

01;02;07

## Лазерно-индуцированный перенос атомов из области освещения в газах

© А.М. Бонч-Бруевич, Т.А. Вартамян, С.Г. Пржибельский, В.В. Хромов

Всероссийский научный центр "ГОИ им. С.И. Вавилова",  
199034 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 23 января 1997 г.)

Предсказан новый световой эффект в процессах переноса атомов в плотных газах, капиллярах и пористых средах. Основу эффекта составляют удары второго рода возбужденных атомов, вызывающие термодиффузионные процессы. На базе модельных представлений сделаны оценки величины эффектов в условиях отсутствия потоков и при их наличии в капиллярных системах. Показано, что при определенных предположениях о специфике ударов второго рода атомов о стенки световое действие изменяет пропускание капилляра.

### Введение

В настоящее время предсказано и исследовано несколько возможностей стимулирования лазерным излучением атомно-молекулярных процессов переноса в различных средах. Среди них наиболее известны светоиндуцированный дрейф [1] и управляемый перенос молекулярных паров через пористые стекла [2,3]. Недавно сообщалось об оптической стимуляции переноса атомов через границу конденсированной среды с газом [4]. В основе этих процессов лежит принцип различия взаимодействия возбужденных и невозбужденных атомов с окружающей средой. В настоящей работе рассмотрен новый вариант применения этого же принципа для стимуляции процесса переноса путем передачи части энергии лазерного излучения в кинетическую энергию атомов посредством соударений второго рода. В отличие от рассматривавшихся ранее данный механизм стимулированного переноса вызывается пространственно неоднородным излучением или пространственной неоднородностью среды при равномерном облучении.

Столкновения электронно-возбужденных атомов с молекулами часто сопровождаются гашением возбуждения и значительной передачей внутренней энергии в поступательное движение частиц. Так, при соударениях возбужденных атомов щелочных металлов с молекулами  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  в энергию разлета переходит до 30% энергии электронного возбуждения, составляющей порядка 2 eV [5].

Рассматриваемый здесь процесс стимуляции переноса состоит в следующем. Электронно-возбужденные светом тепловые атомы становятся "горячими" после соударения второго рода с молекулами буферной среды. Концентрация последних считается настолько большой (по сравнению с резонансным компонентом), что их температура не меняется. Таким образом, в буферной термостатируемой среде атомная подсистема перегревается в области освещения. В стационарном состоянии при равенстве потоков атомов из области облучения и в нее это сопровождается понижением концентрации атомов в области освещения.

Лазерно-стимулированный перенос до известной степени аналогичен термодиффузии [6], но не сводится к ней. В отличие от термодиффузии, при которой обоим компонентам газовой смеси локально может быть приписана одна и та же температура, при пространственно неоднородном облучении активный компонент смеси переходит в сильно неравновесное состояние, в то время как буферный компонент почти не изменяет своего состояния. Это приводит не только к существенному увеличению эффекта переноса, но и изменению его знака.

Цель данного сообщения состоит в модельном описании лазерно-стимулированного переноса и оценке изменения локальной концентрации в облучаемой области.

### Основы теории

Рассмотрим безграничную освещаемую газовую смесь с плоской границей света и тени. Будем считать, что интенсивность освещения плавно изменяется вдоль оси  $x$ . В освещенной области столкновения возбужденных атомов с молекулами буферной среды приводят к тушению электронного возбуждения и переходу части энергии возбуждения в поступательные степени свободы. В результате распределение атомов по скоростям  $v$  становится сильно неравновесным. В то же время, если атомная концентрация  $n_a$  значительно меньше концентрации буферных частиц  $n_b$ , изменения в состоянии буферной среды будут незначительными. В этих условиях для функций распределения атомов в основном и возбужденном состояниях  $f(x, v)$  и  $f^*(x, v)$  можно записать следующую систему двух связанных кинетических уравнений:

$$v \frac{\partial f}{\partial x} = St + St^* + [\gamma + P(x)]f^* - P(x)f, \quad (1)$$

$$v \frac{\partial f^*}{\partial x} = P(x)f - [\gamma + P(x) + \nu^*(v)]f^*, \quad (2)$$

где  $St$  — интеграл столкновений невозбужденных атомов с буферными частицами,  $St^*$  определяет приход горячих

невозбужденных атомов в результате ударов второго рода с сечением  $\sigma^*(\nu)$  и частотой

$$\nu^*(\nu) = n_b \sigma^*(\nu) \nu. \quad (3)$$

Общий вид  $St^*$  дается интегралом

$$St^* = \int W(\nu, \nu') f^*(x, \nu') d\nu', \quad (4)$$

в котором ядро  $W(\nu, \nu')$  определяется через относительную скорость соударения, его дифференциальное сечение и плотность буферного газа стандартным образом [7,8]. В уравнении (2) члены, описывающие столкновения возбужденных атомов, не сопровождающиеся тушением, опущены, так как сечения таких процессов много меньше сечения тушения. Действие света описано в (1) и (2) в балансном приближении:  $P(x)$  имеет смысл скорости поглощения света, пропорциональной его интенсивности в точке  $x$ , а  $\gamma$  — скорость спонтанной релаксации. Следует отметить, что при плотностях буферного газа, не превышающих  $n_b \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , типичных значениях сечения тушащих столкновений  $\sigma^* \sim 10^{-15} \text{ см}^2$  и скорости атомов  $\nu \sim 10^4 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  скорость столкновительной релаксации остается много меньшей скорости спонтанной релаксации, характерное значение которой для разрешенных оптических переходов порядка  $10^8 \text{ с}^{-1}$ .

Так как характерный масштаб неоднородности светового поля не может быть меньше нескольких длин волн, градиентные слагаемые в уравнениях (1) и (2) малы по сравнению с членами, стоящими в правых частях. Это позволяет в первом приближении пренебречь градиентными слагаемыми и выразить  $f^*$  через  $f$ . Приравняв правую часть уравнения (2) нулю, находим

$$f^* = f \frac{P(x)}{\gamma + P(x) + \nu^*(\nu)}. \quad (5)$$

Подставляя соотношение (5) в уравнение (1), получим

$$\nu \frac{\partial f}{\partial x} = St + St^* - \nu^*(\nu) s(x) f, \quad (6)$$

где

$$s(x) = \frac{P(x)}{\gamma + P(x)} \quad (7)$$

определяет степень насыщения возбуждения атомов в точке  $x$  при условии, что  $\nu^*(\nu) \ll \gamma$ . С той же степенью точности в  $St^*$  можно подставить  $f^* = s(x)f$ . Приравняв нулю правую часть уравнения (6), найдем уравнение, которому удовлетворяет функция распределения  $f_0$  при каждом значении  $x$ . В этом приближении  $f_0$  остается изотропной, но может сильно отличаться от равновесной, если скорость релаксации, связанной со столкновениями возбужденных атомов  $\nu^*(\nu)s(x)$ , сравнима или больше скорости релаксации, вызванной столкновениями невозбужденных атомов, которую будем обозначать  $\nu_t$ . В последнем случае в глубине освещенной области  $f_0$  перестает зависеть от  $x$  и полностью определяется характеристиками столкновений возбужденных атомов.

В следующем приближении по градиентному слагаемому решение уравнения (6) становится анизотропным и возникает светоиндуцированный перенос. В случае малой анизотропии плотность потока активной компоненты смеси  $j(x)$  выражается через градиент  $f_0$ . Следуя [7], получим

$$j(x) = -\frac{1}{3} \int l(x, \nu) \nu \frac{\partial f_0}{\partial x} d\nu, \quad (8)$$

где

$$l(x, \nu) = \frac{\nu}{s(x)\nu^*(\nu) + \nu_t}; \quad (9)$$

$l(x, \nu)$  имеет смысл эффективной длины свободного пробега невозбужденных атомов с учетом процессов оптического возбуждения и ударов второго рода.

### Условия равновесия неоднородно освещаемой газовой смеси

Для анализа условий равновесия, следующих из уравнений (8), запишем  $f_0(x, \nu)$  в виде

$$f_0(x, \nu) = n(x) \tilde{f}(x, \nu), \quad (10)$$

где  $\tilde{f}(x, \nu)$  — нормированная на единичную плотность функция распределения по скоростям,  $n(x)$  — плотность числа частиц.

Обозначая локальное усреднение по скоростям с функцией  $\tilde{f}(x, \nu)$  угловыми скобками  $\langle \rangle$ , получим

$$j(x) = -D(x) \frac{\partial n}{\partial x} - n \left[ \frac{\partial D(x)}{\partial x} - \delta(x) \right], \quad (11)$$

где

$$D(x) = \frac{1}{3} \langle \nu l \rangle \quad \text{и} \quad \delta = \frac{1}{3} \langle \nu \frac{\partial l}{\partial x} \rangle. \quad (12), (13)$$

Рассмотрим случай  $j = 0$ . Тогда решение уравнения (13) определяет следующую связь между концентрациями атомов  $n_*$  и  $n_0$  глубоко в освещенной и теневой областях соответственно:

$$n_* D_* = n_0 D_0 \exp \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta(x)}{D(x)} dx \right\}. \quad (14)$$

Здесь  $D_* = D(\infty)$  и  $D_0 = D(-\infty)$  — коэффициенты диффузии в глубине освещенной и неосвещенной областей. В отношении полученного результата следует отметить, что он описывает эффект, обусловленный не только неоднородным нагревом атомов, но и эффект пространственно неоднородной длины свободного пробега. Если явная зависимость длины свободного пробега от координат представляется в факторизованном виде  $l(x, \nu) = 1/N(x)\sigma(\nu)$ , как, например, в среде с равномерной плотностью рассеивателей  $N(x)$  уравнение (14) сводится к соотношениям, известным в теории термодиффузии легкой примеси в тяжелом буферном

газе [7]. Следует подчеркнуть, что в отличие от термодиффузии, при которой активный компонент и буферная среда имеют в каждой точке одинаковую температуру, при светоиндуцированном переносе состояние буферной среды остается неизменным по всему пространству. Это отличие приводит к изменению знака эффекта. Если при термодиффузии легкая примесь концентрируется в местах с повышенной температурой, то светоиндуцированный перенос приводит к понижению концентрации активного компонента в освещенном месте. Что касается величины эффекта, то она может быть существенно больше, чем в случае термодиффузии из-за того, что при ударах второго рода резонансный компонент может быть "разогрет" до больших температур. Так, при столкновениях возбужденных атомов лития с молекулами  $\text{CO}_2$  первые получают энергию 0.5 eV, что приводит к изменению их концентрации в освещенной области примерно в 4 раза.

### Светоиндуцированное течение по капиллярам

Приведенное выше описание светоиндуцированных процессов переноса позволяет предсказать еще один эффект. Рассмотрим действие облучения на протекание чистого атомного газа в кнудсеновском режиме через капилляр или пористую среду, в которых атомы возбуждаются светом. Допустим, что удары возбужденных атомов о стенки являются ударами второго рода, подобными рассмотренным выше для атомно-молекулярных соударений. Сам факт тушения возбужденных атомов при их ударе о поверхность твердого тела с вероятностью, близкой к единице, установлен достаточно надежно [9,10], имеются и экспериментальные свидетельства того, что часть энергии электронного возбуждения атома передается в этом процессе в его поступательные степени свободы [11]. Будем считать рассеяние атомов на стенках диффузным, а длину свободного пробега  $l$ , совпадающую по порядку величины с диаметром капилляра, малой по сравнению с длиной капилляра. Движение атома в этих условиях подобно движению в среде со случайно распределенными рассеивателями. Таким образом, описание процессов переноса в этом случае сводится к данному выше для примеси в газовой среде.

Для плотности потока атомов воспользуемся выражением (11). Значение  $D_*$  определяется распределением по скоростям атомов разогретых ударом о стенки. Этот разогрев будет расти по мере углубления атома в капилляр, пока процессы охлаждения не остановят этот рост. Чтобы не усложнять рассмотрение без достаточных сведений о процессах обмена энергией при неупругих ударах возбужденных атомов о поверхность твердых диэлектриков, примем, что стабилизация нагрева происходит непосредственно на входе капилляра. В таком случае значение  $D_*$  не зависит от  $x$  и при сохранении потока в капилляре из (11) получается

$$D_* \frac{\partial n}{\partial x} = -j = \text{const.} \quad (15)$$

Рассматривая истечение в свободное пространство, получим следующее распределение концентрации атомов в капилляре длиной  $L$ :

$$n(x) = j(L - x)/D_*. \quad (16)$$

Значение плотности тока  $j$  определяется из условия в начале капилляра, где поток

$$j = \int_{v_x > 0} v_x f(0, v) dv = \int_{v_x > 0} v_x f_{>}(0, v) dv - \int_{v_x < 0} v_x f_{<}(0, v) dv. \quad (17)$$

Здесь первое слагаемое определяет поток в капилляр, а второе — из него. В начале капилляра функция распределения атомов по скоростям сильно анизотропна: в капилляр входят холодные атомы, а выходят нагретые. Определение функции распределения на границе случайно рассеивающих сред представляет сложную задачу Милна [12]. Здесь мы дадим формально граничное условие без решения этой задачи, заметив, что ввиду сильной анизотропии значения  $n_{>}$  и  $n_{<}$ , определяемые как

$$n_{>} = \int_{v_x > 0} f_{<}(0, v) dv \quad \text{и} \quad n_{<} = \int_{v_x < 0} f_{<}(0, v) dv, \quad (18)$$

существенно различны. Тогда в выражении для потока (17), записанном в виде  $j = n_{>} v_{>} - n_{<} v_{<}$ , где  $v_{>}$  и  $v_{<}$  — средние скорости входящих в капилляр и выходящих из него атомов, положим  $n_{>} = n_a/2$  — объемной плотности атомов, двигающихся в капилляр, и  $n_{<} = n(0)/2$  — плотности атомов, двигающихся из начала капилляра в диффузионном режиме. Соответствующие средние скорости будут  $v_{>} = v_T$ , где  $v_T$  — средняя тепловая скорость, и  $v_{<} = v_*$ , где  $v_*$  — средняя скорость атомов, нагретых в капилляре в результате тушения возбуждения при столкновениях со стенкой. Таким образом, вместо (17) получим

$$2j = n_0 v_T - n(0) v_*. \quad (19)$$

Решая (16) и (19) совместно, получим следующее выражение для плотности потока через капилляр:

$$j = n_0 v_T D_*/2L v_*. \quad (20)$$

Вычисление распределения атомов по скоростям по длине капилляра требует детального знания характера столкновения второго рода атома со стенкой и не может быть проведено в этой работе. Укажем тем не менее, что эффектом разогрева резонансного газа в капилляре можно в принципе воспользоваться для разделения многокомпонентных газовых смесей с помощью обычного селектора скоростей атомов при возбуждении капилляра излучением, резонансным электронному переходу

только одной из имеющихся компонент. Кроме того, из выражения (20) видно, что возможно и изменение потока газа в капилляре вследствие действия света на длину свободного пробега атома в нем.

Можно указать, на два возможных механизма такого действия, связанных с отличием угловых распределений рассеяния на поверхности тепловых, нагретых и возбужденных атомов. Первый из них связан просто с отличием температуры падающего пучка от температуры поверхности. Известно [13], что по мере нагрева пучка атомов, падающих на поверхность с температурой  $T_n$ , режим обычного теплового (диффузного) рассеяния сменяется режимом структурного рассеяния, при котором угловая диаграмма рассеянного пучка представляет собой достаточно острый лепесток, направленный близко к углу зеркального отражения падающего пучка. Такая смена режимов происходит при температурах пучка, всего в несколько раз превышающих температуру поверхности, и может обусловить существенное увеличение потока "нагретого" оптическим излучением газа через капилляр.

Второй механизм действия света на угловые диаграммы рассеяния может быть связан с самой спецификой ударов второго рода. Напомним, что диффузное (косинусное) рассеяние связывается обычно с последовательными актами адсорбции и десорбции частиц на поверхности, в процессе которых полностью теряется корреляция между начальной и конечной их скоростью. При ударах второго рода, при которых выделяется энергия электронного возбуждения, частица не адсорбируется, так что такая корреляция становится возможной. Например, если при ударах второго рода переданный частице импульс направлен преимущественно нормально к стенке [14], то это вызовет уменьшение длины свободного пробега вдоль капилляра и уменьшение потока в нем. Такое же уменьшение потока произойдет и в случаях, когда этот импульс направлен противоположно вектору скорости падающей частицы.

Вычисление распределения по скоростям в капилляре требует знания характера столкновения второго рода атома со стенкой. Удары возбужденных атомов о диэлектрики почти не исследованы, что отмечается в литературе специально [5]. Отметим, что измерение параметров потока через освещенный лазерным излучением капилляр и распределения концентрации атомов по его длине может служить одним из наиболее простых методов исследования эффективности и угловых распределений столкновений возбужденных атомов с поверхностью твердого тела.

## Заключение

Обсуждавшиеся выше процессы являются одним из многочисленных примеров селективного действия лазерного излучения на кинетические явления в газовых средах. Такие процессы, как правило, интересны сами по себе, но их ценность существенно повышается в

случае их успешного практического применения. Несомненно, что процесс изменения концентрации резонансно возбуждаемой системы в области освещения может служить основой методов разделения газовых смесей и должен учитываться при любом воздействии ограниченных лазерных пучков в газах, в частности в оптико-акустической спектроскопии с использованием достаточно мощных непрерывных лазеров.

Вопрос о существовании подобных эффектов в молекулярных средах требует дополнительных исследований. Удары второго рода при столкновениях электронно-возбужденных молекул с тушащим партнером изучены пока явно недостаточно. Вместе с тем в плотных газовых смесях, где скорости установления равновесия по колебательно-вращательным состояниям и  $V-T$ -релаксации достаточно велики, проведенное выше рассмотрение почти в полной мере переносится и на молекулярные столкновения.

Особый интерес представляют возможности проявления подобных явлений в жидкостях и объеме твердого тела. Выше уже упоминалось об обнаружении диффузионного выхода атомов щелочных металлов, абсорбированных в объеме силановой пленки, в вакуум при ее освещении оптическим излучением, прозрачным для силана. По нашему мнению, обнаруженный эффект непосредственно связан с обсуждавшимся выше явлением уменьшения концентрации атомов в освещенной области. Действительно, если предположить, что энергетический барьер объемной диффузии для щелочных атомов меньше, чем энергия поглощенного им фотона, то последовательный цикл поглощения и тушения электронного возбуждения приведет к перескоку атома в соседнее положение, в определенной степени к его "разогреву" и ускорению процесса его объемной диффузии. Возможность выхода атома из пленки на границе с вакуумом приведет к уменьшению концентрации атомов в пленке и ее увеличению в объеме, что и наблюдалось в эксперименте [4]. Таким образом, можно предположить, что попытки поиска подобных эффектов в твердых телах и слабоконцентрированных жидкостях могут оказаться небезуспешными.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований.

## Список литературы

- [1] Гельмуханов Ф.Х., Шалагин А.М. // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 29. Вып. 12. С. 773–776.
- [2] Карлов Н.В., Мешковский И.К., Петров Р.П. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 30. Вып. 1. С. 48–52.
- [3] Карлов Н.В., Орлов А.Н., Петров Ю.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. Вып. 2. С. 69–72.
- [4] Meucci M., Mariotti E., Bicchi P., Marinella C., Moi L. // Europhys. Lett. 1994. Vol. 25. P. 639–643.
- [5] Смирнов Б.М. Возбужденные атомы, М.: Энергоиздат, 1982. 232 с.
- [6] Грю К.Э., Иббс Т.Л. Термическая диффузия в газах. М.: Гостехиздат, 1956, 183 с.

- [7] *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
- [8] *Силлин В.П.* Введение в кинетическую теорию газов. М.: Наука, 1971. 331 с.
- [9] *Zajonc A.G., Phelps A.V.* // Phys. Rev. A. 1981 Vol. 23. P. 2479.
- [10] *Александров Е.Б., Костин Н.Н., Хромов В.В., Черная Ю.И.* // Опт. и спектр. 1989. Т. 67. Вып. 3. С. 517–521.
- [11] *Бонч-Бруевич А.М., Вартамян Т.А., Горланов А.В.* и др. // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. С. 1077–1085.
- [12] *Кейз К., Цвайфель П.* Линейная теория переноса. М.: Мир, 1972. 384 с.
- [13] *Гудман Ф., Вахман Г.* Динамика рассеяния газа поверхностью. М.: Мир, 1980. 424 с.
- [14] *Левданский В.В.* // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 4. С. 826–827.