

红外激光场诱发下的多原子 分子离解反应模型*

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

提 要

本文在以前工作^[1]的基础上,继续讨论了多原子分子在红外激光场作用下产生多光子离解的机制,得到了分子各个振动模之间的非线性耦合方程组,以 SF₆ 分子为例,数值计算了模-模间的能量转移时间、费密共振作用、各个模被激光场激发的程度,最后联系到单分子反应的模型,讨论了多原子分子的离解速率,基本上得到了与实验现象一致的结果。

一、引 言

近年来,实验上已经证实:强的红外激光场可以诱发多原子分子发生离解。许多工作表明^[1-4]:这类现象不是与分子碰撞相联系的热离解,而是多光子吸收产生的光致离解。这类现象向人们提出了许多值得探讨的问题,例如:什么样的光学非线性效应可以使多原子分子吸收 30 个或更多的红外光子从而产生离解呢?能量是贮存在一个振动模上,还是转移并且分配到其它模上呢?如果是后者,那末能量在各振动模上的分布是否具有通常的统计性质?这样的过程又是在多大的时间尺度内发生的呢?

为了具体理解分子多光子离解的物理过程,我们在以前的文章中^[5],曾经提出过一种模型。按我们的理解,多光子光致离解可以用单分子反应的形式来描述:



分子吸收多个光子后,达到能量大于其离解能的振动状态,形成“激活分子”;激活分子的振动能量一般是分布在它的许多振动模上的,每个振动模的能量虽然并不很高;但由于各振动模的相互“干涉”^[6],在一段或长或短的时间之后,能量可能会集中在某一个键上,致使这个键断裂从而发生分子离解。这段时间平均的长短便决定了发生离解的速率。我们分三个部分来叙述这项工作,第一部分是激光激活分子某一振动模的过程。当激光的频率接近于分子的某一红外活性的模的频率时,该振动模便可能有效地吸收红外光子,激发到较高的振动激发态。第二部分是分析各振动模之间的耦合,讨论激光场是怎样通过激活的模来激励其它振动模的。第三部分是讨论多光子吸收引发的单分子反应过程,分析当各个模式能量的总和超过某一键的离解能时,分子发生离解的现象。第一部分的工作已在文献 [5] 中作了较详细的讨论,本文集中叙述第二部分和第三部分的工作。

* 1979 年 6 月 11 日收到。

二、SF₆ 分子的振动模及模之间的费密共振

为了具体起见,下面将以 SF₆ 分子为例进行分析,但处理的方法对于其它分子也适用.

SF₆ 分子具有八面体对称(O_h群)(见图1).它的15个振动模的频率(cm⁻¹)及对称类型分别为^[7]:

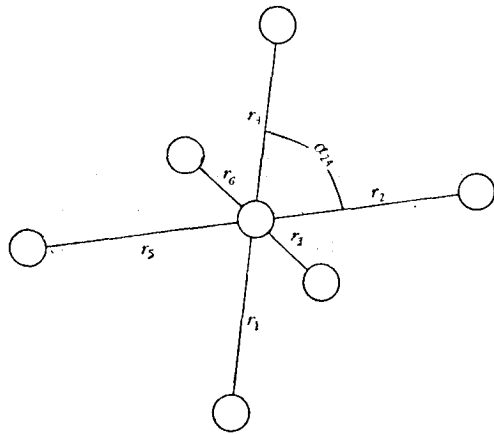


图 1

$\nu_1(A_{1g}) = 773.6$, $\nu_2(E_g) = 642.1$, $\nu_3(F_{1u}) = 947.968$, $\nu_4(F_{1u}) = 615.03$, $\nu_5(F_{2g}) = 522.9$, $\nu_6(F_{2u}) = 364$, 其中只有红外活性的 ν_3 模可以和 $10.6\mu\text{m}$ 的 CO₂ 激光发生共振从而吸收大量的红外光子. 在文献[5]中,我们对此作了定量的计算. 当功率密度为数十兆瓦/厘米² 的激光照射 SF₆ 分子时, ν_3 振动模可能被相干地激发,并在较高的振动态(振动量子数 $\nu = 4$ 以上)获得一定的布居数,在一级近似下布居数满足泊松分布. 这时,我们称为 ν_3 模被激活了.

对于其它振动模,由于各个模之间的耦合,激光激活的模(ν_3)类似于一个周期性的振荡外力,可以把其他振动模也激活起来,因为由若干个耦合振子组成的系统,当振子频率之间存在下列关系时:

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

振动能量可能较快地转移到其它振动上去^[8]. 用分子振动的语言来说,便是当某些模式之间存在着近似的“费密共振”时,一个振动模的能量就比较容易转移到其它振动模上去. 对多原子分子来说,这样的关系式在不同程度上总是存在的;所以,通过模之间的耦合,又进一步间接激励了其它的振动模式.

如果某几个振动频率存在近似的费密共振,要使这些振动模之间有效地耦合,显然还必须在分子的振动哈密顿量中有相应于

$$\prod_i Q_i^{n_i} \quad (2)$$

的非谐振项存在,其中 Q_i 是第 i 个模的正则坐标. 这个问题,用对称分析的术语来说,即:如果第 i 个模的不可约表示为 I_i , 则这样的项存在的条件便是表示的乘积

$$\prod_i (I_i)^{n_i} \quad (3)$$

可以分解出 A_{1g} 表示来. 这种要求以及上述频率数值上的近似费密共振的要求决定了各个振动模之间耦合关系的“亲疏”程度. 表1表示 SF₆ 分子振动模可以存在的四阶耦合项,在四阶耦合的情况下,最接近于满足费密共振 ($\Delta\nu < 50\text{cm}^{-1}$) 的几个振动模是

$$\nu_3 + \nu_6 \approx \nu_1 + \nu_5, \quad \nu_3 + \nu_4 \approx 2\nu_5,$$

$$\nu_3 + \nu_6 \approx 2\nu_2, \quad \nu_3 + \nu_6 \approx \nu_2 + \nu_4. \quad (4)$$

它们都可能有效地将 ν_3 模的能量转移到其它模上去 (包括 ν_1 至 ν_6)。当然存在更高阶的费密共振, 例如 $2\nu_3 \approx 2\nu_2 + \nu_4$ (五阶), $\nu_3 + \nu_4 + \nu_6 \approx 3\nu_2$ (六阶) 等等, 但阶数愈高, 耦合系数愈小, 在以下的计算中我们主要考虑四阶项产生的费密共振。

表 1 SF₆ 分子振动可能存在的四阶耦合

模 次数	ν_1 (A_{1g})	ν_2 (E_g)	ν_3 (F_{1u})	ν_4 (F_{1u})	ν_5 (F_{2g})	ν_6 (F_{2u})	说 明
ν_i	1	3	3			1	$E_g^3 \times A_{1g}$
			2	1		1	$F_{1u}^3 \times F_{2u}$
			1	2		1	
				3		1	
		1	1	1		3	$F_{2g}^3 \times A_{1g}$
						3	$F_{2g}^3 \times E_g$
					1		$F_{2u}^3 \times F_{1u}$
		2	2	2			$A_{1g}^2 \times E_g^2$
		2		1	1		$A_{1g} \times F_{1u}^2$
		2		1	2		
		2				2	$A_{1g}^2 \times F_{2g}^2$
		2					$A_{1g}^2 \times F_{2u}^2$
			2	2			$E_g^2 \times F_{1u}^2$
			2	1	1		
			2	1	2		$E_g^2 \times F_{1u} \times F_{2u}$
			2	1	1	1	
			2			2	$E_g^2 \times F_{2g}^2$
			2				$E_g^2 \times F_{2u}^2$
		1	1	2			$A_{1g} \times F_{1u}^2 \times E_g$
		1	1	1	1		
		1	1	2			$A_{1g} \times F_{1u}^2 \times F_{2g}$
		1	1	1	1	1	
			1	2			$F_{1u} \times E_g \times F_{2g}$
			1	1	1	1	
			1	1	2		$F_{1u} \times E_g \times F_{2u}$
			1	1	1	1	
				2			$F_{1u}^2 \times F_{2g}^2$
				1	1		$F_{1u}^2 \times F_{2u}^2$
			1	2			
	1	1	1		2	$A_{1g} \times E_g \times F_{2g}^2$	
				1		$F_{1u} \times F_{2g}^2 \times F_{2u}$	
				1	1		
	1	1			2	$F_{2g}^2 \times F_{2u}^2$	
		1			2	$A_{1g} \times E_g \times F_{2u}^2$	
		1			2	$E_g \times F_{2g} \times F_{2u}^2$	
		1			2	$A_{1g} \times F_{2g} \times F_{2u}^2$	
	1	1	1		1	$A_{1g} \times E_g \times F_{1u} \times F_{2u}$	
	1	1	1	1	1		
	1		1	1	1	$A_{1g} \times F_{1u} \times F_{2g} \times F_{2u}$	
	1		1	1	1		
		1	1	1	1	$E_g \times F_{1u} \times F_{2g} \times F_{2u}$	
		1	1	1	1		

三、振动模之间的能量转移

先考虑(1)式中由三个振动模参加的费密共振, 即 $\nu_3 + \nu_6 = 2\nu_2$, $\nu_3 + \nu_4 = 2\nu_1$ 的

情形,采用的哈密顿量为

$$H = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{P_i^2}{2m_i} + \frac{m_i}{2} \omega_i^2 Q_i^2 \right) + \epsilon(Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4)^4 - \epsilon f_c(t) Q_1 \cos \omega_c t, \quad (5)$$

式中 P_i 是振子的动量; m_i 为振子的有效质量; ω_i 为振子的频率; Q_i 为正则坐标; $\epsilon f_c(t)$ 为激光场的场强; ω_c 为激光场的频率; $\epsilon(Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4)^4$ 项,它的对角部分 ϵQ_i^4 给出了振子能级的非谐性,它的非对角部分给出振动模之间的耦合。为了明确起见,可以设想上述哈密顿量描述过程: $\nu_3 + \nu_6 \approx 2\nu_2$, 于是 $i = 1$ 表示振动模 ν_3 , $i = 2$ 表示振动模 ν_2 , $i = 3$ 表示振动模 ν_6 。

按照通常的方法,令

$$\begin{aligned} Q_i &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m_i\omega_i}} (a_i^+ + a_i), \\ P_i &= i \sqrt{\frac{\hbar m_i \omega_i}{2}} (a_i^+ - a_i). \end{aligned} \quad (6)$$

把(6)式代入(5)式,为了描述 $\nu_3 + \nu_6 \approx 2\nu_2$ 的费密共振,只须考虑 $Q_1 Q_2^2 Q_3$ 的项,便有

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^3 \hbar \omega'_i (a_i^+ a_i + \alpha_i) + \sum_{i=1}^3 6\epsilon \left(\frac{\hbar}{2m_i \omega_i} \right)^2 a_i^{+2} a_i^2 \\ &+ \sum_{i=1}^3 \epsilon \left(\frac{\hbar}{2m_i \omega_i} \right)^2 (a_i^{+4} + 4a_i^{+3} a_i + 4a_i^+ a_i^3 + a_i^4 + 6a_i^{+2} + 6a_i^2) \\ &+ 3\epsilon \frac{\hbar^2}{m_2 \omega_2 \sqrt{m_1 \omega_1 m_3 \omega_3}} (a_1^+ + a_1)(a_2^{+2} + 2a_2^+ a_2 + a_2^2 + 1)(a_3^+ + a_3) \\ &- \epsilon f_c(t) \sqrt{\frac{\hbar}{2m_1 \omega_1}} (a_1^+ + a_1) \cos \omega_c t, \end{aligned} \quad (7)$$

式中 \hbar 为普朗克常数除以 2π ; ω'_i 和 α_i 为经过非谐性作用修正后的振子频率和零点能,

$$\begin{aligned} \omega'_i &= \omega_i + \frac{12\epsilon}{\hbar} \left(\frac{\hbar}{2m_i \omega_i} \right)^2, \\ \alpha_i &= \frac{\omega_i}{2\omega'_i} + \frac{3\epsilon}{\hbar \omega'_i} \left(\frac{\hbar}{2m_i \omega_i} \right)^2. \end{aligned} \quad (8)$$

由(7)式描述的哈密顿量的 U 算符满足如下方程:

$$i\hbar \frac{dU}{dt} = HU. \quad (9)$$

与文献[5]类似,采用 Боголюбов 的渐近展开方法^[9],解(9)式,

$$U = \exp \left[- \sum_{j=1}^3 i\omega'_j (a_j^+ a_j + \alpha_j) t \right] \cdot u. \quad (10)$$

再令

$$u = \exp \left(A + \sum_{j=1}^3 \xi_j a_j^+ \right) \cdot \exp \left(- \sum_{j=1}^3 \xi_j^* a_j \right) \cdot u_1. \quad (11)$$

如果忽略 ξ 的高级修正, u_1 就相应于单位算符^[5]。把(7), (10), (11)式代入(9)式,略去 ξ 的高级修正,并考虑到对易关系 $[a_i, a_j^+] = \delta_{ij}$, 便有

$$U = \exp \left[- \sum_{j=1}^3 i\omega'_j (a_j^\dagger a_j + \alpha_j) t \right] \cdot \exp \left(A + \sum_{j=1}^3 \xi_j a_j^\dagger \right) \cdot \exp \left(- \sum_{j=1}^3 \xi_j^* a_j \right). \quad (12)$$

(12) 式中的 $\xi_j (j = 1, 2, 3)$ 满足非线性方程组:

$$i\hbar \frac{d\xi_1}{dt} = 12\epsilon A_1^4 (\xi_1^* \xi_1) \xi_1 + 12\epsilon A_1 A_2^2 A_3 \exp(i\Delta\omega t) \cdot \xi_2^* \xi_3^* - \epsilon A_1 f_c(t) \exp[i(\omega'_1 - \omega_c)t] / 2, \quad (13)$$

$$i\hbar \frac{d\xi_2}{dt} = 12\epsilon A_2^4 \xi_2^* \xi_2^2 + 24\epsilon A_1 A_2^2 A_3 \exp(-i\Delta\omega t) \cdot \xi_1 \xi_2^* \xi_3, \quad (14)$$

$$i\hbar \frac{d\xi_3}{dt} = 12\epsilon A_3^4 \xi_3^* \xi_3^2 + 12\epsilon A_1 A_2^2 A_3 \exp(i\Delta\omega t) \xi_1^* \xi_2^2. \quad (15)$$

在 (12)–(15) 式中, $\Delta\omega = \omega'_1 + \omega'_3 - 2\omega'_2$,

$$A_i = \left(\frac{\hbar}{2m_i\omega_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad i = 1, 2, 3. \quad (16)$$

如果在 $t = 0$ 时振子系统处在基态 $|0\rangle$, 在时刻 t 时便变成

$$|\psi(t)\rangle = U|0\rangle. \quad (17)$$

U 算符的表达式如 (12) 式所示. 于是, 不难理解由 ν_2, ν_3, ν_6 三个非谐振子组成的系统所发生的物理现象. 三个振子都近似地形成“相干态”. 它的波包中心 $\xi_i (i = 1, 2, 3)$ 随时间变化, 满足由 (13)–(15) 式描述的非线性方程组. 另一方面, 把 (12) 式代入 (17) 式可以看出, 三个振子分别处在 $|n_i\rangle$ 态的几率为

$$p_{n_i} = \frac{1}{n_i!} e^{-|\xi_i|^2} |\xi_i|^{2n_i} \quad i = 1, 2, 3. \quad (18)$$

这是一个泊松分布, 平均量子数为

$$\bar{n}_i = \sum_{n_i} p_{n_i} \cdot n_i = |\xi_i|^2. \quad (19)$$

由 (13)–(15) 式可以看到, 如果 $\Delta\omega$ 很大, 即相应于远离费密共振的情况, 根据 Боголюбов 渐近展开方法^[9]的精神, 与 $\exp(\pm i\Delta\omega t)$ 有关的项的贡献可以略去. 这时三个非谐振子就将互相独立无关, 一个振动模从激光场吸收能量后, 就很难转移到其它振动模式上去. 由此可见, 存在近似的费密共振是实现模式间能量有效转移的必要条件.

从量子跃迁的概念来看, 能量通过 $\nu_3 + \nu_6 \approx 2\nu_2$ 的过程由 ν_3 转移到 ν_2 和 ν_6 , 相当于由量子态 $\{n_{\nu_3}, n_{\nu_6}, n_{\nu_2}\}$ 到 $\{n_{\nu_3} - 1, n_{\nu_6} - 1, n_{\nu_2} + 2\}$ 的跃迁. 由于振动的非谐性, 这样的跃迁并不要求满足严格准确的 $\nu_3 + \nu_6 = 2\nu_2$, 但为了使跃迁较为有效, 显然也要求 $\Delta\nu = \nu_3 + \nu_6 - 2\nu_2$ 比较小为好.

为了求解 (13)–(15) 式, 须把复函数 $\xi_i (i = 1, 2, 3)$ 的方程化为实函数方程, 我们令

$$\begin{aligned} \xi_i &= \rho_i e^{-i\theta_i} \quad (i = 1, 2, 3), \\ (\omega'_i - \omega_c)t + \theta_1 &= \phi, \\ (\omega'_1 + \omega'_3 - 2\omega'_2)t + (\theta_1 + \theta_3 - 2\theta_2) &= \varphi. \end{aligned} \quad (20)$$

因而可把 (13)–(15) 式化成如下形式:

$$\frac{d\rho_1}{dT} = G_6 \rho_2^2 \rho_3 \sin \varphi - G \sin \phi,$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d\rho_2}{dT} &= -2G_6\rho_1\rho_2\rho_3 \sin \varphi, \\
 \frac{d\rho_3}{dT} &= G_6\rho_1\rho_2^2 \sin \varphi, \\
 \frac{d\phi}{dT} &= W + G_1\rho_1^2 + G_6\rho_2^2\rho_3 \cos \varphi / \rho_1 - G \cos \phi / \rho_1, \\
 \frac{d\varphi}{dT} &= W_1 + G_1\rho_1^2 + G_3\rho_3^2 - 2G_2\rho_2^2 \\
 &\quad + G_6 \left(\frac{\rho_2^2\rho_3}{\rho_1} + \frac{\rho_1\rho_2^2}{\rho_3} - 4\rho_1\rho_3 \right) \cos \varphi - G \cos \phi / \rho_1, \quad (21)
 \end{aligned}$$

式中

$$\begin{aligned}
 G_1 &= 12\epsilon A_1^4 / \hbar \omega_0, & G_2 &= 12\epsilon A_2^4 / \hbar \omega_0, \\
 G_3 &= 12\epsilon A_3^4 / \hbar \omega_0, & G &= \epsilon A_1 f_c(t) / 2\hbar \omega_0, \\
 G_6 &= 12\epsilon A_1 A_2^2 A_3 / \hbar \omega_0, & W &= (\omega'_1 - \omega'_2) / \omega_0, \\
 W_1 &= (\omega'_1 + \omega'_3 - 2\omega'_2) / \omega_0, & T &= \omega_0 t. \quad (22)
 \end{aligned}$$

表 2

T	$G = 3.49 \times 10^{-4}$ (23MW/cm ²)			$G = 1.10 \times 10^{-3}$ (230MW/cm ²)		
	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_1	ρ_2	ρ_3
0	0.10	0.21	0.45	0.10	0.21	0.45
200	0.13	0.21	0.45	0.27	0.20	0.45
400	0.19	0.23	0.45	0.47	0.24	0.44
600	0.23	0.28	0.43	0.64	0.42	0.37
800	0.25	0.35	0.40	0.77	0.65	0.10
1000	0.25	0.43	0.36	1.00	0.61	0.20
1200	0.25	0.51	0.31	1.29	0.25	0.44
1400	0.24	0.58	0.24	1.44	0.07	0.48
1600	0.24	0.63	0.15	1.44	0.25	0.45
1800	0.26	0.67	0.03	1.25	0.65	0.14
2000	0.32	0.67	0.03	1.10	0.50	0.34
2200	0.41	0.64	0.17	0.92	0.23	0.46
2400	0.57	0.48	0.34	0.65	0.45	0.37
2600	0.69	0.27	0.44	0.33	0.63	0.19
2800	0.78	0.12	0.47	0.15	0.65	0.15
3000	0.84	0.14	0.47	0.32	0.60	0.24
3200	0.89	0.34	0.41	0.55	0.53	0.31
3400	0.88	0.64	0.17	0.75	0.52	0.32
3600	0.96	0.58	0.24	0.91	0.60	0.24
3800	1.09	0.27	0.44	1.09	0.56	0.28
4000	1.14	0.11	0.47	1.23	0.46	0.36
4200	1.17	0.12	0.47	1.24	0.57	0.27
4400	1.15	0.31	0.42	1.18	0.54	0.30
4600	1.04	0.63	0.16	1.05	0.48	0.35
4800	1.04	0.47	0.33	0.83	0.58	0.26
5000	1.02	0.20	0.45	0.82	0.63	0.19

(21) 式包含四个独立的参数: ϵ 为非线性耦合常数, 它决定 G_1, G_2, G_3 和 G_6 的大小; ϵf_e 为激光场的场强; W 反映了 ν_3 振动模和激光场失谐的程度; W_1 反映了 ν_2, ν_3, ν_6 三个振动模之间费密共振的程度. 我们取 $G_1 = -2.59 \times 10^{-3}$, 它相应于 SF_6 分子的 ν_3 振动模式的非谐参数 $2X_{33} = -2.46 \text{cm}^{-1[10]}$; 考虑到各振动模频率的差别, 求得 $G_2 = -5.62 \times 10^{-3}$, $G_3 = -1.77 \times 10^{-2}$, $G_6 = -6.17 \times 10^{-3}$; 再取 $W = 1.26 \times 10^{-3}$, 相应于 SF_6 分子 $R(20)$ 跃迁和 CO_2 激光 $P(16)$ 跃迁引起的频率差 ($\approx 1.19 \text{cm}^{-1}$); ω_0 是使得方程无纲化而引进的表示时间尺度的参数, 为方便起见, 取 $\omega_0 = 2\pi \cdot 948 \text{cm}^{-1}$. 利用这些参数, 在不同的激光场强和偏离费密共振的情况, 我们用计算机数值求解了 (21) 式. 所取初值如下: $\rho_{1(0)} = 0.1$, $\rho_{2(0)} = 0.21$, $\rho_{3(0)} = 0.45$, 分别相应于室温 $T = 300\text{K}$ 时, 在三个振动模上有热分布的情形; 初始位相 ϕ 和 φ 的初值的选取不太重要, 它不影响可能达到的 $\rho_i (i = 1, 2, 3)$ 的值.

顺便指出, 为了使转移比较有效, 要求开始条件中 $\rho_3 \neq 0$, 这由上述量子跃迁的图象是不言而喻的.

在表 2 中列出激光功率密度为 $23 \text{MW}/\text{cm}^2$ 和 $230 \text{MW}/\text{cm}^2$ 时, $\rho_i (i = 1, 2, 3)$ 值随时间变化的情况, 已取参数 $W_1 = 0$, 即完全满足费密共振的情况.

从表 2 中可以看出, 利用 $\nu_3 + \nu_6 \approx 2\nu_2$ 的费密共振, 振动模 ν_3 经过一段时间后能把从激光场吸收到的能量较有效地转移到振动模式 ν_2 上去. 对于不同的激光功率密度, 转移时间略有不同, $G = 3.49 \times 10^{-4}$ (相应于 $23 \text{MW}/\text{cm}^2$) 时, 所需时间 $T \approx 1800$, 即 $t = 1.0 \times 10^{-11} \text{sec}$; 在 $G = 1.10 \times 10^{-3}$ (相应于 $230 \text{MW}/\text{cm}^2$) 时, 所需时间 $T \approx 800$, 即 $t = 0.44 \times 10^{-11} \text{sec}$. 并且, 随着时间的增加, ρ_1 和 ρ_2 两个振子都可以达到能量比较高的状态.

在表 3 中, 我们的计算给出了费密共振的偏离对于能量转移到 ν_2 振动模上的影响. 表 3 中所列的数值为 ρ_2 达到最大时的情况.

表 3

$(\omega'_1 + \omega'_3 - 2\omega'_2)/2\pi$ (cm^{-1})	$G = 3.49 \times 10^{-4}$ ($23 \text{MW}/\text{cm}^2$)				$G = 1.10 \times 10^{-3}$ ($230 \text{MW}/\text{cm}^2$)			
	T	ρ_1	ρ_2	ρ_3	T	ρ_1	ρ_2	ρ_3
0	1830	0.27	0.67	0.011	840	0.81	0.67	0.02
5	1980	0.63	0.58	0.24	1590	1.32	0.66	0.061
10	4320	1.17	0.54	0.29	1320	1.38	0.54	0.28
15	3870	1.17	0.44	0.36	1620	1.42	0.48	0.33
20	3630	1.18	0.34	0.41	840	0.020	0.28	0.43
-5	3030	1.01	0.46	0.35	1500	1.37	0.52	0.30
-10	3500	1.13	0.34	0.41	1290	1.35	0.37	0.39
-15	3510	1.14	0.30	0.43	880	1.15	0.30	0.42

从表 3 中可以看到, ν_3 振动模把从激光场吸收的能量用于激发 ν_2 振动模式时, ρ_2 的大小与费密共振的偏离量 $(\omega'_1 + \omega'_3 - 2\omega'_2)$ 密切相关, 偏离量增大, ρ_2 的数值就减小; 当 $(\omega'_1 + \omega'_3 - 2\omega'_2)/2\pi$ 约为 $\pm 20 \text{cm}^{-1}$ 时, ρ_2 仍能达到一定的大小, 粗略地说, 约为 ρ_1 的一半以上. 计算还表明, ρ_1 所达到的最大值与模式间的耦合不存在时 (即 $G_6 = 0$) 达到的

最大值相近;也就是说, ν_3 一方面把一部分能量转移给 ν_2 , 另一方面还不断从外场中吸收能量来补足.

从表 2 和表 3, 还可以看到, 振动模之间能量转移所用的时间, 虽然与外场强度和费密共振的偏离量有关, 但一般说来, 参数是在 $T = 1000-4000$ 之间, 即相应的时间 $t = (0.5 - 2) \times 10^{-11}$ sec, 因此, 我们从理论上估计出了振动模式之间能量转移时间约为 10ps 的数量级.

四、单分子反应

前面已经讨论到 ν_3 振动模式能从外激光场中吸收能量, 并通过较低级的费密共振把能量有效地转移到其它振动模式上去. 当分子吸收的总能量大于其离解能时, 分子就有一定的几率发生离解. 我们采用 Slater 的模型^[6]来描述离解过程和计算离解速率. 在普通空间的坐标系中, 分子键的内坐标为

$$q_i = \sum_{k=1}^n \alpha_{ik} Q_k, \quad (23)$$

式中 Q_k 为分子的正则坐标, α_{ik} 为正则坐标与内坐标的变换矩阵. Q_k 可表为

$$Q_k = \sqrt{\epsilon_k} \cos [2\pi(\nu_k t + \phi_k)], \quad (24)$$

量子化的第 k 个振动模的能量为

$$\epsilon_k = \left(m_k + \frac{1}{2}\right) h\nu_k, \quad (25)$$

其中 m_k 为正整数. 按照 (18) 式, 在有 n 个振动自由度的分子系统中第 j 个模处于 m_j 个量子态 ($j = 1, 2, \dots, n$) 的几率为

$$P(m_1, m_2, \dots, m_j, \dots, m_n) = \prod_{k=1}^n \frac{\rho_k^{2m_k}}{m_k!} \exp(-\rho_k^2). \quad (26)$$

当分子的键长或键角超过某一临界值 q 时, 分子就发生离解. 根据 Slater 模型, 分子第 j 个键断裂而引起离解的反应速率常数为

$$k_j = \sum_{m_1=0}^{\infty} \dots \sum_{m_n=0}^{\infty} P(m_1, m_2, \dots, m_n) L_j(m_1, m_2, \dots, m_n), \quad (27)$$

其中

$$L_j(m_1, \dots, m_n) = \pi^{-2} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} y^{-2} \cos(qx) \left\{ \prod_{i=1}^n J_0(\alpha_{ji} \epsilon_i^{1/2} x) - \prod_{i=1}^n J_0[\alpha_{ji} \epsilon_i^{1/2} (x^2 + \lambda_i y^2)^{1/2}] \right\} dx dy, \quad (28)$$

$$\lambda_i = 4\pi^2 \nu_i^2. \quad (29)$$

直接通过 (27) 式计算反应速率常数是困难的, 为了使有关积分可以算出, 将用下列方式作近似. 考虑到分子的离解主要由振动模的高激发态所决定, 因为低激发态达不到离解阈值, 因此它是不重要的. 于是, 对于高激发态的贡献必须仔细地考虑. 当 n 处在平均的离解量子数的阈值 n_d 以上时, 用玻耳兹曼分布

$$\frac{1}{kT} e^{-\epsilon/kT} \quad (30)$$

近似地代替具有一定平均粒子数 \bar{n} 的泊松分布

$$e^{-\bar{n}} \bar{n}^n / n! \quad (31)$$

因此其中的 T 可理解为决定高能量分布尾端的某种温度参数(见图 2).

令

$$\sum_{n>n_d} \frac{e^{-\bar{n}} \bar{n}^n}{n!} = e^{-h\nu n_d/kT}, \quad (32)$$

注意到 $\bar{n} = \rho^2$, (32) 式表明, 在 n_d 一定时, 从一个 ρ 值决定一个温度参数 T . 由于 ρ , ν , T 均和振动模式有关, 故需加上指标 k , 即 ρ_k , ν_k 和 T_k . 离解阈值 n_d 由下式决定:

$$n_d \cdot (\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3 + 3\nu_4 + 3\nu_5 + 3\nu_6) = E/h, \quad (33)$$

其中 E 为分子键断裂所需的能量, 对于 SF_6 分子约为 $92 \text{ kcal/mol}^{[11]}$, 相应于每个分子的离解能为 34 个 CO_2 激光的光子.

由 (32) 式把 n 连续化并用插值法定得 T_k , 再把 (30) 式代入 (27) 和 (28) 式得

$$k_i = \pi^{-2} \int_0^\infty \int_0^\infty y^{-2} \cos(qx) \left\{ \prod_{i=1}^n \int_0^\infty J_0(\alpha_{ii} \epsilon_i^{1/2} x) [\exp(-\epsilon_i/kT_i)/kT_i] d\epsilon_i \right. \\ \left. - \prod_{i=1}^n \int_0^\infty J_0[\alpha_{ii} \epsilon_i^{1/2} (x^2 + \lambda_i y^2)^{1/2}] \cdot [\exp(-\epsilon_i/kT_i)/kT_i] d\epsilon_i \right\} dx dy. \quad (34)$$

这样 (34) 式中的积分就可以解析地算出, 通过较繁杂和直接的计算, 不难得到

$$k_i = \nu'_i \exp(-q^2/kT'_i), \quad (35)$$

式中

$$T'_i = \sum_{i=1}^n \alpha_{ii}^2 T_i \quad (36)$$

和

$$\nu'_i = \left(\frac{\sum_{i=1}^n \alpha_{ii}^2 \nu_i^2 T_i}{\sum_{i=1}^n \alpha_{ii}^2 T_i} \right)^{1/2}. \quad (37)$$

根据速率常数 k_i 的定义, 不难求得离解几率 P_i 为

$$P_i = 1 - \exp(-k_i t). \quad (38)$$

(37) 和 (38) 式是人们熟悉的形式. 我们不考虑变换矩阵 α_{ii} 的细节而半定量地计算分子离解几率与参数 T 的关系. 取离解能量 $q^2 = 30h\nu_3$, $\nu_i = \bar{\nu} = 627 \text{ cm}^{-1}$, $t = 100 \text{ ns}$ 和 0.5 ns , 计算结果如图 3 所示.

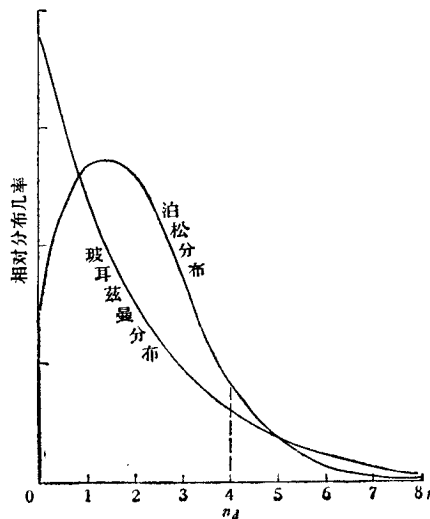


图 2

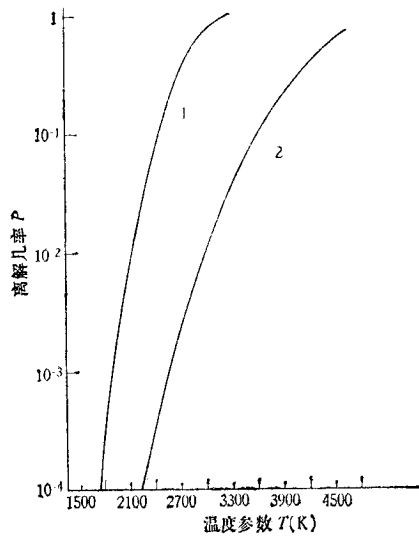


图 3

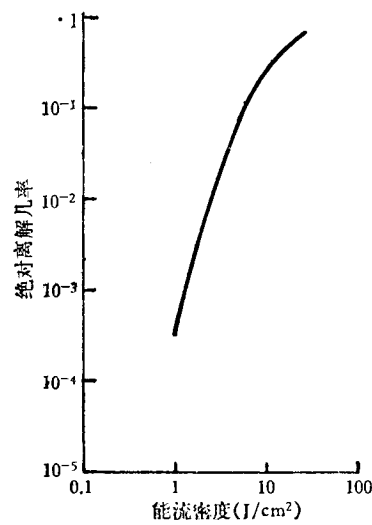


图 4

图 3 中的曲线 1 相应于激光的脉冲宽度 $t = 100\text{ns}$, 曲线 2 相应于激光脉冲宽度 $t = 0.5\text{ns}$. 理论曲线和文献 [11] 的结果相似, 并和图 4 所示的实验曲线颇为接近^[12].

我们以 SF_6 为例, 比较定量地进行讨论. (36) 和 (37) 式中的 α_{ji} 为分子的正则坐标和内坐标之间的变换矩阵. SF_6 分子的内坐标的定义如图 1^[13]. 按照文献 [13], 根据 Urey-Bradley 力场所定的力常数, 可得 α_{ji} 的逆矩阵的表达式, 见表 4.

按照文献 [5] 的方法, 考虑到转动补偿, 可以计算激光光强和激励 ν_3 振动模式可能达到的 \bar{n} 的关系. 对于 CO_2 激光的 $P(20)$ 线, SF_6 分子的振动量子数 $J = 60$, 理论曲线如图 5 所示.

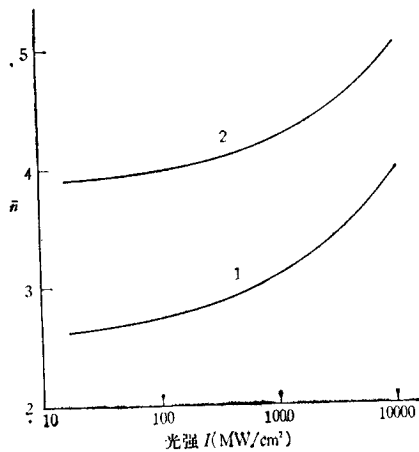


图 5

图中的曲线 1 表示中心点的位置, 曲线 2 表示最大点的位置, 一般说来 \bar{n} 的数值介于两条曲线的数值之间.

根据表 3 的结果, 我们平均地取其它振动模式达到的平均 \bar{n}_j 为 ν_3 振动模式 \bar{n} 的一半, 于是有 $N_d = 4.64$. 取 SF_6 分子的离解能 $q^2 = 30h\nu_3$, 利用 (30)–(32) 式, 不难求得振动模式的参数 $T_j (j = 1, 2, \dots, 6)$. 再利用 (36), (37) 式和 α_{ji} 的表示 (见表 4), 可求得 SF_6 分子键的振动温度参数 T'_j 和振动频率 ν'_j . 以 ν_3 振动模式 $\bar{n} = 3.5$ 为例, 所得结果列在表 5 中.

从表 5 中可以看出, 表示键长的内坐标和表示键角的内坐标相比, 达到的温度参数 T'_j 和振动频率 ν'_j 均较大, 因此, SF_6 分子的离解较可能发生在键长的改变上, 即是说, SF_6 分子从激光场吸收能量, 分子键长发生拉伸断裂, 从而产生离解.

表 4

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
Q_1	0.408	0.408	0.408	0.408	0.408	0.408										$q_1 = \Delta r_1$
Q_2	0.289	-0.577	0.289	0.289	-0.577	0.289										$q_2 = \Delta r_2$
Q_3	0.5		-0.5	0.5		-0.5										$q_3 = \Delta r_3$
Q_4	1.612			-1.612			0.373	0.373	0.373	0.373						$q_4 = \Delta r_4$
Q_5		1.612			-1.612				0.373		0.373	0.373				$q_5 = \Delta r_5$
Q_6			1.612			-1.612				0.373			0.373	0.373		$q_6 = \Delta r_6$
Q_7	-2.1			2.1			1.464	1.464	1.464	1.464						$q_7 = \Delta \alpha_{14}$
Q_8		-2.1			2.1				1.464		1.464	1.464				$q_8 = \Delta \alpha_{14}$
Q_9			-2.1			2.1				1.464			1.464	1.464		$q_9 = \Delta \alpha_{15}$
Q_{10}												-1		-1		$q_{10} = \Delta \alpha_{16}$
Q_{11}							-1				-1					$q_{11} = \Delta \alpha_{15}$
Q_{12}								1							1	$q_{12} = \Delta \alpha_{15}$
Q_{13}							-0.707	0.707	-0.707	0.707						$q_{13} = \Delta \alpha_{56}$
Q_{14}									-0.707		-0.707	0.707	0.707			$q_{14} = \Delta \alpha_{26}$
Q_{15}										-0.707			0.707	0.707	-0.707	$q_{15} = \Delta \alpha_{16}$

表 5

内坐标	Δr_1	Δr_2	Δr_3	Δr_4	Δr_5	Δr_6	$\Delta \alpha_{24}$	$\Delta \alpha_{34}$	$\Delta \alpha_{45}$	$\Delta \alpha_{46}$	$\Delta \alpha_{15}$	$\Delta \alpha_{35}$	$\Delta \alpha_{56}$	$\Delta \alpha_{26}$	$\Delta \alpha_{16}$
温度 $T'_i(\text{K})$	2440	2440	2440	2440	2440	2440	1810	1810	1810	1810	1810	1810	1810	1810	1810
频率 $\nu'_i(\text{cm}^{-1})$	730	730	730	730	730	730	590	590	590	590	590	590	590	590	590

从图 5 和 (30)–(32) 式以及 (36)–(39) 式, 可求得激光光强和分子键的长度坐标的平均温度参数 T' 的关系曲线, 如图 6 所示。

与图 5 类似, 该坐标所能达到的温度分布介于曲线 1 和曲线 2 之间。把图 6 和图 3 联系起来, 可以给出 $t = 100\text{ns}$ 和 $t = 0.5\text{ns}$ 时激光能量与分子离解几率的关系, 显然理论值与图 4 所示的实验曲线是一致的。

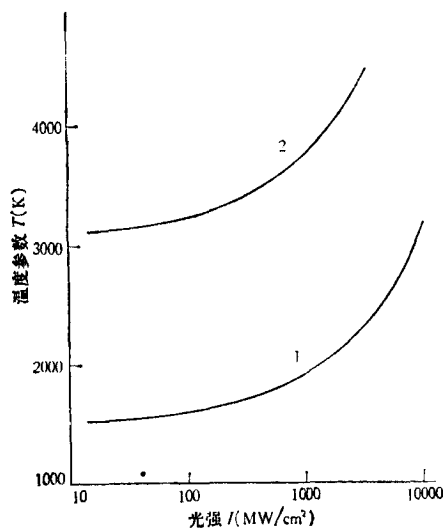


图 6

分子的离解几率究竟与激光的强度有关还是与单位面积上激光脉冲的能量有关, 从我们的理论模型看, 离解几率基本上与能量有关, 然而它们之间的关系是复杂的。由于一方面分子 ν_3 模的激活程度与激光光强有关, 如图 5 所示, \bar{n} 是 I 的缓变函数; 另一方面分子的离解几率 P 与激光脉冲的宽度有关, 脉宽越长, 意味着激光与分子作用 (在无分子碰撞发生的条件下) 的时间越长, 离解几率也越大, 参见 (38) 式。综合上述两方面的因素, 在我们的计算中发现分子离解几率 P 基本上与单位面积上激光脉冲的能量有关, 然而在我们的模型中, 它们的关系难以用解析形式表达出来。

这里举一个数值的例子来说明。第一种情况: $I = 30\text{MW/cm}^2$, $t = 100\text{ns}$, 能量密度为 3J/cm^2 ; 第二种情况: $I = 6000\text{MW/cm}^2$, $t = 0.5\text{ns}$, 能量密度为 3J/cm^2 。在第一种情况时, 计算得最大的 \bar{n} 为 3.95, $T' = 3150$, $P = 0.58$; 在第二种情况时, 计算得最大的 \bar{n} 为 4.78, $T' = 5020$, $P = 0.56$ 。因此, 激光的脉宽不同, 而能量密度相同时, 两者对于 SF_6 分子的离解几率基本上是一样的。

五、讨 论

本文与文献[5]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。本文中特别从理论上估计出多原子分子各振动模式之间的能量转移时间约为数个至数十个微微秒。

本文中主要考虑了较低阶费密共振的情况, 在此情况下已能有效地实现分子各振动模式之间的能量转移。至于较高阶费密共振的作用, 只能加快模之间能量转移的大小和

时间,从而倾向于到达“遍历性”的统计分布。对于一个多原子分子,其振动模之间有效地发生能量转移之后,能否像热分子那样最终达到真正的“遍历性”的统计分布,这是一个尚待解决的有趣的统计力学问题。

参 考 文 献

- [1] P. В. 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. Ambartzumian, Tunable and Applications, *proc. of the Nordfjord Conference*, edited by A. Mooradian *et al.* (1976), p. 150.
- [4] N. Bloembergen, E. Yablonovitch, *Physics Today*, May (1978); M. J. Coggiola, P. A. Schulz, Y. T. Lee, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, **38**(1977), 17; E. R. Grant, M. J. Coggiola, Y. T. Lee, P. A. Schulz, Y. R. Shen, *Chem. Phys. Lett.*, **52**(1977), 595.
- [5] 甘子钊、杨国楨、冯克安、黄锡毅, *物理学报*, **27** (1978),664.
- [6] N. B. Slater, *Theory of Unimolecular Reactions* (1959).
- [7] R. S. McDowell *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **80**(1976), 1204; G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (1945).
- [8] J. Ford, *J. Math. Phys.*, **2**(1961), 387.
- [9] H. H.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).
- [10] A. V. Nowak, *J. Quant. Spectr. Radio. Transf.*, **15**(1975). 945.
- [11] J. G. Black, *Phys. Rev. Lett.*, **38**(1977), 1131.
- [12] N. Bloembergen, E. Yablonovitch, In *Laser Spectroscopy 3*: Ed. by J. L. Hall and J. L. Carlsten, Berlin, Springer (1977), p. 86.
- [13] H. Kim *et al.*, *J. Mol. Spectra.*, **26**(1968), 46.

THE DISSOCIATION MODEL OF POLYATOMIC MOLECULE INDUCED BY INFRARED LASER FIELD

GAN ZI-ZHAO

(Department of Physics, Peking University)

YANG GAO-ZHEN HUANG XI-YI FENG KE-AN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Based on our previous work^[5], in this paper, we discuss further the mechanism of multiphoton dissociation of polyatomic molecules in an intense infrared laser field, and obtain non-linear equations which describe the coupling between molecular vibrational modes. Taking SF₆ molecule as an example, we calculate numerically the energy transfer time between modes, the Fermi resonance interaction, and the degree of mode excitation by laser field. Finally, the dissociation rate of polyatomic molecule is discussed based on the uni-molecular reaction model, the theoretical results are essentially in agreement with experiments.