

多原子分子在强红外激光场作用下的 多光子光致离解理论*

甘子钊 杨国桢 冯克安 黄锡毅
(北京大学物理系) (中国科学院物理研究所)

提 要

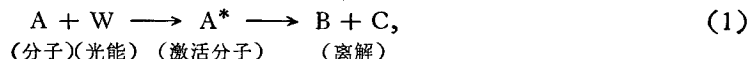
本文从非线性振动理论和单分子化学反应的观点出发, 提出一个物理模型用以解释红外激光场作用下的多原子分子瞬时离解现象。我们指出: 实验上通常观察到的离解阈值现象与非线性振动中固有的“跳变”过程有着密切的内在联系, 以 SF₆ 分子为例, 计算并分析了它的离解阈值、频率“红移”和转动补偿等过程, 得到在定量上大致与实验现象相符的结果。

一、引 言

强的红外激光能使多原子分子发生离解。许多工作表明^[1-3]: 这类离解不是与分子碰撞相联系的热离解, 而是多光子吸收的光致离解。开始有显著离解作用的光强不是很强的, 一般是几十兆瓦/厘米²的数量级。离解速率与光的频率有明显的依赖关系, 但其频率特性曲线与弱光的红外吸收频率特性曲线是不一样的, 峰值有几厘米⁻¹的移动。离解的速率(或每个光脉冲产生离解的几率)与光强或光脉冲能量的关系, 从一些报道看, 似乎还没有比较一致的结论。离解速率和同位素选择性一般随气体压强的升高而显著下降。

这类多光子光致离解的物理过程, 应该说, 还没有比较满意的解释。Bloembergen 在一系列工作^[4]中提出了从头几个分立振动能级上的量子跃迁, 转变到能量较高的准连续能级上的跃迁直至发生离解这样一个模型, 其它的一些理论分析^[5]大体上也是沿这个模型的想法进行的, 但这些工作都基本上是唯象的性质, 也还不能提供对整个现象的说明。

我们企图对这类多光子光致离解过程提供一个物理的具体理解。先概述一下思路: 多光子光致离解的过程是一类单分子化学反应过程, 分子吸收光子发生离解, 如果用反应式写出来便是:



分子 A 吸收了足以使某一原子间键断开的能量, 变成激活分子 A^{*}; 但这能量其实并不是一开始就全集中在这个将要断裂的键上的, 而是分配在分子的某些振动模式上, 然后由于各振动模式的相互“干涉”^[6], 或者说由于系统在相空间等能面上“各态历经”运动^[7], 在一段或长或短的时间后, 使这个键断裂, 分子发生离解。这段时间平均的长短, 便决定发生

* 1978 年 3 月 31 日收到。

离解的速率。分子间的碰撞会使激活分子失去能量,使它不能发生离解或降低它离解的速率,因而表现出随气压升高而离解率下降的情况。考虑到多原子分子有较多的振动模式,可以想象,激活分子的每个振动模式上的激发并不是很高的(SF_6 , BCl_3 等的热离解温度不是很高的也说明了这点)。

分子激活的过程是分子如何克服其固有的非简谐性而实现多光子吸收的过程。如果把分子看作是由其简正振动组成的振子系统,那么多光子吸收过程可以考虑为两部分,一部分是激光激活的振动模式(其振动频率近于激光的频率,并且其模式的对称性是红外激活的)吸收红外光能,激发到较高的振动激发态;一部分是通过它和其它振动模式之间的耦合激励其它振动模式。我们知道,一个非线性振子在频率相近的简谐力作用下的经典运动(例如在无线电技术中的铁磁谐振现象^[8])有两类显著不同的状态:一种是通常所谓“硬激励”的状态,激励频率与振子小振幅频率不同,振子基本上是相当于一个 ν_0 (振幅趋于零时的振动频率)频率的谐振子在外力 F 作用下的强迫振动,振幅是比较小的;另一种是“非线性共振”的情况,振子的振幅比较大,振子在这个振幅下的频率很近于外力的频率(所谓“主共振”)。多光子吸收时首先发生的是激光激活的振动模式对红外激光的“非线性共振”,它达到一个与光强相应的较大的振幅。各振动模式之间存在着耦合,因此对于其它振动模式来说,这个有较大振幅的激光激活模式又类似于一个周期性的外力,可以发生“非线性共振”(当然,这时除了可能有基波共振外,还包括可能有一般的分频共振);正如在文献[9]中曾证明的,由若干个振子耦合组成的系统,当存在着下列关系时:

$$\sum_{i=1}^n n_i \omega_i \approx 0 \quad n_i \text{ 是整数,}$$

振动能量可能较快地“均分”到各个振子上去。这点用分子振动的话来说,便是当各个模式间存在着广义的近似“费密共振”时,一个振动模式的能量就比较容易转移到其它振动模式上去。显然,对多原子分子说,这样的关系式在不同程度上总是存在的;所以,通过模式之间的耦合,又进一步间接激励了其它的振动模式。当各个模式的能量的总和超过某一键的离解能时,分子便被激活了。

可以分三个部分来叙述这项工作。第一部分是激光激活模式的激励。如前所述,在进行多光子吸收时,每个振动模式的激发不是很高的,各原子间的键也离断裂尚远,把每个振动模式看作是近线性的非简谐振子来分析是可以的。所以这部分便是讨论一个一维近线性的非简谐振子的受迫振动。但对分子来说,红外吸收有不同的振动-转动支,这使整个讨论复杂化了;但将会看到,这点在分子的激励中是起重要作用的。本文集中叙述第一部分的工作。第二部分是分析各振动模式之间的耦合,讨论怎样经过激活模式来激励其它的模式。第三部分是多光子离解的单分子反应过程。这些将在以后的文章中叙述。

二、一维近线性非简谐振子的强迫振动

1. 经典解

为了以下讨论的方便,先叙述经典力学中一维近线性非简谐振子的强迫振动。这是一个熟知的已基本上解决了的问题,本节按 Боголюбов 的平均法的方式^[10,11]简单叙述一

下结果。经典的运动方程为

$$\frac{d^2 q}{dt^2} = -\omega^2 q - \epsilon h(q) + \frac{\epsilon}{m} f(t) \cos \omega_e t, \quad (2)$$

ω 是振子的简谐频率, ω_e 是外力的频率; $\epsilon h(q)$ 是非简谐力, 它近似为 q 的高于一次的多项式, ϵ 是标志小参量; $\epsilon f(t)$ 是外力的振幅, 它是时间的慢变函数。引入复振幅 a 和 a^*

$$q = \frac{1}{\sqrt{2m\omega}} (a e^{-i\omega t} + a^* e^{i\omega t}), \quad (3)$$

并要求

$$\frac{dq}{dt} = \frac{1}{\sqrt{2m\omega}} (-i\omega a e^{-i\omega t} + i\omega a^* e^{i\omega t}). \quad (4)$$

把(3)式代入 $h(q)$, 将其写作

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{m}{2\omega}} h(q) &= \sum_{n,m} h_{nm} (a^*)^n a^m e^{i(n-m)\omega t} \\ &= \sum_s H_s e^{is\omega t}, \end{aligned} \quad (5)$$

其中

$$H_s = \sum_m h_{m+s,m} (a^*)^{m+s} a^m. \quad (6)$$

用这些记号, 运动方程(2) 写为

$$\begin{aligned} \frac{da}{dt} &= -i\epsilon \sum_s H_s e^{i(s+1)\omega t} + i\epsilon \frac{f(t)}{\sqrt{2m\omega}} e^{i\omega t} \cos \omega_e t, \\ \frac{da^*}{dt} &= i\epsilon \sum_s H_s^* e^{-i(s+1)\omega t} - i\epsilon \frac{f(t)}{\sqrt{2m\omega}} e^{-i\omega t} \cos \omega_e t. \end{aligned} \quad (7)$$

把 a 和 a^* 展开为随时间缓变的和快变的部分:

$$\begin{aligned} a &= \xi_1 + \epsilon u_{11} + \epsilon^2 u_{12} + \cdots, \\ a^* &= \xi_1^* + \epsilon u_{11}^* + \epsilon^2 u_{12}^* + \cdots, \end{aligned} \quad (8)$$

ξ_1, ξ_1^* 是缓变函数, $u_{1i}, u_{1i}^* (i=1, 2, \cdots)$ 等是快变函数。

再设

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_1}{dt} &= \epsilon \eta_{11} + \epsilon^2 \eta_{12} + \cdots, \\ \frac{d\xi_1^*}{dt} &= \epsilon \eta_{11}^* + \epsilon^2 \eta_{12}^* + \cdots. \end{aligned} \quad (9)$$

代入(7)式中, 按 Боголюбов 提出的渐近方法, 适当选择 u_{1i}, u_{1i}^* 的形式以保证按 ϵ 逐级展开的渐近性。(文献[10, 11]中有这样做的标准步骤及数字证明, 这里不必赘述。)通常取到渐近展开的第一级即能阐明非线性振动的某些基本特点, 一级近似下:

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_1}{dt} &= -i\epsilon \bar{H}_1 + i\epsilon \frac{f(t)}{\sqrt{8m\omega}} e^{i(\omega-\omega_e)t}, \\ \frac{d\xi_1^*}{dt} &= i\epsilon \bar{H}_1^* - i\epsilon \frac{f(t)}{\sqrt{8m\omega}} e^{-i(\omega-\omega_e)t}, \end{aligned}$$

$$\bar{H}_1 = \left(\sum_m h_{m-1,m} \xi_1^{m-1} \xi_{-1}^{m-1} \right) \xi_{-1}. \quad (10)$$

设

$$\xi_1 = \rho e^{-i\theta}, \quad \xi_1^* = \rho e^{i\theta}. \quad (11)$$

代入(10)式便得到

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= -\frac{\epsilon f(t)}{\sqrt{8m\omega}} \sin[(\omega - \omega_c)t + \theta], \\ \frac{d\theta}{dt} &= -\epsilon \sum_m h_{m-1,m} \rho^{2(m-1)} - \epsilon \frac{f(t)}{\rho \sqrt{8m\omega}} \cos[(\omega - \omega_c)t + \theta]. \end{aligned} \quad (12)$$

引入记号

$$\begin{aligned} \phi &= \theta - (\omega_c - \omega)t, \\ \Delta\omega(\rho) &= \epsilon \sum_m h_{m-1,m} \rho^{2(m-1)}, \end{aligned} \quad (13)$$

方程(12)便成为

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= -\frac{\epsilon f(t)}{\sqrt{8m\omega}} \sin \phi, \\ \frac{d\phi}{dt} &= [\omega + \Delta\omega(\rho) - \omega_c] - \frac{\epsilon f}{\rho \sqrt{8m\omega}} \cos \phi, \end{aligned} \quad (14)$$

ρ 是振幅缓变部分的一阶近似, ϕ 是位相缓变部分的一阶近似. 讨论振动(即(14)式的解)

在 (ρ, ϕ) 平面上的行为时, 应先找运动的平衡点, 它由方程 $\frac{d\rho}{dt} = 0$ 和 $\frac{d\phi}{dt} = 0$ 给出, 从(14)式得知这相当于

$$\omega + \Delta\omega(\rho) = \omega_c + \frac{\epsilon f}{\rho \sqrt{8m\omega}}. \quad (15)$$

不难看出, $\omega + \Delta\omega(\rho)$ 是这个非简谐振子自由振动(无外力作用时的振动)的频率与振幅的关系, 因此(15)式的解其实就是在频率-振幅图上曲线 $\omega + \Delta\omega(\rho)$ 与曲线

$$\omega_c + \frac{\epsilon f}{\rho \sqrt{8m\omega}}$$

的交点. 图1给出了可能的三种类型. 头两个图是 $\tilde{\omega} = \omega_c$ 与 $\tilde{\omega} = \omega + \Delta\omega(\rho)$ 相交的情况; 也就是说, 振幅(从零开始)变大时, 振子自由振动频率愈加接近外力频率. (a) 是对应于外力振幅较小的情形, 这时有 A_1 , A_2 和 A_3 三个交点; (b) 是对应于外力振幅较大的情形, 只有一个交点 A_3 ; (c) 是 $\tilde{\omega} = \omega_c$ 与 $\tilde{\omega} = \omega + \Delta\omega(\rho)$ 无交点的情况, 这时振幅从零开始变大时, 振子自由振动的频率愈来愈离开外力频率; 它只有一个解 A_3 . 不难证明^[8,10] A_1 和 A_3 对应于中心型平衡点; A_2 是鞍点型平衡点(非稳定的平衡点). 振动在 (ρ, ϕ) 平面上的行为表现为一些环绕平衡点运动的轨迹. 不同的轨迹相应于不同的初始条件. 图2是这些轨迹的类型. (a)(b)(c) 分别相应于图1的三种情况. 在(a)的情况下, 围绕 A_1 点的小振幅的运动是一种“硬激励”的情形. 外力还不够强, 初始能量较小的振子不能到达较大振幅的运动状态, 它相应的自由振动频率与外力的频率相差还很多. 围绕 A_3 点的运动有较大的振幅, 相应的自由振动与外力“共振”, 这是一种“非线性共振”(“主共振”^[10]). 这时它只有在振子初始能量足够大时才能实现. 情况(b)就不同, 由于外力已足够强, 初始能量为零的振子, 也能达到振幅较大的状态, 表现为只有围绕 A_3 点这

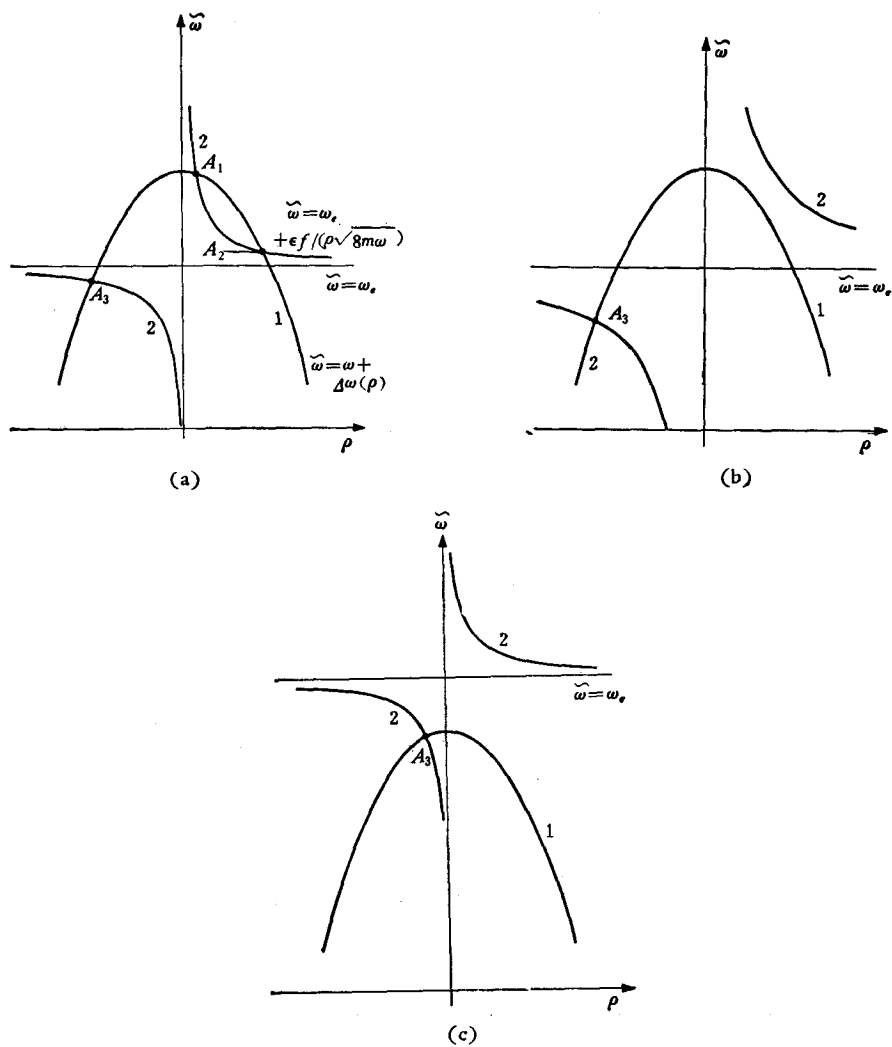


图 1

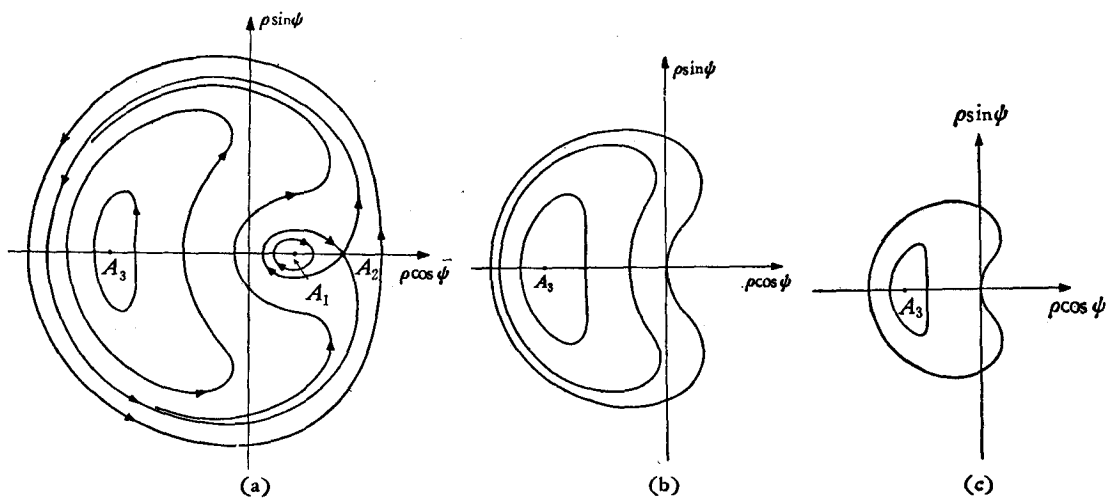


图 2

种类型的轨迹,即是实现了“非线性共振”的情况。情况(c)则不论外力有多大,都是“硬激励”的情况。在一般非线性振动的理论中,常常是用一定外力振幅 f 下,平衡点的振幅与外力频率 ω_e 的关系图来描述^[8,10],图3是分别相应于上述三种情况的这种图。不难看出,当外力振幅变大,使运动从情况(a)转变到情况(b)时,振子的振幅(能量)有一个骤然的增大,这是非线性振动中固有的“跳变”现象,下面可看到它与光致分子离解的“阈值”现象有密切的联系。

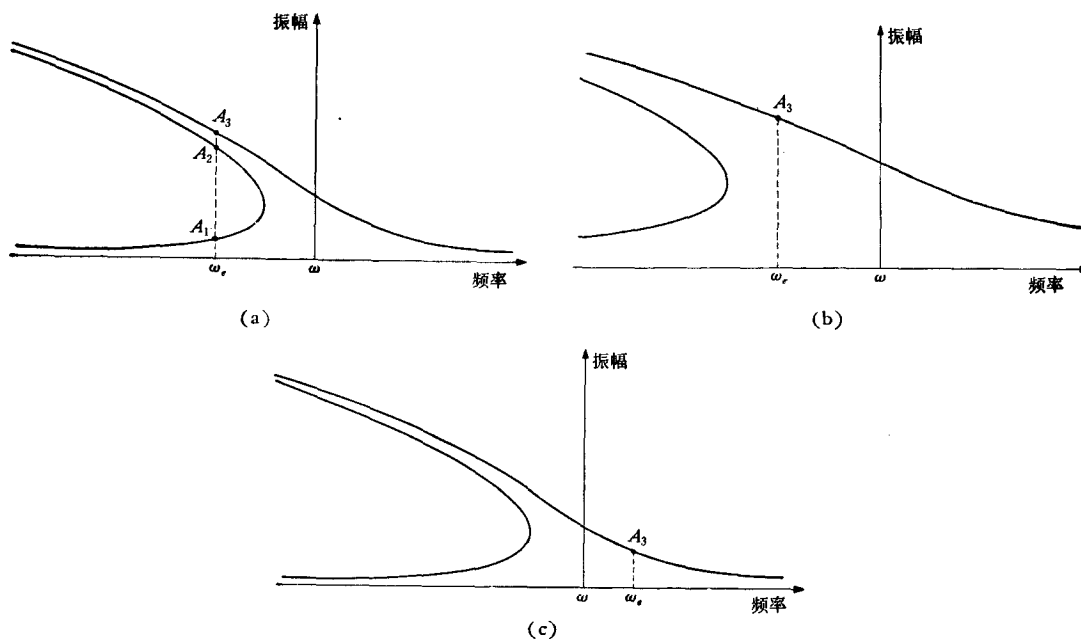


图 3

2. 量子力学解

非简谐振子在外场作用下的哈密顿量为

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 + \epsilon F(q) - \epsilon f_e(t) \cos \omega_e t \cdot q, \quad (16)$$

其中 q 和 p 分别是振子的广义坐标和广义动量; $\epsilon F(q)$ 是振子势能的非简谐项,可近似展开为 q 的高于二次的多项式; ω_e 是外场的频率; $\epsilon f_e(t)$ 是外场的振幅,它是时间的缓变函数; ϵ 是标志小参量。引入算符 a 和 a^+

$$\begin{aligned} q &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^+), \\ p &= -i \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (a - a^+), \end{aligned} \quad (17)$$

并且把多项式 $F(q)$ 对 a, a^+ 展开,取算符的正则形式

$$F(q) = F\left(\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^+)\right) = \sum_{n,m} F_{nm}(a^+)^n a^m.$$

作这个展开时,应注意 a 和 a^+ 的对易关系,尽管 $F(q)$ 只有 q 的高于二次的项,但展开式

中却会有 a^+a , $(a^+)^2$, a^2 一类的项;于是有

$$H = \hbar\omega \left(a^+a + \frac{1}{2} \right) + \epsilon \sum_n F_{nn}(a^+)^n a^n + \sum_{n \neq m} F_{nm}(a^+)^n a^m - \epsilon f_c(t) \cos \omega_c t \cdot \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^+). \quad (18)$$

把系统的 U 算符写作

$$U = e^{-i\omega t(a^+a + \frac{1}{2})} u. \quad (19)$$

u 满足的算符方程便是

$$i\hbar \frac{du}{dt} = \left\{ \epsilon \sum_n F_{nn}(a^+)^n a^n - \epsilon \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (e^{-i\omega t} a + e^{i\omega t} a^+) f_c(t) \cdot \cos \omega_c t + \epsilon \sum_{n \neq m} F_{nm} e^{i(n-m)\omega t} (a^+)^n a^m \right\} u. \quad (20)$$

(20) 式右端的第一、二两项是随时间缓变的项(因为 ω_c 比较接近 ω); 第三项是随时间快变的项; 按简谐振子本征态 $|n\rangle$ 的表象来说, 第一项是对角项; 第二、三项均为非对角项. 我们将用一种类似于经典非线性振动理论中的渐近近似的方式, 用逐级逼近的方法来求解 (20) 式.

设

$$u = e^{A_1 + \xi_1 a^+} e^{-\xi_1^* a} u_1. \quad (21)$$

代入 (20) 式中, 适当选择函数 A_1 , ξ_1 , ξ_1^* , 使关于 u_1 的方程中不含 a , a^+ 的一次方项. 利用关系式^[12]

$$\begin{aligned} e^{\xi_1^* a} a^+ e^{-\xi_1^* a} &= a^+ + \xi_1^*, \\ e^{-\xi_1 a} a e^{\xi_1 a} &= a + \xi_1, \end{aligned} \quad (22)$$

可以得到

$$\begin{aligned} i\hbar \left[\frac{dA_1}{dt} + (a^+ + \xi_1^*) \frac{d\xi_1}{dt} - a \frac{d\xi_1^*}{dt} \right] u_1 + i\hbar \frac{du_1}{dt} \\ = \epsilon \left\{ \sum_n F_{nn}(a^+ + \xi_1^*)^n (a + \xi_1)^n - \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} f_c(t) \cos \omega_c t \right. \\ \cdot [e^{-i\omega t}(a + \xi_1) + e^{i\omega t}(a^+ + \xi_1^*)] + \sum_{\substack{n, m \\ (n \neq m)}} F_{nm} e^{i(n-m)\omega t} \\ \cdot (a^+ + \xi_1^*)^n (a + \xi_1)^m \left. \right\} u_1. \end{aligned} \quad (23)$$

消去 a , a^+ 的一次方项的要求相当于方程

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dA_1}{dt} &= -i\hbar \xi_1^* \frac{d\xi_1}{dt} + \sum_n \epsilon F_{nn} (\xi_1^* \xi_1)^n + \sum_{n \neq m} \epsilon F_{nm} e^{i(n-m)\omega t} \\ &\cdot (\xi_1^*)^n \xi_1^m - \epsilon \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} f_c \cos \omega_c t (e^{-i\omega t} \xi_1 + e^{i\omega t} \xi_1^*), \\ i\hbar \frac{d\xi_1}{dt} &= \epsilon \sum_n n F_{nn} (\xi_1^* \xi_1)^{n-1} \xi_1 - \epsilon \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} f_c(t) \cos \omega_c t e^{i\omega t} \\ &+ \epsilon \sum_{n \neq m} n F_{nm} e^{i(n-m)\omega t} (\xi_1^*)^{n-1} \xi_1^m. \end{aligned} \quad (24)$$

$\frac{d\xi_1^*}{dt}$ 的方程是 $\frac{d\xi_1}{dt}$ 方程的复共轭。和前一节经典的运动方程比较, 可以发现 ξ_1 和 ξ_1^* 的方程正相应于复振幅 a 和 a^* 的方程 (7), 这只要记住那里的 $h(q)$ 是相应于这里的 $F(q)$ 的一阶微商就很明显了。(24) 式的解可以采用前节叙述的 Боголюбов 的渐近展开的方法, ξ_1 和 ξ_1^* 的缓变部份的一阶近似记为 ξ_1 和 ξ_1^* , 它所满足的方程便是类似于 (10) 和 (14) 式的样子。如果令

$$\begin{aligned}\xi_1 &= \rho e^{-i[(\omega_c - \omega)t + \phi]}, \\ \Delta\omega(\rho) &= \frac{e}{\hbar} \sum_n F_{nn} \rho^{2(n-1)},\end{aligned}\quad (25)$$

则 ρ 和 ϕ 的方程便类似于 (14) 式; 它的性质的讨论和经典非线性振动的情况相似, 也是完全标准化了的。

我们暂且放下和经典对应的物理意义不谈, 先看一下原则上来说下一步的近似该如何取得, 关于 u_1 的方程是

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{du_1}{dt} &= \left\{ e \sum_n F_{nn} \sum_{\substack{l, l' \\ \neq (1, 0) \\ (0, 1) \\ (0, 0)}} c_n^l c_n^{l'} (\xi_1^*)^{n-l} (\xi_1)^{n-l'} (a^+)^l a^{l'} \right. \\ &\quad \left. + e \sum_{n \neq m} F_{nm} e^{i(n-m)\omega t} \sum_{\substack{l, l' \\ \neq (1, 0) \\ (0, 1) \\ (0, 0)}} c_n^l c_m^{l'} (\xi_1^*)^{n-l} (\xi_1)^{m-l'} (a^+)^l a^{l'} \right\} u_1,\end{aligned}\quad (26)$$

其中 c_n^l 为二项式展开系数, 即

$$(x + y)^n = \sum_l c_n^l x^l y^{n-l}.$$

(26) 式中不包含 a , a^+ 的一次方项。最低阶的项便是 a^+a , a^{+2} , a^2 这三种; 再令

$$u_1 = e^{A_2 + \delta_2 a^+ a} e^{\xi_2 a^+ + \alpha_2 a^{+2}} e^{-\xi_2^* a + \beta_2 a^2} u_2, \quad (27)$$

代入 (26) 式中, 利用恒等式

$$\begin{aligned}e^{\xi_2^* a - \beta_2 a^2} a^+ e^{-\xi_2^* a + \beta_2 a^2} &= a^+ + \xi_2^* - 2\beta_2 a, \\ e^{-\xi_2 a^+ - \alpha_2 a^{+2}} a e^{\xi_2 a^+ + \alpha_2 a^{+2}} &= a + \xi_2 + 2\alpha_2 a^+, \end{aligned}\quad (28)$$

化简 (26) 式, 要求选择 A_2 , δ_2 , ξ_2 , ξ_2^* , α_2 , β_2 的形式使关于 u_2 的方程中不包括 a , a^+ 的一次方项和二次方项, 这样得到一组非线性的联立方程, 它的“驱动”项至少也是 $e\xi_1$ 这样的级次, 也就是说它们是比 ξ_1 更高一级的小量。

原则上说这样的步骤可以逐级地进行下去。但在实际上一般是很复杂, 甚至不可能进行的。

现在来说明这样做的物理意义。如果只取到第一级近似, U 算符便是

$$U = e^{-i\omega t(a^+ a + \frac{1}{2})} e^{A_1 + \xi_1 a^+} e^{-\xi_1^* a}. \quad (29)$$

于是, 在 $t = 0$ 时处在基态的振子, 到时间 t 时便成为

$$|\psi\rangle = e^{A_1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\xi_1^n e^{-i\omega t(n + \frac{1}{2})}}{\sqrt{n!}} |n\rangle, \quad (30)$$

这就是所谓的“相干态”;在(25)式的近似下可得到

$$|\psi\rangle = e^{A_1 - i\frac{1}{2}\omega t} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\rho e^{-i\psi})^n}{\sqrt{n!}} e^{-i\omega_c t \cdot n} |n\rangle, \quad (31)$$

它是一个以频率 ω_c , 振幅 ρ , 位相 ψ 运动的一个“波包”, e^{A_1} 是归一化因子; 在坐标表象中^[12,13], (30) 式为

$$|\psi\rangle \approx \exp \left[i \frac{\bar{p}}{\hbar} q - \frac{m\omega}{2\hbar} (q - \bar{q})^2 \right], \quad (32)$$

其中

$$\begin{aligned} \bar{q} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\xi_1 e^{-i\omega t} + \xi_1^* e^{i\omega t}) \approx \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \rho \cos(\omega_c t + \psi), \\ \bar{p} &= -i \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\xi_1 e^{-i\omega t} - \xi_1^* e^{i\omega t}) \approx -\sqrt{2m\hbar\omega} \rho \sin(\omega_c t + \psi), \end{aligned} \quad (33)$$

ρ 和 ψ 是时间的缓变函数。如所周知^[13], 这种波包是薛定谔^[14]首先指出的符合测不准关系最低限度要求的波包 ($\Delta p^2 \Delta q^2 = \frac{\hbar^2}{4}$), 当粒子运动的势场为简谐振子势场时, 这波包是不“弥散”的, 否则它必定要“弥散”; 这正是以后各级近似的物理原因。我们已经看到, 这个波包中心 ξ_1 所满足的方程正是这个振子经典力学的方程。所以可以这样说, 在第一级近似下, 得到了这个问题的经典对应, 而粒子的波函数是随外场作强迫振动的一个薛定谔“最小”波包。我们也看到在第一级近似下, 非简谐项的对角部份加上外场, 贡献了波包振动的振幅和位相的缓变部分, 而非简谐项的非对角部分贡献为运动的高次谐波项和高阶近似, 从量子力学和经典力学的对应看, 这是易于理解的。

从另一方面看, 这时振子处在态 $|n\rangle$ 的几率为

$$P_n = \frac{1}{n!} |e^{A_1}|^2 |\xi_1|^{2n} = \frac{1}{n!} e^{-|\xi_1|^2} |\xi_1|^{2n}. \quad (34)$$

这是一个泊松分布。平均振动量子数是

$$\bar{n} = \sum_n P_n n = |\xi_1|^2, \quad (35)$$

ξ_1 是随时间变化的函数, 它的主要部分是随时间缓变的 $\xi_1(t)$; 它的振幅和相角的方程是(14)和(25), 这给出了振子能级分布随时间的变化规律。

3. 分子振动的激发

如果选择非简谐势 $\epsilon F(q)$ 为

$$\epsilon F(q) \simeq \lambda q^4; \quad (36)$$

(20) 式中的对角部分便是

$$\left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \lambda [3 + 12a^+ a + 6(a^{+2}) a^2], \quad (37)$$

头一项可归结为振子零点能量的移动, 第二项可归结为简谐频率的修正。只有第三项是非线性项。相应地在(24)式中

$$\epsilon \sum_n n F_{nn} (\xi_1^* \xi_1)^{n-1} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \cdot 12\lambda |\xi_1|^2, \quad (38)$$

ξ_1 和 ξ_1^* 的缓变部分 $\bar{\xi}_1$ 和 $\bar{\xi}_1^*$ 满足的方程便是

$$i\hbar \frac{d\bar{\xi}_1}{dt} = 12\lambda \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 |\bar{\xi}_1|^2 \bar{\xi}_1 - \frac{1}{2} e \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} f_e(t) e^{i(\omega - \omega_e)t},$$

$\bar{\xi}_1^*$ 的方程为上式的复共轭. (39)

我们知道, 在 (36) 式的势场下, 分子振动谱线的频率 ν_n ($\nu = \frac{\omega}{2\pi}$) 是^[15]

$$\nu_n = \frac{1}{\hbar} (E_{n+1} - E_n) = \nu_0 + 2Xn,$$

$$X = \frac{3\lambda\hbar}{4m^2\omega^2\pi},$$

(40)

X 是所谓非简谐参量. 而相应于 (39) 式右端第二项的是

$$e \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} f_e(t) = \mu E(t),$$

(41)

其中, $E(t)$ 是光场的电矢量振幅, μ 是分子的电偶极矩在 $n=0$ 和 $n=1$ 态间的矩阵元, 采用这些分子光谱的记号, 引入

$$\begin{aligned} \bar{\xi}_1 &= \rho e^{i\theta}, \\ \phi &= \theta - (\omega_e - \omega)t, \\ F &= \frac{\mu E}{4\pi\hbar}, \end{aligned}$$

(42)

(39) 式就成为

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= -F \sin \phi, \\ \frac{d\phi}{dt} &= (\omega - \omega_e) + 4\pi X \rho^2 - 2\pi F \frac{\cos \phi}{\rho}. \end{aligned}$$

(43)

平衡点的方程 (15) 便是

$$2X\rho^3 + \frac{(\omega - \omega_e)}{2\pi} \rho - F = 0.$$

(44)

应注意到, 在写出 (43), (44) 式时, 我们没有简单地令振子的简谐频率 ω 等于 $\omega_0 = 2\pi\nu_0$. 这是因为实际的分子振动态的跃迁也同时有转动态的跃迁, 不同的转动支将有不同的频率. 因此我们在转入利用 (43) 式来讨论分子振动激发之前, 先要讨论振动-转动跃迁的问题.

三、分子的振动-转动激发

1. 等效非线性振子

为了讨论具体些, 我们将针对 SF_6 分子的情况来进行. SF_6 的激光光致离解是研究得比较多的对象. 用 CO_2 激光激发 SF_6 的 ν_3 振动模式, ν_3 振动是三重简并的, 可以选择适当的基, 使对给定的偏振状态的光场只与其中的一个振动模式作用, 所以在这个意义下可以讨论一维 ν_3 振子与外场的作用. 按文献 [16] 给的综合结果, SF_6 的 ν_3 带的三支振动-转动跃迁的频率表达式为

$$\begin{aligned}
 \nu_P(n_3, J) &= \nu_0(n_3) - 2B(1 - \xi)J + \Delta BJ^2, \\
 \nu_Q(n_3, J) &= \nu_0(n_3) + \Delta B(J^2 + J), \\
 \nu_R(n_3, J) &= \nu_0(n_3) + 2B(1 - \xi)(J + 1) + \Delta B(J + 1)^2, \\
 \nu_0(n_3) &= \nu_0 + 2X_{33}n_3.
 \end{aligned} \tag{45}$$

对于 $^{32}\text{SF}_6$,

$$\begin{aligned}
 \nu_0 &= 947.99 \text{ 厘米}^{-1}, \quad 2X_{33} = -2.46 \text{ 厘米}^{-1}, \quad B = 0.0906 \text{ 厘米}^{-1}, \\
 \xi &= 0.703, \quad \Delta B = -1.8 \times 10^{-4} \text{ 厘米}^{-1}.
 \end{aligned} \tag{46}$$

我们知道, 对于 P 支, $\Delta n = 1$ 时, $\Delta J = -1$; 但对于 Q 支, $\Delta J = 0$, 对于 R 支 $\Delta J = 1$. 把 (45) 式与 (40) 式比较, 可以发现, 如果略去与 ΔB 相联系的较小的项, 可以把 P 支看作是一个简谐频率为 $\nu_0 - 2B(1 - \xi)J_0 + \Delta BJ_0^2$ 和非谐参量 $X = X_{33} - 2B(1 - \xi)$ 的振子; 同样, Q 支相当于简谐频率为 $\nu_0 + \Delta B(J_0^2 + J_0)$, $X = X_{33}$ 的振子; R 支相当于简谐频率为 $\nu_0 + 2B(1 - \xi)(J_0 + 1) + \Delta B(J_0 + 1)^2$, $X = X_{33} + 2B(1 - \xi)$ 的振子. J_0 是 $n = 0$ 时的转动量子数. 而从上述数据可见, $2B(1 - \xi) = 0.027 \text{ 厘米}^{-1}$ 比起 $X_{33} = -1.23 \text{ 厘米}^{-1}$ 来说小得很多, 还可以进一步略去它对 X 的修正. 于是 P, Q, R 三支跃迁就分别类似于有三种不同简谐频率 ω 的振子. 以下我们就从这样一种等效非线性的角度来讨论 ν_3 振动的激发. 当然, 应当指出, 这样的讨论从理论上说还是有若干不严格的地方. 我们将在以后的工作中用更严格的方式来提这个问题, 说明等效的更严格的含义. 不过, 用这样等效的非线性振子来讨论, 图象上可以比较清晰. 还应指出, 分子按不同转动态的分布是很宽的, 对于 SF_6 , 室温下分布函数最大值是在 $J \approx 60$ 附近. 因此应讨论 J_0 从 0 到 100 以上的初始状态. 表 1 给出了不同 J_0 值下这三支等效振子简谐频率的数值.

表 1

J_0	振子简谐频率 (厘米 $^{-1}$)		
	P 支	Q 支	R 支
20	946.85	947.92	948.94
40	945.55	947.70	949.81
60	944.11	947.33	950.54
80	942.54	946.82	951.11
100	940.81	946.17	951.58
120	938.94	945.38	951.86
140	936.93	944.44	952.00

从表 1 中可以看到, 不同 J_0 的简谐频率变化范围是相当宽的, 这对今后讨论具体可能的激发类型时, 会有很大的影响.

为了计算方便, 进一步把 (43) 式写成无量纲形式, 引入

$$\tau = \omega_0 t, \quad G = \left(\frac{-4\pi X_{33}}{\omega_0} \right)^{1/2} \cdot \frac{2\pi F}{\omega_0}, \quad A = \left(\frac{-4\pi X_{33}}{\omega_0} \right)^{1/2} \rho,$$

$$W = (\omega - \omega_0)/\omega_0, \quad \omega_0 = 2\pi\nu_0,$$

于是 (43) 式变成

$$\frac{dA}{d\tau} = -G \sin \phi,$$

$$\frac{d\psi}{d\tau} = W - A^2 - (\cos \psi)^6/A; \quad (47)$$

平衡点方程是

$$A^3 - WA + G = 0. \quad (48)$$

按(46)式给的参量数值, 用龙格-库塔法求了一系列不同的 E 和不同的 ω_e (不同的激光谱线)下, 方程(47)的数值解. 具体的结果对理解分子激励的过程是很有启发的. 这将在以下的各节中分别叙述. 图4给出的是两个具体解的例子. ξ_1 的变化在 (A, ψ) 平面上表现为围绕平衡点的轨迹. (a) 是相应于 $^{32}\text{SF}_6$, $J_0 = 20$ 的 R 支, 外场 $G = 0.89 \times 10^{-5}$, 相当于光强为 5.8 兆瓦/厘米², 这是对应于图1和2的情况(a), 有三个平衡点的情况. (b) 是相应于 $^{32}\text{SF}_6$, $J_0 = 20$ 的 R 支, 外场 $G = 1.78 \times 10^{-5}$, 相应于图1和2的情况(b), 只有一个平衡点的情况. 可以看到, 从小能量的初始态出发后者的 A 比前者可达到大得多的值. 或者说后者激发到 n 较大的振动量子态有较前者大得多的几率.

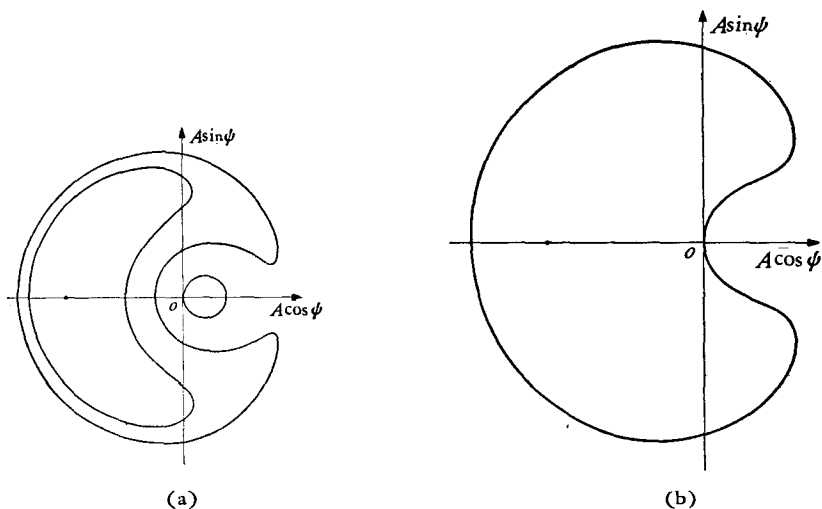


图 4

2. “转动补偿”

在文献中曾多次讨论到所谓转动补偿的问题^[4], 指的是分子按不同转动支逐级地跃迁. 这个问题在我们的模型中也是十分重要的. 为了阐明这点, 让我们具体讨论用 CO_2 的 $(001) \rightarrow (100)$ 带 $P(16)$ 来激励 $^{32}\text{SF}_6$ ν_3 模的情况. 这时它的频率 $\nu_e = 947.75$ 厘米⁻¹. 如果考虑初始态 $J_0 = 50$ 的分子; 它对应于 P, Q, R 三支的等效简谐频率分别为 944.85 厘米⁻¹, 947.54 厘米⁻¹和 950.20 厘米⁻¹. 注意到 $X_{33} < 0$, 振子自由振动频率是随振幅增大而减小的, 所以对于 P 支和 Q 支, 都是第二节中所述的情况(c), 只有一个平衡点. 对光强为 23 兆瓦/厘米² (相应无量纲强度为 $G = 1.78 \times 10^{-5}$) 时, 平衡点分别为图5中的 A_P 和 A_Q 点. 而对于 R 支来说, 这个场强下, 从(48)式可知是相应于第二节

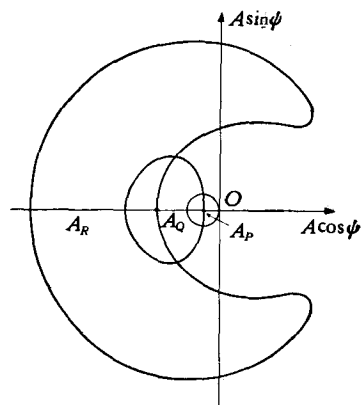


图 5

中的情况(a),有两个中心型平衡点.这样一来,从能量为零的初始态开始,不论按这三者中哪一种方式,都不可能到达 A 较大的状态.但是,可以考虑图 5 所示的过程,先以 P 支方式激励,然后变成 Q 支激励,再进入 R 支激励.这样可以变成绕 R 支的 A , 中心点的轨道, A 的值就大得多了,或者说,分子就可以激发到高得多的情况了.在图 5 中,对这样的逐级的过程是选择了以 P 支的中心点作为 Q 支的起点,以 Q 支的中心点作为 R 支的起点的方式来作图.实际上当然不只是这样一种可能性.我们以为这大致反映了各种可能的途径的平均效果.可以看到,按这样的方式,无量纲的振幅 A 可从只靠 P 支所能达到的 0.0114 变到这时的 0.0732,变大了几乎七倍.这充分说明,这种转动补偿的作用.

可以相信,这样一种 $P \rightarrow Q \rightarrow R$ 类型的逐级激励,是达到高激励状态的途径,其平均行为即可按图 5 的规则来进行.以下的数值计算都是以这样的方式进行的.

四、几个问题的讨论

引言中已经指出,通过广义的“费密共振”,激光激活模式的能量要“均分”到其它的模式上去,因此大致可以估计,其它模式达到的能量与激光激活模式相近.所以,可以从激光激活模式的激励行为,来启发性地讨论分子光致离解的某些问题.

1. “阈”行为

实验发现,在光强达到某一值后,离解几率随光强迅速地增加.这称作“阈”行为.从非线性振子激励的图象看,易于想到,阈行为对应于振动状态的“跳变”,即从第二节所述情况(a)转变到情况(b).对上述的近似模型说,便是三次方程(48)从有三个实根转变为只有一个实根的条件.不难证明这相当于场强 F_{th} 满足:

$$\frac{\omega - \omega_e}{2\pi} = \left(-\frac{27}{2} X_{33} F_{th}^2 \right)^{1/3}. \quad (49)$$

图 6 给出了 F_{th} 和 $\omega - \omega_e$ 的关系.曲线的上方 $\left(\frac{\omega - \omega_e}{2\pi} > \left(-\frac{27}{2} X_{33} F^2 \right)^{1/3} \right)$ 是情况(a),

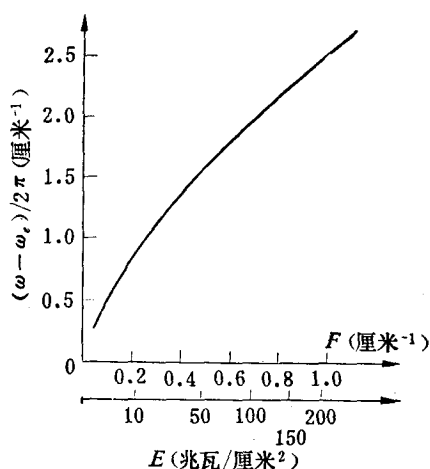


图 6

曲线下方 $\left(\frac{\omega - \omega_e}{2\pi} < \left(-\frac{27}{2} X_{33} F^2 \right)^{1/3} \right)$ 是情况(b).

如代以相应的 $^{32}\text{SF}_6$ 的参量值,看到阈值场强是和实验上发现的 20—30 兆瓦/厘米²相似的.

但是,考虑到第三节中说的“转动补偿”过程,以及分子处在不同的 J_0 态的分布.可以看出,阈值场强的确定是不能只从(49)式这样简单地分析的.而且,不同 J_0 的分子阈行为显然也不全是同时发生的,因而阈行为不会表现得很明显.只能说在某一光强附近,离解几率随光强的变化开始变陡.

为了更具体地表明不同光强的作用,具体计算了对应于光强 $I = 23$ 兆瓦/厘米² ($G = 1.78 \times$

10^{-5}) 和 $I = 6$ 兆瓦/厘米² ($G = 0.89 \times 10^{-5}$) 下, 不同 J_0 初始态的 $^{32}\text{SF}_6$ 分子被 CO_2 激光激励达到的平均量子数 $\bar{n}$, 同时也列出了振子平均吸收的能量值 $\bar{E}$.

$$\bar{E} = \sum_{J_0} P(J_0) \bar{n}(J_0), \quad (50)$$

$P(J_0)$ 是室温下 J_0 的分布几率, $\bar{n}(J_0)$ 是相应的平均量子数. 在计算平均量子数 $\bar{n} = |\xi_1|^2$ 时, 用的是第三节中 P - Q - R 型的逐级激发. 因为达到的 $|\xi_1|$ 是随时间变化的量, 取平均值为最后 R 支轨道的中心点. 表中定的是不可能实现 P - Q - R 逐级激发的初始状态, 它所能达到的振幅是很小的.

从表 2 可以看到用 $P(16)$ 激光激励的情况. 当 $G = 0.89 \times 10^{-5}$ 时, $\bar{n} = 0.75$, 从 (34) 式知, 这时处在 $n = 3$ 的几率大致为 2%, 而处在 $n = 4$ 的几率则小于 1%. 而当 $G = 1.78 \times 10^{-5}$ 时, $\bar{n} = 1.12$, 这时处在 $n = 4$ 的几率为 2% 以上; 如果在这种情况下, P - Q - R 型过程能达到的最大的 $|\xi_1|$, 对 $G = 1.78 \times 10^{-5}$, 可达 $\bar{n} = 2.07$, 这时处在 $n = 6$ 上的几率都超过 1%. 为了说明这些量的意义, 可以估计一下 SF_6 的热分布, 当温度为 1400—2000K 时, 处在 ν_3 模的 $n = 4$ —6 的热分布几率和 $\bar{n} = 1.12$ —2.07 的泊松分布几率在同一能级上相似. 而温度为 1000—1200K 时, 在这些能级上的分布和 $\bar{n} = 0.75$ 的相近. SF_6 的热离解温度正是在 1600K. 这样看来, 可以相信前者是相应于“阈”之前的情况, 后者是相应于超过“阈”的情况. 这和实验给出的阈光强^[1]的实验值是一致的.

表 2

J_0	$G = 0.89 \times 10^{-5}$		$G = 1.78 \times 10^{-5}$		
	$P(16)$ 947.75 (厘米 ⁻¹)	$P(18)$ 945.99 (厘米 ⁻¹)	$P(16)$ 947.75 (厘米 ⁻¹)	$P(18)$ 945.99 (厘米 ⁻¹)	$P(20)$ 944.21 (厘米 ⁻¹)
10	0.40		0.48	1.13	
20	0.57	1.12	0.65	1.32	
30	0.75	1.44	0.82	1.50	
40			0.97	1.66	2.36
50			1.12	1.81	2.52
平均吸收能量 $\bar{E}$	0.029	0.036	0.26	0.45	0.41

从表 2 中还可以看到, 离解的“阈”行为是与激光的频率有关的. 不同支的“阈”值光强是不同的, $P(18)$ 也许还有 $P(20)$ 的“阈”值光强比 $P(16)$ 更低些.

2. 同位素选择效应

上述模型对理解同位素效应是很自然的. $^{32}\text{SF}_6$ 与 $^{34}\text{SF}_6$ 的 ν_3 频率相差约为 17 厘米⁻¹. 从上述讨论可以看到(参看第四节), 当激光频率近于 $^{32}\text{SF}_6$ 的 ν_3 时, 要达到 $^{34}\text{SF}_6$ 的显著激发, 需要很强的光强. 在一般光强下, $^{32}\text{SF}_6$ 激发的程度将显著大于 $^{34}\text{SF}_6$ 的激发程度, 因而有较大的分离系数. 对于像 $^{187}\text{OsO}_4$ 和 $^{192}\text{OsO}_4$ 这样的重元素化合物, ν_3 的差别只有 1.3 厘米⁻¹, 可以理解, 它们的同位素分离系数是较小的.

3. “红移”现象

实验表明^[1], SF_6 光致离解几率与光的频率的关系曲线与低强度的光吸收曲线不同,

峰值向长波方向移动了几个厘米⁻¹ (室温时移动较大, 约 7—8 厘米⁻¹, 低温 190K 时移动约为 4 厘米⁻¹)。直接测量 SF₆ 对高强度光的吸收曲线, 亦发现类似现象。

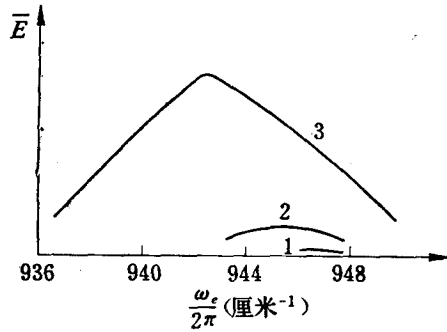


图 7

1— $G = 0.89 \times 10^{-5}$; 2— 1.78×10^{-5} ;
3— $G = 5.62 \times 10^{-5}$

从非线性振子激励的模型看, 存在着“红移”是易于理解的。因为对于 SF₆ 的 ν_3 模来说, 随着振幅的增大, 振子的频率是下降的。为了阐明这点, 具体计算了 $I = 230$ 百万瓦/厘米² 时, 相应于不同的 CO₂ 激光谱线, 各个 J_0 初始态通过 P-Q-R 过程达到的 $\bar{n}$ 的平均值, 以及在室温下振子的平均吸收能量 $\bar{E}$ (见 (50) 式)。计算结果列于表 3 及图 7 中。在图 7 中还给出了三个不同场强的 $\bar{E}$ 和 ω_c 的关系图。确实看到, 吸收能量 $\bar{E}$ 的峰值与 ω_c 的关系以及 $\bar{n}$ 与 ω_c 的关系都表现出“红移”的情况。红移的大小大致上也是几个厘米⁻¹。这与实验结果基本上是一致的。计算表明, “红移”应随光强增大而变大。

表 3

J_0	$G = 5.62 \times 10^{-5}$						
	P(16) 947.75 (厘米 ⁻¹)	P(18) 945.99 (厘米 ⁻¹)	P(20) 944.21 (厘米 ⁻¹)	P(22) 942.40 (厘米 ⁻¹)	P(24) 940.56 (厘米 ⁻¹)	P(26) 938.71 (厘米 ⁻¹)	P(28) 936.83 (厘米 ⁻¹)
10	0.77	1.37	2.03				
20	0.93	1.54	2.21				
30	1.08	1.71	2.39				
40	1.22	1.87	2.54	3.25			
50	1.36	2.01	2.69	3.40			
60	1.48	2.14	2.83	3.54			
70	1.60	2.26	2.95	3.66	4.39		
80	1.69	2.36	3.05	3.76	4.49		
90	1.78	2.45	3.14	3.86	4.59	5.32	
100	1.87	2.54	3.23	3.95	4.68	5.41	
110	1.93	2.60	3.30	4.01	4.74	5.48	6.23
120	1.97			4.06	4.79		6.28
130	2.01						
平均吸收能量 $\bar{E}$	1.39	1.72	2.27	2.70	2.14	1.21	0.73

4. 激励分子所需时间

计算表明, 振子从振幅极小 (≈ 0) 的初始态, 激发到它相应的最大振幅, 只需 10^{-10} — 10^{-11} 秒的时间。一个典型的例子是在 $I = 23$ 兆瓦/厘米² 时, 对图 5 的 P-Q-R 过程来说, 从 $|\xi_i| \approx 0$ 到 $|\xi_R|$ (R 支中心点的振幅) 所需时间仅为 3×10^{-11} 秒。

光强变大时激励时间变短; 而 $\omega - \omega_c$ 大时, 激励时间变长。

五、结 束 语

本文所叙述的理论分析和数值估计表明, 用引言中所述的单分子反应模型来理解多原子分子的多光子离解过程, 是比较符合实际情况的. 在完成本文时, 我们也看到 Coggiola 等人^[17]用分子束做的多光子离解实验, 证实了过程单分子反应的性质. 我们在以后的文章中将进一步分析能量从激光激活模式转移到其它模式的过程, 以及这种单分子反应的特点. 我们相信, 对这些问题的分析, 不仅对多光子离解过程的理解有帮助, 而且也会对分子的其它多光子过程、分子激光引发化学反应的理解能有所帮助.

参 考 文 献

- [1] P. B. Амбарцумян и т. д., ЖЭТФ, **69** (1975), 1956; **71** (1976), 440;
Н. Г. Басов и т. д., ЖЭТФ, **72** (1977), 918; Письма в ЖЭТФ, **23** (1976), 569.
- [2] J. L. Lyman et al., Opt. Comm., **18** (1976), 29;
T. P. Cotter et al., Opt. Comm., **18** (1976), 31;
P. Kolodner, et al., Opt. Comm., **20** (1977), 119.
- [3] R. V. Ambartsumian, Tunable Lasers and Applications, proc. of the Nordfjord Conference, edited by A. Mooradian et al. (1976), p. 150.
- [4] N. Bloembergen et al., 同文献 [3], p. 162.
- [5] J. Stone et al., J. Chem. Phys., **65** (1976), 5062;
S. Mukamel, J. Chem. Phys., **65** (1976), 5204;
B. М. Акулин, ЖЭТФ, **72** (1977), 88.
- [6] N. B. Slater, Theory of Unimolecular Reactions (1959).
- [7] W. Forst, Theory of Unimolecular Reactions (1973).
- [8] И. М. 卡普欣斯基著, 余英林等译, «无线电技术的振动理论方法»(1964).
- [9] J. Ford, J. Math. Phys., **2** (1961), 387.
- [10] Н. Н. 包戈留波夫等著, 金福临等译, «非线性振动理论中的渐近方法»(1963).
- [11] В. М. Волосов и т. д., Метод осреднения в теории нелинейных колебательных систем (1971).
- [12] W. H. Louisell, Radiation and Noise in Quantum Electronics (1964).
- [13] P. Carruthers, et al., Rev. Mod. Phys., **40** (1968), 411.
- [14] E. Schrödinger, Z. Physik., **14** (1926), 664.
- [15] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, I (1951), II (1956).
- [16] A. V. Nowak, J. Quant. Spectr. Radio. Transf., **15** (1975), 945.
- [17] M. J. Coggiola et al., Phys. Rev. Lett., **38** (1977), 17.

THEORY OF MULTI-PHOTON PHOTO-DISSOCIATION OF POLYATOMIC MOLECULES IN AN INTENSE INFRARED LASER FIELD

GAN ZI-ZHAO

(Department of Physics Beijing University)

YANG GUO-ZHENG FENG KE-AN HUANG XI-YI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Based on the theory of non-linear vibration and conception of uni-molecular reaction, we suggest in this article a physical model to describe the phenomena of instantaneous dissociation of polyatomic molecules interacting with an intense ir laser field. It is shown that there exists close and internal relationship between the dissociation threshold usually observed and the "jumping" processes occurred inherently in non-linear vibration. Taking the SF_6 molecule as an example, the dissociation threshold, frequency "red shift" and the rotational compansation etc. are analyzed and evaluated. Good quantitative agreement between theoretical results and experimental observations is found.