

07;10

О возможных режимах молекулярного возбуждения в гипотетическом лазерохимическом реакторе на основе лазера инфракрасного диапазона на свободных электронах

© Ф.Ф. Барышников

Особое конструкторское бюро "Гранат",
123424 Москва, Россия

(Послупило в Редакцию 31 июля 1995 г. В окончательной редакции 27 сентября 1996 г.)

Рассмотрены различные режимы работы гипотетического лазерохимического реактора на основе лазера на свободных электронах инфракрасного диапазона. Получены простые соотношения, позволяющие оценить параметры реактора и интенсивность излучения, необходимую для возбуждения молекул в каждом конкретном случае.

Введение

Существенный прогресс в создании лазеров на свободных электронах (ЛСЭ) (см., например, [1]) сделал актуальной задачу их практического применения. Применение ЛСЭ в лазерной химии может оказаться очень перспективным, что связано с возможностью широкой перестройки длины волны и многообразием возможных временных характеристик излучения от субпикосекундных импульсов до квазинепрерывного режима.

В лазерной химии необходим новый инструмент для проведения исследований и потенциальных промышленных применений, позволяющий производить многочастотное возбуждение молекулярных колебаний с целью дальнейшей диссоциации молекул, их ионизации, десорбции, инициирования объемных и химических реакций [2–9] (см. также монографии [10,11]). В свете вышесказанного есть большая вероятность того, что таким инструментом станет ЛСЭ. Здесь следует отметить создание в ближайшем времени в Институте химической кинетики и горения СО РАН Центра фотохимических исследований на основе ЛСЭ инфракрасного диапазона, создаваемого в Институте ядерной физики СО РАН и описанного, например, в [12].

Один из многих достаточно очевидных способов использования ЛСЭ ИК диапазона описан в [13]. Суть предложения состоит в том, что параметры электронного пучка и/или оптического резонатора меняются периодически и синхронно с инъекцией электронного пучка в оптический резонатор лазера. В результате в оптическом резонаторе накапливаются световые моды с заданными частотными и временными характеристиками. Дальнейшее геометрическое совмещение отдельных подимпульсов с помощью, например, пьезозеркала позволяет уменьшить время воздействия отдельного импульса, ослабляя тем самым влияние релаксации возбуждения.

Управление параметрами излучения ЛСЭ возможно либо посредством дополнительных ускоряющих структур, либо изменением фазы инъекции, а также при ис-

пользовании внутррезонаторных частотных селекторов. Ясно, что для решения исследовательских задач, где вопрос о высоком коэффициенте полезного действия всей установки не является актуальным, можно в некоторых случаях использовать частотные селекторы, установленные вне оптического резонатора ЛСЭ. В дальнейшем мы будем предполагать, что в нашем распоряжении есть излучатель с заданными частотными и временными характеристиками.

Еще одну интересную возможность предоставляет использование сверхкоротких импульсов излучения. Импульс излучения с широким частотным спектром может быть сделан настолько коротким, что релаксация возбуждения становится малосущественной даже в жидких средах [14].

В настоящей работе мы стремились к получению простых приближенных качественных оценок для эффективности различных способов возбуждения молекул. Хотя физические подходы к возбуждению молекулярных колебаний лазерным излучением давно известны (см., например, [2–4,15]), представляется полезным в свете вышесказанного провести анализ различных подходов и выяснить возможности применения ЛСЭ ИК диапазона в лазерной химии.

Общие положения

Мы бы хотели в настоящей работе проанализировать, исходя из единых критериев, различные способы возбуждения молекулярных колебаний, имея в виду возможные промышленные применения. При этом, естественно, желательно максимально увеличить выход реакции, для чего нужно расширять зону реакции и повышать ее эффективность. Зона реакции должна быть расположена вдали от стенок реактора, кроме того, желательно избежать попадания сфокусированного излучения на стенки, чтобы предотвратить загрязнение продуктов реакции.

Максимально возможное сечение зоны реакции определяется из очевидного соотношения

$$S_m = \frac{W}{I^*}, \quad (1)$$

где W — пиковая мощность излучения, I^* — пороговая интенсивность для рассматриваемого процесса.

С учетом истощения светового пучка при распространении зона реакции может иметь нецилиндрическую форму, но для приближенных оценок это обстоятельство несущественно. Мы будем предполагать, что в зоне реакции энергия падающего излучения будет с максимальной эффективностью преобразовываться в энергию возбуждения молекул, т.е.

$$N_m \sigma L \leq 1, \quad (2)$$

где N_m — молекулярная плотность, L — длина зоны реакции (или эффективная длина в многопроходном случае), σ — сечение процесса фотовозбуждения.

Из (2) получаем следующую оценку для максимальной длины зоны реакции

$$L_m = \frac{It}{P\delta EN_m}, \quad (3)$$

где I — интенсивность излучения, t — время возбуждения, P — вероятность возбуждения за время t , δE — энергия возбуждения.

На первый взгляд малые P всегда можно компенсировать за счет увеличения плотности, однако фактически N_m ограничено следующим условием:

$$n\gamma\tau \leq 1, \quad (4)$$

где γ — средняя константа релаксации возбуждения, τ — продолжительность подымпульса, n — число переходов.

Для сложных многоатомных молекул $n \approx 3-5$, для простых молекул n , как правило, больше. Разница объясняется тем, что для простых молекул квазиконтинуум энергетических состояний расположен выше по шкале энергии из-за меньшего числа степеней свободы молекулы. Движение по энергетическому квазиконтинууму может обеспечиваться либо тем же излучением ЛСЭ, либо излучением дополнительного, например CO_2 , лазера.

Хорошо известно [16], что длительность импульса излучения ЛСЭ может меняться в широких пределах от квазинепрерывного режима до пикосекундных импульсов. Так, в Дюкском университете использовали в эксперименте импульсы излучения ЛСЭ длительностью 0.1 пикосекунды. По этой причине всегда можно выбрать такой режим работы реактора, когда релаксация возбуждения в течение импульса мала (см. условие (4)). Если эффективность возбуждения в течение импульса достаточно велика, то релаксация между импульсами уже малосущественна. При этом задача сводится к возбуждению молекулы одним импульсом без сохранения памяти от импульса к импульсу.

В многочастотном режиме каждый импульс излучения будем предполагать состоящим из n подимпульсов, каждый длительностью τ , взаимное расположение которых будет уточняться в каждом конкретном случае. Для числа превращений Q в реакторе имеем

$$\frac{dQ}{dt} \approx \nu N_m S L P, \quad (5)$$

где ν — частота следования возбуждающих импульсов.

Если выбрать $S = W/I$, где $I > I^*$, $L = L_m$ и считать $t \approx \tau$, то из (3) и (5) следует очевидное соотношение

$$\frac{dQ}{dt} \approx \nu \frac{E}{\delta E}, \quad (6)$$

где E — полная энергия возбуждающего импульса.

Положим, например, что $W \approx 10^7$ Вт, $I^* \approx 10^5$ Вт/см², $\tau \approx 10^{-10}$ с, $\nu = 10^6$ Гц, $\delta E \approx 10^{-19}$ Дж, $P \approx 1$, $N_m \approx 10^{16}$ см⁻³ [6]. Тогда из (4) и (1) получим необходимое условие $\gamma \leq 10^9$ см⁻¹. Из (1) получаем $S_m \approx 10^2$ см².

Конкретные механизмы возбуждения молекулы

Серьезной проблемой является сохранение селективности во время возбуждения. Молекула в среде подвержена различным взаимодействиям, ответственным за релаксацию возбуждения и обмен энергией между различными степенями свободы (VR -, VV -, VT -релаксации). Скорость релаксации различна для различных молекул, однако, как правило, в реальных условиях самой быстрой является VR -релаксация, а самой медленной VT -релаксация. VV -релаксация внутри одной и той же колебательной, как правило, быстрее, чем VV -релаксация между различными колебательными модами. По этой причине возможно при определенных условиях рассматривать динамику изолированной колебательной моды. В настоящей работе мы также не учитываем эффекты вращения молекулы, полагая, что вращательное расщепление энергетических уровней мало по сравнению со всеми другими частотными параметрами задачи.

а) **Одночастотное возбуждение.** Последовательное возбуждение нескольких ангармонических состояний возможно при достаточно большом полевом уширении G [6,17]

$$G \geq \alpha \sqrt{N}, \quad (7)$$

где $G = dF/h$, d — дипольный момент перехода, F — электрическое поле, α — ангармонический сдвиг частоты.

Полагая $d \approx 3 \cdot 10^{-19}$ CGS, $\alpha \approx 5$ см⁻¹, $n \approx 4$, получим из (7) $G \approx 10$ см⁻¹, что соответствует полям $F \approx 2 \cdot 10^6$ В/см и интенсивности $I \approx 10^{10}$ Вт/см². Для реальных молекул, в особенности многоатомных, последняя цифра уменьшается до значений 10^6-10^8 Вт/см² [15], что связано с увеличением плотности энергетических состояний.

б) Многочастотное возбуждение под импульсами, действующими на молекулу одновременно. Будем предполагать каждый импульс резонансным соответствующему молекулярному переходу. Возбуждение молекулы при этом эквивалентно возбуждению гармонического осциллятора резонансным полем [12]. Пренебрегая для оценки отличием матричных элементов от гармонического случая и используя соответствующие результаты для гармонического осциллятора [18], получим, что для n -кратного возбуждения за время t необходимо приложить поле

$$G \approx \frac{2\sqrt{n}}{t}, \quad (8)$$

что для $t \approx 10^{-10}$ с и $n \approx 4$ приводит к интенсивности $I^* \approx 3 \cdot 10^6$ Вт/см² [6,5,19].

в) Многочастотное возбуждение под импульсами, действующими не одновременно. Если по каким-либо причинам подимпульсы окажутся разделенными, эффективность возбуждения резко снижается. При этом для малых значений Gt вероятность P спадает степенным образом, а при больших значениях в лучшем случае $P \propto 2^{-n} \ll 1$. Это обстоятельство указывает на важность строгого контроля поступления отдельных подимпульсов в зону реакции.

г) Многочастотное последовательное когерентное возбуждение. Это случай возбуждения π -импульсами [20], когда $P = 1$ при условии

$$G = \frac{\pi}{t} \quad (9)$$

для каждого импульса. Соответствующая интенсивность $I^* \approx 10^6$ Вт/см² для $t \approx 10^{-10}$ с.

д) Адиабатическое возбуждение полем с медленно меняющейся частотой. В случае медленного изменения частоты в окрестности каждого резонанса возможна полная инверсия состояний [2,20–22], как и в предыдущем случае. Условием этого является $2\pi G^2 \geq dk/dt$, где dk/dt — скорость изменения частоты в окрестности резонанса, откуда получим

$$G \approx \left(\frac{dk/dt}{2\pi} \right)^{1/2}. \quad (10)$$

Ясно, что dk/dt не может быть сколь угодно малой, так как за время t частота должна пройти область эффективного взаимодействия G . Из (10) и условия $dk/dt \tau \approx G$ получим $dk/dt \approx (2\pi t^2)^{-1}$, а вместо (10)

$$G \approx \frac{1}{2\pi t}. \quad (11)$$

Для интенсивности при прежних условиях из (11) следует

$$I^* \approx 2 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2. \quad (12)$$

Для с учетом приближенного характера оценки (12) можно сделать вывод о низком пороге рассматриваемого процесса.

е) Возбуждение молекулы сверхкороткими импульсами. Если импульс излучения достаточно короток, то в его частотном разложении могут содержаться частоты, перекрывающие ангармоническую расстройку, что благоприятно для возбуждения молекулы. Еще одним благоприятным фактором является малость времени возбуждения, когда релаксация возбуждения может оказаться несущественной даже для очень больших плотностей N_m . Повидимому, это обстоятельство объясняет наблюдаемое многофотонное возбуждение молекул в жидкой фазе в эксперименте [14], выполненном недавно в лаборатории ЛСЭ Дюкского университета (США).

Для жидкостей характерное время релаксации может быть порядка нескольких или даже долей пикосекунд, поэтому возбуждение молекул в растворе, как правило, неэффективно. Для решения проблемы релаксации желательно максимально укорачивать длительность возбуждающего импульса. Развитие физики ЛСЭ позволило приступить к экспериментам подобного рода [14].

Излучение электронов в ондуляторе ЛСЭ обладает относительно широким частотным спектром. Поэтому из исходного импульса излучения можно сформировать короткий импульс с длительностью, меньшей времени релаксации, используя обычную технику компрессии волновых пакетов. С другой стороны, наличие в спектре излучения набора частот благоприятно для возбуждения молекулы, поскольку реальная молекула не является идеальным линейным осциллятором. Вследствие ангармонизма молекулярного потенциала частоты последовательных переходов несколько отличаются друг от друга.

Известно, что классическая механика позволяет точно учитывать даже существенно квантовые эффекты для идеального линейного осциллятора. В работе [23] проанализированы аргументы в пользу классического подхода и для неидеального осциллятора. Для оценки эффективности возбуждения мы используем то, что энергия возбуждения линейного осциллятора выражается через классическую работу внешней силы. При определенных предположениях [23] это верно и для изолированной моды реальной молекулы. Для среднего значения номера уровня n получаем

$$n = \frac{1}{2Mh\omega} \left| \int f(t) \exp(-i\omega_m t) dt \right|^2 = \frac{\pi \tau^2 f_0^2}{2Mh\omega} \exp\left(-\left(\frac{\Delta\omega\tau_0}{2}\right)^2\right), \quad (13)$$

где внешняя сила выбрана в виде $f(t) = f_0 \exp(-i(t/t_0)^2 + i\omega_r t)$; $\Delta\omega = \omega_r - \omega_m$; ω_r, ω_m — лазерная и молекулярная частоты.

Мы также считаем, что энергия возбуждения равна $n h \omega$. Если возбуждающий импульс достаточно короткий,

т.е. $n\delta\tau \leq h/2$, где δ — дефект ангармонизма для соседних уровней, то можно опустить экспоненту и прийти к простому выражению

$$n = \frac{\pi\tau^2 f_0^2}{2Mh\omega}. \quad (14)$$

В выражениях (13) и (14), естественно, предполагается, что $\gamma\tau \leq 1$, т.е. релаксация возбуждения за время действия импульса не успевает проявиться. Для гетерополярных молекул $f_0 = eF$, где e — эффективный заряд, F — электрическое поле волны, поэтому получаем для интенсивности излучения, необходимой для возбуждения уровня n ,

$$I = I_0 n, \quad I_0 = \frac{hMc^2}{\pi e^2 \lambda \tau^2}. \quad (15)$$

Поскольку значения n обычно невелики: $n \approx 3 - 5$, то величина I_0 является удобной характеристикой рассматриваемого процесса. В эксперименте [14] наблюдалось многофотонное возбуждение связи С–Н квазирезонансным излучением с интенсивностью $I \approx 10^9$ Вт/см² и длительностью возбуждающих импульсов $\tau \approx 2 - 3 \cdot 10^{-13}$ с. Длина волны излучения была равна $\lambda \approx 6 - 7$ мк. Как нетрудно убедиться, для приведенных параметров значение I_0 по порядку величины близко к результатам [14]. Хотя интенсивность излучения довольно велика, в этом подходе удается в принципе решить проблему быстрой релаксации.

Обсуждение

Особенностью работы ЛСЭ является возможность гибкого управления параметрами излучения. Используя достижения в физике ЛСЭ и технике современных ускорителей, можно в принципе по собственному усмотрению менять частоту импульса, его длительность для организации нетривиальных высокоэффективных режимов возбуждения колебательных состояний молекулы. Эти режимы могли бы быть реализованы, например, на создаваемом в настоящее время в Институте ядерной физики и Институте химической кинетики и горения СО РАН инфракрасном ЛСЭ. Существенно, что импульсы излучения ЛСЭ могут быть достаточно короткими, что позволяет решить проблему релаксации возбуждения. Потенциально высокая эффективность процесса позволяет завершить необходимое возбуждение за время действия одного импульса, при этом действие релаксации между импульсами, которая может быть и большой, становится несущественным.

В то же время выбор сложного экзотического режима возбуждения не является самоцелью. Так, свойственная ЛСЭ большая спектральная ширина может оказаться благоприятным фактором, позволяющим при возбуждении молекулы перекрывать область ее нелинейных резонансов. При достаточно высокой интенсивности излучения это приведет к возбуждению соответствующей колебательной моды.

Весьма привлекательным и обнадеживающим является эксперимент [14], в котором широкополосность спектра сочеталась с очень коротким временем воздействия (что позволило наблюдать возбуждение в жидкой фазе) в условиях значительной релаксации возбуждения.

Из многочастотных режимов наиболее простым для реализации является режим одновременного действия подимпульсов с различными частотами. Необходимое для возбуждения поле в этом режиме существенно меньше, чем в случае одночастотного воздействия. Самые малые поля, позволяющие возбудить молекулу, будут в случае возбуждения излучением с медленно меняющейся частотой.

На практике выбор того или иного режима в недалеком будущем будет, по-видимому, определяться не только его эффективностью и потенциалом промышленного применения, но и легкостью его реализации в конкретных схемах ускорителей и возможностью его адаптации к возбуждению различных молекулярных веществ. Здесь следует отметить большой потенциал в развитии лазерохимических исследований создаваемого в Новосибирске в ИХКГ СО РАН Центра фотохимических исследований на основе ЛСЭ инфракрасного диапазона.

Автор благодарен А.К. Петрову и Н.А. Винокурову, общение с которыми определило его интерес к настоящей работе. Автор также весьма признателен К. Штраубу за возможность ознакомиться с результатами исследований, проводимых в лаборатории ЛСЭ Дюкского университета, до их опубликования.

Список литературы

- [1] *Proc. of the 15th International Free Electron Laser Conference*. Haague, 1994. Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. 1994. Vol. A341. N 1–2.
- [2] Аскарьян Г.А. // ЖЭТФ. 1964. Т. 46. Вып. 1. С. 403.
- [3] Бункин Ф.В., Карпетян Р.В., Прохоров А.М. // ЖЭТФ. 1964. Т. 47. Вып. 1(7). С. 216.
- [4] Аскарьян Г.А. // ЖЭТФ. 1965. Т. 48. Вып. 2. С. 666–672.
- [5] Аскарьян Г.А., Намиот В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1975. Т. 21. Вып. 11. С. 646.
- [6] Bloembergen N. // Opt. Commun. 1975. Vol. 15. N 3. P. 416–418.
- [7] Амбарцумян Р.В., Горохов Ю.А., Летохов и др. // Письма в ЖЭТФ. 1976. Т. 23. Вып. 4. С. 217.
- [8] Акулин В.М., Алимбиев С.С., Карлов Н.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1977. Т. 25. Вып. 9. С. 428.
- [9] Letokhov V.S., Mishin V.I. // Opt. Commun. 1979. Vol. 29. N 2. P. 168.
- [10] Молин Ю.Н., Панфилов В.Н., Петров А.К. Инфракрасная фотохимия. Новосибирск: Наука, 1985. 254 с.
- [11] Летохов В.С. Лазерная фотоионизационная спектроскопия. М.: Наука, 1987. 318 с.
- [12] Erg G.I., Gavrilov N.G., Gorniker E.I. et al. // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. 1994. Vol. A341. N 1–2.
- [13] Барышников Ф.Ф. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 20. С. 11.
- [14] Karl D. Straub. 1995. Частное сообщение.

- [15] *Многофотонные процессы в молекулах*. Тр. ФИАН. М.: Наука, 1984. Т. 146.
- [16] *Маршалл Т.* Лазеры на свободных электронах. М.: Мир, 1987. 240 с.
- [17] *Ораевский А.Н., Савва В.А.* // Краткие сообщения по физике. 1970. № 7. С. 50.
- [18] *Базь А.И., Зельдович Я.Б., Переломов А.М.* Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. М.: Наука, 1971. 544 с.
- [19] *Кузьмин М.В., Сазонов В.Н.* // ЖЭТФ. 1977. Т. 73. Вып. 2(8). С. 422.
- [20] *Аллен Л., Эберли Дж.* Оптический резонанс и двухуровневые атомы. М.: Мир, 1978. 224 с.
- [21] *Луговский В.Н., Стрельцов В.Н.* // Письма в ЖЭТФ. 1975. Т. 21. Вып. 7. С. 422.
- [22] *Барышников Ф.Ф.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 17. С. 82.
- [23] *Барышников Ф.Ф.* // ЖЭТФ. 1995. Т. 107. Вып. 2. С. 349.