

УВЕЛИЧЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТИ РАДИАЦИОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ И МНОГОФОТОННОЙ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ В ГАЗЕ ПОД ВЛИЯНИЕМ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ – АНАЛОГ ЭФФЕКТА ЗЕНФТЛЕБЕНА

В.Н.Сазонов

Прецессия вращающихся молекул в магнитном поле может значительно увеличить вероятность возбуждения этих молекул излучением.

1. Многофотонная диссоциация (МФД) многоатомных молекул в поле излучения CO_2 -лазера интенсивно изучалась в последнее время как экспериментально, так и теоретически (см., например, обзор [1]). Несмотря на то, что механизм МФД даже сейчас еще не вполне ясен, в работе [2] была высказана гипотеза, что при любом механизме МФД переходы между состояниями с близкими энергиями (перемешивание состояний) должны значительно увеличить вероятность МФД. В этой работе мы рассмотрим влияние одного из возможных перемешивающих агентов – магнитного поля. Мы покажем, что общую схему перемешивания состояний в случае магнитного поля можно рассматривать как некоторый аналог газокинетического эффекта Зенфтлебена [3, 4] . Будет получено соотношение (3), описывающее влияние магнитного поля на МФД и содержащее только наблюдаемые величины; справедливость (3) очень легко подтвердить или опровергнуть экспериментально.

В настоящее время для молекулы CF_2HCl обнаружено [5] увеличение вероятности МФД под влиянием магнитного поля и исследованы некоторые особенности этого явления (см, ниже раздел 4) .

Эксперимент [5] находится в качественном соответствии с теоретической моделью, развиваемой в этой работе. Количественное сравнение теории с экспериментом, основанное на соотношении (3) , станет, вероятно, возможно в ближайшее время, когда будут получены дополнительные экспериментальные данные; помимо имеющихся в [5].

2. Физический механизм влияния магнитного поля **В** на МФД становится совершенно ясным при учете следующих факторов.

I. Большинство молекул не имеют в основном состоянии электронного спинового и орбитального момента; пусть для простоты спин всех ядер также равен нулю. Магнитный момент, однако, есть даже у таких молекул, поскольку молекула вращается, причем движение ядер не полностью компенсируется движением электронной оболочки [6]. Магнитный момент $\vec{\mu}$, обусловленный вращением молекулы, обычно записывают в виде, $\vec{\mu} = -g\mu_n \mathbf{J}/\hbar$, где \mathbf{J} – механический момент, μ_n – ядерный магнетон; безразмерная величина g , называемая вращательной постоянной, сильно зависит от степени скольжения электронных оболочек атомов. Для многоатомных молекул как правило $g = 0,1 \div 0,5$; [6]. В магнитном поле \mathbf{B} моменты $\vec{\mu}$ и \mathbf{J} (или средние значения соответствующих операторов в квантовой теории) станут прецессировать вокруг \mathbf{B} с частотой $\Omega = g\mu_n B/\hbar$. В поле $B = 14$ кГс [5] период прецессии $2\pi/\Omega$ сравним с длительностью лазерного импульса t_l .

II. Как известно в поле излучения с волновым вектором \mathbf{k} вероятность возбуждения может зависеть от ориентации момента возбуждаемой системы \mathbf{J} относительно \mathbf{k} . Например, в поле неполяризованного излучения однофотонный дипольный переход с изменением $J \rightarrow J + 1$, который сопровождается изменением $M \rightarrow M \pm 1$, где M – проекция момента на направление \mathbf{k} , имеет вероятность пропорциональную [7] $(J + M + 2)(J + M + 1) + (J - M + 2)(J - M + 1) \approx 2J^2(1 + \cos^2\theta)$, где θ – угол между \mathbf{J} и \mathbf{k} (мы полагаем $J, M \gg 1$). Современная теория МФД не позволяет без далеко идущих модельных упрощений вычислить зависимость w от θ , где w – вероятность МФД за время импульса. Однако представляется вполне допустимым предположение, что существует достаточно сильная зависимость w от θ . (Такая зависимость может возникнуть, например, при n -фотонном переходе с изменением $J \rightarrow J + n$ в поле излучения с циркулярной поляризацией; при этом $w \sim (1 + \cos\theta)^{2n}$. Далее мы для простоты будем рассматривать именно этот случай, имея в виду, что все результаты остаются в силе и в общем случае). Из-за сильной зависимости w от θ попадают в „горячий“ ансамбль и диссоциируют только те молекулы, у которых \mathbf{J} определенным образом ориентирован относительно \mathbf{k} : в нашем случае, когда \mathbf{J} и \mathbf{k} образуют угол не больший, чем θ_c . Доля таких молекул $f(0)$ примерно равна относительной площади в пределах телесного угла θ_c :

$$f(0) \approx \frac{\theta_c^2}{4}$$

(мы полагаем $\theta_c \ll 1$).

3. Рассмотрим теперь МФД в присутствии магнитного поля \mathbf{B} , ортогонального \mathbf{k} . Пусть условия МФД таковы, что за время импульса влиянием столкновений можно пренебречь. Возьмем сферу, на которой лежат кочки векторов \mathbf{J} в начальный момент времени (см. рисунок). Без поля \mathbf{B} ориентация \mathbf{J} не менялась и диссоциация происходила только из области A с относительной площадью $f(0)$. В присутствии поля \mathbf{B} вследствие прецессии в магнитном поле момент \mathbf{J} за время импульса t_l повернется на угол Ωt_l .

Пусть

$$\theta_c \ll \Omega t_l < 2\pi, \quad (1)$$

тогда относительная площадь области A_1 , где за время t_l возможна диссоциация, равна

$$f(B) = \frac{\theta_c \Omega t_l}{2\pi}.$$

На рисунке область A имеет вид круга, область A_1 – полосы. Когда в результате прецессии момент молекулы \mathbf{J} попадает в область A , происходит диссоциация молекулы. Величина $f(B)$ есть доля молекул, продиссоциировавших в присутствии поля \mathbf{B} . Отметим, что $f(0)$ и $f(B)$ непосредственно наблюдаются при экспериментах.

Введем отношение $R = f(B)/f(0)$. Выражая θ_c через $f(0)$ получим

$$R = \Omega t_l / \pi \sqrt{f(0)}. \quad (2)$$

В силу (2) отношение R линейно растет с ростом напряженности B в широком интервале значений B , определяемом из условий (1). (Когда B станет так велико, что второе условие (1)

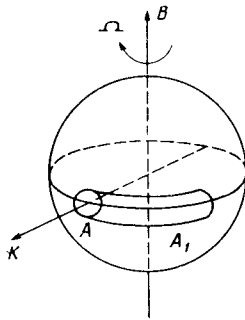
перестанет выполняться, отношение R как функция B (должно выйти на плато). Если \mathbf{V} и \mathbf{k} не ортогональны, но образуют угол α , то в правую часть (2) следует ввести множитель $\sin \alpha$. Таким образом, можно сделать следующее утверждение: при проведении экспериментов с различными значениями I , t_l , B и $\sin \alpha$ должна остаться неизменной следующая комбинация K , составленная из наблюдаемых величин

$$K = \frac{R \sqrt{f(0)}}{t_l B \sin \alpha} = \text{const}(I, t_l, B, \sin \alpha), \quad (3)$$

где I — средняя интенсивность излучения за время лазерного импульса t_l . (Поток излучения равен $F = It_l$). Если различные эксперименты отличаются только значениями I , то в силу (3) должна оставаться неизменной комбинация $R \sqrt{f(0)}$.

Формулы (2) и (3) справедливы, если $f(0)$ и $f(B) \ll 1$ и отношение R много больше единицы.

Из-за приближенного характера развиваемой здесь модели комбинации указанного типа не будут, конечно, строго постоянными. Но относительное изменение комбинации должно быть меньше, чем относительное изменение входящих в нее величин.



4. При облучении молекул CF_2HCl излучением CO_2 -лазера с постоянной частотой и различными значениями F в импульсе наблюдалось [5] монотонное уменьшение R от 3 до 1 с ростом F от 1 до 3 Дж/см². Если изменение F достигалось за счет изменения I при неизменном времени импульса t_l (в [5] не указано каким образом изменялся поток F), то уменьшение R с ростом F находится в качественном соответствии с формулами (2) и (3), поскольку вероятность диссоциации без магнитного поля $f(0)$ для всех известных молекул быстро растет с ростом F . Количественную проверку формул (2) и (3), как уже указывалось, имеет смысл проводить, если $R \gg 1$.

Когда магнитное поле \mathbf{V} параллельно лазерному лучу ($\alpha = 0$), развиваемая здесь модель дает $R = 1$; т. е. магнитное поле не влияет на МФД. Экспериментальная проверка этого утверждения была бы хорошим подтверждением данной модели, поскольку это утверждение остается в силе даже, если при $\alpha = \pi/2$ условие $R \gg 1$ не выполняется. Влияние \mathbf{V} на МФД в случае $\alpha = 0$ возможно при учете других процессов, например, при учете изменения прецессии молекулы вокруг \mathbf{J} для несферических молекул.

5. Как в случае газокинетических процессов, так и в случае МФД, именно вращательные степени свободы являются тем каналом, по которому магнитное поле влияет на соответствующий процесс. Это влияние можно объяснить перемешиванием состояний. В данном случае перемешиваются состояния с разной ориентацией момента \mathbf{J} относительно \mathbf{k} вследствие прецессии \mathbf{J} в поле \mathbf{V} . В силу общей своей общности такое перемешивание должно сказываться не только на МФД, но и на других процессах радиационного возбуждения молекул (см. в этой связи [8]).

Литература

1. Летохов В.С., Макаров А.А. УФН, 1981, 134, 45.

2. Сазонов В.Н. Квант. электроника, 1978, 5, 563.
3. Каган Ю.М., Максимов Л.А. ЖЭТФ, 1961, 41, 842; 1966, 51, 1893.
4. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика, М., 1979.
5. Duperrex R., H. van der Bergh. J. Chem. Phys., 1980, 73, 585.
6. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. М., 1959, (гл. 8 и 11); Рамзей М.Н. Молекулярные пучки. М., 1960.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М., 1972.
8. Ораевский А.Н. Молекулярные генераторы. М., 1964.

Физический институт им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
13 октября 1981 г.