

Ю. М. ГЕРШЕНЗОН, Н. М. КУЗНЕЦОВ

**КВАЗИСТАЦИОНАРНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ  
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ  
НИЖНИХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ**

(Представлено академиком В. П. Кондратьевым 16 VII 1974)

Возбуждение молекул электромагнитным полем является одним из эффективных способов стимулирования химических реакций и изучения динамики элементарных радиационных и ударных процессов. Возможность экспериментальных исследований такого рода значительно расширилась с появлением лазеров и, в частности, лазеров инфракрасного диапазона (<sup>1-6</sup>).

При оптической накачке на один или несколько нижних колебательных уровней поглощаемая энергия переходит в энергию диссоциации путем постепенного «подъема» молекулы по колебательным уровням. В молекулярной среде с одинаковыми или близкими частотами колебаний такой подъем происходит сначала за счет почти резонансного  $V-V$  обмена, а затем, начиная с некоторой граничной энергии  $\epsilon^*$ , почти исключительно за счет  $V-T$  процессов. Граница  $\epsilon^*$  определяется равенством интенсивности  $V-V$  и  $V-T$  переходов (<sup>7</sup>). Величина  $\epsilon^*$  слабо зависит от температуры и определяется соотношением  $\theta(\epsilon^*)/\theta \approx 0,7$ , где  $\theta(\epsilon^*)$  и  $\theta$  — характеристические температуры колебания осциллятора при энергии возбуждения  $\epsilon = \epsilon^*$  и  $\epsilon = 0$  соответственно. Отношение  $\epsilon^*$  к энергии диссоциации  $D$  зависит от вида молекулы, но обычно отношение  $(D - \epsilon^*)/\epsilon^*$  по порядку величины равно единице (<sup>7</sup>). При  $kT \ll D$  энергия  $D - \epsilon^*$ , теряемая поступательно-вращательной (п.в.) подсистемой на диссоциацию одной молекулы, достаточна для того, чтобы привести к сильному охлаждению газа и прекращению реакции прежде, чем успеет прореагировать сколь-нибудь значительное его количество. Скорость дальнейшей диссоциации определяется интенсивностью источников п.в. движения. Роль одного такого источника играет колебательная релаксация, в результате которой поглощенная энергия лазерного облучения переходит из колебательной подсистемы в поступательно-вращательную. Другим источником может служить нерезонансный обмен колебательными квантами. Нагрев газа за счет нерезонансного обмена максимален в том случае, если излучение поглощается невозбужденными молекулами и составляет (при отсутствии  $V-T$ -релаксации) около  $\theta - \theta(2^*)$  на один акт диссоциации. Это всегда меньше п.в. энергии  $D - \epsilon^*$ , необходимой для диссоциации одной молекулы. Поэтому колебательная релаксация является по существу единственным источником п.в. энергии и, следовательно, характерное время диссоциации не может быть меньше времени колебательной релаксации.

Обмен колебательными квантами в однокомпонентном газе происходит значительно быстрее релаксации. Поэтому в процессе диссоциации при энергиях  $\epsilon < \epsilon^*$  быстро устанавливается распределение Трипора по нижним колебательным уровням (<sup>7</sup>). Из качественных соображений ясно, что квазистационарные колебательная  $T_1$ , и поступательная  $T$  температуры при малых интенсивностях облучения растут с ростом интенсивности облучения, оставаясь примерно равными. При значительных мощностях облучения скорость диссоциации становится столь большой, что связанный с этим

отвод энергии п.в. подсистемы приведет к сильному замедлению роста  $\dot{T}$  с увеличением интенсивности накачки. Дальнейшее возрастание мощности потока лазерного облучения, а стало быть, и колебательной температуры, может привести к понижению стационарной поступательной температуры.

Ниже дается упрощенное математическое описание квазистационарной адиабатической диссоциации молекул под действием инфракрасного лазера с целью выяснения возможности осуществления нетермической реакции распада. Оценки показывают, что при давлениях порядка 10—100 тор дис-

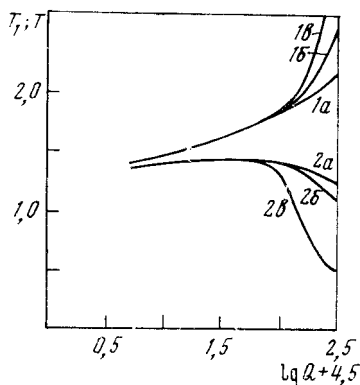


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость колебательной (1) и поступательной (2) температур от безразмерной интенсивности облучения  $Q = I\sigma/Z_0M$  для молекул с параметрами  $d=20$ ,  $g=10$ .

	$\gamma$	$A$	$n$	$\varepsilon$
a	0	$10^{-32}$	14	10
b	3	1	14	10
в	3	1	16	12

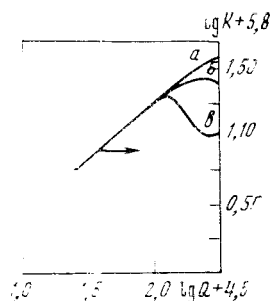


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость вероятности диссоциации на одно соударение от интенсивности облучения. Параметры  $d$ ,  $g$ ,  $\gamma$ ,  $A$ ,  $n$ ,  $\varepsilon$  те же, что и на рис. 1

социация происходит в основном вдали от химического равновесия, где рекомбинацию атомов можно не учитывать. При больших интенсивностях облучения нетрудно выбрать размер реактора, обеспечивающий адиабатичность процесса.

Математически стационарный адиабатический процесс диссоциации под действием инфракрасного лазера можно описать двумя уравнениями энергетического баланса: уравнением адиабатичности (1) и уравнением баланса поступательно-вращательной энергии (2)

$$DW = I\sigma\theta(x_0 - x_1)(AB), \quad (1)$$

$$(D - \varepsilon^*)W = (E(T_1) - E(T))/\tau. \quad (2)$$

Здесь  $W$  — скорость диссоциации,  $E$  — колебательная энергия молекулы,  $\tau$  — время релаксации колебательной энергии,  $(AB)$  — концентрация распадающихся молекул,  $x_0$  и  $x_1$  — относительные населенности нулевого и первого уровней,  $I$  — поток лучистой энергии,  $\sigma$  — эффективное сечение захвата фотона.

Приведем выражения входящих в (1) и (2) величин.

$$W = Z_0gM(AB)x_d, \quad (3)$$

здесь  $Z_0M$  — частота соударений,  $M$  — число молекул в единице объема,  $g$  — число состояний в энергетической полосе  $kT$  вблизи порога диссоциации;  $x_d$  — относительная населенность у порога диссоциации.

Считая, что до уровня  $n$ , соответствующего энергии  $\varepsilon^*$ , справедливо распределение Тринора, а выше  $\varepsilon^*$  — распределение Больцмана, имеем (7)

$$x_d = x_0 e^{-n\theta/T_1} e^{(n\theta-D)/T}; \quad x_0 = 1/Z(T_1); \quad x_1 = x_0 e^{-\theta/T_1}, \quad (4)$$

где  $Z(T_1)$  — колебательная статсумма.

Зависимости  $Z(T_1)$ ;  $E(T_1)$  от температуры определены известными соотношениями для гармонического осциллятора. Время релаксации  $\tau$  представим в форме  $\tau = AZ_0 M e^{-\gamma(D/T)^{1/2}}$  (7).

После введения безразмерных параметров  $d = D/\theta$ ;  $\varepsilon = \varepsilon^*/\theta$ ;  $Q = I\sigma/Z_0 M$  и несложных подстановок система уравнений (1) и (2) преобразуется к виду

$$e^{-n\theta/T_1} e^{(n-d)\theta/T} = \frac{Q}{dg} (1 - e^{-\theta/T}), \quad (4')$$

$$e^{-n\theta/T_1} e^{(n-d)\theta/T} = \frac{A}{g(d-\varepsilon)} e^{-\gamma(d\theta/T)^{1/2}} \frac{e^{\theta/T_1} (e^{\theta/T} - e^{\theta/T_1})}{(e^{\theta/T_1} - 1)^2 (e^{\theta/T} - 1)}. \quad (2')$$

Значения безразмерных параметров для большого числа молекул лежат в следующих пределах:  $d = 10-30$ ;  $n = 7-25$ ;  $\varepsilon = 5-20$ ,  $A = 1-10$ ;  $\gamma = 1+3$ ;  $g = 10$  (7). При решении системы уравнений (4') и (2') значения параметра накачки варьировались от  $10^{-5}$  до  $10^{-2}$ . Система уравнений (4') и (2') решалась на ЭВМ относительно переменных  $T_1/\theta$  и  $T/\theta$ .

На рис. 1 приведены зависимости колебательной ( $I$ ) и поступательной (2) температуры, выраженных в единицах характеристической температуры  $\theta$ , от безразмерной интенсивности облучения  $Q$ .

На рис. 2 приведены зависимости вероятности диссоциации на одно соударение  $K = g \cdot x_d$  от  $Q$ .

Указанные зависимости получены для значений параметров  $d = 20$ ,  $g = 10$ . Кривые  $a-g$  соответствуют различным функциональным зависимостям времени релаксации и константы скорости реакции от поступательной температуры. Отметим, что в случаях  $a$  и  $б$  время релаксации в точке максимальной поступательной температуры одинаково. Следует указать, что при  $T_1 \gg \theta$  запись  $E$  и  $Z$  в приближении гармонического осциллятора является грубой, так как при  $T_1 \rightarrow \infty$ :  $E \rightarrow \infty$  и  $Z \rightarrow \infty$ , в то время как истинные значения  $E$  и  $Z$  конечны:  $E \leq \varepsilon^*/2$ ;  $Z \leq n$ . Для оценки связанных с этим погрешностей энергия и статсумма ангармонических осцилляторов аппроксимировались также в виде

$$1/E = 1/E_1 + 2/\varepsilon^*; \quad 1/Z = 1/Z_1 + 1/n; \quad E_1 = \theta / (e^{\theta/T_1} - 1); \\ Z_1 = 1 / (1 - e^{-Q/T_1}), \quad (5)$$

где  $E_1$  и  $Z_1$  — энергия и статсумма гармонического осциллятора. Расчет с использованием (5) не меняет качественной картины.

Полученные результаты качественно объясняются следующим образом. По мере возрастания мощности облучения эффективное время оптической накачки  $\tau_1 = 1/I\sigma$  уменьшается, приближаясь к  $\tau$ , и положительная разность  $E(T_1) - E(T)$  возрастает. С дальнейшим увеличением  $Q$  и  $T_1$  все с большей точностью справедливо равенство  $E(T_1) - E(T) \approx T_1 - T \approx T_1$ , с учетом которого скорость диссоциации выражается в виде:

$$W = \frac{1}{d-\varepsilon} \frac{E(T_1)}{\tau} \approx \frac{1}{d-\varepsilon} \frac{T_1}{\tau}. \quad (6)$$

В то же время, согласно (3, 4),

$$W = Z_0 g M (AB) (1 - e^{-\theta/T_1}) e^{-n\theta/T_1} e^{(n\theta-D)/T}. \quad (7)$$

Приравнивая (6) и (7), легко видеть, что с ростом  $T_1$  поступательная температура уменьшается. Аналогичным образом можно дать интерпретацию не монотонной зависимости  $K$  (рис. 2),

Отметим, что при температурах  $T/\theta \sim 1$ ;  $T_1/\theta > 1$ , где имеется немонотонность  $K$  зависимость времени колебательной релаксации в действительности по ряду причин может быть более слабой по сравнению с зависимостью Ландау — Теллера, вследствие образования молекулярных комплексов, увеличения роли сил межмолекулярного притяжения и из-за ангармоничности колебаний при больших значениях  $T_1$ . Поэтому не исключено, что полученная в приближении Ландау — Теллера сравнительно слабая немонотонность  $K$  может оказаться ненаблюдаемой. При очень больших колебательных температурах ( $n\theta/T_1 \sim 1$ ) заселенность уровня  $n$  достигает максимума и дальнейшее уменьшение скорости диссоциации и охлаждение газа с увеличением  $Q$  прекращается.

Для того чтобы более наглядно представить возможность осуществления неравновесной стационарной диссоциации, на рис. 3 отложена зависимость вероятности релаксации  $S$  от  $Q_m$ , накачки, необходимой для достижения максимума поступательной температуры  $T_m$ : наклонная прямая получена для набора значений параметра  $A$  при  $\gamma=0$ . При  $Q_m$  и  $T_m$  практически не зависят от вариации основного параметра  $n=14-18$  ( $d=20$ ). Условная вертикальная прямая  $Q=10^{-2}$  ограничивает максимальную скорость лазерной накачки, которая лимитируется процессом  $V-V$  обмена. Неравновесная диссоциация имеет место внутри угла  $\alpha$  на рис. 3. Смещение вертикальной границы вправо, а также уменьшение  $d$  расширяют зону неравновесной квазистационарной диссоциации.

В настоящей работе не ставилась задача описания неравновесной стационарной диссоциации каких-либо конкретных молекул. В зависимости от их параметров стационарная диссоциация под действием н. к. излучения может протекать в условиях  $T_1 \approx T$  или  $T_1 > T$ . Авторы надеются, что экспериментальное излучение квазистационарной лазерной диссоциации явится одним из путей нахождения функциональной зависимости  $K(T_1, T)$  и  $\tau(T_1, T)$  в двухтемпературном газе.

Выражаем благодарность Е. А. Ермаковой за численные расчеты на ЭВМ.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
23 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. В. Карлов, Ю. И. Петров и др., Письма в ЖЭТФ, т. 11, 220 (1970). <sup>2</sup> Н. Г. Басов, Е. П. Маркин, А. И. Ораевский, ДАН, т. 198, 1043 (1971). <sup>3</sup> Н. Д. Аргамонова, В. Т. Плагоненко, Р. В. Хохлов, ЖЭТФ, 58, 2195 (1970). <sup>4</sup> Ю. А. Афанасьев, Э. М. Беленов и др., Письма в ЖЭТФ, т. 13, 462 (1971). <sup>5</sup> Б. Ф. Горднец, А. И. Осипов, А. А. Шелепин, ЖЭТФ, т. 72, 376 (1971). <sup>6</sup> Ю. А. Афанасьев, Э. М. Беленов, И. А. Полуэктов, Квантовая электроника, № 2 (14), 46 (1973). <sup>7</sup> Н. М. Кузнецов, Теоретич и эксп. хим., т. 7, в. 1, 22 (1971).

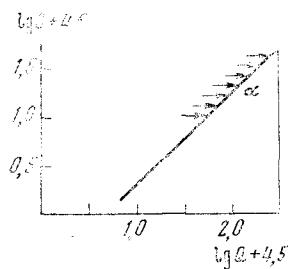


Рис. 3. Зона стационарной неравновесной диссоциации молекул.  $d=20$ ,  $\gamma=0$ ,  $n=14$ ,  $\varepsilon=10-14$