

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЦЫ СТОХАСТИЗАЦИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ МЕТОДОМ ИК ЛАЗЕРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ И ЭЛЕКТРОННОГО УДАРА

В.М.Акулин, В.Д.Вурдов, Г.Г.Есадзе, Н.В.Карлов, А.М.Прохоров,
А.А.Сусанин, Э.М.Хохлов

Обнаружены границы областей стохастичности и установлены их зависимости от частоты возбуждения колебаний для молекул CF_3I и SF_6 . Определены доли молекул, попадающих в область стохастичности при различных частотах возбуждения.

Характер фрагментации молекул под действием электронного удара зависит от их колебательного состояния¹. Если колебательное движение стохастично, то фрагментация не должна зависеть от способа возбуждения колебаний. Значит исследование процесса фрагментации колебательно возбужденных молекул в зависимости от частоты воздействия и поглощенной энергии может дать информацию о положении границы стохастичности.

Мы сообщаем о первом наблюдении границы стохастизации колебательного движения молекул и определении ее спектральной зависимости. Эксперимент выполнен на установке, описанной в¹, для молекул CF_3I и SF_6 , отличающихся своей симметрией. Лазерное возбуждение этих молекул осуществлялось в полосах поглощения колебательных мод ν_1 и ν_3 соответственно. Для определения величины поглощенной энергии использовался оптикоакустический метод.

Для того, чтобы избежать влияния изменения доли возбужденных молекул с изменением частоты и интенсивности лазерного облучения, была использована следующая процедура обработки результатов измерений. Под действием электронного удара происходит фрагментация как возбужденных, так и невозбужденных молекул. Сигнал ионного тока A_i фрагмента i складывается из сигнала от возбуждаемых и невозбуждаемых молекул. Приращение тока при возбуждении пропорционально доле возбужденных молекул q и изменению сечения образования заряженных фрагментов с ростом энергии молекулы E , $\Delta A_i \sim q \{ \sigma_i(E) - \sigma_i(0) \}$. Та же величина q определяет связь между средней поглощенной энергией W , измеряемой оптоакустически, и энергией возбужденных молекул E , $W = qE$. Отношения $(\Delta A_i/W) \sim [\sigma_i(E) - \sigma_i(0)]/E$ от величины q не зависят и определяются только энергией возбужденных молекул и характером их фрагментации, а значит могут быть выбраны как па-

метры, описывающие их состояние. Если колебательное движение стохастизовано, то при одной и той же энергии E значения этих параметров совпадают для всех частот возбуждающего ИК поля. Величина E нам не известна, но ее логарифм отличается от логарифма измеряемой величины W аддитивной добавкой, равной $\ln q$. Если подбором аддитивной добавки удается добиться в областях больших E совпадения графиков всех зависимостей $\ln W$ от параметра $\Delta A_i / W$ для различных частот возбуждения, то тем самым определяются не только граница стохастизации, но и доли возбужденных молекул.

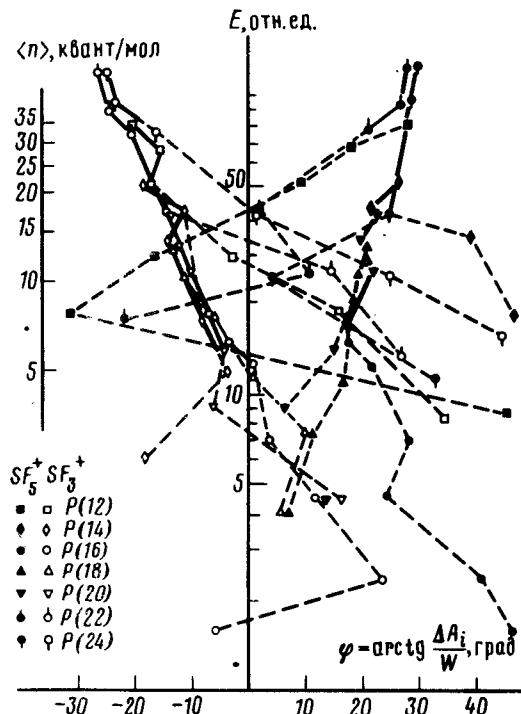


Рис. 1

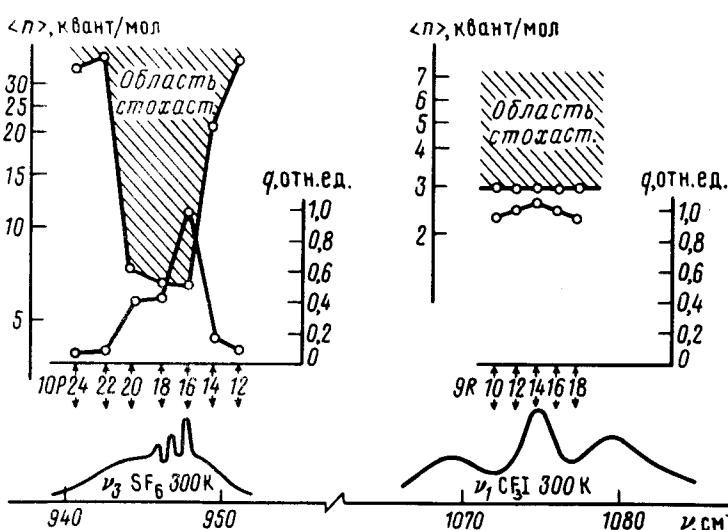


Рис. 2

Изложенная процедура была выполнена для смолекулы CF_3I по фрагментам CF_3I^+ , CF_2I^+ , CF_2^+ , CF_3^+ , CF^+ и для SF_6 по фрагментам SF_5^+ , SF_3^+ , S^+ . Ионные токи остальных фрагментов измерялись с малой относительной точностью, и поэтому для них соответствующие параметры совпадали всегда. На рис. 1 показаны зависимости $\ln E$ от $\arctg (\Delta A_i - \Delta A_0) / W$ в случае SF_6 для фрагментов SF_5^+ и SF_3^+ , полученные для линий генерации CO_2 -лазера от $P12$ до $P24$. Совмещение осуществлено перемещением кривых вдоль оси ординат. На рис. 2 по-

казаны обнаруженные таким образом границы области стохастичности колебаний и спектральные зависимости доли возбуждаемых молекул q . Для абсолютной калибровки оси ординат в единицах квант на молекулу использованы данные ², полученные для линии P20. При этом предполагалось, что результаты ² относятся к возбуждению молекулы в столкновительном режиме с q -фактором, близким к единице. Для сравнения приведены также линейные спектры поглощения газов SF₆ и CF₃I при 300 К. Кривые рис. 2 свидетельствуют о различном характере стохастизации колебательного движения в молекулах с кубическим ангармонизмом (CF₃I) и ангармонизмом четвертого порядка (SF₆). В последнем случае межмодовая связь слабее, что и проявляется, в частности, в более острой спектральной зависимости границы стохастизации.

Спектральная зависимость границы области стохастичности молекулы SF₆ своим положением, характерной формой и значением в минимуме качественно соответствует теоретической ³. Однако неточное знание констант внутри – и межмодового ангармонизма и грубость модели двух ансамблей – невозбужденных и сильно возбужденных молекул – затрудняют количественное сравнение. Заметим, что применение CO₂-лазера с плавной частотной перестройкой дает возможность более точно определить границу области стохастичности.

Полученные результаты относятся к стохастизации при возбуждении одной из ИК активных мод. Представляет интерес исследование стохастизации колебательного движения при возбуждении в различных модах, при многочастотном воздействии (ИК – ИК, ИК – УФ и т.п.), что вполне осуществимо с помощью развитой нами методики.

Литература

1. Акулин В.М., Вурдов В.Д., Есадзе Г.Г., Карлов Н.В., Прохоров А.М., Сусанин А.А., Хохлов Э.М. Письма в ЖЭТФ, 1984, 40, 53.
2. Judd O.D. J. Chem. Phys., 1979, 71, 4515.
3. Акулин В.М., Карлов Н.В. ЖЭТФ, 1980, 79, 2104.