

О МЕХАНИЗМЕ БЕССТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ В СИЛЬНОМ ПОЛЕ ИК ЛАЗЕРА

В.Т.Платоенко

Предложен новый механизм бесстолкновительной диссоциации многоатомных молекул в сильном поле ИК лазера, учитывающий возможность компенсации ангармонизма колебаний за счет перехода значительной части колебательной энергии молекулы во вращательную.

Со времени опубликования сообщений [1] о наблюдении бесстолкновительной диссоциации молекул в сильном поле ИК лазера предпринят ряд попыток объяснить механизм этого явления. Основная идея объяснения состоит в следующем. На первом этапе ангармонизм колебаний преодолевается, благодаря большой амплитуде поля [2], либо за счет частичной компенсации его изменением вращательной энергии (комбинация P -, Q - и R -переходов [3, 4]). При этом молекула оказывается в области энергий с высокой плотностью колебательных состояний, в которой всегда возможны квазирезонансные переходы, что и обеспечивает быстрое возбуждение молекулы.

Если трактовка первого этапа возбуждения подвергалась подробному анализу, то механизм переходов в квазисплошном спектре пока не выяснен. Формальные оценки плотности состояний [3, 4] дают высокие ее значения (в масштабе, определяемом полевым уширением) уже в области энергий, соответствующих трем — четырем поглощенным квантам. Но высокая плотность обусловлена в основном совпадением по энергии существенно различных колебательных состояний, большинство из которых практически не участвует во взаимодействии с излучением. Близость по энергии еще не гарантирует сильного перемешивания состояний гармонического приближения, поскольку взаимодействие между ними быстро убывает, по мере возрастания различий в наборах, характеризующих их, колебательных квантовых чисел. Существенные ограничения на возможность взаимодействия накладывают также различия в симметрии состояний. Поэтому высокая их плотность не снимает вопроса о механизме возбуждения молекулы в области высоких энергий.

В настоящей работе предлагается механизм лазерной фотодиссоциации молекул с вырожденными типами колебаний, учитывающий возможность перехода значительной части энергии возбуждения во вращательную и объясняющий тем самым быстрое квазирезонансное возбуждение молекулы в области высоких энергий. Указанная возможность не зависит от взаимодействия между различными колебательными модами и обусловлена особенностями спектра, связанными с неслучайным вырождением. Эти особенности обсуждаются ниже на примере молекул октаэдрической симметрии типа SF_6 .

Пренебрегая всеми типами колебаний, кроме трижды вырожденной моды 3 активной в ИК спектре, положим что потенциальная энергия молекулы может быть грубо представлена в виде $U = U_0 + \frac{1}{2} m\omega^2 (r^2 - ar^4)$, где $r^2 = q_1^2 + q_2^2 + q_3^2$; q_1, q_2, q_3 — нормальные координаты. Тогда уровни энергии характеризуются колебательным числом ν и значением

колебательного момента $l = v, v - 2 \dots 0$ или единица. В первом после гармонического приближения теории возмущений:

$$E_{v,l} = \hbar\omega \left[\left(v + \frac{3}{2} \right)^2 - \frac{3}{2} \alpha \left(v + \frac{3}{2} \right)^2 + \frac{1}{2} \alpha l(l+1) - \frac{3}{8} \alpha \right]. \quad (1)$$

Нарушение сферической симметрии в потенциальной энергии и кориолисово взаимодействие приводит к полному расщеплению вырожденных уровней (1), не меняя существенно ширину мультиплета и плотность уровней в нем. Почти все состояния мультиплета v оказываются связанными дипольными переходами почти со всеми состояниями соседних мультиплетов $v \pm 1$, причем эта связь, вообще, не слаба. Остаются в силе лишь правила запрета, связанные с симметрией состояний, незначительно уменьшающие число разрешенных переходов, ограничения же на изменение l и другие снимаются.

Анализ выражения (1) показывает, что начиная с $v = 4$, расстояние между нижним уровнем мультиплета v и верхним $v + 1$ больше, чем $\hbar\omega_{10}$. Поэтому возможно квазирезонансное возбуждение сколь угодно высоких колебательных уровней полем частоты близкой к ω_{10} , если существует механизм, обеспечивающий быстрые переходы с верхних уровней мультиплета на нижние его уровни. Качественно миграция молекулы по уровням мультиплета v может быть представлена, как последовательность резонансных с точностью до $(2\rho)^{-1}$ (ρ — плотность уровней в мультиплете) двухфотонных переходов, например $V_v, j \rightarrow V'_v, j + 2$ через промежуточные состояния $V'_v, j + 1$ мультиплета $v - 1$ (индекс v в обозначении V_v указывает, что состояние относится к мультиплету v). При циркулярной поляризации света этот канал менее эффективен, но возможен следующий: $V_v, j \rightarrow V'_v, j + 1 \rightarrow V''_v, j + 1$ и т. д. Такие переходы могут, в принципе, индуцироваться и существенно нерезонансным по промежуточным состояниям, но сильным полем, хотя скорость их при этом уменьшается. Но если отстройка частоты сильного поля от резонансной не слишком велика, в области высоких мультиплетов, ширина которых превышает эту отстройку, такие переходы становятся резонансными и по промежуточным состояниям $V'_v, j + 1$. (По полю частоты ω_{10} они квазирезонансны практически всегда).

Опустившись достаточно глубоко по уровням мультиплета v молекула квазирезонансно поглощает квант и переходит на один из уровней мультиплета $v + 1$, лежащих у его верхней границы. Ангармонизм колебаний таким образом полностью компенсируется изменением вращательной энергии.

Квантовомеханическое рассмотрение процесса фотодиссоциации, как единого многофотонного процесса, механизм которого описан выше, дает следующее значение пороговой интенсивности:

$$I_{II} = \frac{v_{II}}{g_0} I_0; \quad I_0 \approx \frac{3C}{50\pi^3} \frac{(\hbar\omega_{10} - \hbar\omega_{21})^2}{d_{01}^2}, \quad (2)$$

где v_{II} — номер уровня v_3 , с которого происходит преддиссоциация (для SF_6 : $v_{II} \geq 40$), $g_0 = (v_2 + 1)(v_4 + 1)(v_4 + 2)(v_5 + 1)(v_5 + 2)(v_6 + 1)(v_6 + 2)/8$ — фактор вырождения, учитывающий отличие от нуля колебательных чисел $v_i \neq 3$ в начальном состоянии, c — скорость света, d — дипольный момент.

Для SF_6 $J_0 \approx 30 \text{ Мвт/см}^2$ ($d_{01}^2 \approx 10^{-37} \text{ CGSE}$, $\hbar\omega_{10} - \hbar\omega_{21} \approx 2,9 \text{ см}^{-1}$ [4]). Количественные оценки, основанные на использовании (2), находятся в разумном согласии с экспериментальными данными [5]. Проверка качественной структуры этого соотношения может быть основана на исследовании пороговых свойств и скорости лазерной фотодиссоциации от температуры, а проверка механизма в целом — также на исследовании зависимости от поляризационных характеристик излучения. Заметим также, что в случае молекул низкой симметрии подобный, описанному выше, механизм компенсации ангармонизма возможен лишь за счет случайного вырождения колебательных состояний. Поэтому пороговые интенсивности для диссоциации таких молекул должны быть выше, чем для высокосимметричных молекул с тем же числом атомов.

Московский
государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
1 декабря 1976 г.

Литература

- [1] Р.В. Амбарцумян, В.С.Летохов, Е.А.Рябов, Н.В.Чекалин. Письма ЖЭТФ, 20, 273, 1974.
 - [2] В.М.Акулин, С.С.Алимпиев, Н.В.Карлов, Л.А.Шелепин. ЖЭТФ, 69, 837, 1975.
 - [3] В.С.Летохов, Г.Н.Макаров. Препринт ИСАН СССР, 1976 .
 - [4] N.Bloembergen, C.D.Cantrell, D.M.Larsen. Proceedings of the Loen Conference, Norway, June, 6 – 11, 1976.
 - [5] R.V.Ambartzumian. Proceedings of the Loen Conference, Norway, June 6 – 11, 1976.
-