательной энергии, что приводит к снижению доли ее трансформации в поступательную энергию и просветлению среды. Результатом этого является замедление протекания химической реакции. Поэтому при вложении световой энергии через колебательные переходы молекул важную роль приобретает отношение параметров ε и τ_{VT} . В сущности оно определяет время "отрыва" колебательной энергии от ее равновесного значения и является мерой отрицательной обратной связи между поглощением световой энергии и изменением концентрации продукта реакции: рост N приводит к увеличению E , что в свою очередь ведет к уменьшению вклада световой энергии в среду.

И наконец, обсудим действие дифракции оптического излучения. Оно проявляется также двояким образом. С одной стороны, дифракция, проявляющаяся, в частности, в увеличении радиуса пучка, приводит к уширению вдоль z области эффективной реакции и уменьшению ее части с наибольшим значением концентрации продукта реакции. С другой стороны, она может вызывать фокусировку оптического излучения вследствие преломления его лучей на наведенной распределенной амплитудной решетке коэффициента поглощения — отражение лучей от менее плотных боковых областей среды. Это дополнительно стимулирует химическую реакцию в приосевой области. Время притока оптической энергии из-за фокусировки пучка определяется скоростью распространения поперечной волны переключения, которая в свою очередь

зависит от τ_{VT} . Очевидно, он исчезнет, если волна переключения выйдет за пределы области, занятой пучком. Заметим, что фокусировка пучка происходит также и из-за трансформации его профиля в распределение с провалом интенсивности на оси вследствие эффективного поглощения оптической энергии. Оно также существует конечное время, которое определяется диффузионными процессами и теплопроводностью. В результате имеет место сложное пространственное распределение оптической энергии, температуры среды и концентрации продукта реакции, изменяющееся во времени [12].

Таким образом, подчеркнем еще раз, что стимулирование химических реакций в газах дифрагирующим оптическим излучением при поглощении его энергии основным колебательным переходом протекает под влиянием многих физических факторов, имеющих одновременно и стимулирующее (положительная обратная связь), и ограничивающее (отрицательная обратная связь) действие. Поэтому анализ взаимодействия лазерного пучка с химически активной газовой смесью начнем с рассмотрения влияния его дифракции, так как без однозначного вывода о ее роли получаемые в численных экспериментах результаты можно интерпретировать различным образом. Для этого были проведены расчеты со значением коэффициента $D = 10^{-5}$, для которого дифракционные эффекты практически не проявляются на рассматриваемых нами трассах.

В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены зависимости интенсивности оптического излучения в центре кюветы от времени для слабой дифракции пучка $D = 10^{-5}$ (а) и развитой $D = 10^{-2}$ (б). Сравнение этих рисунков показывает, что для взаимодействия с параметрами (3) характер эволюции интенсивности во времени не зависит от величины коэффициента дифракции и определяется практически динамикой изменения коэффициента поглощения. Однако на достигаемые значения интенсивности и времена начала просветления среды она существенно влияет. Подчеркнем, что так как эффективность реакции зависит пороговым образом (из-за реализации ОБ) от интенсивности, то при переходе к дифрагирующим пучкам качественно трансформируется область высокой концентрации продукта реакции, в частности уменьшается ее продольный размер.

На данном рисунке можно выделить несколько стадий взаимодействия лазерного излучения со средой, которые зависят также и от величины времени релаксации колебательной энергии: для $\tau_{VT} = 10$ появляется начальный участок небольшого роста интенсивности, в то время как при $\tau_{VT} \leq 1$ его нет. На начальной стадии взаимодействия интенсивность пучка слабо изменяется из-за незначительной скорости химической реакции. Затем скорость реакции резко увеличивается (развивается взрывное поглощение из-за замыкания положительной обратной связи между поглощением световой энергии и ростом концентрации продукта реакции). Обозначим данный момент времени t_{exp} . Его зависимость от времени релаксации в случае развитой дифракции пучков представлена на рис. 2, а.

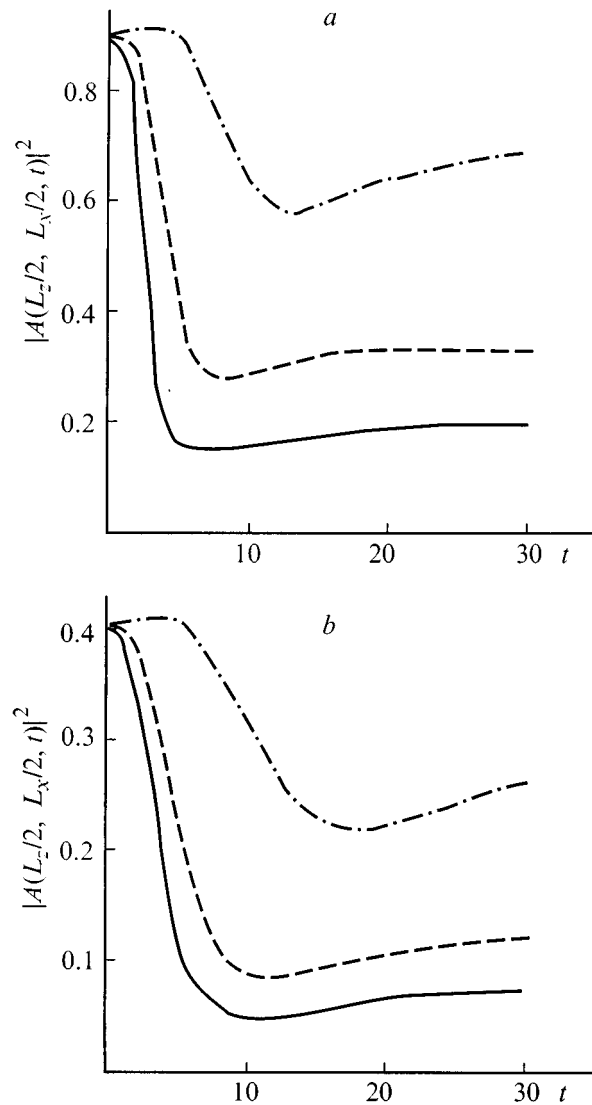


Рис. 1. Эволюция во времени интенсивности оптического излучения в центре кюветы ($z = L_z/2$, $x = L_x/2$) при распространении слабодифрагирующего $D = 10^{-5}$ (а) и дифрагирующего $D = 10^{-2}$ (б) пучка в случае поглощения световой энергии основным колебательным переходом ($n = 0$) для $q = 8$, $\delta_0 = 10$, $\sigma = 1$, $\tau_{VT} = 10^{-4}$ (сплошная кривая), 1 (штриховая), 10 (штрихпунктир).

После этого коэффициент поглощения уменьшается вследствие насыщения колебательного перехода, интенсивность оптического излучения начинает медленно возрастать. Сравнение скорости роста интенсивности для дифрагирующих и слабо дифрагирующих пучков (рис. 1) показывает, что дифракция слабо изменяет временную эволюцию интенсивности. Однако ее величина в значительной степени зависит от времени релаксации и продольного сечения кюветы, что иллюстрирует рис. 2, б. Как видим, рост интенсивности оптического излучения вблизи выходного сечения кюветы наступает при

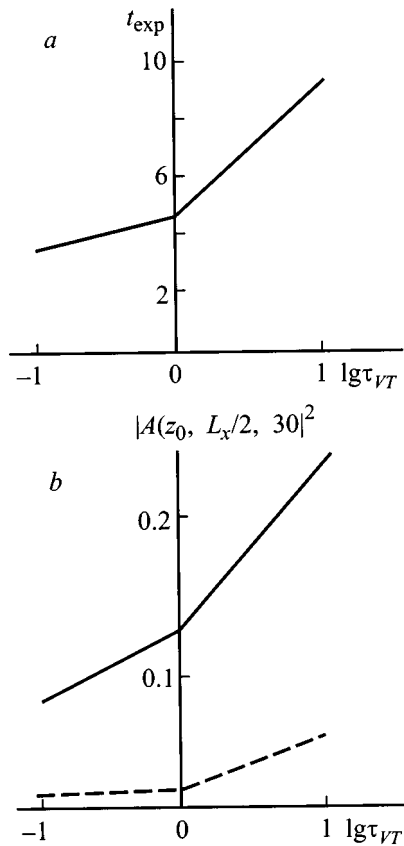


Рис. 2. Зависимость момента времени начала эффективной реакции от логарифма времени релаксации колебательной энергии в центре кюветы ($z = L_z/2, x = L_x/2$) в случае распространения дифрагирующих пучков ($D = 10^{-2}$) для параметров $q = 8, \delta_0 = 10, \sigma = 1$ при поглощении их энергии основным колебательным переходом ($n = 0$); *b* — интенсивности $I = |A(z, x, t)|^2$ на оси пучка ($x = L_x/2$) в момент времени $t = 30$ в центре кюветы ($z = L_z/2$ — сплошная кривая) и на ее выходе ($z = L_z$ — штриховая кривая) как функция логарифма времени релаксации (параметры соответствуют рис. 2, *a*).

больших значения τ_{VT} . Это обусловлено увеличением оптической толщины газовой смеси, и для ее просветления требуется более длительный временной интервал вложения световой энергии, который в свою очередь определяется временем релаксации τ_{VT} . Заметим, что имеющееся на рис. 2, *b* практически неизменное значение выходной интенсивности (штриховая кривая) свидетельствует о том, что с ростом τ_{VT} насыщение коэффициента поглощения по колебательной энергии отчасти компенсируется продольным увеличением области высокой концентрации продукта реакции (рис. 3, *a*). В результате этого оптическая толщина среды практически не изменяется при увеличении τ_{VT} от 0.1 до 1.0, что в сочетании с повышением выходной интенсивности говорит о более эффективном вложении световой энергии.

Обратимся к анализу пространственного распределения области высокой концентрации продукта реакции. В случае мгновенной релаксации поглощенной свето-

вой энергии в тепло реализуется ярко выраженный продольный кинк с практически однородным значением концентрации продукта реакции в пределах центральной области пучка (рис. 4, *a*). Вследствие высокого поглощения интенсивность оптического излучения за сечением переключения малая, и из-за этого поперечный размер области с 10%-ным значением концентрации продукта реакции остается неизменным. Если же динамика релаксации колебательной энергии становится существенной, то область наибольшей концентрации со временем движется как в продольном, так и в поперечном направлениях. При этом на поперечное движение волны концентрации из-за ее диффузии накладывается ее смещение, инициированное дифракцией пучка, что иллюстрирует рис. 4, *b*. На нем показаны линии уровней концентрации и четко прослеживается увеличение продольного и поперечного размера области эффективного протекания реакции по сравнению со случаем, приведенным на рис. 4, *a*. В дальнейшем при определенных τ_{VT} максимальное значение концентрации может достигаться и у задней границы кюветы. Подчеркнем, что одновременно с ростом продольного размера области высокой концентрации происходит движение вдоль оси z переднего фронта области высокой интенсивности световой

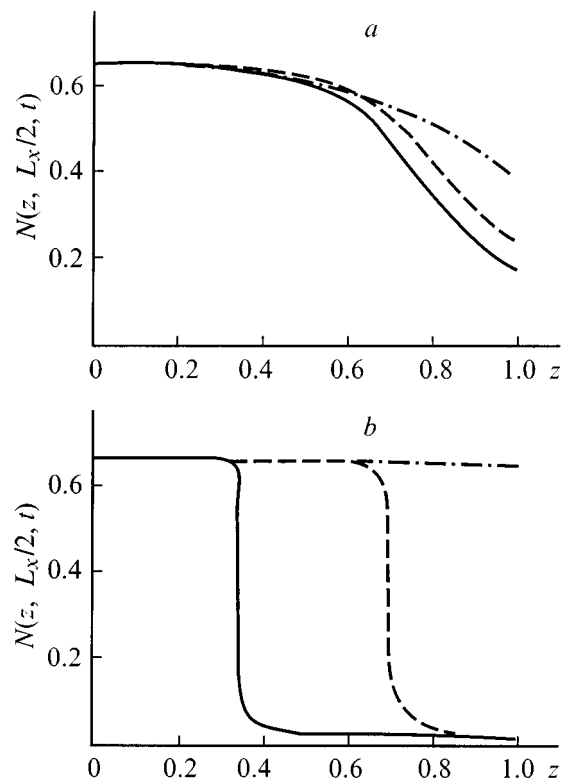


Рис. 3. Продольное распределение концентрации продукта реакции на оси кюветы ($x = L_x/2$) при поглощении световой энергии основным переходом $n = 0$ (*a*) и первым неосновным переходом $n = 1$ (*b*) в случае $\tau_{VT} = 0.1$ (сплошная кривая), 1 (штриховая), 10 (штрихпунктир) при $D = 10^{-2}, \delta_0 = 10$ в момент времени $t = 30$ для $q = 8, \sigma = 1$ (*a*) и в момент времени $t = 80$ для $q = 50, \sigma = 10$ (*b*).

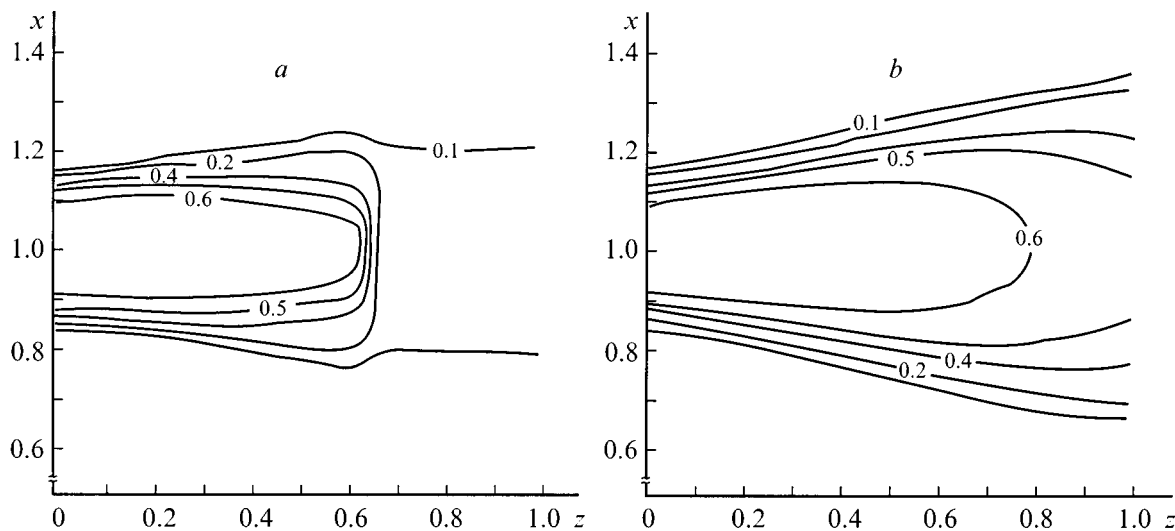


Рис. 4. Линии уровней концентрации продукта реакции в момент времени $t = 50$ для $q = 8$, $\delta_0 = 10$, $\sigma = 1$, $n = 0$, $D = 10^{-2}$, $\tau_{VT} = 10^{-4}$ (a), 10 (b).

волны из-за просветления среды вследствие насыщения коэффициента поглощения по значению колебательной энергии.

Для слабо дифрагирующих пучков (например, при $D = 10^{-5}$) имеет место аналогичное пространственное распределение области эффективной реакции. Однако в данном случае ее поперечный размер уменьшается с ростом z из-за отсутствия поперечного потока световой энергии из приосевой области кюветы, занятой пучком.

Теперь остановимся на эволюции профиля интенсивности оптического излучения в условиях сильной дифракции ($D = 0.01$). Следует отметить, что для всех трех рассматриваемых значений времени релаксации $\tau_{VT} = 10, 1, 0.1$ в некоторый момент времени, зависящий от τ_{VT} , формируется трубчатая структура пучка. Так как глубина провала в профиле интенсивности на оси пучка и скорость ее изменения здесь определяются значением концентрации продукта реакции, которое в свою очередь зависит от τ_{VT} , то продольное сечение его формирования (как и длина последующей фокусировки пучка) также определяется τ_{VT} .

На основе сравнения профилей интенсивности оптического излучения в разные моменты времени для различных τ_{VT} и сечений z можно предложить следующий сценарий временной эволюции фокусировки пучка. В некоторый момент времени после формирования области высокой концентрации продукта реакции в некотором сечении среды z_0 образуется трубчатая структура пучка, что приводит к фокусировке оптического излучения в сечении $z_0 + z_1$. Со временем из-за диффузии поперечный размер области высокого значения N для $z < z_0$ увеличивается. В результате здесь формируется близкое к однородному в пределах пучка распределение продукта реакции и, как следствие этого, исчезает трубчатый профиль пучка: он трансформируется в форму, подобную

гауссовской, и фокус оптического излучения в $z_0 + z_f$ исчезает. Из-за запаздывания во времени за сечением z_0 рост концентрации происходит позже, чем в области среды до z_0 , результатом этого будет трансформация гауссова профиля в трубчатый в новом сечении $z_0 + z_1$, следовательно, фокусировка пучка в новом сечении $z_0 + z_1 + z_{f1}$. Далее из-за диффузии по истечении некоторого промежутка времени уже в пределах области $z < z_0 + z_1$ также формируется структура пучка с одним максимумом. И затем процесс фокусировки снова повторится. Таким образом, фокус пучка, так же как и интервал среды, на котором оптическое излучение имеет минимум интенсивности на оси, будет перемещаться вдоль кюветы. Однако из-за изменения поперечного размера пучка вследствие поглощения его световой энергии и дифракции монотонность направления движения фокуса может нарушаться.

Эти особенности динамики изменения профиля интенсивности оптического излучения уже наблюдались нами при моделировании распространения трубчатых пучков в химически активной газовой смеси [12], где проведен детальный анализ движения оптического фокуса. В исследуемом в данной работе случае начальный профиль пучка гауссов. Поэтому закономерности движения его фокуса отличаются от описанных в [12]. В частности, на начальном этапе формирования области высокой концентрации фокус пучка, по-видимому, будет перемещаться от больших z к меньшим их значениям и лишь после этого имеет место описанная выше динамика его движения.

Как следует из приведенных рассуждений, дифракция пучка (как и насыщение коэффициента поглощения) на некотором временном интервале может приводить в части среды к увеличению интенсивности оптического излучения. Причем из-за сложной динамики трансфор-

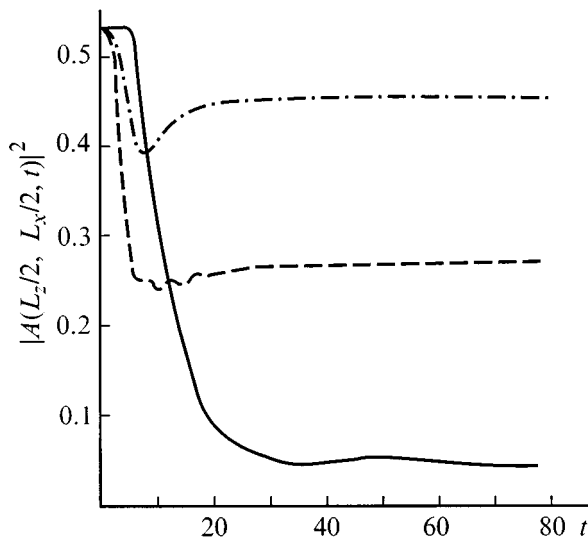


Рис. 5. Эволюция во времени интенсивности оптического излучения в центре кюветы ($z = L_z/2, x = L_x/2$) при поглощении световой энергии первым колебательным переходом ($n = 1$) для $D = 10^{-2}, q = 50, \delta_0 = 4, \sigma = 10, \tau_{VT} = 0.1$ (сплошная кривая), 1 (штриховая), 10 (штрихпунктир).

мации профиля интенсивности пучка, вообще говоря, возможна реализация нескольких временных осцилляций интенсивности на оси первоначально гауссова пучка.

б) С л у ч а й $n = 1$. Проанализируем эффективность управления химической реакцией при поглощении световой энергии первым неосновным колебательным уровнем молекулы для параметров

$$n = 1, \quad q = 50, \quad \sigma = 10, \quad 0 < t \leq 75, \quad \delta_0 = 4, 10. \quad (4)$$

Заметим, что увеличение значений q и σ обеспечивает уменьшение интервала времени, предшествующего началу реализации взрывного поглощения. Важно подчеркнуть, что для данной зависимости коэффициента поглощения от колебательной энергии в пределах большого интервала ее значений одному значению $\delta(E)$ соответствуют два значения E . Поэтому после быстрого "отрыва" колебательной энергии от ее равновесного значения вследствие начала взрывного поглощения в зависимости от времени τ_{VT} и ε , которое определяет скорость изменения температуры смеси, значение коэффициента поглощения может находиться либо на возрастающем участке $\delta(E)$ (положительная обратная связь), либо на спадающем участке $\delta(E)$ (отрицательная обратная связь). Очевидно, что стимулирование химической реакции в этих условиях будет проходить по разному сценарию.

Основные закономерности, выявленные для предыдущего случая, остаются справедливыми, но становятся еще более ярко выраженными. Однако из-за принципиально иной зависимости коэффициента поглощения от колебательной энергии (она теперь имеет максимум) реализуются качественные отличия от случая $n = 0$.

Так, в зависимости интенсивности в центре кюветы от времени (рис. 5) ярко выраженный минимум присутствует лишь для $\tau_{VT} = 10$. Важно подчеркнуть, что интенсивность пучка испытывает несколько осцилляций. Их период и число сильно зависят от времени релаксации колебательной энергии: для $\tau_{VT} = 0.1$ их период равен 40, для $\tau_{VT} = 1$ — порядка 6 единиц, а для $\tau_{VT} = 10$ — порядка 3 единиц. Различно и время начала осцилляций световой интенсивности: с ростом τ_{VT} оно уменьшается. Осцилляции происходят как на этапе частично сформировавшегося домена высокого поглощения ($\tau_{VT} = 0.1$), так и в промежутке времени максимального отрыва колебательной энергии от ее равновесного значения ($\tau_{VT} = 1$), а также на этапе взрывного поглощения. Все три ситуации объединяет то обстоятельство, что осцилляции интенсивности развиваются после формирования области с высокой концентрацией продукта реакции, обладающей достаточной оптической толщиной для формирования трубчатого профиля пучка. Это свидетельствует об их дифракционной природе. При этом они могут быть усилены имеющейся зависимостью коэффициента поглощения от колебательной энергии, если его изменения происходят вблизи максимума.

Претерпевает качественные изменения и зависимость времени начала эффективной реакции от τ_{VT} (ср. рис. 2, а и б): вместо монотонного роста t_{exp} с увеличением τ_{VT} при поглощении световой энергии на колебательном переходе $1 \rightarrow 2$ t_{exp} начала уменьшается и лишь затем медленно возрастает. Такая сложная зависимость обусловлена ростом коэффициента поглощения при увеличении концентрации продукта и колебательной энергии на начальном этапе взаимодействия и его уменьшением при дальнейшем росте E . Отметим, что значительное увеличение времени релаксации эффективной реакции для малых τ_{VT} связано с тем, что коэффициент поглощения по сути квадратично зависит от малой величины (N и E на начальной стадии взаимодействия являются малыми

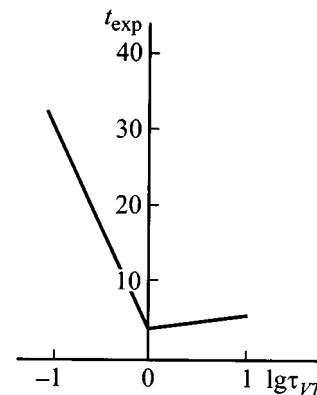


Рис. 6. Зависимость момента времени начала эффективной реакции от логарифма времени релаксации колебательной энергии в центре кюветы ($z = L_z/2, x = L_x/2$) для параметров распространения дифрагирующих пучков $D = 10^{-2}, q = 50, \delta_0 = 4, \sigma = 10$ при поглощении их энергии первым неосновным колебательным переходом ($n = 1$).

величинами). В интервале времен $\tau_{VT} = 1-10$ поведение t_{exp} аналогично случаю поглощения оптической энергии основным колебательным переходом.

Начальный же участок зависимости t_{exp} от τ_{VT} , по видимому, можно объяснить следующим образом. Для малых τ_{VT} быстрый рост температуры вблизи входного сечения кюветы сопровождается образованием домена высокого поглощения, который затем начинает перемещаться вдоль кюветы. Так как в анализируемом здесь случае коэффициент поглощения пропорционален E , то и скорость движения домена также пропорциональна E . При малых τ_{VT} неоднородность в продольном распределении колебательной энергии будет ярко выраженной из-за интенсивного поглощения световой энергии образовавшимся доменом. С ростом τ_{VT} образование домена вблизи передней стенки кюветы замедляется, коэффициент поглощения вдоль среды становится более однородным (в пределах области будущего домена) и формирование домена происходит во времени более равномерно. Таким образом, значение t_{exp} для $\tau_{VT} \approx 0.1$ представляет собой в данном случае время прихода переднего фронта домена высокого поглощения в сечение $z = L_z/2$.

Данный вывод подтверждается также и анализом динамики образования продольного домена концентрации продукта реакции. Установившееся распределение N вдоль z для $\delta_0 = 10$ представлено на рис. 3, *b*. В связи с ним отметим два обстоятельства. Во-первых, для $\delta_0 = 10$ при $\tau_{VT} = 0.1$ граница домена расположена левее сечения $z = 0.5$ (на рис. 4 представлен вариант расчетов для $\delta_0 = 4$). Во-вторых, для реализуемых пространственных распределений существенно, что анализируется случай слабого теплооттока. При развитой диффузии тепла структура домена поглощения может измениться более сильно при $\tau_{VT} \geq \tau_D$ (τ_D — время, характеризующее теплопроводность среды).

По сравнению с предыдущим случаем трансформируется и поперечная структура домена высокого поглощения. Так, для малых времен релаксации (например, $\tau_{VT} = 0.1$) дифракция излучения практически не приводит к уширению области больших N с ростом z . Структура линий уровней концентрации продукта реакции подобна случаю слабодифрагирующих пучков.

При увеличении τ_{VT} до 1 дифракция пучка оказывает действие на область эффективной реакции лишь в части кюветы. А для больших времен релаксации поперечное сечение домена высокой концентрации увеличивается вдоль z , повторяя уширение радиуса пучка.

Анализ профиля интенсивности оптического излучения показывает, что движение фокуса повторяет траекторию, реализуемую при поглощении световой энергии основным переходом. Отличие состоит лишь в более ярком проявлении фокусировки пучка как по его пиковой интенсивности, так и по его радиусу (он уменьшается в 1.5–2 раза на выходе из среды для сопоставимых параметров). Это свидетельствует о более резких поперечных границах домена высокого поглощения.

в) С л у ч а й $n = 2$. Заметим, что в данном случае может иметь место и бистабильная зависимость $E(T)$, указанная в [3] в химически нейтральной среде. Поэтому для однозначной интерпретации получаемых в численных экспериментах результатов требуется предварительное исследование критических точек системы уравнений, описывающих стимулирование химической реакции при вложении световой энергии через переход $2 \rightarrow 3$ в рамках точечной модели. Эта задача представляет самостоятельный интерес и выходит за рамки данной работы. Здесь же подчеркнем, что закономерности лазероиндуцированной химической кинетики газовой реакции при поглощении световой энергии колебательным переходом $2 \rightarrow 3$ ($n = 2$) при $T_0 = 0.25$ подобны полученным для $n = 1$ и $T_0 = 0.125$.

Выводы

Как видно из вышеизложенного, учет процессов релаксации поглощенной световой энергии в тепло при лазерном стимулировании обратимых химических реакций принципиально изменяет их кинетику по сравнению с полученными в рамках мгновенной релаксации закономерностями. В частности, процесс стимулирования имеет ярко нестационарный характер, обусловленный просветлением среды из-за насыщения колебательного перехода.

Сложная зависимость коэффициента поглощения от колебательной энергии и дифракция пучка может привести к развитию осцилляций (в данном случае затухающих) концентрации продукта реакции в части объема среды.

Действие дифракции оптического излучения, имеющего на входе в кювету гауссов профиль интенсивности, результируется в фокусировке светового пучка из-за образования в процессе распространения на его оси провала в распределении интенсивности. Насыщение же коэффициента поглощения приводит к движению фокуса пучка.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 95-02-04448).

Список литературы

- [1] Котельников Г.А., Нефедов А.Н. // Атомная техника за рубежом. 1986. № 3. С. 8.
- [2] Бонч-Бруевич А.М., Либенсон М.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46. № 6. С. 1104.
- [3] Ораевский А.Н., Проценко И.Е. // Тр. ФИАН СССР. 1988. Т. 187. С. 184.
- [4] Nitzan A., Ross J. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 59. P. 241.
- [5] Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46. № 6. С. 1150.
- [6] Гельман Е.А., Марголин А.Д., Шмелев В.М. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 4. С. 1150.
- [7] Gunaze O.A., Trofimov V.A. // BRAS Physics. Supplement Physics of Vibrations. 1993. Vol. 57. N 4. P. 193.

- [8] *Гуназе О.А., Трофимов В.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1996. Т. 60. № 6.
- [9] *Гуназе О.А., Гущина А.Г., Трофимов В.А.* // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 11. С. 24.
- [10] *Летохов В.С., Чеботаев В.П.* Нелинейная лазерная спектроскопия сверхвысокого разрешения. М.: Наука, 1990. 510 с.
- [11] *Акулин В.М., Карлов Н.В.* Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике. М.: Наука, 1987. 312 с.
- [12] *Гуназе О.А., Трофимов В.А.* // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 3. С. 8–14.