

ОБЪЯСНЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОЙ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛЫ SF₆ В СИЛЬНОМ ИК ПОЛЕ ЛАЗЕРА

*Р.В.Амбарцумян, Ю.А.Горохов, В.С.Летохов,
Г.Н.Макаров, А.А.Пурецкий*

Представлены экспериментальные результаты по измерению частотных и мощностных зависимостей скорости селективной диссоциации молекулы SF₆ ИК лазерным излучением. На основании этих результатов предлагается возможный механизм процесса.

1. Открытое в работах [1, 2] явление изотопически-селективной диссоциации многоатомных молекул в сильном импульсном поле CO₂-ла-

зера до сих пор не получило удовлетворительной интерпретации. Основная трудность состоит в объяснении механизма преодоления "барьера ангармонизма" при возбуждении нескольких нижних колебательных уровней в полях с интенсивностью $10^7 - 10^8$ *вт/см²*, когда уширение спектральных линий полем гораздо меньше сдвига из-за ангармонизма даже для двух последовательных переходов. В настоящей статье представлены экспериментальные результаты по прямому наблюдению резонансных свойств диссоциации молекулы SF_6 , обнаружению частотного сдвига максимума скорости диссоциации относительно максимума полосы ИК поглощения, которые позволили, на наш взгляд, понять механизм преодоления "барьера ангармонизма" при возбуждении и диссоциации молекулы SF_6 монохроматическим сильным полем.

2. Экспериментально исследовались зависимости скорости диссоциации молекулы SF_6 от частоты и интенсивности излучения импульсного CO_2 -лазера. В эксперименте использовался CO_2 -лазер с поперечным разрядом атмосферного давления с дисперсионным резонатором. Максимальная энергия излучения генерации составляла 3 дж при длительности импульса 90 *мсек*. Ширина спектра генерации была 0,035 *см⁻¹*.

Облучение SF_6 естественной смеси изотопов производилось в кювете из нержавеющей стали длиной 120 *мм* и диаметром 10 *мм* с окнами из КВг. Эксперименты проводились при давлении в кювете 0,2 *тор*. Скорость расхода SF_6 после облучения определялась по ИК спектрам.

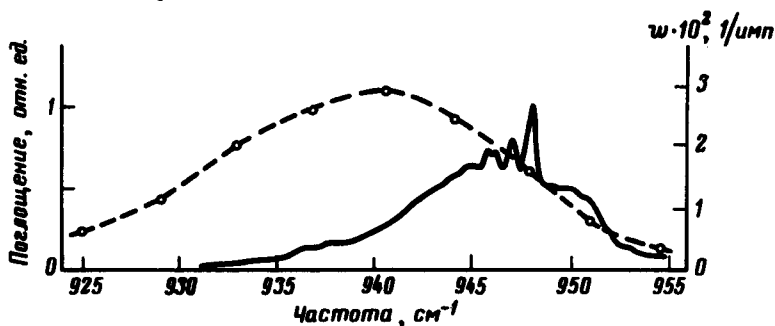


Рис. 1. Зависимость скорости диссоциации молекулы SF_6 (пунктирная кривая, правая ось ординат) от частоты лазерного излучения. Скорость диссоциации определялась по расходу $^{32}SF_6$. Для сравнения приведен спектр поглощения молекулы $^{32}SF_6$ (сплошная кривая, левая ось ординат), взятый из работы [3]

Частотная зависимость скорости диссоциации исследовалась при фокусировке излучения CO_2 -лазера в кювету линзой с фокусным расстоянием $f = 100$ *мм*, причем энергия импульса поддерживалась постоянной и составляла 0,8 дж для всех используемых линий генерации. Средняя плотность мощности сфокусированного излучения - 31 *Мвт/см²* без учета возможной самосинхронизации мод.

Зависимость скорости диссоциации от интенсивности лазерного излучения исследовалась в нефокусированном пучке, который коллимировался линзой с $f = 1000$ *мм*.

Максимальная интенсивность лазерного излучения в кювете составляла 46 *Мвт/см²*.

3. Результаты эксперимента. При облучении SF_6 излучением CO_2 -лазера число молекул остаточного газа в кювете N убывает как $N = N_0 \exp(-\omega n)$ (ω – скорость диссоциации SF_6 , n – число импульсов лазера, N_0 – начальная плотность молекул SF_6). На рис. 1 представлена зависимость скорости диссоциации SF_6 от частоты излучения CO_2 -лазера. Видно, что максимум скорости диссоциации смещен в область низких частот от максимума поглощения на величину $7 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$. Ширина распределения $w(\nu)$, измеренная по полувысоте, составляет $18 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$, в то время как для коэффициента линейного ИК поглощения $k(\nu)$ полная ширина полосы по полувысоте $9,6 \text{ см}^{-1}$ [3].

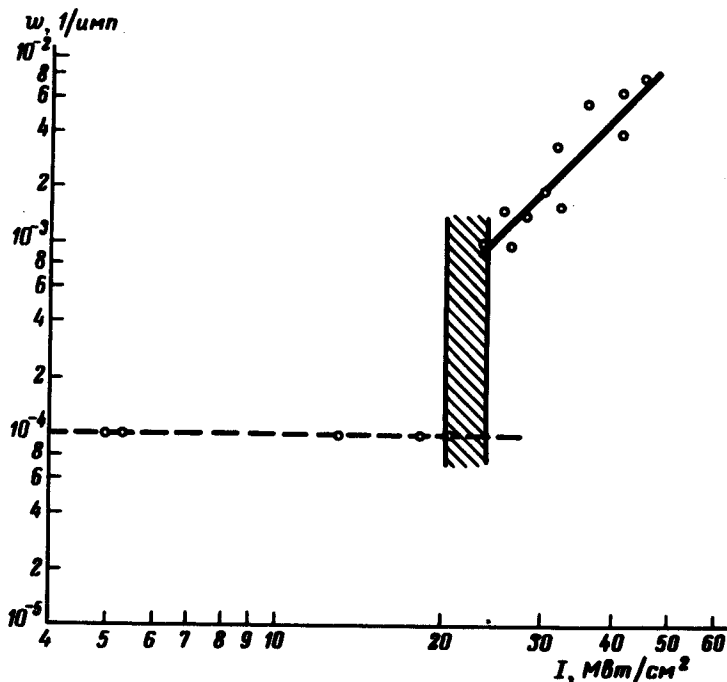


Рис. 2. Зависимость скорости диссоциации молекулы SF_6 от средней плотности мощности в облучаемом объеме кюветы (несфокусированный пучок). Пунктирная прямая обозначает абсолютное значение ошибки. Заштрихована область порога диссоциации. Соотношение логарифмических масштабов по осям абсцисс и ординат 3 : 1

Зависимость скорости диссоциации от интенсивности лазерного излучения представлена на рис. 2. Зависимость носит явно выраженный пороговый характер, причем величина пороговой интенсивности для процесса селективной диссоциации SF_6 составляет $L_{\text{пор}} = 23 \pm 2 \text{ Мвт/см}^2$. Эта величина не изменялась при облучении SF_6 на различных частотах колебания ν_3 , а также при облучении на слабом составном колебании $\nu_2 + \nu_6$.

4. Обнаруженный частотный сдвиг максимума скорости диссоциации совпадает со сдвигом полосы поглощения ν_3 , SF_6 из состояния $\nu = 1$ [4]. Следовательно, наиболее выгодным для возбуждения является случай резонанса поля с частотой перехода $\nu = 1 \rightarrow \nu = 2$. При этом остается совершенно неочевидным механизм бесстолкновительного возбуждения

уровня $\nu = 1$ и $\nu > 2$ в полях с интенсивностью всего $2 \cdot 10^7$ *вт/см²*. Действительно, вероятность многофотонных процессов $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1 \rightarrow \nu = 2 \rightarrow \nu = 3 \rightarrow \dots$ при резонансе частоты поля только с переходом $\nu = 1 \rightarrow \nu = 2$ и расстройке относительно остальных переходов, по крайней мере, на величину ангармонизма $\Delta\nu_{\text{анг}}$ в указанном поле слишком мала, а компенсация расстройки из-за ангармонизма полевым уширением $\Delta\nu_{\text{ушир}}$ невозможна ($\Delta\nu_{\text{ушир}} \approx 0,3$ *см⁻¹* при $I_{\text{пор}}$).

Однако, в случае молекулы SF_6 имеется ряд важных особенностей, которые, на наш взгляд, позволяют объяснить наблюдаемый частотный сдвиг и низкую пороговую интенсивность диссоциации. Во-первых, величина ангармонизма меньше ширины P - и R -ветвей полосы ν_3 при 300К:

$$\Delta\nu_{\text{анг}} < \Delta\nu_P \cdot \Delta\nu_R. \quad (1)$$

Во-вторых, расстояние между соседними вращательно-колебательными линиями ($2B = 0,11$ *см⁻¹*) меньше полевого уширения линий:

$$2B < \Delta\nu_{\text{ушир}}. \quad (2)$$

Наконец, плотность колебательных уровней $P(E)$ молекулы SF_6 в области энергии $E = 4\hbar\omega_3$, соответствующей переходу $\nu = 3 \rightarrow \nu = 4$, составляет около 10^2 *см⁻¹* [5], т. е. удовлетворяет условию:

$$P_{4\hbar\omega_3}^{-1} < \Delta\nu_{\text{ушир}}. \quad (3)$$

При выполнении условий (1) – (3) возможен процесс возбуждения и диссоциации молекул под действием одночастотного ИК излучения за счет трех последовательных резонансных переходов молекул:

$$(\nu = 0, J) \xrightarrow{P(J)} (\nu = 1, J - 1) \xrightarrow{Q(J)} (\nu = 2, J - 1) \xrightarrow{R(J)} (\nu = 3, J); \quad (4)$$

вращательное квантовое число которых удовлетворяет условию "вращательной компенсации" ангармонизма:

$$|2BJ - \Delta\nu_{\text{анг}}| < \Delta\nu_{\text{ушир}}; \quad (5)$$

с последующим нерезонансным возбуждением молекулы на переходах $\nu = 3 \rightarrow \nu = 4 \rightarrow \dots$ в "квазиконтинууме" колебательных уровней [6 – 8].

Резонансные свойства диссоциации определяются "тройным резонансом" на нижних уровнях, т. е. структурой Q -ветви промежуточного перехода $\nu = 1 \rightarrow \nu = 2$. Поэтому максимум скорости диссоциации сдвинут относительно максимума Q -ветви перехода $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ на величину ангармонизма $\Delta\nu_{\text{анг}}$. Пороговая интенсивность сравнительно низка из-за отсутствия условия сильного полевого уширения ($\Delta\nu_{\text{ушир}} \ll \Delta\nu_{\text{анг}}$) и многофотонных нерезонансных переходов. Она определяется в основном возбуждением молекулы в квазиконтинууме и поэтому не зависит от интенсивности нижних резонансных переходов, т. е. одинакова для основного колебания и слабых обертонов. Поскольку условия (1) – (3) одновременно невыполнимы для простых молекул, то это объясняет

отсутствие для них эффекта бесстолкновительной диссоциации вплоть до интенсивностей $10^9 - 10^{10}$ *вт/см²*.

В заключение авторы выражают благодарность И.А.Мамедьяровой за помощь при проведении эксперимента.

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
19 ноября 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, Г.Н.Макаров. Письма в ЖЭТФ, 21, 375, 1975.
 - [3] H.Brunet, M.Perez. Compt. Rend., 267, 1084, 1968.
 - [4] J.C.Sfeinfeld, I.Burak, D.G.Sutton, A.V.Novak. J. Chem. Phys., 52, 5422, 1970.
 - [5] P.C.Naarhoff. Molecular Physics, 7, 101, 1963.
 - [6] N.R.Isenor, V. Merchant, R.S.Hallsworth, M.C.Richardson. Can. J. Phys., 51, 1281, 1973.
 - [7] В.М.Акулин, С.С.Алимпиев, Н.В.Карлов, Л.А.Шелепин. ЖЭТФ, 69, 836, 1975.
 - [8] N.Bloembergen. Report on Second Intern. Conf. on Laser Spectroscopy (23-27 June 1976, Megeve, France); Optics Comm. (in Press).
-