

Письма в ЖЭТФ, том 14, стр. 178 - 181

5 августа 1971 г.

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЛАЗЕРОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО РАЗРЫВА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

Н.В.Карлов, Ю.Б.Конов, А.М.Нрохоров

В работе предлагается использовать двухступенчатое фотовозбуждение для селективного разрыва выбранных заранее химических связей молекул.

Создание мощных лазеров непрерывного действия в инфракрасном диапазоне открывает возможность управляемого воздействия на молекулярные процессы, также как инициирование и ускорение химических реакций, селективное возбуждение и разрыв химических связей. Этим вопросам уже посвящен ряд работ [1 - 6].

Серьезным препятствием для решения задачи селективного разрыва связей с помощью лазерного излучения является ангармонизм колебаний молекул. У большинства молекул процессы колебательно-поступательной релаксации на нижних уровнях идут значительно медленнее, чем обмен квантами в пределах одного типа колебаний. Это позволяет возбуждать отдельные типы колебаний при резонансном поглощении излучения с нижнего уровня. Однако вследствие ангармонизма на высоких, но еще далеких от предела диссоциации уровнях энергии начинает преобладать колебательно-поступательная релаксация [7, 8]. До тех пор, пока разогрев газа при поглощении излучения не приведет к диффузионному характеру распространения возбуждения по этим уровням, диссоциация молекул будет очень маловероятна. В случае многоатомных молекул возможна преддиссоциация при колебании, не сопровождающаяся разогревом газа и наблюдавшаяся экспериментально [1]. В обоих случаях разрывается одна и та же связь.

Для селективного разрыва выбранных заранее связей возможно использовать предлагаемое в этой работе двухступенчатое фотовозбуждение. С этой целью молекулы, резонансно поглощающие излучение лазера в инфракрасном диапазоне, одновременно облучаются светом другого лазера в видимом или ближнем УФ-диапазоне. Длина волны этого лазера подбирается таким образом, чтобы была возможна фотодиссоциация с тех уровней энергии основного электронного состояния, которые заселяются путем поглощения излучения ИК-лазера и обмена квантами при соударениях, но на колебательной релаксации которых еще не сказывается существенно ангармонизм колебаний. При этом можно использовать лазеры, квант которых недостаточен для фотодиссоциации с нижнего колебательного уровня¹⁾.

Оценим необходимые параметры лазеров. Будем исходить из следующих уравнений

$$\frac{dx}{dt} = -x + \frac{w_1}{(1+x)^2} - w_2 \frac{m-x}{1+x} \left(\frac{x}{1+x} \right)^m \quad (1)$$

$$\frac{dc}{dt} = -w_2 \left(\frac{x}{1+x} \right)^m \frac{c}{1+x}$$

Здесь $c = \sum_n f_n$, $x = \frac{1}{c} \sum_n n f_n$ (f_n - вероятности заселения уровней, нормированные так, что $c + f_g = 1$, f_g - вероятность диссоциации

¹⁾ Двухступенчатая фотодиссоциация двухатомной молекулы (HCl) при импульсном воздействии излучения неодимового лазера и его гармоники была получена недавно Р.В.Амбарцумяном и В.С.Летоховым (конференция по применению лазеров, Вашингтон, США, июнь 1971 г.).

молекулы); $\tau = t/t_k$, t_k — время колебательно-поступательной релаксации; $w_{1,2} = \frac{\sigma_{1,2} I_{1,2}}{h\nu_{1,2}} t_k$, σ_1 — сечение резонансного поглощения

ИК-кванта, σ_2 — сечение фотодиссоциации, $h\nu_{1,2}$ и $I_{1,2}$ — энергия кванта и плотность потока мощности ИК-лазера и лазера в видимом диапазоне. Предполагается, что фотодиссоциация происходит при переходе с m -го колебательного уровня на терм отталкивания или неустойчивый участок возбужденного терма. Уравнения (1) получены из системы уравнений для населенностей уровней гармонического осциллятора при условии, что распределение молекул по уровням квазистационарно и определяется величиной x — средним числом квантов, приходящихся на 1 молекулу, а величины $w_{1,2} \ll t_k/t_0$, t_0 — время обмена квантами. Последнее ограничение можно было бы не накладывать, найдя функцию распределения молекул по уровням в диффузионном приближении. Однако, как показывают оценки, для нарушения этого условия необходимы плотности потоков, которые трудно реализовать в непрерывном режиме в значительном объеме газа при давлении выше 10 тор.

Решение уравнений (1) несложно, но трудно обозримо. Необходимые оценки можно выполнить непосредственно. Далее будем считать, что $m = 10$. Если $w_2 x^m (1+x)^{-m-1} \gg 1$, то значительная часть молекул диссоциирует еще до того, как станет существенной колебательная релаксация. Величина x при этом устанавливается за время $\tau_y = \frac{1}{w_2}$, далее изменяется медленно по сравнению с τ_y и определя-

ется возбуждением и фотодиссоциацией. Если $x \approx 3$, то для осуществления этого режима необходимо $w_2 \gtrsim 70$, $w_1 \gtrsim 110$. При условии $w_2 \approx 1$ установление x происходит за время $\tau \approx 1$, а величина x определяется возбуждением и колебательной релаксацией. Если $w_1 \approx 50$, то $x \approx 3$, а значительная часть молекул распадется за время $\tau \approx 70/w_2$.

Приведем численные примеры. При давлении $p = 10$ тор для многих молекул $t_k \approx 10^{-3}$ сек, для разрешенных переходов $\sigma_1 = 10^{-16} + 10^{-17}$ см², обе величины убывают $\sim 1/p$. При $h\nu_1 = 2 \cdot 10^{-13}$ эрг $w_1 \approx 1$, если $I_1 \approx 0,2 + 2$ вт/см². Если $\sigma_2 = 10^{-19}$ см², $h\nu_2 = 4 \cdot 10^{-12}$ эрг, то $w_2 \approx 1$ при $I_2 \approx 4 \cdot 10^3$ вт/см². При доступных в настоящее время интенсивностях излучения двухступенчатая диссоциация может быть осуществлена, в частности, и быстрее, чем время колебательной релаксации.

Интересно с точки зрения двухступенчатой диссоциации возбуждение молекул CF_3I ($\nu_1 = 1073$ см⁻¹) CO_2 -лазером. Непрерывный спектр поглощения этих молекул с нижнего колебательного уровня начинается с 35500 см⁻¹, и возможно, что возбуждение около 10 колебательных уровней окажется достаточным для диссоциации этой молекулы излучением 2-й гармоники неодимового лазера (~ 20000 см⁻¹).

В заключение отметим, что резонансное фотовозбуждение колебаний молекул может существенно увеличить скорость фотодиссоциации от

широкополосных источников видимого света за счет увеличения числа каналов фотодиссоциации.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
18 июня 1971 г.

Литература

- [1] Н.В.Карлов, Ю.Н.Петров, А.М.Прохоров, О.М.Стельмах. Письма в ЖЭТФ, 11, 220, 1970.
 - [2] Н.Д.Артамонова, В.Т.Платоненко, Р.В.Хохлов, ЖЭТФ, 58, вып. 6, 2195, 1970.
 - [3] S.W.Mayer, M.H.Krook, R.W.F.Gross, D.J.Spencer, APL, 17, 516, 1970.
 - [4] R.T.Menzies, N.George, M.L.Bhanmik, IEEE Journ. Quant. Electr. QE - 6, №12, 800, 1970.
 - [5] N.R.Isenor, M.C.Richardson, APL, 18, 224, 1971.
 - [6] Ю.В.Афанасьев, Э.М.Беленев, А.П.Маркин, И.А.Полуэктов, Письма в ЖЭТФ, 13, 462, 1971.
 - [7] С.Е.Треанор, J.W.Rich, R.G Rehm, J. Chem. Phys. 48, 1798, 1968.
 - [8] Б.Ф.Фордиец, А.И.Осико, Л.А.Шелепин. Препринт ФИАН №17, 1970; препринт ФИАН №63, 1970.
-