ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ АНГАРМОНИЗМ И ИК МНОГОФОТОННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ

С. В. Амелькин, А. Н. Ораевский

УДК 539.196

Рассматривается ИК многофотонное возбуждение колебаний молекул через обертоны и составные колебания. Обсуждается влияние сильного электрического поля на процессы колебательного возбуждения молекул.

Одной из актуальных проблем молекулярной физики является проблема ИК многофотонного возбуждения высоколежащих колебательных состояний молекул ($E_V \gtrsim 10^4$ см$^{-1}$). Согласно модельным представлениям, набор энергии в области высоковозбужденных колебательных состояний многоатомных молекул происходит за счет относительно слабых резонансных переходов в квазиконтинууме /1/. Образование квазиконтинуума переходов связано с нелинейностью молекулярных колебаний. С другой стороны, нелинейность свойственна и электрооптическим характеристикам молекул. Дипольный момент молекулы μ может быть представлен в виде ряда по нормальным координатам q_i /2/:

$$\mu = \mu_0 + \sum_i \frac{\partial \mu}{\partial q_i} q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 \mu}{\partial q_i \partial q_j} q_i q_j + \ldots \qquad (1)$$

При сильном колебательном возбуждении члены высокого порядка в (1) уже не могут считаться малыми. Учет электрооптической нелинейности может привести к ряду интересных особенностей в процессе ИК многофотонного возбуждения колебаний молекул.

1. Старшие члены в разложении (1) вместе с механическим ангармонизмом обусловливают появление обертонов и составных частот в колебательных спектрах молекул. При переходах между низколежащими колебательными уровнями интенсивность обертонов и составных колебаний значительно меньше интенсивности фундаментальных полос. Однако при сильном колебательном возбуждении сечение поглощения для переходов с изменением квантовых чисел $|\Delta n| > 1$ для ряда молекул может оказаться заметно боль-

ше, чем для переходов с $|\Delta n| = 1$. В этом случае наиболее эффективный способ возбуждения молекулы должен состоять из двух этапов. На первом этапе молекула возбуждается через интенсивное фундаментальное колебание до достаточно высоких колебательных уровней n*, где сечение поглощения для обертонов и составных частот заметно возрастает. На втором этапе излучение, резонансное обертону или составной частоте (с учетом "красного сдвига" /1/), осуществляет дальнейшее возбуждение молекулы или диссоциацию.

Необходимые оценки проведем для m-го обертона колебательной моды в рамках потенциала Морзе $U = V_0(\exp^{-2aq} - 2e^{-aq})$. Матричные элементы $q^m_{n,n+s}$ между высоковозбужденными колебательными состояниями можно вычислить, исходя из квантомеханического принципа соответствия. Вычисляя фурье-компоненту $q(t)$, находим

$$q_{n,n+s} = \frac{i^s}{as}\left[\frac{2\sqrt{2MV_0}}{\hbar a(n+1/2)} - 1\right]^{-s/2}, \qquad (2)$$

где M – приведенная масса ядер.

Используя (2), можно оценить колебательный уровень n*, начиная с которого сечение поглощения для обертона с $s = m$ превосходит сечение поглощения для основной полосы с $s = 1$,

$$n^*_m \sim Na^2\left(\frac{m!\mu^{(1)}}{\mu^{(m)}}\right)^{2/(m-1)}, \qquad (3)$$

где N – число дискретных уровней для потенциала Морзе; $\mu^{(m)}$ – значения производных в разложении (1).

В качестве примера рассмотрим второй обертон колебания $\nu = 1904{,}03\ см^{-1}$ молекулы NO, для которого $\mu^{(1)} = 1{,}68$ Д/Å, $\mu^{(2)} = 11{,}6$ Д/Å^2 /3/. Принимая $a \sim 1$ Å, находим $n^*_2 \sim 0{,}1\ N$.

Анализ соотношения (3) и экпериментальных данных /2/ показывает, что рассматриваемый механизм возбуждения может быть реализован при воздействии на обертонные (составные) полосы ряда молекул с $m = 2 \div 3$.

Для оценки времени прохождения высоковозбужденных колебательных уровней воспользуемся квазиклассическим расчетом вероятности туннелирования в энергетическом пространстве колебательных состояний молекулы, дипольно взаимодействующей с электромагнитным полем E /4/:

$$t^{(m)}_{тун} \sim \frac{\hbar^2\bar{\Delta}}{4\bar{\mu}\mu_{n,n+m}|E|^2},$$

где $\bar{\Delta}$ и $\bar{\mu}$ – соответственно среднегеометрические отстройка от резонанса и дипольный момент молекулы в области состояний n. Для высоковозбужденных колебательных состояний примем $\bar{\Delta} \sim 12$ см$^{-1}$, $\bar{\mu} \sim$ 1 Д. Тогда в поле $E = 10^2$ СГС время прохождения десятка верхних колебательных уровней вплоть до границы диссоциации составит около 100 пс, что сравнимо со временем стохастизации колебательного возбуждения. Если уровни n* лежат ниже границы квазиконтинуума, то возможно достижение неполной стохастизации колебательного возбуждения за счет быстрого прохождения верхних колебательных уровней большими квантами энергии. Заметим, что ИК многофотонное возбуждение колебаний при воздействии излучением на обертонные и составные полосы для ряда молекул не менее, а в некоторых случаях и более эффективно, чем при воздействии на основные тона /1,5/. Одна из причин может состоять в нелинейном росте сечения поглощения для обертонов и составных колебаний при сильном возбуждении молекулы.

2. Сильное электрическое поле (постоянное или переменное) может заметно изменить структуру энергетического спектра молекул за счет электрооптической нелинейности. Потенциальная энергия молекулы в электрическом поле $U = -\mu E$ с учетом разложения (1) представляет собой фактически потенциальную энергию межмодового взаимодействия аналогично разложению колебательного потенциала в ряд по нормальным координатам. Поэтому в сильном электрическом поле будет происходить снятие вырождения и перемешивания тех ферми-резонансных состояний, которые в отсутствие электрического поля взаимодействуют слабо или не взаимодействуют вовсе в силу симметрии молекулы. Образование новых цепочек ферми-резонансов должно приводить к увеличению эффективности процесса многофотонного поглощения излучения молекулой.

Влияние электрического поля определяется числом резонансных колебательных уровней k и величиной штарковского сдвига μE по сравнению с дефектами ферми-резонансов Δ_K. Для высоковозбужденных колебательных состояний, где плотность уровней велика и дипольный момент молекулы (1) возрастает, значения k и $\mu E \Delta_K^{-1}$ могут быть достаточно большими.

Влияние переходов между состояниями с близкими энергиями на диссоциацию молекул в поле лазерного излучения обсуждалось в работе /6/. Однако природа этих переходов не конкретизировалась и исследование структурных изменений спектра не проводилось. Данные по электрическим параметрам молекул позволяют более целенаправленно подходить к экспериментальному изучению рассматриваемого эффекта. В работе /7/ наблюдалось увеличение выхода ИК многофотонной диссоциации молекул CF_2HCl и CF_3D

при помещении их в сильное электрическое поле ($E \sim 4$ кВ.см$^{-1}$). Возможно, это объясняется перестройкой квазиконтинуума. Однако однозначная интерпретация этих экспериментов затруднительна. Необходимы эксперименты со специально подобранными молекулами и сравнение полученных данных с результатами расчетов. Эти эксперименты могут также дать определенную информацию о молекулярном квазиконтинууме.

Авторы благодарны В.Н. Сазонову за полезное обсуждение.

Поступила в редакцию 13 августа 1984 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баграташвили В. Н., и др. Многофотонные процессы в молекулах в инфракрасном лазерном поле. "Физика атома и молекулы", т. 2 (Итоги науки и техники). ВИНИТИ, М., 1981.
2. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., Наука, 1970.
3. Penner S. S., Weber D. J. Chem. Phys., **21**, 649 (1953).
4. Акулин В. М. и др. ЖЭТФ, **74**, 490 (1977).
5. Васильев Б. И. и др. Письма в ЖЭТФ, **30**, 29 (1979).
6. Сазонов В. Н. Квантовая электроника, **5**, 563 (1978).
7. Gozel P. et al. J. Chem. Phys., **79**, 4924 (1983).