

# СЕЛЕКТИВНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СИЛЬНОГО ИК ПОЛЯ НА СЛАБЫЕ СОСТАВНЫЕ КОЛЕБАНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Р.В.Амбарцумян, Ю.А.Горохов, В.С.Летохов

Г.Н.Макаров, А.А.Пурецкий

Исследованы диссоциация и разделение изотопов при воздействии сильного ИК поля на различные составные колебания молекул  $SF_6$  и  $CCl_4$ . Показано, что скорость диссоциации пропорциональна дипольному моменту возбуждаемого колебания.

1. 1. В работах [1, 2] было открыто явление *селективной бесстолкновительной диссоциации* молекул под действием мощного ИК излучения. Открытию этого явления предшествовали исследования люминесценции молекул, возбуждаемой сфокусированным импульсом  $CO_2$ -лазера [3], которые были проведены в работах [4 – 6]. Это явление весьма интересно с физической точки зрения, так как является результатом совершенно не изученного явления многофотонного поглощения излучения колебаниями многоатомной молекулы.

Во всех перечисленных работах диссоциация молекул и разделение изотопов осуществлялись при воздействии ИК излучения на основные колебательные полосы молекул. В данной статье представлены экспериментальные результаты, свидетельствующие о существовании аналогичного явления изотопически-селективной бесстолкновительной диссоциации молекул при воздействии ИК излучения на *составные колебания (обертоны) молекулы* (на примере  $SF_6$ ) в  $10^4$  раз более слабые, чем основные колебательные полосы. Этот результат, по нашему мнению, представляет интерес как для понимания механизма многофотонного поглощения колебаниями многоатомных молекул, так и для расширения возможностей открытого в [1, 2] метода разделения изотопов для многих других молекул, основные колебательные полосы поглощения которых, не совпадают с частотами излучения доступных мощных ИК лазеров.

2. В качестве объекта исследования была выбрана молекула  $SF_6$ , диссоциация которой и процесс набора энергии в сильном инфракрасном поле довольно подробно исследованы [7]. Эта молекула обладает тремя полосами поглощения в области эффективной работы мощных  $CO_2$ -лазеров, приведенными в табл. 1. Наличие изотопического сдвига в колебании  $\nu_3$  позволяет также сравнить селективность диссоциации при возбуждении колебаний  $\nu_3$  и  $(\nu_2 + \nu_3 - \nu_5)$ .

Экспериментально исследовалась зависимость количества диссоциированных молекул от числа импульсов облучения на частотах, соответствующих различным колебаниям при прочих одинаковых условиях. Проводился также изотопический анализ остаточного газа  $SF_6$  в кювете на масс-спектрометре с целью определения селективности диссоциации возбужденных молекул  $^{32}SF_6$  по отношению к молекулам  $^{34}SF_6$ .

Диссоциация молекулы SF<sub>6</sub>

Возбуждаемое колебание	Частота пере- хода см <sup>-1</sup>	Полуширина полосы см <sup>-1</sup>	Относительная интенсивность <sup>1)</sup> s <sub>k</sub>	Число импульсов для расхода SF <sub>6</sub> по уровню 1/e, w <sub>k</sub>
ν <sub>3</sub>	947	5	1	2,1 · 10 <sup>2</sup>
ν <sub>2</sub> + ν <sub>6</sub>	986	9	10 <sup>-2</sup>	2,3 · 10 <sup>3</sup>
ν <sub>2</sub> + ν <sub>3</sub> - ν <sub>5</sub>	1056	20	4,6 · 10 <sup>-5</sup>	4,8 · 10 <sup>4</sup>

В эксперименте использовался CO<sub>2</sub>-лазер с поперечным разрядом атмосферного давления с дисперсионным резонатором, который излучал импульсы с энергией 1,5 дж на любой линии при ширине спектра генерации 0,035 см<sup>-1</sup>. Облучение SF<sub>6</sub> производилось в стеклянной кювете с окнами из NaCl длиной 55 мм и диаметром 20 мм. Излучение лазера фокусировалось в кювету линзой из NaCl с фокусным расстоянием f = 50 мм. Плотность мощности в фокусе 1,0 – 1,2 Гвт/см<sup>2</sup> без учета возможной самосинхронизации мод, наличие которой может повысить интенсивность излучения в фокусе.

3. Результаты эксперимента. При облучении SF<sub>6</sub> импульсами CO<sub>2</sub>-лазера количество остаточного SF<sub>6</sub> газа убывает по закону

$$N = N_0 \exp(-wt), \quad (1)$$

где  $t$  – длительность облучения или полное число импульсов облучения,  $w$  – скорость диссоциации за импульс в данных условиях эксперимента (зависит от отношения объема области сильного поля и полного объема кюветы). На рисунке приведена экспериментальная зависимость расхода SF<sub>6</sub> при воздействии на составное колебание (ν<sub>2</sub> + ν<sub>3</sub> - ν<sub>5</sub>). Эта зависимость согласуется с (1).

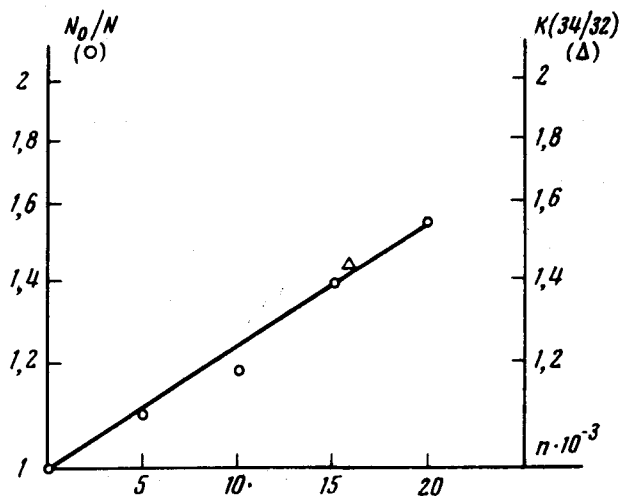
В табл. 1 приведены экспериментальные данные по диссоциации SF<sub>6</sub> при воздействии на три различные полосы поглощения. Скорости диссоциации w<sub>k</sub> SF<sub>6</sub> при прочих равных условиях для различных полос могут быть аппроксимированы зависимостью:

$$\frac{w_k}{w_n} = \left( \frac{s_k}{s_n} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где s<sub>k</sub> – нормированные интенсивности полос поглощения (индексы k, n – относятся к различным составным колебаниям молекулы, см. табл. 1).

<sup>1)</sup> Интенсивность полосы (коэффициент поглощения в максимуме на единицу длины при фиксированном давлении) пронормирована на интенсивность полосы ν<sub>3</sub>.

Это свидетельствует о том, что вероятность диссоциации молекулы в сильном поле пропорциональна дипольному моменту перехода  $\mu$ , а не его квадрату, как можно было бы ожидать из простейших соображений. Тот факт, что наблюдается простая зависимость (2) скорости диссоциации  $SF_6$  от силы перехода для совершенно различных колебаний, говорит о том, что диссоциация молекулы  $SF_6$  для всех типов возбуждения происходит по одним и тем же каналам. Это возможно, в частности, если большая часть молекул  $SF_6$  диссоциирует за счет столкновений высоковозбужденных молекул.



Зависимость относительного расхода  $SF_6$  от числа импульсов  $CO_2$ -лазера при облучении на составном колебании  $\nu_2 + \nu_3 - \nu_5$  — левая ось ординат (O). Коэффициент обогащения  $K(^{34}S/^{32}S)$  — правая ось ординат ( $\Delta$ ). Масштаб логарифмический

4. Селективность диссоциации при воздействии на слабые составные колебания исследовалась путем измерения изотопического обогащения остаточного газа  $SF_6$  изотопом  $^{34}SF_6$  при воздействии на колебание  $\nu_2 + \nu_3 - \nu_5$  молекулы  $^{32}SF_6$ . Коэффициент обогащения  $K(^{34}S/^{32}S) = 1,4$  за  $1,5 \cdot 10^4$  импульсов. Этот коэффициент обогащения точно соответствует расходу общего давления  $SF_6$  в облучаемой кювете (рисунок). Это означает, что в результате облучения диссоциирует только молекула  $^{32}SF_6$  и, следовательно, в принципе, возможно достичь гораздо более высоких коэффициентов обогащения  $K(^{34}S/^{32}S)$  при более глубоком расходе (диссоциации)  $SF_6$  в облучаемой кювете [7].

Аналогичные эксперименты были проведены с молекулой  $CCl_4$  при воздействии излучения  $CO_2$ -лазера на ряд составных колебаний. В этих экспериментах было обнаружено, что некоторые составные колебания (в частности,  $\nu_2 + \nu_3$ ) выпадают из зависимости типа (2). Воздействие ИК поля на такие колебания не вызывает заметной диссоциации молекулы  $CCl_4$ . Это свидетельствует о существовании, по крайней мере, двух каналов многоквантовой диссоциации этой молекулы. Кроме того, в этих экспериментах достигнута изотопически селективная диссоциа-

ция молекул  $^{13}\text{CCl}_4$  и молекул  $\text{CCl}_4$  с изотопами  $^{35}\text{Cl}$  или  $^{37}\text{Cl}$ . Изотопическое обогащение измерялось по одному из продуктов диссоциации — молекуле  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ . Результаты этих экспериментов приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Диссоциация молекул  $\text{CCl}_4$

Частота лазера $\text{см}^{-1}$	Обогащенный изотоп	Коэффициент обогащения
979,7	$^{13}\text{C}$	7,30
987,6	$^{13}\text{C}$	1,00
971,9	$^{37}\text{Cl}$	1,15
979,7	$^{35}\text{Cl}$	1,05

На некоторых частотах возбуждения обогащение отсутствует. Это вполне естественно объясняется тем, что из-за отсутствия каких-либо данных об изотопических сдвигах в возбуждаемой полосе мы не могли целенаправленно выбирать частоту лазера для селективной диссоциации молекул.

Институт спектроскопии  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
2 сентября 1975 г.

Литература

- [1] Р.В.Амбарцумян, В.С.Летохов, Е.А.Рябов, Н.В.Чекалин. Письма в ЖЭТФ, 20, 597, 1974.
- [2] Р.В.Амбарцумян, Ю.А.Горохов, В.С.Летохов, Г.Н.Макаров. Письма в ЖЭТФ, 21, 375, 1975.
- [3] N.R.Isenor, M.C.Richardson. Appl. Phys. Lett., 18, 224, 1971.
- [4] В.С.Летохов, Е.А.Рябов, О.А.Туманов. ЖЭТФ, 63, 2025, 1972; Optics Comm., 5, 168, 1972.
- [5] R.V.Ambartzumian, N.V.Chekalin, V.S.Doljikov, V.S.Letokhov, E.A.Ryabov. Chem. Phys. Lett., 25, 1281, 1974.
- [6] N.R.Isenor, V.Merchant, R.S.Hallsworth, M.S.Richardson. Canad. J. of Physics, 51, 1281, 1973.
- [7] Р.В.Амбарцумян, Ю.А.Горохов, В.С.Летохов, Г.Н.Макаров. ЖЭТФ, вып. 12, 1975.