

А. С. АХМАНОВ

МНОГОФОТОННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ МОЛЕКУЛ ИЗ МНОГИХ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ

1. Введение. В последние несколько лет проблема разделения изотопов лазерными методами стала предметом детального изучения во многих лабораториях [1—3]. Такой интерес к этим работам вызван тем, что возможно применение лазерных методов разделения изотопов в промышленном масштабе. Несмотря на большое количество принципиально возможных способов применения лазеров для разделения изотопов, лишь 2—3 из них близки к практическому применению. Один из этих методов основан на явлении бесстолкновительной диссоциации молекул в сильном ИК-поле. Явление бесстолкновительной диссоциации наблюдалось для многоатомных молекул: SF_6 , BCl_3 , OsO_4 , C_2H_4 , SiF_4 и многих других. С использованием этого эффекта проведено успешное разделение изотопов многих элементов [1]. В последние годы проведены эксперименты по наработке весовых количеств изотопов серы с использованием импульсно-периодического CO_2 -лазера [4].

2. Основные черты многофотонного возбуждения и диссоциации молекул. Теория явления бесстолкновительной диссоциации до конца не ясна. Описанные эксперименты проводятся в условиях, когда длительность импульса ИК-излучения меньше времени между столкновениями молекул в газе. Таким образом, излучение CO_2 -лазера взаимодействует с изолированной молекулой. Для достижения границы диссоциации молекуле типа SF_6 необходимо поглотить ~ 40 ИК-фотонов. Прямое возбуждение по одной колебательной моде осложняется тем, что излучение, резонансное колебательному переходу $v=0 \rightarrow v=1$, не резонансно последующим переходам ввиду сдвига колебательных уровней за счет ангармонизма. Простой расчет показывает, что в полях $I \cong 20$ МВт/см², при которых наблюдается диссоциация, полевое уширение колебательного перехода меньше ангармонического сдвига и, следовательно, возбуждение высоких уровней определенной колебательной моды невозможно.

Попытка объяснения явления основана на том, что у многоатомных молекул колебательные уровни энергии начиная с некоторого лежат столь плотно, что образуют, по существу, квазиконтинуум колебательных состояний [5]. Поэтому молекула, достигшая квазиконтинуума, будет всегда находиться в резонансе с ИК-полем, и ее дальнейшее возбуждение не представляет труда.

Таким образом, явление описывается трехступенчатой моделью [6, 7]:

- 1) возбуждение нескольких первых (4—6) уровней энергии;
- 2) набор энергии в квазиконтинууме;
- 3) диссоциация колебательно-возбужденных молекул.

Показано, что именно свойствами квазиконтинуума определяется порог диссоциации. Предполагается, что после возбуждения нескольких первых колебательных уровней одной моды происходит быстрая рандомизация энергии по всем модам молекулы и дальнейший набор энергии описывается как статистический термодинамический процесс; диссоциация молекул описывается теорией мономолекулярных реакций, и результаты хорошо согласуются с экспериментом.

Однако остается до конца не ясным механизм возбуждения нескольких первых колебательных уровней многоатомной молекулы. Существующие теории, объясняющие преодоление ангармонизма на нижних колебательных уровнях, не объясняют полностью экспериментальных фактов [8].

3. Эффект «узкого горла» при колебательном возбуждении молекул. Большинство экспериментов по изучению взаимодействия молекул с ИК-импульсом CO_2 -лазера основано на непосредственном измерении энергии, поглощенной в газе. Еще в первых работах было обнаружено, что молекулы SF_6 , C_2H_4 и другие в среднем по облучаемому объему поглощают довольно большое число квантов $\langle n \rangle_{\text{ср}} \sim 10$ в полях умеренной интенсивности, для которых $I \cong (10^6 - 10^7)$ Вт/см². На рис. 1 показана зависимость поглощенной энергии от интенсивности импульса для различных молекул (по [9]).

При интенсивностях $I \cong (10^6 - 10^7)$ Вт/см² полевое уширение резонансного перехода $\Delta\omega = \mu F / \hbar$ (μ — дипольный момент перехода, F — электрическое поле, \hbar — постоянная Планка) составляет $0,1 - 0,5$ см⁻¹, что

гораздо меньше ширины P - или R -ветвей колебательной полосы поглощения молекул. Отсюда был сделан вывод, что с монохроматическим излучением CO_2 -лазера взаимодействуют лишь молекулы, находящиеся на определенных вращательных подуровнях, переходы с которых резонансны полю. Ввиду теплового распределения молекул по вращательным подуровням доля таких молекул невелика. Это так называемый эффект «узкого горла», который проявляется в ограничении скорости колебательного возбуждения молекул [10].

Описанные выше эксперименты проведены в условиях, когда длительность импульса меньше времени вращательной релаксации в газе. В этом случае, если с полем взаимодействует малая доля (q) молекул, они должны поглощать большое число квантов $\langle n \rangle_{\text{реал}} = \langle n \rangle_{\text{ср}} / q$. Таким образом, должно иметь место колебательное супервозбуждение молекул.

С другой стороны, те же числа поглощенных квантов можно объяснить тем, что с полем взаимодействуют многие вращательные состояния. Вопрос о том, какая доля молекул в действительности взаимодействует с полем, оставался, по существу, открытым. В работе [8] было сообщено об эксперименте по зондированию заселенности вращательных уровней основного колебательного состояния в момент воздействия на молекулы SF_6 , C_2H_4 , SiF_4 мощного резонансного импульса CO_2 -лазера. Одновременное «просветление» многих вращательно-колебательных переходов было интерпретировано как результат опустошения многих колебательно-вращательных состояний монохроматическим импульсом CO_2 -лазера.

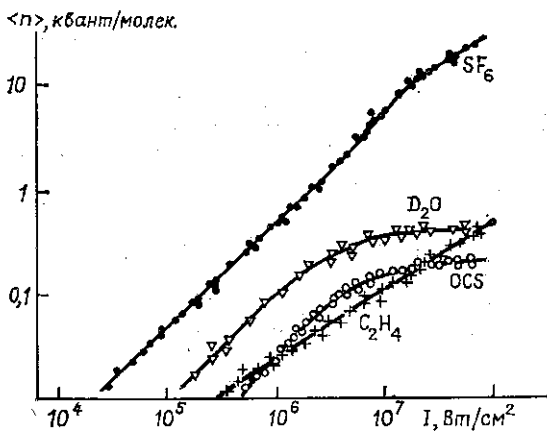


Рис. 1. Зависимость поглощенной энергии от интенсивности импульса CO_2 -лазера для различных молекул

В настоящей работе предпринята попытка выяснить роль вращательной релаксации в многофотонном возбуждении многоатомных молекул совсем другим методом. Мы измеряли величину поглощенной энергии при неизменном давлении, изменяя только длительность и энергию импульса CO_2 -лазера. Таким образом, мы могли контролировать вклад вращательной релаксации в течение импульса.

Основной вывод настоящей работы совпадает с выводом работы [8]. Для уровней энергии больше 10^{-1} Дж/см² (10^7 Вт/см² при длительности 10^{-8} с) вращательная релаксация не играет роли, так как в поглощении принимает участие основная доля молекул из большинства вращательных состояний. Поэтому эффект вращательного «узкого горла» при возбуждении многоатомных молекул является ограничивающим фактором лишь при более низких интенсивностях (меньше 10 МВт/см² для различных молекул) [11].

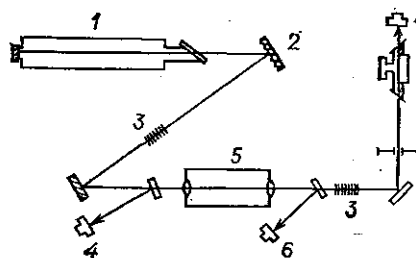


Рис. 2. Оптическая схема эксперимента

4. Описание эксперимента. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 2. В качестве источника мощного ИК-излучения использовался ТЕА CO_2 -лазер с предыонизацией на катоде 1, ранее описанный в работе [12]. Рабочая смесь: $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}=2:2:3$, давление 200 мм рт. ст. Селективный резонатор длиной 5 м с дифракционной решеткой 2 позволял

производить перестройку по вращательным линиям. Импульс излучения имел практически треугольную форму с длительностью по полувысоте 1,5 мкс и энергией 20 Дж. Для укорочения импульса был применен оптический пробой в воздухе. Для этого излучение направлялось в камеру 5 длиной 30 см, на входе и выходе которой стояли софокусные линзы $f=15$ см. Варирование давления в камере от 0 до 1 атм позволяло получать импульсы длительностью 15 нс, 75 нс, 1,5 мкс. Импульс длительностью 400 нс получался при использовании смеси $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}=4:1:16$ при давлении 400 мм рт. ст. Длительность импульса контролировалась приемником типа «*Photon-drag*» (6), сигнал которого подавался на скоростной осциллограф. Измерение поглощенной энергии осуществлялось в оптико-акустическом детекторе (ОАД) 7 [9]. Сигнал с конденсаторного микрофона ОАД, пропорциональный поглощенной в ОАД энергии, подавался через усилитель на запоминающий осциллограф. Динамический диапазон ОАД составляет 5 порядков по поглощенной энергии. Энергия импульса, попадающего в ОАД, измерялась калориметром 4. Для выравнивания энергий в импульсах различной длительности перед ОАД ставились тефлоновые и CaF_2 -ослабители 3. В такой геометрии максимальная плотность энергии составляла $E=23$ мДж/см². Для получения больших плотностей энергии излучение фокусировалось в ОАД линзой $f=60$ см, что позволило достичь плотностей $E=1$ Дж/см².

5. Результаты экспериментов. Поглощение импульсов переменной длительности изучалось в трех молекулах — SF_6 , C_2H_4 , CH_3F , обладающих различными типами симметрии.

В молекулах SF_6 , C_2H_4 наблюдался эффект опустошения многих вращательных состояний в экспериментах с зондированием [8].

Эксперименты с SF_6 велись при давлении $P=0,25$ мм рт. ст. На рис. 3, а показана зависимость поглощенной энергии от длительности

импульса при фиксированной падающей энергии. Частота возбуждающего поля $P(20)$, $\nu=944,195 \text{ см}^{-1}$ лежит в P -ветви полосы ν_2 для SF_6 . Эксперименты проведены для импульсов длительностью 15 нс, 75 нс, 400 нс, 1,5 мкс, что при давлении SF_6 0,25 мм рт. ст. (время вращательной релаксации 160 нс), соответствует переходу из бесстолкновительного режима в режим, когда вращательная релаксация идет эффективно. Из рисунка видно, что при плотностях падающей энергии $E=23 \text{ мДж/см}^2$ (кривая 1) различие в поглощенной энергии из длинного и короткого импульсов не превышает 30%, т. е. включение вращательной релаксации не вносит существенного вклада в поглощение.

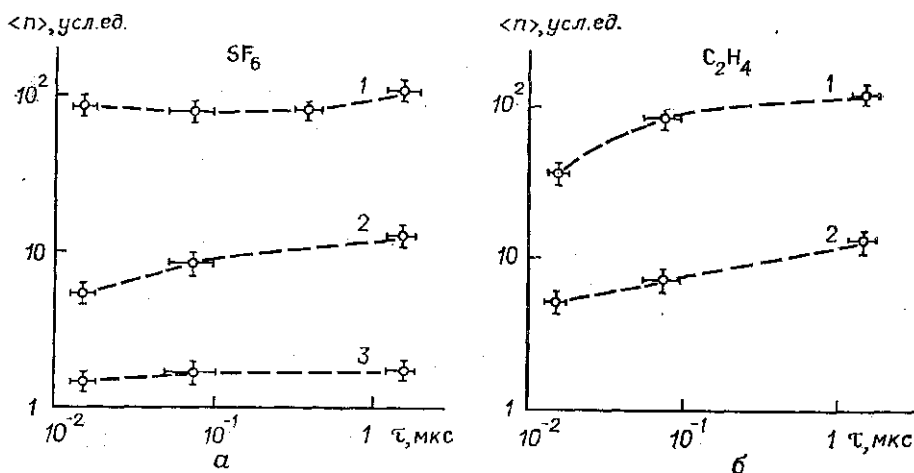


Рис. 3. Зависимость энергии, поглощенной в SF_6 (а) и C_2H_4 (б) от длительности импульса. а: $P=0,25 \text{ мм рт. ст.}$, 1 — $E=23 \text{ мДж/см}^2$, $\nu=944,195 \text{ см}^{-1}$; 2 — $E=0,8 \text{ мДж/см}^2$, $\nu=944,195 \text{ см}^{-1}$; 3 — $E=23 \text{ мДж/см}^2$, $\nu=975,031 \text{ см}^{-1}$; б: $P=0,5 \text{ мм рт. ст.}$, 1 — $E=23 \text{ мДж/см}^2$, $\nu=952,881 \text{ см}^{-1}$; 2 — $E=1,6 \text{ мДж/см}^2$, $\nu=952,881 \text{ см}^{-1}$

Кроме того, наблюдается малый, но заметный спад при переходе от 15 к 75 нс, т. е. проявляется небольшая зависимость от интенсивности.

При падающей энергии $E=0,8 \text{ мДж/см}^2$ (кривая 2) поглощенная энергия из длинного и короткого импульсов отличается в два раза, вклад вращательной релаксации снова весьма мал. Зависимость от интенсивности здесь не проявляется.

Была также получена аналогичная зависимость в SF_6 при настройке лазера на $\nu=975,931 \text{ см}^{-1}$, что соответствует составной полосе $\nu_2+\nu_6$ (кривая 3). Из рисунка видно, что и в этом случае различие энергий, поглощенных из длинного и короткого импульсов, мало. Кроме того, не проявляется зависимость от интенсивности, по-видимому, ввиду малого дипольного момента перехода. Аналогичные измерения были проведены в этилене (C_2H_4) при давлении 0,5 мм рт. ст. Лазер настраивался на $\nu=952,881 \text{ см}^{-1}$, что попадает в R -ветвь полосы ν_7 этилена. Результаты приведены на рис. 3, б, из которого видно, что качественно картина поглощения импульсов разной длительности в C_2H_4 та же, что и в SF_6 .

В связи с таким характером зависимости поглощенной энергии от длительности импульса несомненный интерес представляет зависимость отношения энергий, поглощенных из длинного и короткого импульсов, от падающей энергии. Результаты таких измерений приведены на

рис. 4. В случае CH_3F лазер настраивался на $\nu=1048,854 \text{ см}^{-1}$, что попадает в Q-ветвь полосы $\nu_3 \text{ CH}_3\text{F}$. Давление CH_3F составляло 0,5 мм рт. ст. (время вращательной релаксации 20 нс). Из рис. 4 видно, что для этих трех газов зависимости качественно одинаковы. Отношение близко к единице в области малых энергий — при $E=10^{-4} \text{ Дж/см}^2$, где имеет место линейное поглощение; при увеличении интенсивности отношение растет до 3,5, а затем спадает до единицы в области энергий $E=10^{-1} \text{ Дж/см}^2$ для SF_6 и C_2H_4 и $E=1 \text{ Дж/см}^2$ для CH_3F .

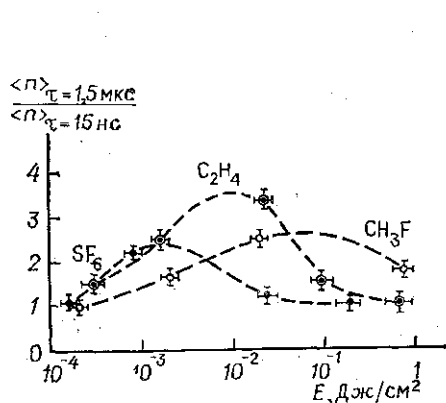


Рис. 4. Зависимость величины отношения поглощенных энергий из длинного (1,5 мкс) и короткого (15 нс) импульсов от плотности энергии возбуждения. SF_6 : $P=0,25 \text{ мм рт. ст.}$, $\nu=944,195 \text{ см}^{-1}$; C_2H_4 : $P=0,5 \text{ мм рт. ст.}$, $\nu=952,881 \text{ см}^{-1}$; CH_3F : $P=0,5 \text{ мм рт. ст.}$, $\nu=1048,854 \text{ см}^{-1}$.

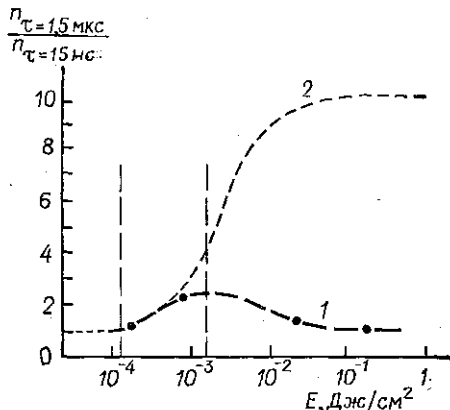


Рис. 5. Сравнение результатов эксперимента (1) и расчета (2) для молекулы

6. Обсуждение результатов. Таким образом, полученные результаты показывают, что вращательная релаксация слабо влияет на поглощение импульса ИК-излучения многоатомными молекулами. Она проявляется слегка в области малых энергий, но с ростом энергии быстро становится несущественной. Это можно объяснить тем, что даже в отсутствие столкновений имеет место чисто радиационное опустошение многих вращательных состояний даже в том случае, когда величина полевого уширения значительно меньше ширины колебательной полосы. Если считать, что излучение взаимодействует лишь с малой долей вращательных состояний, то скорость колебательного «узкого горла» должна ограничиваться эффектом вращательного «узкого горла». В этом случае отношение энергий, поглощенных из длинного и короткого импульсов на колебательном переходе $\nu=0 \rightarrow \nu=1$, легко вычисляется [10]. Для сравнения с экспериментом учтем, что в данном случае длинный импульс имел практически треугольную форму. Согласно [10] получаем

$$\frac{\langle n \rangle_{\tau=1,5 \mu\text{с}}}{\langle n \rangle_{\tau=15 \text{нс}}} = \frac{1}{q} \frac{1 - \exp \left[-\frac{q\tau_n}{\tau_{\text{вр}}} + \frac{q\tau_n^2}{2B\tau_{\text{вр}}} \ln \left(1 + \frac{2B\tau_{\text{вр}}}{\tau_n} \right) \right]}{1 - \exp(-B)}, \quad B = \frac{2E\sigma}{\hbar\omega}, \quad (1)$$

E — падающая энергия, $\tau_{\text{д}}$ — длительность длинного импульса, $\tau_{\text{вр}}$ — время вращательной релаксации, $\hbar\omega$ — энергия колебательного кванта, q — фактор заселенности, σ — сечение перехода.

На рис. 5 приводится сравнение результатов эксперимента — кривая 1 и расчета по формуле (1) — кривая 2 для SF_6 . При расчете положено: $\tau_{\text{д}}/\tau_{\text{вр}}=10$, $\sigma=4 \cdot 10^{-17}$ см², $0,01 \leq q \leq 0,1$, так как для таких q зависимость от q в этой формуле весьма слабая. В области малых энергий кривые 1 и 2 совпадают. В то же время в области больших энергий наблюдается их количественное и качественное расхождение, что говорит об ограниченности эффекта «узкого горла» и об эффективном опустошении большого числа вращательных состояний.

С этой точки зрения интересно проанализировать результаты работы [7]. В ней сравнивается поглощение импульсов 0,5 и 100 нс в SF_6 . При падающей энергии 1 Дж/см² отношение поглощенных энергий $\cong 3$. Если при этом считать, что возбуждаются вращательные состояния лишь в пределах величины полевого уширения, то отношение должно быть $\cong 14$. Таким образом, этот результат снова говорит о том, что эффективно возбуждаются многие вращательные состояния.

Эффект опустошения многих вращательных состояний должен привлекаться при анализе многофотонного возбуждения и диссоциации молекул. Действительно, если оно имеет место, то проясняется вопрос о преодолении ангармонизма на нижних колебательных уровнях, так как в молекулах типа SF_6 , C_2H_4 и других ширина колебательной полосы компенсирует сдвиг за счет ангармонизма.

7. Выводы. По-видимому, имеет место чисто радиационное опустошение всех вращательных состояний при многофотонном возбуждении многоатомных молекул в монохроматическом импульсе CO_2 -лазера.

1) Эффект «узкого горла» имеет место, но в ограниченной области интенсивностей, меньше 10^6 — 10^7 Вт/см². При увеличении интенсивности молекулы, находящиеся во многих вращательных состояниях, принимают участие в поглощении монохроматического ИК-излучения.

2) Вращательная релаксация не дает существенного вклада в поглощение интенсивного ИК-излучения.

3) Эффект радиационного опустошения многих вращательных состояний имеет место для молекул различного типа симметрии и при возбуждении в различных ветвях полос поглощения.

В заключение благодарю В. Д. Письменного за научное руководство, В. Ю. Баранова и В. С. Летохова за интерес к работе, В. Н. Баграташвили за совместное проведение экспериментов и А. А. Макарова за плодотворные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Летохов В. С., Мур С. Б. Лазерное разделение изотопов.— Квантовая электроника, 1976, № 2, 248—287; № 3, 485—516.
2. Ambartzumian R. V., Letokhov V. S. Multiplephoton laser photochemistry.— In: Chemical and biochemical applications of lasers. Ed. by C. V. Moore, 1977, 2, 200—320.
3. Карлов Н. В., Прохоров А. М. Лазерное разделение изотопов.— Успехи физ. наук, 1976, 118, 583—611.
4. Bagratashvili V. N., Baranov V. Yu. et. all. The application of the high repetition rate CO_2 laser with high average power for isotope separation by molecular dissociation in a strong IR field.— Appl. Phys., 1977, 14, 217—220.
5. Naarhoff P. C. The density of vibrational levels of polyatomic molecules.— J. Mol. Phys., 1964, N 2, 101—106.
6. Летохов В. С., Макаров А. А. Когерентное возбуждение многоуровневых систем в лазерном ИК-поле. Препринт ИСАН, 1976.

7. Black J. G., Yablonovich E., Blombergen N., Mukamel S. Collisionless multiphoton dissociation of SF₆: A statistical thermodynamic process.— *Phys. Rev. Lett.*, 1977, 38, N 20, 1131—1134.
8. Алимбиев С. С., Баграташвили В. Н. и др. Эффект опустошения многих вращательных состояний при колебательном возбуждении молекул в сильном ИК-поле.— *Письма в ЖЭТФ*, 1977, 25, 582—585.
9. Bagratashvily V. N., Knyazev I. N., Letokhov V. S., Lobko V. V. Optoacoustic detection of multiphoton absorption by molecules in strong IR field.— *Opt. Comm.*, 1976, 18, 525—531.
10. Легохов В. С., Макаров А. А. Кинетика возбуждения колебаний молекул инфракрасным лазерным излучением.— *ЖЭТФ*, 1972, 63, вып. 6(12), 2064—2076.
11. Akhmanov A. S., Baranov V. Yu. et al. Multiple-photon excitation of molecules from the many rotational states.— *Opt. Comm.*, 1977, 23, 357—365.
12. Баранов В. Ю., Борисов В. Н. и др. СО₂-лазер с энергией излучения 150 Дж.— *Письма в ЖЭТФ*, 1974, 19, 311—314.

Поступила в редакцию
21.06.78

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1980, Т. 21, № 3

УДК 535.33.08:535.337+539.1.07:539.16.194

А. А. БЕЛОВ, Н. В. РУСАНОВ

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ДИПОЛЬНЫЙ РЕЗОНАНС В ГАЗЕ

1. Введение. Методы магнитного резонанса широко используются для исследования веществ, молекулы или атомы которых обладают магнитным моментом. Молекулы многих соединений в основном состоянии не имеют магнитного момента, но обладают электрическим дипольным моментом. Для исследования таких веществ был бы очень полезен метод электрического резонанса, который, подобно методу магнитного резонанса, позволил бы наблюдать переходы между штарковскими подуровнями, соответствующими различной ориентации вектора электрического дипольного момента во внешнем поле.

Хорошо известны классические эксперименты по электрическому резонансу на молекулярных пучках [1]. Однако нам неизвестны подобные исследования в веществе в обычном макроскопическом состоянии, например в газах. Цель данной работы — рассмотрение возможности наблюдения электрического дипольного резонанса в газах.

2. Теоретический анализ электрического дипольного резонанса. Будем считать, что газ состоит из молекул типа симметричного волчка, обладающих дипольным моментом. Энергия вращения такой молекулы в отсутствие электрического поля определяется выражением [2]

$$W_{JKM}^0 = BhJ(J+1) + (C-B)K^2h, \quad (1)$$

где J , K , M — квантовые числа, определяющие соответственно кинетический момент, проекцию кинетического момента на ось симметрии молекулы и проекцию кинетического момента на некоторое выбранное направление; B и C — вращательные константы; h — постоянная Планка. В отсутствие внешнего поля энергетические уровни, определяемые соотношением (1), обладают $2(2J+1)$ -кратным вырождением. Во внешнем электрическом поле вырождение частично снимается. Каждый уровень с заданным J претерпевает штарковское расщепление на $2J+1$ подуровней. Энергия этих подуровней определяется соотношением

$$W_{JKM} = W_{JKM}^0 - E_0 d \frac{KM}{J(J+1)}. \quad (2)$$