

УДК 539.196:535.15

Н. Д. Артамонова
В. Т. Платоненко**КИНЕТИКА БЕССТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ
ФОТОДИССОЦИИИ МНОГОАТОМНЫХ
МОЛЕКУЛ В ПОЛЕ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ**

После опубликования сообщений [1, 2] о наблюдении бесстолкновительной диссоциации молекул в поле ИК-лазера и его изотопически селективном характере был предпринят ряд попыток теоретического описания явления. Большая часть авторов разбивает процесс взаимодействия молекулы с полем на два этапа. На первом молекула поглощает 3—6 фотонов в результате многофотонного поглощения. При этом ангармонизм колебаний частично компенсируется благодаря участию определенных комбинаций P -, Q - и R -переходов [3—7]. Как следствие, радиационным образом может опустошаться лишь узкая часть первоначального вращательного спектра молекул, а остальные вращательные состояния могут вовлекаться в процесс лишь при участии j — j релаксации (эффект «узкого горла» [8]). В результате первого этапа молекула попадает в «квазиконтинуум» — область энергетического спектра, где благодаря высокой плотности состояний возможны резонансные переходы. Второй этап заключается в наборе молекулой колебательной энергии в квазиконтинууме.

Трудности построения теории фотодиссоциации молекул обусловлены прежде всего отсутствием надежных экспериментальных данных о многоатомных молекулах. Особенно мало экспериментальных данных о квазиконтинууме. В то же время эксперименты с двухчастотным возбуждением молекул [7] убедительно свидетельствуют, что параметры именно этой части энергетического спектра определяют многие характеристики процесса, и прежде всего его энергетический порог. К настоящему времени большинство теоретических работ было по существу посвящено первой стадии процесса. Набор же молекулой энергии в области квазиконтинуума либо вообще не рассматривался, либо трактовался без учета тех особенностей, которые вносятся переходами в области с высокой плотностью состояний по сравнению с переходами между отдельными дискретными уровнями [3, 4, 9, 10]. Переходы в квазиконтинууме происходят, по всей видимости, не между отдельными дискретными состояниями, разделенными энергией фотона, а между полосами состояний. Это обстоятельство должно решающим образом сказаться на самом характере процесса. Проводившиеся теоретические рассуждения лазерной диссоциации молекул [3, 4, 9, 10] исходили из когерентных моделей взаимодействия молекулы с полем и вследствие этого приводили к зависимости вероятности диссоциации от интенсивности облучения. Экспериментально, однако, показано, что вероятность диссоциации определяется величиной плотности энергии в импульсе

$$W = \int_0^{\tau_i} \frac{c}{2\pi} |E(t)|^2 dt$$

и практически не зависит от интенсивности облучения в широком диапазоне изменения последней [11]. Этот результат является прямым указанием на некогерентный характер взаимодействия многоатомной молекулы с мощным ИК-излучением.

Кроме того, недавно опубликованы работы [12, 13], показывающие, что уже при энергиях импульса, на порядок меньших пороговой, в процесс поглощения вовлекаются молекулы с начальным значением момента из области значительно более широкой, чем это допускалось бы эффектом «узкого горла». По-видимому, в процессе фотодиссоциации в «квазиконтинуум» попадают почти все молекулы независимо от первоначального вращательного состояния.

Ниже предлагается некогерентная модель процесса набора энергии молекулой в квазинепрерывной части спектра. В предположении, что ангармонизм колебательной моды ν_3 компенсируется увеличением вращательной энергии молекулы [14], получено выражение для вероятности диссоциации как функции плотности энергии ИК-излучения.

Вероятность диссоциации оказывается существенно зависящей от начального момента импульса, вследствие чего производится усреднение по начальному распределению j . Необходимые для расчета характеристики квазиконтинуума приведены в Приложении. Качественный характер поведения вероятности диссоциации в зависимости от энергии облучения, а также ее энергетический порог находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

В представлении взаимодействия движение системы под действием возмущения \hat{V} описывается уравнением

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) = [\hat{V}(t), \hat{\rho}(t)], \quad (1)$$

из которого легко получается выражение для приращения статистического оператора за время τ :

$$\begin{aligned} \frac{\hat{\rho}(t+\tau) - \hat{\rho}(t)}{\tau} &= \int_0^{\tau} \left[\frac{\hat{V}(t+\tau')}{i\hbar}, \hat{\rho}(t) \right] \frac{d\tau'}{\tau} + \\ &+ \int_0^{\tau} \frac{d\tau'}{\tau} \int_0^{\tau'} d\tau'' \left[\frac{\hat{V}(t+\tau')}{i\hbar}, \left[\frac{\hat{V}(t+\tau'')}{i\hbar}, \hat{\rho}(t) \right] \right] + \dots \quad (2) \end{aligned}$$

Как известно, выражение (2) при определенных условиях [15, 16] приводит к некогерентному уравнению движения, т. е. уравнению, в котором участвуют только населенности стационарных состояний. Главным из этих условий является наличие взаимодействия между динамической системой и некоторой системой, имеющей большое число степеней свободы и обычно именуемой термостатом. Для большинства задач, связанных с молекулярными газами, роль подобного термостата играет «подсистема поступательных степеней свободы», и «сбой фазы» обуславливается межмолекулярными столкновениями.

В задаче о бесстолкновительной фотодиссоциации молекул подобного термостата нет. Тем не менее в условиях, когда полевое уширение существенно превышает расстояние между энергетическими уровнями

в спектре многоатомной молекулы, процесс взаимодействия ее с электромагнитным полем может иметь некогерентный характер.

Действительно, предположим, что в силу хаотичности направлений матричных элементов d_{mn} выполнено условие

$$\sum_k d_{nk} d_{mk}^* = \delta_{nm} \sum_k |d_{nk}|^2 \quad (3)$$

для проекций дипольного момента на направление электрического поля, аналогичное условию диагональной сингулярности Ван Хоа. Тогда подстановка в (2) в качестве \hat{V} -гамильтониана дипольного взаимодействия молекулы с электромагнитным полем позволяет с помощью обычных в квантовой теории релаксации рассуждений [16] получить уравнение для населенностей стационарных состояний в виде

$$\frac{d}{dt} \rho_{nn}(t) = \sum_m \frac{2\pi}{\hbar^2} |d_{nm} E|^2 \{ \delta(\omega - \omega_{nm}) + \delta(\omega - \omega_{mn}) \} (\rho_{mm} - \rho_{nn}), \quad (4)$$

где E , ω — амплитуда и частота электрического поля. При этом средняя скорость изменения населенностей за конечное время заменяется на производную, а на само приращение временного аргумента накладываются ограничения:

$$\tau \ll \sigma, \quad \Omega^{-1} \ll \tau \ll \Gamma^{-1}. \quad (5)$$

Здесь σ — плотность числа состояний, Ω — интервал существенного изменения матричных элементов d как функций энергии,

$$\begin{aligned} \Gamma_n &= \sum_{m+n} \frac{2\pi}{\hbar^2} |d_{nm} E|^2 \{ \delta(\omega - \omega_{nm}) + \delta(\omega - \omega_{m,n}) \} \sim \\ &\sim 2\pi\sigma \left| \frac{d_{nm} E}{\hbar} \right|^2 \sim \sigma \gamma_n^2. \end{aligned}$$

эффективная ширина n -го уровня, γ_n — его полевое уширение. Легко видеть, что первое из условий (5) следует из второго, если

$$\sigma \Gamma \sim (\sigma \gamma)^2 \gg 1,$$

т. е. если полевое уширение больше расстояния между энергетическими уровнями. Последнее условие обычно выполняется в полях, используемых для лазерной диссоциации молекул.

Возможность описания процесса фотодиссоциации с помощью кинетического уравнения позволяет ограничиться значительно меньшими сведениями о спектре молекулы, чем это необходимо для когерентных моделей. Это связано с тем, что набор молекулой энергии происходит не через отдельные состояния, а через группы (полосы) из большого числа состояний. Как видно из (4), для вычисления вероятностей перехода достаточно знать значения среднего квадрата дипольного момента d^2 и плотности числа состояний σ .

Далее будем исходить из предположения о том, что переходы происходят в основном по колебательным уровням трижды вырожденного осциллятора ν_3 , либо по уровням, сильно связанным с уровнями этого осциллятора, т. е. лежащим вблизи или внутри колебательных мультиплетов этого осциллятора. Оценки влияния ангармонизма колебаний

на положение и ширину мультиплетов приведены в Приложении. Мультиплеты различаются значением ν (колебательного квантового числа того энергетического уровня моды ν_3 , расщеплением которого он образован) и значением момента j . Отдельные состояния внутри мультиплета различаются по значению отвечающей им энергии ϵ . В результате взаимодействия молекул с полем произойдет расселение эквидистантно

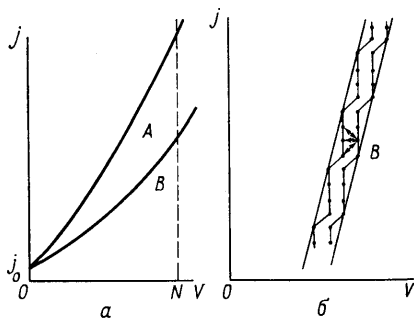


Рис. 1

расположенных полос состояний в мультиплетах. При этом каждому значению j_0 начального момента импульса отвечает не более одной полосы в каждом из мультиплетов (ν, j) . Полосы можно поэтому идентифицировать теми же ν, j (и j_0). Разумеется, ν совпадает с числом фотонов, которое должна поглотить молекула для попадания в соответствующую полосу. Полагая в (4) полный набор квантовых чисел стационарных состояний $n = \{\nu, j, \epsilon\}$ и интегрируя по ϵ в пределах полосы (ν, j) , легко получить:

$$\frac{d}{dt} n_{\nu, j} = \sum_{\nu' j'}^* \frac{2\pi}{\hbar^2} d_{\nu' \nu}^2 (\sigma_{\nu' \nu} n_{\nu' j'} - \sigma_{\nu \nu'} n_{\nu, j}). \quad (6)$$

Переходы возможны между полосами, отличающимися по значению ν на 1 и по значению j на 1 либо 0. Кроме того, наличие ангармонического сдвига мультиплетов вниз по сравнению с положением уровней гармонического осциллятора приводит к тому, что часть переходов, допускаемых правилами отбора, не может быть осуществлена резонансным образом. В работе [14] был предложен механизм компенсации ангармонизма увеличением вращательной энергии молекулы. В соответствии с этим механизмом молекула может оказаться лишь в тех полосах (ν, j) , для которых прирост вращательной энергии заключен в пределах, определяемых соотношениями (см. (26), (27)),

$$\frac{2}{5} \Delta\omega_{\text{ан}} \nu^2 + \Delta\omega \nu \leq B j (j + 1) - B j_0 (j_0 + 1) \leq \frac{3}{5} \Delta\omega_{\text{ан}} \nu^2 + \Delta\omega \nu, \quad (7)$$

где B —вращательная постоянная ($0,09 \text{ см}^{-1}$ для SF_6), $\Delta\omega_{\text{ан}} = \omega_{10} - \omega_{21}$ — величина ангармонизма ($2,9 \text{ см}^{-1}$), $\Delta\omega = \omega - \omega_{10}$ — расстройка. Переходы молекулы по системе полос удобно рассматривать на плоскости переменных (ν, j) , сопоставляя каждой целочисленной точке плоскости соответствующую полосу. Закон сохранения энергии позволяет молекуле находиться лишь в пределах области A (рис. 1, a), определяемой неравенствами (7).

Система уравнений (6), описывающая миграцию молекулы по системе энергетических уровней, может быть сведена к уравнению диффузии в двухмерной области A . Однако физические особенности задачи позволяют рассматривать эту диффузию как одномерную. Действительно, плотность колебательных состояний весьма быстро растет с увеличением энергии. Поэтому вероятность резонансных переходов с поглощением фотона всегда значительно превышает вероятность обратных переходов. С другой стороны, в рассматриваемой модели молекула не может оказаться вне области A . Это означает, что имеет

место тенденция к заселению полос, лежащих у правой границы области A , и миграция вдоль этой границы. Можно поэтому опустить из рассмотрения ту часть каналов возбуждения, которые не являются необходимыми для миграции вдоль границы. При этом возбуждение будет происходить лишь в пределах приграничной области, часть которой показана в более крупном масштабе на рис. 1, б. Область вытянута по направлению j ; в пределах этой области (фактического) возбуждения каждому j отвечают лишь два возможных значения числа ν , и сам процесс можно поэтому описать как диффузию по j . При подобных упрощениях для суммарной населенности полос, отвечающих одному значению момента, из (6) получается уравнение

$$\frac{d}{dt} n_j = \frac{2\pi}{\hbar^2} |E|^2 \left\{ d_{j+1,j}^2 \sigma_{j+1} \sigma_j \left(\frac{n_{j+1}}{\sigma_{j+1}} - \frac{n_j}{\sigma_j} \right) - d_{j,j-1}^2 \sigma_j \sigma_{j-1} \left(\frac{n_j}{\sigma_j} - \frac{n_{j-1}}{\sigma_{j-1}} \right) \right\}. \quad (8)$$

Через σ_j здесь обозначена суммарная плотность числа состояний для обеих полос «приграничной» области, отвечающих одному j , через $d_{j+1,j}^2$ — средний квадрат дипольного момента для переходов из состояний с моментом j в состояния с моментом $j+1$. В предположении плавности n_j/σ_j уравнение (8) сводится к уравнению диффузии

$$\frac{\partial}{\partial t} n_j = \frac{2\pi}{\hbar^2} |E(t)|^2 \frac{\partial}{\partial j} \left\{ d_{j+1,j}^2 \sigma_{j+1} \sigma_j \frac{\partial}{\partial j} \left(\frac{n_j}{\sigma_j} \right) \right\}. \quad (9)$$

Диссоциировавшими должны считаться молекулы, оказавшиеся в области $\nu > N$ ($N \sim 40$). Для области фактического движения это означает, что для диссоциации молекуле необходимо увеличить начальное значение момента не менее, чем на величину

$$\Delta j = (J^2 + j_0^2)^{1/2} - j_0, \quad (10)$$

определяемую минимальным приростом вращательной энергии (см. 26), необходимым для достижения мультиплетов $\nu = N$. Здесь

$$J^2 = \frac{W_{\text{rot}}^{\text{min}}(N)}{B} = \frac{2}{5} N^2 \frac{\Delta\omega_{\text{ан}}}{B} \left(1 + \frac{5}{2N} \frac{\Delta\omega}{\Delta\omega_{\text{ан}}} \right). \quad (11)$$

Таким образом, вероятность диссоциации молекулы с начальным моментом j_0 равна

$$p(j_0) = \int_{j_0 + \Delta j}^{\infty} n_j(\tau_i) dj. \quad (12)$$

Коэффициенты уравнения (9) получаются из (24), (25) подстановкой ν как функции j , определяемой уравнением правой границы области A . Уравнение при этом оказывается слишком сложным для того, чтобы его можно было решить аналитически. Грубая, но отражающая существенные черты задачи аппроксимация может быть получена, если в качестве коэффициентов d^2 , σ уравнения (9) взять выражения, получающиеся из (24), (25) простым изменением масштаба в $\Delta j/N$ раз. При этом получающееся уравнение может быть приведено к виду

$$\frac{\partial}{\partial \xi} n = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ x^{m-1} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{n}{x^m} \right) \right\}, \quad (13)$$

если перейти к переменной $x = j - j_0$ и переменной

$$\xi = \frac{5}{3} \left(\frac{2\pi}{\hbar^2} \right)^2 \frac{d_{10}^2}{c \Delta\omega_{\text{ан}}} \frac{\Delta j}{N} \int_0^t \frac{c}{2\pi} |E(t)|^2 dt, \quad (14)$$

непосредственно связанной с плотностью энергии облучения за время t . Решение уравнения (13), описывающее диффузию вдоль полубесконеч-

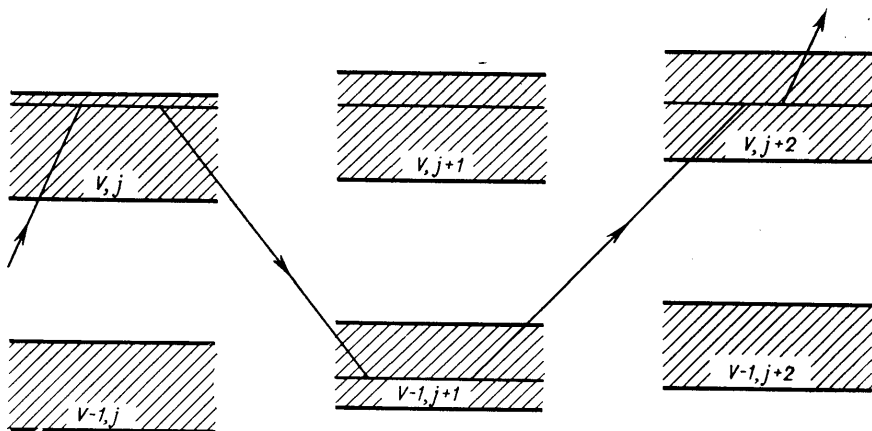


Рис. 2

ной прямой частицы, первоначально находившейся вблизи начала координат, имеет вид

$$n(x, \xi) = \frac{3}{\Gamma\left(\frac{m+1}{3}\right)} \frac{x^m}{(9\xi)^{\frac{m+1}{3}}} e^{-\frac{x^3}{9\xi}}. \quad (15)$$

В знаменателе нормировочного множителя стоит Γ -функция Эйлера. Найденное решение приводит к вероятности диссоциации молекулы с начальным моментом j , равной

$$\rho(j) = \frac{3}{\Gamma\left(\frac{m+1}{3}\right)} \int_{x_j}^{\infty} x^m e^{-x^3} dx, \quad (16)$$

где

$$x_j^3 = \frac{(\Delta j)^3}{9\xi_j} = z \left(\frac{\Delta j}{J} \right)^2, \quad z = \frac{1}{15W} \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 \frac{c \Delta\omega_{\text{ан}}}{d_{10}^2} J^2 N. \quad (17)$$

Вероятность диссоциации (16) носит при малых накачках пороговый характер. Зависимость ее от начального момента j весьма существенна и связана с тем, что число межмультиплетных переходов Δj , которые необходимо совершить молекуле до диссоционного предела, зависит от начального значения j . Молекулы с большим j диссоциируют через квазиконтинуум значительно легче. В некотором смысле можно утверждать, что данный механизм характеризуется диссоционным пределом по величине набранной молекулой вращательной энергии. Так молекула, уже увеличившая вращательную энергию на вели-

чину $W_{\text{rot}}^{\text{min}}(N)$ и оказавшаяся в мультиплете $v < N$, дальше диссоциирует с вероятностью, близкой к единице. Во-первых, потому, что при этом $N - v \leq 7$, и, во-вторых, потому, что она может добраться до диссоционного предела, увеличивая далее лишь свою колебательную энергию.

В экспериментах с двухчастотным возбуждением [7] возможно возбуждение в квазиконтинуум молекул с определенным начальным моментом. В этом случае выражение [16] определяет вероятность диссоциации возбужденной в квазиконтинуум молекулы. При одночастотном возбуждении молекул с энергией лазерного импульса, большей 0,1 от пороговой, эффект «узкого горла» места не имеет [12, 13]. При этом в квазиконтинуум радиационным образом возбуждаются почти все молекулы, независимо от их начального вращательного состояния. Для получения вероятности диссоциации необходимо, следовательно, усреднить (16) по распределению момента импульса, возникающему при попадании молекул в квазиконтинуум. Если допустить, что возбуждение молекул в квазинепрерывную часть спектра не сказывается существенно образом на распределении молекул по их моментам, то вероятность диссоциации окажется равной

$$p = \frac{4}{\pi^{1/2}} \int_0^{\infty} \eta^{3/2} j^2 e^{-\eta j^2} p(j) dj, \tag{18}$$

где $\eta = \hbar B / \theta$, θ — температура в энергетических единицах. Энергетический порог диссоциации может быть найден из асимптотического представления функции (14) в области малых накачек

$$p = \frac{2}{\Gamma\left(\frac{m+1}{3}\right)} (\mu z)^{\frac{m+1}{6}} e^{2\mu - 2(\mu^2 + \mu z)^{1/2}} \times \\ \times \left\{ 1 + \left[\left(\frac{m - \frac{1}{2}}{6}\right)^2 - \mu + \frac{11}{16} \right] (\mu z)^{-1/2} + \dots \right\}.$$

Здесь $\mu = \eta \left(\frac{J}{2}\right)^2$. Пороговая плотность энергии импульса зависит, вообще говоря, от скорости возрастания плотности числа состояний, определяемой показателем m в [25].

Зависимость эта, однако, оказывается довольно слабой. Так, при изменении m от 2 до максимально возможного для молекулы SF_6 значения 14 порог W_0 изменяется от 1,3 до 0,63 Дж/см² ($p_0 \sim 10^{-4}$, $T = 300\text{K}$, $\Delta\omega = 0$). Используя (16), легко оценить, что, например, при $m = 14$ и пороговой энергии возбуждения: $p(30) \sim 10^{-12}$, $p(56) \sim 4 \cdot 10^{-8}$, $p(100) \sim 10^{-4}$ и т. п. Как видно, вероятность диссоциации (18) существенно отличается от вероятности диссоциации молекулы со среднестатистическим значением момента $\langle j \rangle = 56$. Эти оценки также показывают, что через квазиконтинуум диссоциируют в первую очередь молекулы с большими начальными значениями j . Усреднение, проведенное в (18), приводит к изменению характера зависимости вероятности диссоциации от энергии лазерного импульса, делая ее более пологой по сравнению с (16). Вычисление интеграла (18) проводилось при $m = 14$ численно. В результате было получено, что функция $\lg p(\lg W)$ имеет прямоли-

нейный участок в диапазоне вероятностей $10^{-4} \leq p \leq 10^{-1}$. Наклон этого участка приблизительно равен 6.

Как известно [11], экспериментальная кривая характеризуется порогом $1,4 \text{ Дж/см}^2$ и имеет в том же диапазоне вероятностей линейный участок с наклоном около 3. Возможно, это отличие наклонов связано с тем, что во взаимодействии принимают участие не все колебательные моды, так что значение $m=14$, принятое при численном расчете, завышено. Вторая возможная причина состоит в том, что правая граница области A на рис. 1 не является «непроницаемой». Многократно «сталкиваясь» с этой границей, молекула с некоторой вероятностью проникает сквозь нее и далее диффундирует в области B со значительно меньшей скоростью, что приводит к более плавной зависимости $p(W)$. Наконец, сужение области диффузии (при переходе к диффузии одномерной) также может привести к некоторому ее ускорению.

Приложение. Анализ колебательного спектра молекулы можно провести стандартными методами теории возмущений. При этом удобно сначала пренебречь взаимодействием трижды вырожденной моды ν_3 , активной в ИК-спектре, с другими модами. Ограничиваясь членами четвертого порядка, получим выражение для потенциальной энергии через нормальные координаты q_1, q_2, q_3 в виде

$$U = U_0 + \frac{m \omega_0^2}{2} (q_1^2 + q_2^2 + q_3^2) - \left(\frac{m \omega_0}{\hbar} \right)^2 \{ \alpha (q_1^4 + q_2^4 + q_3^4) + 2\beta (q_1^2 q_2^2 + q_1^2 q_3^2 + q_2^2 q_3^2) \}. \quad (19)$$

Надлежащий выбор нормальных координат позволяет полагать здесь $\alpha \geq \beta$. Невозмущенный энергетический уровень $\hbar \omega_0 (v+3/2)$ вырожден с кратностью

$$g_v = g_0 \frac{(v+1)(v+2)}{2},$$

где число состояний g_0 в мультиплете $v=0$ определяется остающимися неизменными в процессе поглощения энергии квантовыми числами колебательных мод $\nu_1, \nu_2, \nu_4, \nu_5, \nu_6$, которые могут быть населены в начальном состоянии молекулы. Из (19) легко получить величину понижения «центра тяжести» мультиплета v по сравнению с его гармоническим положением:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} \alpha + \beta \right) (v^2 + 3v + 3)$$

и соответственно для расстояния между «центрами тяжести» соседних мультиплетов:

$$\omega_{v+1,v} - \omega_{1,0} = - \left(\frac{3}{2} \alpha + \beta \right) v = - \Delta \omega_{\text{ан}} v. \quad (20)$$

Последнее соотношение позволяет утверждать, что $\beta > -\frac{3}{2} \alpha$.

При $\beta = \alpha$ потенциальная энергия становится сферически симметричной, и в качестве правильных состояний нулевого приближения естественно взять состояния $|v, l, m\rangle$ [17], где квантовое число l принимает значения $0, 2, \dots, v$ либо $1, 3, \dots, v$ при четном и нечетном v соответственно, и m принимает $2l+1$ эквидистантных значений от $-l$ до l , как у сферического осциллятора. В первом приближении теории возмущений указанным состояниям отвечают уровни энергии

$$\epsilon_{v,l} = \hbar \omega_0 (v+3/2) - \frac{\hbar \alpha}{2} \{ 3(v+3/2)^2 - l(l+1) + 3/4 \}.$$

Влияние ангармонизма приводит таким образом к расщеплению мультиплета v в полосу шириной

$$\epsilon_{v,v} - \epsilon_{v,0} = \hbar \frac{\Delta \omega_{\text{ан}}}{5} v(v+1) \quad (21)$$

с практически неизменной вдоль полосы плотностью состояний

$$\sigma = \frac{5}{2} \frac{g_0}{\Delta\omega_{ан}}. \quad (22)$$

В другом предельном случае при $\beta=0$ ширина полосы оказывается в 10/3 раз больше определяемой формулой (21), однако плотность числа состояний оказывается существенно неравномерной вдоль полосы. У «потолка» полосы она практически совпадает с (22), а у «дна» оказывается в 3*v* раз меньше.

Естественно поэтому допустить, что при любом соотношении между α и β эффективные ширина полос и плотность числа состояний в ней определяются соотношениями (22). Более подробный расчет ширины и положения полос, учитывающий также и кориолисово взаимодействие, произведен в работе [10].

Оценку среднего значения дипольного матричного элемента для переходов с состояниями соседних мультиплетов v и $v+1$ можно произвести следующим образом. Сумма квадратов матричных элементов дипольного момента, связывающих состояния $|i\rangle$ мультиплета $v+1$ с состояниями $|j\rangle$ мультиплета v , не зависит от выбора ортонормированных наборов состояний $\{|i\rangle\}$ и $\{|j\rangle\}$ в пределах каждого из мультиплетов. Элементарный расчет нулевого приближения этой суммы в базисах $|v', v'', v'''\rangle$, $\{v'+v''+v'''=v, v+1\}$ дает

$$d_{v+1,v}^2 = \frac{1}{g_{v+1}g_v} \sum_{i,j} |\langle i|\hat{d}|j\rangle|^2 = \frac{2}{3g_0} \frac{d_{10}^2}{v+2}. \quad (23)$$

При качественном учете взаимодействия моды v_3 с другими колебательными модами естественно ожидать, что «перепутываться» могут в первую очередь состояния с близкими наборами колебательных квантовых чисел. При этом используемая в статье величина $d_{v+1,v}^2 \sigma_{v+1} \sigma_v$ будет изменяться с ростом v приблизительно по тому же закону, что и плотность числа состояний σ_v . Коэффициент пропорциональности будет приблизительно равен произведению выражений (22) и (23), т. е.

$$d_{v+1,v}^2 \sigma_{v+1} \sigma_v \sim \frac{5}{3} \frac{d_{10}^2}{\Delta\omega_{ан}} \frac{\sigma_v}{v}. \quad (24)$$

Что касается самой плотности числа состояний σ_v , то закон ее роста как функции v определяется интенсивностью межмодового взаимодействия. В работе полагается, что

$$\sigma = \text{const } v^m. \quad (25)$$

Так, полная плотность числа состояний для молекулы SF_6 , как показывает простой квазиклассический расчет, меняется по степенному закону с показателем $m=14$ (на единицу меньше полного числа колебательных степеней свободы).

Остановимся коротко на механизме переходов в квазиконтинууме [14]. Из формул (20), (21) следует, что при $v \geq 3$ расстояние между «дном» мультиплета v и «потолком» $v+1$ превышает ω_{10} и, следовательно, возможны резонансные переходы между соответствующими состояниями этих мультиплетов с поглощением или излучением фотонов, частота ω которых близка к ω_{10} . Поэтому резонансное поглощение большого числа фотонов возможно, если существует механизм, позволяющий молекуле после попадания в состояния вблизи «потолка» мультиплета v опуститься вглубь его настолько, чтобы стал возможен резонансный переход в состоянии вблизи «потолка» мультиплета $v+1$. Подобное «погружение» в глубь мультиплета возможно за счет увеличения вращательной энергии молекулы.

Действительно, из состояния вблизи «потолка» мультиплета (v, j) молекула может резонансно перейти в состоянии мультиплета $(v-1, j+1)$ и затем в состоянии мультиплета $(v, j+2)$. При этом она окажется погруженной в глубь последнего мультиплета на энергию $4B(j+3/2)$ (рис. 2). Нетрудно оценить, сколько раз подобный процесс должен повториться, прежде чем молекула сможет перейти в мультиплет с $v'=v+1$. Согласно (20), (21) расстояние между потолками мультиплетов v и $v+1$ равно

$$\omega_{1,0} - \frac{4}{5} \Delta\omega_{ан} v$$

и, следовательно, для того чтобы стал возможен резонансный переход между состояниями этих мультиплетов с поглощением фотона частоты ω , молекуле достаточно увеличить свою вращательную энергию на величину

$$\Delta W_{\text{rot}}(v) = \frac{4}{5} \Delta\omega_{\text{ан}} v + \Delta\omega, \quad (26)$$

где $\Delta\omega = \omega - \omega_{10}$ — величина расстройки. Минимальный прирост вращательной энергии при попадании молекулы в мультиплет v поэтому равен

$$W_{\text{min}}^{\text{rot}}(v) = \frac{2}{5} \Delta\omega_{\text{ан}} v^2 + \Delta\omega v.$$

Аналогичные рассуждения позволяют утверждать, что, добравшись до мультиплета v , молекула не может увеличить свою вращательную энергию более чем на

$$W_{\text{rot}}^{\text{max}}(v) = \frac{3}{5} \Delta\omega_{\text{ан}} v^2 + \Delta\omega v. \quad (27)$$

Так, молекула SF_6 для того, чтобы добраться до диссоционного предела $N \sim 40$, должна набрать $W_{\text{rot}}^{\text{min}}(N) \sim 1860 \text{ см}^{-1}$ вращательной энергии, что соответствует примерно двум фотонам возбуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Амбарцумян Р. В., Летохов В. С., Рябов Е. А., Чекалин Н. В. «Письма в ЖЭТФ», 1974, 20, 273.
2. Isenor N. R., Merchant V., Hallswarth R. S., Richardson M. S. «Can. J. Phys.», 1973, 51, 1281.
3. Акулин В. М., Алимпов С. С., Карлов Н. В., Шелепин Л. А. ЖЭТФ, 1975, 69, 837.
4. Lethov V. S., Makarov A. A. «Opt. Comm.», 1976, 17, 250.
5. Амбарцумян Р. В., Горохов Ю. А., Летохов В. С., Макаров Г. Н., Пурецкий А. А. «Письма в ЖЭТФ», 1976, 23, 26.
6. Blombergen N. D., Cantrell C. D., Larsen D. M. Proc. of the Loen Conference. Norway, June, 1976, p. 6—11.
7. Амбарцумян Р. В., Горохов Ю. А., Летохов В. С., Макаров Г. Н., Пурецкий А. А., Фурзиков Н. П. «Письма в ЖЭТФ», 1976, 23, 217; Ambartzumian R. V. Proc. of the Loen Conference. Norway June, 1976, p. 6—11.
8. Летохов В. С., Макаров А. А., Рябов Е. А. ДАН СССР, 1973, 75, 212.
9. Larsen D. M., Bloembergen N. D. «Opt. Comm.», 1976, 17, 254.
10. Акулин В. М., Алимпов С. С., Карлов Н. В., Сартаков Б. Г. ЖЭТФ, 1977, 72, 88.
11. Kolodner P., Winterfeld C., Yablonovitch E. «Opt. Comm.», 1977, 20.
12. Алимпов С. С., Баграташвили В. И. и др. «Письма в ЖЭТФ», 1977, 25, 582.
13. Akhmanov A. S. et al. «Opt. Comm.», 1977, 23, 357.
14. Платоненко В. Т. «Письма в ЖЭТФ», 1977, 25, 52.
15. Van Hove L. «Physica», 1955, 21, 517.
16. Файн В. М. ЖЭТФ, 1962, 42, 1076.
17. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М., 1968, с. 141.

МГУ. Кафедра
волновых процессов