

## ВОЗБУЖДЕНИЕ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ ЛАЗЕРОМ И ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

А. Н. Ораевский, В. А. Савва

Один из способов лазерного управления химической реакцией заключается в возбуждении высоких колебательных уровней молекул. Через эти уровни идут реакции "горячих молекул" или эффективная фотодиссоциация с образованием химически активных радикалов. Оценка матричных элементов переходов<sup>1</sup> показала, что заселение высоких уровней может быть эффективным за счет многоквантовых переходов при облучении на оптической частоте, либо за счет каскадных одноквантовых переходов при облучении на колебательной частоте, т.е. в резонанс. Направленное инициирование химической реакции связано с резонансным возбуждением колебательных степеней свободы. Расчет режима такого заселения для ангармонической системы, какой является молекула, не проводился.

В настоящей работе рассчитан запас энергии, приобретаемой молекулой в поле мощного инфракрасного лазера, и населенности колебательных уровней. Можно сказать, что уровни двухатомной молекулы образуют сходящуюся последовательность  $\omega_{n,n-1} = \omega_{10} - (n-1)\Delta$ , где  $\Delta$  - константа ангармоничности. В молекулах обусловленная колебательной релаксацией ширина уровней  $T_2^{-1} \ll \Delta$  мала, поэтому заметно заселяется лишь первый возбужденный уровень. Но в мощном лазерном поле, сильно уширяющем уровни, можно ступенчатым образом заселить довольно высокие колебательные уровни.

С классической точки зрения заселению высоких уровней соответствует раскачка колебаний большой амплитуды. Дипольную молекулу характеризуем потенциалом Морза, взаимодействие с полем описывается уравнением

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + 2\alpha D [\exp(-\alpha x) - \exp(-2\alpha x)] = eE_0 \sin \omega t,$$

где  $m$  - приведенная масса,  $x$  - отклонение длины от равновесной,  $\alpha = \omega_{10} \sqrt{m/2D}$ ,  $D$  - энергии диссоциации,  $e$  - эффективный заряд. В безразмерных переменных  $\xi = \alpha x$ ,  $\tau = \omega_{10} t$ ,  $\Omega = \omega / \omega_{10}$ ,  $P_0 = eE_0 / (\omega_{10} \sqrt{2mD})$  уравнение имеет вид

$$\frac{d^2\xi}{d\tau^2} + [\exp(-\xi) - \exp(-2\xi)] = P_0 \sin \Omega \tau \quad (1)$$

В силу  $P_0 \ll 1$  (для HCl  $P_0 \sim 0,06$  при  $E_0 \sim 10^8$  в/см) вынужденные колебания близки к свободным<sup>2</sup>. Поэтому решение ищем в виде  $\xi = \ln[(c + s)^{-1} + (1 - c)^{1/2} c^{-1} \cos(\Omega \tau + \varphi)]$ . Подставляя его в (1) и опуская высшие гармоники, получим зависимость колебательной энергии  $W/D = 1 - c(\Omega^2, P_0)$  от квадрата частоты, показанную на рис. 1а для разных значений  $P_0$  (указаны числа). При этом  $c$  определяется выражением

$$2(1 - c)\Omega_{\pm}^2 = \left[ \pm P_0(1 - c)^{1/2} - c \right] c + \\ + \left[ \pm P_0(1 - c)^{1/2} + c \right] \left[ (2 - c)^2 \pm 3P_0 / (1 - c)^{3/2} c^{-1} \right]^{1/2}$$

Можно показать, что линейные участки правых ветвей резонансной кривой хорошо описываются выражением

$$W/D = 1 - \Omega_{\pm}^2 + 1,82P_0. \quad (2)$$

При облучении на частоте

$$\Omega_p = \left[ 1 - 3(P_0/2)^{2/3} \right]^{1/2} \quad (3)$$

молекула приобретает максимальную (при данной мощности  $P_0$ ) энергию

$$W_{\max}/D = 3(P_0/2)^{2/3} + 1,82P_0 \quad (4)$$

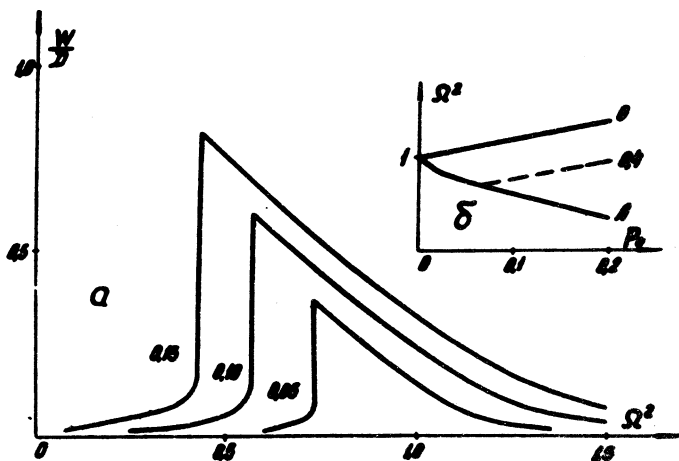
На рис. 16 резонансные области изображены в координатах  $\Omega^2$  и  $P_0$ . Если изображающая точка лежит, например, в треугольнике 0,4 - А, то молекула имеет энергию  $W/D > 0,4$ .

Формулы (2-4) позволяют качественно оценивать возможности лазерной активации молекул. Химическая реакция с участием данной молекулы протекает с заметной скоростью, если молекула имеет энергию, превышающую энергию активации  $W_a \leq D$ . Область 0,4 - А на рис. 16 соответствует образованию активных молекул для реакции с  $W_a/D = 0,4$ . Активация излучением, в отличие от термической активации, обладает селективностью. Например, возбуждая газовую смесь молекул HCl и HJ можно преимущественно инициировать реакцию  $HCl + X \rightarrow$  либо реакцию  $HJ + X \rightarrow$ . На рис. 2 построены резонансные области для этих молекул при условии  $W_a = D - 2,5$  эв для обеих молекул. Внутри конусов энергия молекулы превышает активационную, т.е. реакция идет с заметной скоростью.

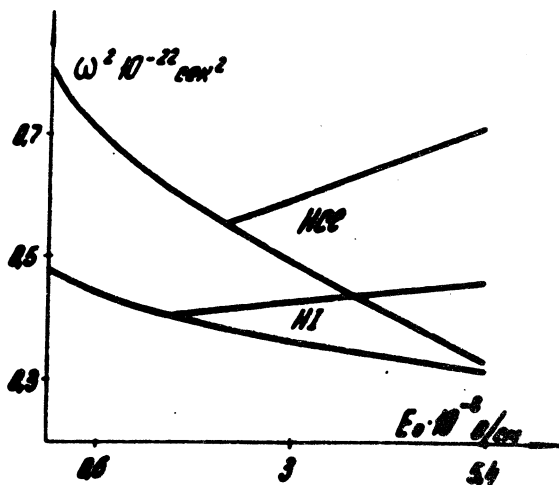
Квантовый расчет позволяет найти функцию распределения  $\rho_{ss}$  молекул по колебательным уровням, определяющую число активных частиц (их энергия больше  $W_a$ ). В уравнениях движения матрицы плотности

$$d\rho_{\lambda\lambda'}/dt = i\hbar^{-1} \sum_{n=0}^N (\rho_{\lambda n} v_{n\lambda'} - v_{\lambda n} \rho_{n\lambda'}) \quad \text{были учтены}$$

переходы с уровня  $n$  только на соседние  $n + 1$  и  $n - 1$ . Для вычисления матричных элементов дипольного взаимодействия использовались волновые функции осцилля-



Р и с. 1. Резонансные области.



Р. и с. 2. Области протекания реакций.

тора Морза<sup>3</sup>. Пренебрегая в уравнениях движения высшими гармониками, можно получить<sup>4</sup> систему уравнений для населенностей, не содержащую недиагональных элементов матрицы плотности. Средние (по высокочастотным пульсациям) значения населенностей  $\langle \rho_{ss} \rangle = a_s - a_{s-1}$ ;  $s = 0, 1, \dots, N$  находятся из системы

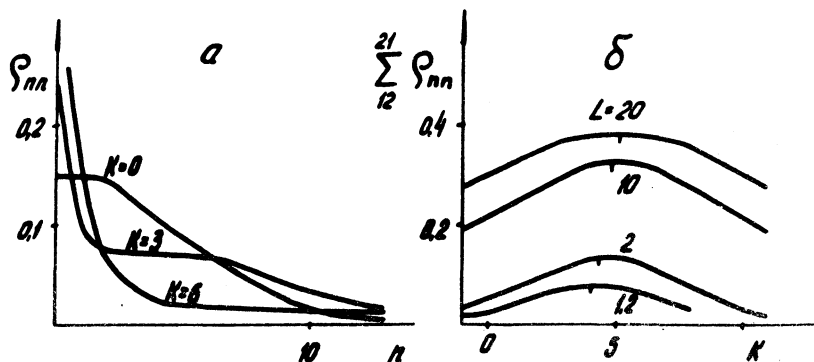
$$Ll_r(1 - \delta_{0r})a_{r-1} - \left\{ 2Ll_r + \omega_{10}^{-2}(\omega - \omega_{10} + r\Delta)^2 \right\} a_r + \\ + Ll_r(1 - \delta_{N-1,r})a_{r+1} = Ll_0\delta_{0r}; \quad r = 0, 1, \dots, N - 1. \quad (5)$$

Здесь  $a_{-1} = -1$ ;  $a_N = 0$ ,  $L = e^2 E_0^2 \cos^2(\vec{E}_0, \vec{x}) \hbar^{-2} \omega_{10}^{-4} m^{-1}$ ,

$$l_r = (r+1) \left[ 4 - (\omega_{10}\Delta^{-1} - r)^{-2} \right] (1 + \omega_{10}^{-1}\Delta)^{-2} \left[ 2\omega_{10}\Delta^{-1} - r + 1 \right]^{-1}$$

Система (5) была решена численно для разных частот  $\omega = \omega_{10} - k\Delta$ , где  $k = 0, 1, 2, \dots$  и мощностей  $L(E_0^2)$  излучения. На рис. 3а показаны населенности осциллятора Морза с 22 уровнями (молекулы галогенов) при облучении на частотах  $\omega_{10}$ ,  $\omega_{10} - 3\Delta$ ,  $\omega_{10} - 6\Delta$  и при  $L = 1, 2$ . На рис. 3б представлена сумма населенностей десяти верхних уровней того же осциллятора в зависимости от частоты излучения. Например, доля молекул  $\text{HCl}$  с энергией  $w/D > 0,5$  (частицы находятся на 15 верхних уровнях) при  $E_0 \sim 5 \cdot 10^7$  в/см и  $\omega = \omega_{10} - 2\Delta$  ( $\Delta \approx 3,6 \cdot 10^{12}$  сек<sup>-1</sup>) составляет 0,07, а при 1,3  $\cdot 10^8$  в/см составляет 0,27. Зная число образующихся под действием излучения активных молекул можно количественно оценить скорость химической реакции. Для значительного заселения уровней, близких к пределу диссоциации, требуются слишком большие мощности. При таких полях начнут проявляться нежелательные эффекты, не учтенные здесь. Однако для заселения нескольких уровней требуемые мощности вполне приемлемы. Релаксация внутри колебательной подсистемы

происходит гораздо быстрее, чем колебательно-поступательная. Это позволяет предложить следующий способ резонансной накачки. Излучение частоты  $\omega \sim \omega_{10}$  эффективно заселяет один или несколько нижних колебательных уровней, высокие уровни заселяются путем



Р и с. 3. Возбуждение колебательных уровней излучением.

быстрого колебательно-колебательного обмена. Заселение будет сохраняться в течение промежутка, мало по сравнению с временем колебательно-поступательной релаксации.

Авторы благодарят Т. Д. Круглову и В. Г. Михайлова, выполнивших численные расчеты.

Поступила в редакцию  
24 апреля 1970 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. Бункин Ф. В., Карапетян Р. В., Прохоров А. М. ЖЭТФ, 47, 216 (1964); Бункин Ф. В., Тугов И. И. Преприят ФИАН, № 173 (1969); Аскарьян Г. А., ЖЭТФ, 48, 666 (1965).
2. Slater N. V. Nature, 180, 1342 (1957).
3. Neaps H. S., Herzberg G. Z. Phys., 133, 48 (1952).
4. Львов О. И. Автореферат кандидатской диссертации, Л., 1968.