

НАБЛЮДЕНИЕ АНОМАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ АММИАКА В ПОЛЕ ИНТЕНСИВНОГО ИК ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В.Н.Лохман, Г.Н.Макаров, В.М.Сотников

*Институт спектроскопии АН СССР
142092, г. Троицк Московской обл.*

Поступила в редакцию 26 июня 1991 г.

Обнаружено, что при накачке молекул аммиака на отдельном колебательно-вращательном переходе интенсивном излучением ТЕА CO₂-лазера ($I > 10^6 \text{ Вт}/\text{см}^2$) происходит эффективное радиационное возбуждение молекул из других вращательных состояний как симметричного, так и асимметричного колебательных уровней возбуждаемой моды ν_2 , переходы с которых отстроены от частоты накачки на 50 — 100 см^{-1} . Этот результат должен учитываться при анализе ИК многофотонного возбуждения молекул.

1. Наиболее важным для понимания физики многофотонного возбуждения (МФВ) и диссоциации молекул интенсивным ИК излучением¹ является вопрос о механизме вовлечения в процесс взаимодействия большой доли молекул из многих вращательных состояний²⁻⁴.

В⁵ эффект опустошения многих вращательных состояний при ИК многофотонном возбуждении молекул объясняется насыщением многофотонных резонансов в системе нижних колебательных уровней. Однако, вопрос этот, на наш взгляд, до сих пор остается открытым, поскольку целый ряд экспериментальных результатов по исследованию возбуждения молекул из индивидуальных вращательных состояний^{3,4,6} не находит удовлетворительного объяснения в рамках существующих теоретических моделей^{7,8}, в том числе учитывающих и многофотонные переходы.

В связи с этим особый интерес представляют следующие два вопроса: 1) зависит ли эффективность возбуждения молекул из многих вращательных состояний от резонансности накачки с каким-либо переходом в молекуле и 2) имеет ли место эффект опустошения многих вращательных состояний в случае возбуждения более простых молекул, для которых многофотонные процессы в системе нижних уровней при умеренных интенсивностях ИК поля маловероятны?

Чтобы изучить эти вопросы, мы специально выбрали простой объект — молекулу аммиака. В NH₃ колебательно-вращательные переходы спектрально хорошо разрешены⁹, что позволяет возбуждать молекулы как в резонансе с отдельными переходами, так и вне резонанса, а вероятность многофотонных процессов в системе нижних уровней мала при умеренных интенсивностях ИК поля ($I < 10^5 - 10^7 \text{ Вт}/\text{см}^2$) из-за большой величины ангармонизма колебаний, обусловленной инверсионным расщеплением уровней возбуждаемой моды ν_2 ($\Delta\nu_{\text{inv}} \approx 300 \text{ см}^{-1}$ на переходе 1s — 2s).

2. В экспериментах измерялась поглощенная молекулами энергия в бесстолкновительных условиях возбуждения ($r_{\text{т}} \ll r_{\text{тв}}$, где r — давление аммиака, $\tau_{\text{т}}$ — длительность лазерного импульса, $\tau_{\text{тв}}$ — время вращательной релаксации аммиака; $r_{\text{тв}} = 50$ нс/торн в основном и 20 нс/торн в первом возбужденном колебательном состоянии¹⁰), а также методом двойного ИК — ИК резонанса с использованием двух идентичных CO₂-лазеров измерялось прояснение ряда переходов в аммиаке в случае как резонансного возбуждения NH₃ на других

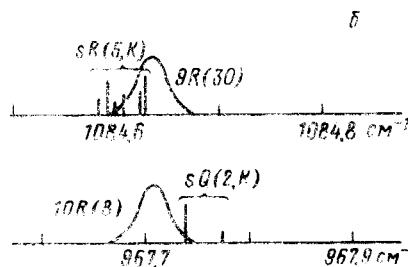


Рис. 1. Оптическая схема возбуждения и зондирования аммиака (а) и частотное положение линий (мультиплетов) аммиака относительно возбуждающих линий излучения СО₂-лазера (б)

переходах в условиях $r\tau_s \ll r\tau_{\text{вр}}$ (τ_s - время задержки между возбуждающим и зондирующим лазерными импульсами), так и нерезонансного возбуждения молекул. Величина просветления определялась как $\eta = (\sigma_0 - \sigma_\pi)/\sigma_0$, где σ_0 и σ_π - сечения поглощения NH₃ для зондирующего излучения без предварительного возбуждения молекул и после их возбуждения, соответственно.

С целью увеличения чувствительности и точности измерений для исследования просветления аммиака нами использовался также оптикоакустический (ОА) метод измерения поглощенной энергии в условиях двойного ИК - ИК резонанса. В случае $r\tau_s \ll r\tau_{\text{вр}}$ и $\tau_s \ll \tau_{\text{ OA}}$ ($\tau_{\text{ OA}} > 100$ мкс - время формирования сигнала в ОА-ячейке) величина ОА сигнала при воздействии на аммиак возбуждающим и зондирующими импульсами на двух не связанных общими вращательными подуровнями переходах равна

$$S(\nu_1 + \nu_2) = S_0(\nu_1) + S_\pi(\nu_2) \leq S_0(\nu_1) + S_0(\nu_2),$$

где $S_0(\nu_1)$ и $S_0(\nu_2)$ - амплитуды ОА сигналов, наблюдаемых при раздельном воздействии возбуждающим и зондирующими ИК импульсами, соответственно; $S_\pi(\nu_2)$ - ОА сигнал на зондируемом переходе после воздействия на молекулы импульсомнакачки. Величина просветления для зондирующего импульса определялась как $\eta = 1 - [S(\nu_1 + \nu_2)]/[S_0(\nu_1) + S_0(\nu_2)]$.

Поглощенная в NH₃ энергия измерялась с помощью пироэлектрического приемника ¹¹. Приемник был вмонтирован в кювету на расстоянии 10 см от входного окна (стекло-куветы - 100 см, диаметр - 3 см). Абсолютная привязка производилась путем измерения поглощенной энергии в NH₃ прямым калориметрическим методом с использованием измерителей энергии ТПИ-1. При калориметрических измерениях просветления аммиака падающая и прошедшая через кювету с NH₃ энергии зондирующего лазерного импульса измерялись также с помощью пироприемников. Контроль за синхрониза-

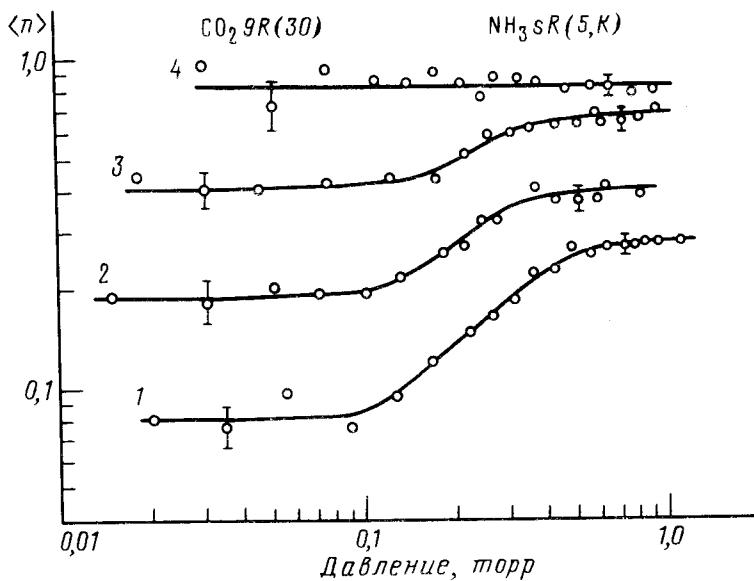


Рис. 2. Зависимости среднего числа поглощенных квантов на молекулу от давления аммиака в случае возбуждения NH_3 на переходе $sR(5,K)$ линией $9R(30)$ лазера при плотностях энергии 1 - 0,1; 2 - 0,25; 3 - 2,5 и 4 - 10 $\text{Дж}/\text{см}^2$

цией импульсов производился с помощью ИК приемника на основе $\text{Ge} : \text{Au}$ с точностью ± 50 нс. Интенсивность пробного ИК импульса была в $10 \div 10^3$ раз меньше интенсивности возбуждающего импульса. В обоих лазерах использовалась обедненная азотом смесь ($\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{He} = 4 : 1 : 16$), чтобы получить импульсы генерации преимущественно без хвостовой части ($\tau_i \simeq 100$ нс по полувысоте).

3. На рис. 1 приведены оптическая схема возбуждения и зондирования NH_3 и частотное положение линий (мультиплетов) аммиака относительно возбуждающих линий излучения CO_2 -лазера. Возбуждение и зондирование аммиака производилось также на других переходах. Линия $9R(30)$ CO_2 -лазера довольно хорошо совпадает с мультиплетом $sR(5,K)$ аммиака ($\Delta\nu \simeq 0,006 \text{ см}^{-1}$ для ближайшей линии). В случае перехода $sQ(2,K)$ $\Delta\nu \gtrsim 0,03 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 2 приведены зависимости среднего числа поглощенных квантов на молекулу $\langle n \rangle$ от давления аммиака в случае возбуждения NH_3 на переходе $sR(5,K)$ при различных плотностях энергии Φ возбуждающего лазерного излучения ($\langle n \rangle = E_n / \hbar\omega NV$, где E_n - поглощенная энергия, $\hbar\omega$ - энергия лазерного кванта, N и V - концентрация и засвечиваемый лазерным излучением объем газа в кювете, соответственно). При давлениях аммиака $p \lesssim 0,1$ торр вращательная релаксация за время лазерного импульса практически не происходит ($\langle n \rangle$ не зависит от p). При $p \gtrsim 0,1$ торр наблюдается увеличение $\langle n \rangle$ из-за вовлечения в процесс взаимодействия большой доли молекул за счет вращательной релаксации. Из рис. 2 видно, что при высоких значениях Φ роль вращательной релаксации в увеличении поглощения становится пренебрежимо малой и при $\Phi = 2,5$ и $10 \text{ Дж}/\text{см}^2$ даже в бесстолкновительных условиях возбуждения (например, при $p = 30$ мторр $\tau_{vp} \simeq 15\tau_i$) $\langle n \rangle \simeq 0,4$ и $0,8$, соответственно. Столь большое поглощение NH_3 невозможно объяснить, если полагать, что с ИК полем взаимодействует только небольшая доля молекул ($\simeq 3\%$), находящаяся при $T \simeq 300\text{K}$ в состоянии ($v'' = 0s, j'' = 5$). Как было показано в ⁶, большое поглощение аммиака частично связано с переизлучением в микроволновом диапазоне. Однако

даже с учетом генерации микроволнового излучения трудно объяснить столь большое поглощение аммиака при малых давлениях. Поэтому естественно предположить, что с ИК излучением взаимодействуют также молекулы из других вращательных состояний.

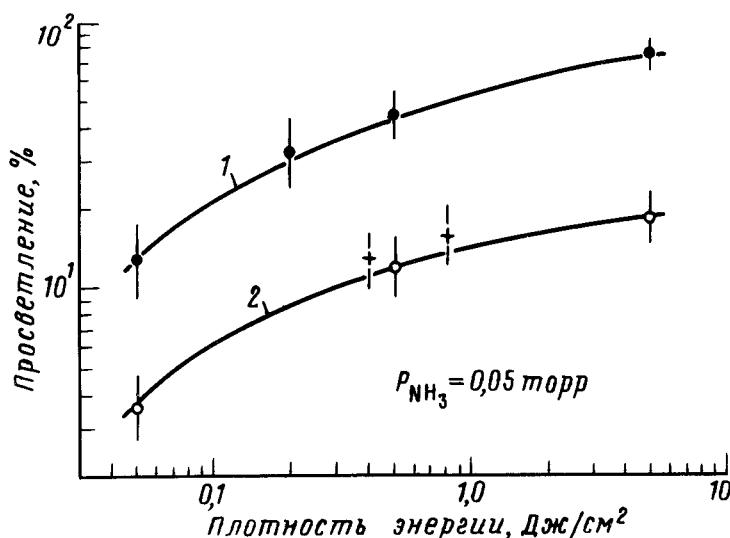


Рис. 3. Зависимости просветления перехода $sQ(2, K)$ при накачке аммиака на переходе $sR(5, K)$ (1) и, наоборот, перехода $sR(5, K)$ при накачке NH_3 на переходе $sQ(2, K)$ (2) от плотности энергии возбуждающего импульса

На рис.3 приведены зависимости просветления перехода $sQ(2, K)$ при накачке NH_3 на переходе $sR(5, K)$ (1) и, наоборот, просветления перехода $sR(5, K)$ при накачке аммиака на переходе $sQ(2, K)$ (2) от плотности энергии возбуждающего импульса, полученные ОА методом при давлении 0,05 торр и $\tau_s = (100 \pm 50)$ нс. Крестиками на кривой (2) показаны результаты по просветлению NH_3 , полученные путем измерения для пробного ИК поля сечений поглощения. В случае возбуждения NH_3 на переходе $sR(5, K)$ сильное просветление аммиака наблюдалось также на других переходах ($aR(1,1)$ - $971,88$ см⁻¹, $aQ(5,3)$ - $932,99$ см⁻¹). И наоборот, при накачке NH_3 на других переходах наблюдалось просветление перехода $sR(5, K)$ на уровне $3 \div 15\%$, причем, тем более сильное, чем лучше был резонанс излучения накачки с возбуждаемым переходом в NH_3 . При возбуждении же аммиака на частотах, отстроенных от резонанса с переходами в молекуле (например, на линиях $9R(28)$ и $9R(26)$, которые отстроены от перехода $sR(5, K)$ всего на $1,1$ и $2,3$ см⁻¹) просветление перехода $sR(5, K)$ и других переходов не превышало (при $I \lesssim 10^7$ Вт/см²) минимальную измеряемую в настоящих экспериментах величину $\approx 2\%$.

4. Таким образом, в настоящих экспериментах на примере NH_3 показано, что:

- 1) радиационное возбуждение молекул из многих вращательных состояний происходит (в условиях $I \gtrsim 10^6$ Вт/см²) при накачке однофотонных переходов
- 2) эффективность опустошения других вращательных состояний существенно зависит от резонансности возбуждающего поля с каким-либо переходом в молекуле.

Резкое уменьшение эффективности возбуждения молекул из многих вращательных состояний при отстройке частоты накачки от резонанса с однофотонными переходами не находит уловительного объяснения в рамках представлений, основанных на механизме увода большой доли молекул из многих вращательных состояний за счет многофотонных переходов.

Авторы выражают благодарность Макарову А.А. за плодотворное обсуждение результатов и ценные замечания.

-
1. Bagratashvili V.N., Letokhov V.S., Makarov A.A., Ryabov E.A. *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry*. - Chur, London, Paris, New York: Harwood Acad. Publ., 1985.
 2. Алимпиев С.С., Баграташвили В.Н., Карлов Н.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1977, 25, 582.
 3. Апатин В.М., Кривцун В.М., Курицын Ю.А. и др. Письма в ЖЭТФ, 1983, 37, 365.
 4. Курицын Ю.А., Макаров Г.Н., Пак И., Сотников М.В. ЖЭТФ, 1988, 94, 65.
 5. Акулин В.М., Алимпиев С.С., Карлов Н.В., Сартаков Б.Г. ЖЭТФ, 1978, 74, 490.
 6. Макаров Г.Н., Сотников М.В., Тяхт В.В. Квантовая электроника, 1988, 15, 1577.
 7. Hodgkinson D.P., Taylor A.J. Opt. Comm., 1984, 50, 24.
 8. Makarov A.A., Tyakht V.V. Opt. Comm., 1985, 54, 270.
 9. Urban S., Spirko V., Papousek D. et al. J. Mol. Spectr., 1980, 79, 455.
 10. Veeken K., Dam N., Reuss J. Chem. Phys., 1985, 100, 171.
 11. Ambartsumian R.V., Dorozhkin L.M., Makarov G.N. et al. Appl. Phys., 1980, 24, 409.