

## ВОЗБУЖДЕНИЕ НЕПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ С ПОМОЩЬЮ ВЫНУЖДЕННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ

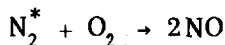
В. Архипов, Н. Г. Васов, Э. М. Беленов, Б. Н. Дуванов,  
Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский

1. Нами изучалась возможность получения высоковозбужденных неполярных молекул с помощью вынужденного комбинационного рассеяния.

Хорошо известно, что процесс вынужденного комбинационного рассеяния на колебательных уровнях молекул происходит наиболее эффективно в жидкостях. В то же время быстрая релаксация в жидкости затрудняет получение высоковозбужденных колебательных состояний и их индикацию. Для определения этой трудности нами использовалась следующая схема эксперимента. Излучение рубинового ОКГ с энергией  $0,8 + 4$  Дж и длительностью импульса  $\tau = 3 \cdot 10^{-8}$  сек, фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 25 см в кювету с жидким азотом для получения излучения стоксовой частоты. На выходе кюветы устанавливались полосовые фильтры, выделяющие основную и первую стоксову компоненту, которые затем фокусировались линзой с  $f = 5$  см в кювету, заполненную смесью 50%  $O_2 + 50\%$   $N_2$  или воздухом при сравнительно низком давлении в 300 тор. Размер пятна в фокусе  $\sim 1,5$  мм.

Излучение лазера  $\hbar\omega_L$ , направляемого в кювету низкого давления, в присутствии интенсивной стоксовой компоненты  $\hbar\omega_s$  должно эффективно заселять колебательные уровни азота, поскольку стоксова частота, полученная при рассеянии на жидком азоте, удовлетворяет резонансному условию  $\omega_s = \omega_L - \Omega$ , где  $\Omega$  – колебательная частота  $N_2$ .

Индикация получения колебательно возбужденного азота проводилась по появлению в смеси окислов азота NO в результате реакции



( $N_2^*$  – колебательно возбужденный азот). Анализ смеси до и после облучения производился на масспектрометре. Установлено, что при действии на смесь  $N_2 + O_2$  основной и стоксовой частот происходит окисление азота. При действии на смесь только основной лазерной частоты окиси азота обнаружено не было.

2. Процесс заселения колебательных уровней азота можно описать следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial \epsilon} (I_q + I_{vv} + I_{vT}), \quad (1)$$

где  $F(t, \epsilon)$  – функция распределения молекул по энергии,

$$I_q = \Gamma_{01} \hbar\omega\epsilon, \quad I_{vv} = \frac{1}{\tau_{vv}} \epsilon \left( F + \theta \frac{\partial F}{\partial \epsilon} \right), \quad I_{vT} = \frac{1}{\tau_{vT}} \epsilon \left( F + T \frac{\partial F}{\partial \epsilon} \right) \quad (2)$$

— соответственно потоки молекул в энергетическом пространстве, вызванные взаимодействием молекулы с лазерным полем и процессами их колебательно-колебательной и колебательно-поступательной релаксации,  $\Theta$  — эффективная колебательная температура,  $T$  — поступательная температура,  $\Gamma_{01} = [6\pi T_2 \hbar^2 c^2 / (h \omega_s)^4] q_{\Omega} q_s Q_0$  — вероятность перехода молекулы между основным и первым возбужденным уровнями, обусловленная комбинационным рассеянием потока фотонов основной частоты  $q_L$  в присутствии потока фотонов стоксовой частоты  $q_s$ ;  $T_2$  — время поперечной релаксации,  $c$  — скорость света,  $Q_0$  — полное сечение комбинационного рассеяния,  $\tau_{vv}$  и  $\tau_{vT}$  — времена колебательно-колебательной и колебательно-поступательной релаксации.

Кинетическое уравнение (1) с потоками в форме (2) совпадает с аналогичным уравнением для возбуждения дипольной молекулы резонансным излучением [1, 2]. При достаточно большой длительности лазерного импульса ( $\tau_{vv} < \tau < \tau_{vT}$ ) решение (1) имеет вид  $F(t, \epsilon) = f(\epsilon) \exp\{-\gamma t\}$ , где  $\gamma$  — определяет скорость химической реакции. Если считать, что из-за ангармонизма поле возбуждает переходы только между основным и первым колебательным уровнем, величина  $\gamma$  и "колебательная" температура при достаточно больших потоках излучения  $q_s$  и  $q_L$  достигают своих предельных значений [1, 2]:

$$\gamma_{\infty} \approx \frac{\tau}{\tau_{vv}} \left( \frac{\hbar \omega}{\epsilon^*} \right)^2 \ln(\epsilon^* / \hbar \omega), \quad \Theta_{\infty} \approx \frac{\epsilon^*}{2} \ln(\epsilon^* / \hbar \omega), \quad (3)$$

где  $\epsilon^*$  — энергия активации реакции  $N_2 + O_2 = 2NO$ . Так как  $\epsilon^* \approx 2 \text{ эВ}$  [3, 4],  $\gamma \approx 5 \cdot 10^{-2} / \tau_{vv}$ ,  $\Theta_{\infty} \approx 3000 \text{ }^\circ\text{K}$ . Требуемые для насыщения потока  $q_s \approx q_L = q \approx 10^2 \text{ Мет/см}^2$  для давления газа  $\sim 300 \text{ тор}$ ,  $T_2 \approx 10^{-10} \text{ сек}$ . При  $\tau \approx \tau_{vv}$ ,  $\tau_{vv} \approx 10^{-6} \text{ сек}$ ,  $Q_0 \sim 10^{-28} \text{ см}^2$  около одного процента  $N_2$  будет окислено. Так как в наших опытах  $\tau \ll \tau_{vv}$  окисление азота происходит после окончания лазерного импульса и количество вступивших в реакцию молекул определится соотношением:

$$\Delta N = N_0 \frac{\tau k T}{\tau_{vv}} \exp\left(-\frac{\epsilon^*}{\Theta_0}\right), \quad (4)$$

где  $\Theta_0$  — колебательная температура азота в момент окончания лазерного импульса. Считая  $\hbar \omega / 2 < \Theta_0 < \hbar \omega$ , и полагая  $\tau_{vv} / \tau_{vT} \sim 10^{-3}$  из (4) находим, что  $10^{-6} \lesssim \Delta N / N \lesssim 10^{-2}$ . Из экспериментально полученного значения  $\Delta N / N = 0,04\%$  следует, что  $\Theta_0 \approx 0,7 \hbar \Omega$ .

Какова роль именно колебательно-возбужденных молекул азота в образовании окислов азота в наших экспериментах?

Известно, что в большинстве реакций с участием азота решающая роль принадлежит так называемому "активному" азоту. "Активный" азот — это либо атомарный азот [3 — 5], либо колебательно-возбужденные молекулы, находящиеся в основном электронном состоянии [4].

При термических методах окисления азота атомарный азот, по-видимому, является основной составляющей активного азота. В электрораз-

рядных методах получения NO значительная часть молекул находится в колебательно-возбужденных состояниях — обстоятельство связанное с аномально большими сечениями возбуждения электронами колебательных уровней  $N_2$  [6]. Естественнее всего полагать, что окисление азота в лазерном поле основной и стоксовой частоты происходит с участием именно колебательно-возбужденных молекул  $N_2$ . Участие в реакции атомарного азота мало вероятно. Энергия диссоциации  $N_2$   $\epsilon_D \sim 10$  эв и очень малые значения  $\Delta N/N$  получаемые из (4) при  $\epsilon^* \approx 10$  эв противоречат результатам эксперимента.

Проведенные опыты показывают, что комбинационное рассеяние может оказаться полезным для направленного стимулирования химических реакций, особенно для изучения их кинетических особенностей.

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

Поступила в редакцию  
13 сентября 1972 г.

### Литература

- [1] Н.Г.Басов, Э.М.Беленов, Е.П.Маркин, А.Н.Ораевский, А.В.Панкратов. Труды конференции "Исфаганский симпозиум по лазерной физике", 1971.
- [2] Ю.В.Афанасьев, Э.М.Беленов, Е.П.Маркин, И.А.Полуэктов. Письма в ЖЭТФ, 13, 462, 1971.
- [3] Я.Б.Зельдович, Ю.П.Райзер. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., Физматгиз, 1966.
- [4] Я.Б.Зельдович, П.Я.Садовников, Д.А.Франк-Каменецкий. Окисление азота при горении. М.-Л., изд. АН СССР, 1947.
- [5] R.A.Back, M.Menzies, C.A.Wincler. Canad J. Chem., 34, 103, 1953.
- [6] G.J.Shulz. Phys. Rev., 135A, 988, 1964.