

СКОРОСТНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ПРИ НАЛИЧИИ НЕЛИНЕЙНОСТИ В ПОГЛОЩЕНИИ

Б. А. Киселев и Б. Д. Файнберг

Рассмотрена задача скоростной спектроскопии двух- и трехуровневых систем с помощью мощного источника радиации переменной частоты. Вычислена относительная погрешность в определении коэффициента поглощения элементарного объема вещества δk , связанная с изменением заселенностей энергетических уровней. Показано, что если максимальная погрешность с увеличением скорости сканирования излучения по частоте уменьшается, то при тех же условиях на некотором удалении от максимума линии поглощения δk может и увеличиваться. Исследована зависимость способности вхождения системы в нелинейный по поглощению режим от ее параметров.

Применение для целей абсорбционного анализа появившихся в последнее время быстро перестраиваемых по частоте лазеров [1-3], как мощных источников излучения переменной частоты, очевидно, расширит возможности спектрального анализа быстро протекающих процессов. Станет возможным скоростной анализ сильно поглощающих веществ, можно будет повысить скорость регистрации спектров Φ . В самом деле, как следует из работ [4, 5], производительность спектрального прибора пропорциональна величине B_{ν}^i ($i=1$ для квантовых приемников, $i=2$ для тепловых). Здесь B_{ν} — яркость источника радиации.

Однако на интенсивность источника накладывается следующее ограничение: она должна быть настолько мала, чтобы поглощение излучения исследуемым веществом происходило согласно интегральному закону Бугера, т. е. было бы линейным (в противном случае мы получим значение коэффициента поглощения, не соответствующее действительности).

Жесткость этого ограничения, естественно, зависит от исследуемого вещества, а также от длины волны облучающей радиации. При сравнительно небольших интенсивностях нелинейность в поглощении возникает у веществ с несколькими энергетическими уровнями, когда один из промежуточных является метастабильным (например, кристаллофосфоры [6], хлорофилл и его синтетические аналоги — фталоцианины [7], газы: SF_6 [8], $BaCl_2$ [9], стекла с примесями поглощающих ионов [10] и т. п.). Указанная нелинейность также легко достигается при облучении в далекой инфракрасной области, когда вероятности спонтанных и вынужденных переходов становятся сравнимы. Последнее следует из известного соотношения, связывающего коэффициенты Эйнштейна для вероятностей спонтанных A_{ij} и вынужденных B_{ij} переходов

$$\frac{A_{ij}}{B_{ij}} = \frac{8\pi h \nu_{ij}^3}{v^3}, \quad (1)$$

где h — постоянная Планка, ν_{ij} — частота перехода $i \rightarrow j$, v — скорость света в веществе.

В стационарном режиме верхнюю границу интенсивности облучающей радиации можно определить с помощью хорошо известных формул [11]. Однако при облучении вещества излучением с быстромменяющейся частотой (когда за время жизни возбужденного состояния частота заметно

меняется) распределение заселенностей энергетических уровней может значительно отличаться от того, которое имеет место при стационарном облучении, что естественно непосредственно отразится на коэффициенте поглощения вещества.

Таким образом, вопрос о вхождении вещества в режим нелинейного поглощения под действием излучения переменной частоты представляет определенный интерес.

В данной работе мы рассмотрим этот вопрос на примере веществ с двух- и трехуровневыми энергетическими схемами.

Для двухуровневой модели при условии $\Delta\nu \ll \gamma$ можно записать (нумерация уровней идет снизу вверх)

$$\frac{dn_2}{dt} + n_2 [A_{21} + (B_{12}(\nu) + B_{21}(\nu)) U + d_{12} + d_{21}] = n_0 [B_{12}(\nu) U + d_{12}], \quad (2)$$

где n_2 — плотность заселенности второго уровня, $B_{12}(\nu)$ и $B_{21}(\nu)$ — спектральные значения коэффициентов Эйнштейна для вероятностей вынужденных переходов, U — плотность облучающей радиации, d_{12} и d_{21} — вероятности неоптических переходов, n_0 — общая плотность частиц в системе, $\Delta\nu$ и 2γ — полуширины линий внешнего облучения и поглощения вещества соответственно.

Сделаем следующие предположения:

1) спектральная зависимость коэффициента Эйнштейна $B_{ij}(\nu)$ имеет лорентцову форму, т. е.

$$B_{ij}(\nu) = B_{ij} \frac{\gamma/\pi}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2}, \quad (3)$$

где ν_0 — частота максимума кривой;

2) $\nu_\nu = \text{const}$, следовательно,

$$\nu = \nu_n + \nu_\nu t, \quad (4)$$

где ν_n — начальное значение частоты внешнего облучения;

$$3) U = \text{const}. \quad (4a)$$

С учетом этих предположений решение уравнения (2) при начальном условии

$$n_2 = 0 \quad (n_1 = n_0) \quad \text{при} \quad t = 0 \quad (5)$$

запишется в виде

$$\begin{aligned} n_2(t) = n_0 \exp \left\{ - \left[(A_{21} + d_{12} + d_{21}) t + (1 + g_1/g_2) B(\nu_0) U y \arctg \left(\frac{t}{y} - 3 \right) \right] \right\} \times \\ \times \left\{ \frac{1}{1 + g_1/g_2} \left[\exp \left((A_{21} + d_{12} + d_{21}) t + (1 + g_1/g_2) B(\nu_0) U y \arctg \left(\frac{t}{y} - 3 \right) \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - \exp \left(-1.25 (1 + g_1/g_2) B(\nu_0) U y \right) \right] + \left(d_{12} - \frac{A_{21} + d_{12} + d_{21}}{1 + g_1/g_2} \right) \times \right. \\ \left. \times \int_0^t \exp \left[(A_{21} + d_{12} + d_{21}) t + (1 + g_1/g_2) B(\nu_0) U y \arctg \left(\frac{t}{y} - 3 \right) \right] dt \right\}, \quad (6) \end{aligned}$$

где g_1 и g_2 — кратности вырождения первого и второго уровней соответственно, причем $B_{21} = \frac{g_1}{g_2} B_{12}$, $B(\nu_0) \equiv B_{12}(\nu_0)$, $y = \gamma/\nu_\nu$; очевидно, что y является параметром, характеризующим время резонансного взаимодействия излучения с веществом. Формула (6) записана для случая, когда начальная расстройка $\alpha = \nu_n - \nu_0 = -3\gamma$.

Коэффициент поглощения на частоте ν в пределах перехода $i \rightarrow j$ определяется по известной формуле [12]

$$k(\nu) = \sigma_{ij}(\nu) (n_i - n_j), \quad (7)$$

где $\sigma_{ij}(\nu)$ — поперечное сечение вынужденного перехода между рассматриваемыми уровнями на частоте ν . Определим относительную погрешность

в определении коэффициента поглощения δk как

$$\delta k = \frac{k_0(\nu) - k(\nu)}{k_0(\nu)}, \quad (8)$$

где $k_0(\nu)$ — коэффициент поглощения, соответствующий линейному случаю,

$$k_0(\nu) = \sigma(\nu) n_0. \quad (9)$$

Для двухуровневой модели с учетом (7), (8) и (9) получаем

$$\delta k = 2 \frac{n_2}{n_0}, \quad (10)$$

где n_2 определяется по формуле (6). Интеграл в правой части (6) не берется в общем виде. Поэтому мы поступим следующим образом. Воспользуемся тем фактом, что на промежутках $[0, 3y]$ и $[3y, 6y]$ соответственно [при этом частота облучения меняется в пределах $(-3\gamma, 3\gamma)$] функция $\text{arc tg}\left(\frac{t}{y} - 3\right)$, входящая в подынтегральное выражение, весьма точно представляется полиномами 2-й степени, определенными с помощью критерия наименьших квадратов

$$\begin{aligned} \text{arc tg}\left(\frac{t}{y} - 3\right) &\approx \\ &\approx \begin{cases} F_1\left(\frac{t}{y} - 3\right) = 0.1612\left(\frac{t}{y} - 3\right)^2 + 0.856\left(\frac{t}{y} - 3\right) - 0.05, & t \in [0, 3y], \\ F_2\left(\frac{t}{y} - 3\right) = -0.1612\left(\frac{t}{y} - 3\right)^2 + 0.856\left(\frac{t}{y} - 3\right) + 0.05, & t \in [3y, 6y]. \end{cases} \end{aligned} \quad (11)$$

С учетом замены (11) при использовании формул, приведенных в [13], выражение для δk принимает вид

$$\begin{aligned} \delta k = 2 \exp[-(\beta t + 6.22b \text{ arc tg } x)] &\left\{ \frac{1}{1 + g_1/g_2} [\exp(\beta t + 6.22b \text{ arc tg } x) - \right. \\ &- \exp(-7.76b)] + \frac{1}{\sqrt{b}} y \exp(3\beta y) \left(d_{12} - \frac{\beta}{1 + g_1/g_2} \right) \times \\ &\times \left[\exp(-\alpha_1) (\text{Erfi}\left(\frac{a}{2\sqrt{b}} + \eta(-x) x \sqrt{b}\right) - \text{Erfi}\left(\frac{a}{2\sqrt{b}} - 3\sqrt{b}\right)) + \right. \\ &\left. + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \eta(x) \exp(\alpha_1) \left(\Phi\left(\frac{a}{2\sqrt{b}}\right) - \Phi\left(\frac{a}{2\sqrt{b}} - x\sqrt{b}\right) \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (12)$$

где $x = \frac{t}{y} - 3$, $\beta = A_{21} + d_{12} + d_{21}$, $b = 0.1612(1 + g_1/g_2) B(\nu_0) Uy$, $\alpha_1 =$

$$= \frac{y^2 \beta^2}{4b} + 2.66\beta y + 7.385b, \quad \eta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & x \geq 0 \end{cases}, \quad \text{Erfi}(x) = \int_0^x e^{t^2} dt, \quad \Phi(x) - \text{интеграл ошибок.}$$

Результаты вычислений по формуле (12) приведены графически на рис. 4. Обсуждением этих графиков мы займемся позже. Сейчас выясним связь ряда характеристик вещества с его способностью вхождения в нелинейный режим. Непосредственное исследование формулы (12) затруднительно из-за ее громоздкости. Обратимся снова к формуле (6). Воспользовавшись тем, что функция $\text{arc tg } x$ является функцией монотонно возрастающей и нечетной, заменим ее на промежутке $(-3, 3)$ функцией cx , где $c = \text{const}$ ($c > 0$). Тогда с учетом указанной замены, а также формулы (1) в пренебрежении неоптическими переходами получаем

$$\begin{aligned} \delta k \approx & \frac{g_2 c U \frac{v^3}{4\pi^2 h \nu_0^3}}{g_1 c U \frac{v^3}{8\pi^2 h \nu_0^3}} \left\{ 1 - \exp \left[-A_{21} \left(t + \frac{1}{\gamma} \frac{v^3}{8\pi^2 h \nu_0^3} (1 + g_2/g_1) \times \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. \times Uy \left(\text{arc tg}\left(\frac{t}{y} - 3\right) + \text{arc tg } 3 \right) \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (13)$$

Из (13) непосредственно следует, что погрешность в определении коэффициента поглощения тем больше (при одном и том же параметре y), чем меньше время жизни второго уровня $\tau_2=1/A_{21}$ и его полуширина 2γ . Из хорошо известных формул для стационарного режима облучения в центре линии [11] легко можно получить

$$\delta k_{\text{стац.}} = \frac{\frac{v^3}{4\pi^2} \frac{1}{h\nu_0^3} U \frac{g_2}{g_1}}{\gamma + \frac{v^3}{8\pi^2} \frac{1}{h\nu_0^3} U \left(1 + \frac{g_2}{g_1}\right)}. \quad (14)$$

Из последней формулы следует, что при стационарном облучении погрешность $\delta k_{\text{стац.}}$ тем больше, чем меньше полуширина возбужденного

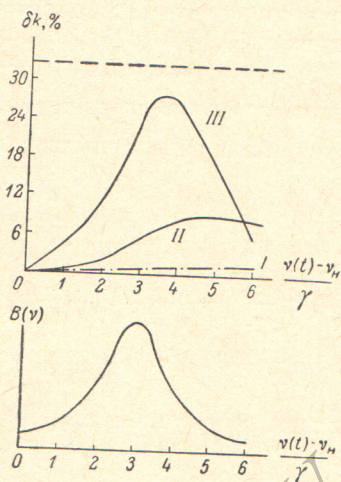


Рис. 1. Относительная погрешность в определении коэффициента поглощения в случае двухуровневой модели: $d_{12}=d_{21}=0$, $g_1/g_2=1$, $A_{21}=10^7$ сек.⁻¹; I — $y=10^{-9}$ сек., II — $y=10^{-8}$ сек., III — $y=10^{-7}$ сек.

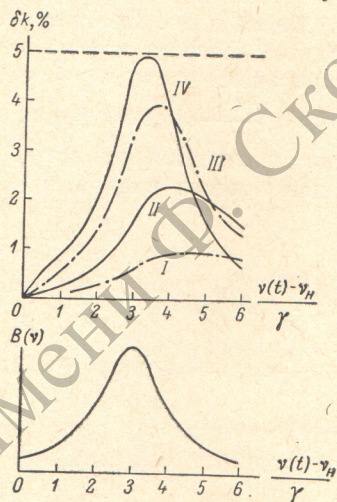


Рис. 2. Относительная погрешность в определении коэффициента поглощения в случае трехуровневой модели: $d_{31}=0$, $A_{31}=p_{32}=10^8$ сек.⁻¹, $p_{21}=10^3$ сек.⁻¹, $g_1/g_3=1$; I — $y=10^{-4}$ сек., II — $y=3.16 \cdot 10^{-4}$ сек., III — $y=10^{-3}$ сек., IV — $y=3.16 \cdot 10^{-3}$ сек.

уровня 2γ , но в отличие от режима облучения излучением переменной частоты, не зависит от времени жизни возбужденного состояния.

Перейдем к исследованию трехуровневой модели. В дальнейшем через p_{ij} будем обозначать полные вероятности переходов между уровнями i и j , а через p_{ij}^0 — то же, но при отсутствии внешнего облучения. Уравнение, получающееся для трехуровневой модели при тех же предположениях (3) — (4а), что и для двухуровневой, неразрешимо в квадратурах. Поэтому ограничимся рассмотрением лишь наиболее интересного для нас случая, когда трехуровневая система обладает максимальным параметром нелинейности. Это реализуется при следующих соотношениях вероятностей переходов [11]:

$$p_{31}^0 \sim p_{32}, \quad p_{21} \ll p_{31}^0, \quad p_{32}, \quad (15)$$

где $p_{31}^0 = A_{31} + d_{31}$, $p_{32} = A_{32} + d_{32}$, $p_{21} = A_{21} + d_{21}$.

Кроме того, при больших расстояниях между уровнями и невысоких температурах

$$d_{12} \approx d_{13} \approx d_{23} \approx 0.$$

С учетом всего вышеупомянутого для трехуровневой модели получаем уравнение

$$\frac{d^2 n}{dt^2} + (p_{31}^0 + p_{32}) \frac{dn}{dt} + p_{21} (p_{32} + p_{31}^0) n = \frac{(g_3/g_1) p_{32} E_{31}(\nu_0) U \gamma^2}{\eta_1(t)} (1-n), \quad (16)$$

где

$$n \equiv \frac{n_2}{n_0}, \quad \eta_1(t) = v_2^2 t^2 + 2av_2 t + a^2 + \gamma^2. \quad (17)$$

Для рассматриваемого случая из формул (7)–(9) с учетом условия (15) получаем

$$\delta k = n. \quad (18)$$

Так как мы рассматриваем лишь вхождение системы в нелинейный режим ($\delta k \sim$ нескольких процентов), то в уравнении (16) можно положить $1-n \approx 1$. И тогда, если исключить из рассмотрения окрестность точки $t=0$, при начальном условии (5) и при использовании соотношения (1) δk весьма точно определяется формулой

$$\delta k = \frac{(g_3/g_1) p_{32} \frac{A_{31}}{\gamma} \frac{v^3 U}{8\pi^2 h \nu_0^3}}{p_{31}^0 + p_{32}} \int_0^t \frac{\exp [p_{21}(\tau - t)]}{\frac{\tau^2}{y^2} - 6 \frac{\tau}{y} + 10} d\tau, \quad (19)$$

где, так же как и в случае двухуровневой модели, начальная расстройка $\alpha = -3\gamma$.

При больших скоростях сканирования $p_{21}(\tau - t) \ll 1$, и тогда выражение (19) принимает вид

$$\delta k = \frac{g_3}{g_1} \frac{p_{32}}{p_{31}^0 + p_{32}} \frac{A_{31}}{\gamma} \frac{v^3 U}{8\pi^2 h \nu_0^3} y \left[\arctg \left(\frac{t}{y} - 3 \right) + \arctg 3 \right], \quad (20)$$

т. е. δk в этом случае является функцией монотонно возрастающей. Физически это объясняется тем, что при указанном условии спонтанные переходы не успевают обеднять второй уровень и устанавливать равновесие.

Из формулы (19) непосредственно видно, что чем больше полуширина третьего уровня вещества 2γ , тем δk меньше (при одном и том же значении параметра y). Исследуем зависимость δk от времени жизни третьего уровня $\tau_3 = \frac{1}{p_{31}^0 + p_{32}}$.

$$\frac{d(\delta k)}{d(p_{31}^0 + p_{32})} = \frac{p_{32}(p_{32} + d_{31})}{(p_{31}^0 + p_{32})^2} \int_0^t \frac{\exp [p_{21}(\tau - t)]}{\frac{\tau^2}{y^2} - 6 \frac{\tau}{y} + 10} d\tau > 0.$$

Из последнего неравенства следует, что чем меньше τ_3 , тем погрешность δk больше. Два последних вывода совпадают с ранее сделанными относительно двухуровневой модели.

Интеграл в правой части (19) не берется в общем виде, поэтому по этой формуле была составлена программа на языке АЛГОЛ-60 и при различных значениях параметра y вычислена на ЭВМ. Результаты вычислений приведены графически на рис. 2.

Проведем совместно обсуждение графиков для двух- (рис. 1) и трехуровневых (рис. 2) моделей. Штриховой линией на обоих графиках отмечена погрешность, получаемая при облучении вещества в стационарном режиме в центре линии поглощения. С увеличением скорости сканирования по частоте (при уменьшении параметра y) максимальная погрешность в определении коэффициента поглощения уменьшается. Это связано с тем, что при указанных условиях вследствие малости времени резонансного взаимодействия излучения с веществом верхний уровень не успевает значительно заселиться, поэтому большие скорости сканирования излучения по частоте предпочтительнее с точки зрения сохранения линейности закона поглощения излучения исследуемым веществом. Кроме того, как видно

из графиков, чем больше скорость сканирования v , тем дальше от центра линии поглощения лежит максимум кривой δk . Это объясняется тем, что при больших скоростях, когда $y \ll \tau_2$, спонтанные переходы практически не обедняют второй уровень. При увеличении параметра y (уменьшении v) спонтанные переходы уже значительно обедняют второй уровень, вследствие чего, как видно из графиков, погрешность δk после прохождения максимума линии поглощения в отличие от δk_{\max} может уменьшаться с уменьшением скорости сканирования излучения по частоте.

Остановимся теперь на вопросе о границах применимости выводов настоящей работы. Использованные здесь скоростные уравнения справедливы лишь в том случае, когда рассматриваются времена, много большие времени фазовой релаксации молекулы, приближенно равного обратной ширине линии поглощения [12, 14, 15]. В принятых в настоящей работе обозначениях это условие запишется в виде $y = \gamma/v, \gg 1/\gamma$, откуда получаем условие применимости вышеизложенной теории (а также предельной скорости спектрального анализа с точки зрения процессов, происходящих в исследуемом веществе)

$$v, \ll \gamma^2. \quad (21)$$

Относительно требований к спектральному составу и статистике излучения смотри [12, 14-16].

Литература

- [1] Electronics, 11, 55, 1969.
- [2] В. Н. Соффер, В. Евтухов. IEEE J. of Quant. El., QE-5, 386, 1969.
- [3] New Scientist, 33, 462, 1967.
- [4] Б. А. Киселев, П. Ф. Паршин. Опт. и спектр., 17, 940, 1964.
- [5] О. Д. Дмитриевский, Б. С. Непорент, В. А. Никитин. Усп. физ. наук, 64, 437, 1958.
- [6] С. И. Вавилов. Микроструктура света. Изд. АН СССР, М., 1950.
- [7] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Изд. «Наука и техника», Минск, 1968.
- [8] O. R. Wood, S. E. S. Schwartz. Appl. Phys. Lett., 11, 88, 1967.
- [9] Н. В. Карлов, Г. П. Кузьмин, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров. Письма ЖЭТФ, 7, 174, 1967.
- [10] E. Snitzer, R. Woodcock. IEEE J. Quant. El., QE-2, 627, 1966.
- [11] Методы расчета оптических квантовых генераторов. Под. ред. Б. И. Степанова, т. 1, Минск, 1966.
- [12] А. Л. Микаэлян, М. Л. Тер-Микаэлян, Ю. Г. Турков. Оптические генераторы на твердом теле. Изд. «Сов. радио», М., 1967.
- [13] И. С. Градштейн, Н. М. Рыжик. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, Физматгиз, М., 1963.
- [14] А. И. Бурштейн. Лекции по курсу квантовая кинетика. Новосибирск, 1968.
- [15] В. М. Файн, Я. И. Ханин. Квантовая радиофизика. Изд. «Сов. радио», М., 1965.
- [16] П. А. Апанасевич. Ж. прикл. спектр., 12, 231, 1970.

Поступило в Редакцию 18 ноября 1970 г.