

# КОГЕРЕНТНАЯ АКТИВНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ, МНОГОФОТОННО ВОЗБУЖДЕННЫХ ИК ИЗЛУЧЕНИЕМ

*Р.В. Амбарцумян, С.А. Ахманов, А.М. Бродниковский,  
С.М. Гладков, А.В. Евсеев, В.Н. Задков, М.Г. Каримов,  
Н.И. Коротеев, А.А. Пурецкий*

Получены спектры АСКР колебательно-возбужденных молекул  $SF_6$ . Дана оценка величины однородного уширения переходов в квазиконтинууме колебательных состояний.

1. Предметом настоящей статьи является изложение результатов экспериментальной работы, в которой для изучения распределения населенностей по колебательным уровням и исследования характеристик колебательного квазиконтинуума молекул  $SF_6$ , многофотонно возбужденных резонансным ИК излучением, был впервые применен метод АСКР – когерентной активной спектроскопии комбинационного рассеяния<sup>1</sup>. Полученные данные позволяют проследить за движением населенностей в процессе бесстолкновительного возбуждения молекул и последующей колебательной релаксации, оценить положение границы колебательного квазиконтинуума и величину однородного уширения переходов в нем.

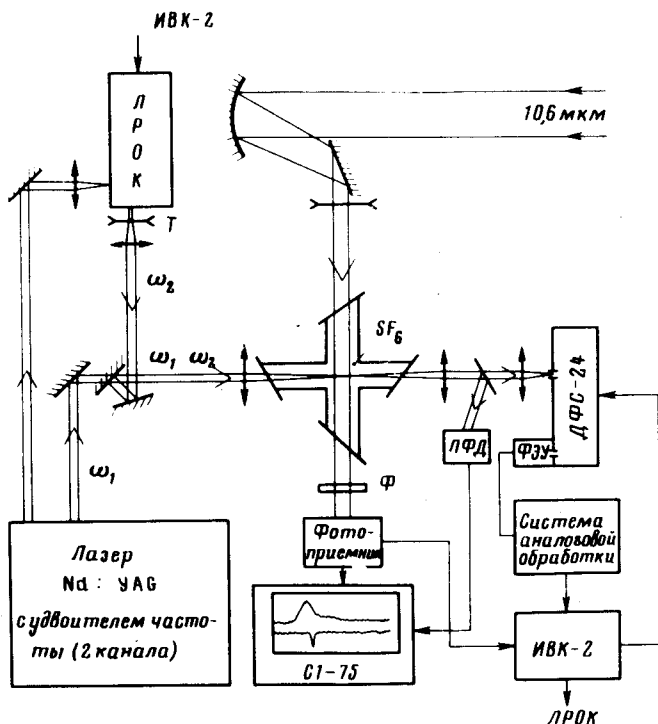


Рис. 1. Принципиальная схема эксперимента. Газ  $SF_6$ , содержащийся в крестообразной кювете при  $T \approx 300K$ ,  $p = 2 \dots 10$  тор, возбуждался импульсом  $CO_2$ -лазера в области размером  $20 \times 5 \times 3$  мм<sup>3</sup>, а зондировался в поперечном направлении коллинеарными фокусированными пучками второй гармоники лазера на Nd: YAG ( $\lambda_1 = 2\pi c/\omega_1 = 532$  нм) и лазера на растворе органического красителя (ЛРОК –  $\lambda_2 = 2\pi c/\omega_2 \approx 555$  нм); размер области зондирования  $2 \times 0,03 \times 0,03$  мм<sup>3</sup>.  $T$  – телескоп,  $\Phi$  – фильтр, ЛФД – лавинный фотодиод, С1-75 – осциллограф

2. Прогресс в понимании физики многофотонного возбуждения (МФВ) молекул решающим образом зависит от разработки адекватных методов зондирования быстрых процессов бесстолкновительного возбуждения, эффективных методов спектроскопии высоковольтно-возбужденных состояний (см., например, обзор<sup>2</sup>). Интересные данные о меж- и внутримолекулярном распределении энергии возбуждения в молекулах  $SF_6$  и  $CF_3I$  были получены в<sup>3</sup> методами спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния (СКР). В<sup>1</sup> нами обращалось внимание на преимущества метода АСКР при исследовании МФВ. К ним относятся высокое спектральное разрешение и чувствительность, возможность получения информации о функции распределения молекул по энергетическим состояниям и одновременно –

о спектроскопических параметрах этих состояний. В использованном нами варианте АСКР измеряется дисперсия интенсивности  $I_a$  антистоксова сигнала частоты  $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$  ( $\omega_1, \omega_2$  — частоты бигармонической накачки,  $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega$ ). Величина  $I_a \propto |\chi^{(3)}(\omega_1 - \omega_2)|^2$ , где кубическая восприимчивость возбужденной многоуровневой молекулы есть:

$$\chi^{(3)}(\omega_1 - \omega_2) \propto \sum_{\{v, J\}} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\{v, J\}} \Delta N_{\{v, J\}} |\Omega_{\{v, J\}} - (\omega_1 - \omega_2) - i\Gamma_{\{v, J\}}|^{-1}. \quad (1)$$

В (1) дают вклад переходы, начинающиеся со всех заселенных колебательно-вращательных состояний  $\{v, J\}$ , с частотами  $\Omega_{\{v, J\}}$  и сечениями КР  $(d\sigma/d\Omega)_{\{v, J\}}$ ;  $\Delta N_{\{v, J\}}$  — функция характеризующая распределение разности населенностей. Дисперсия  $I_a = I_a(\omega_1 - \omega_2)$  измерялась нами при различных задержках зондирующих сигналов относительно импульса  $\text{CO}_2$ -лазера; так удается проследить за процессом МФВ на различных его этапах.

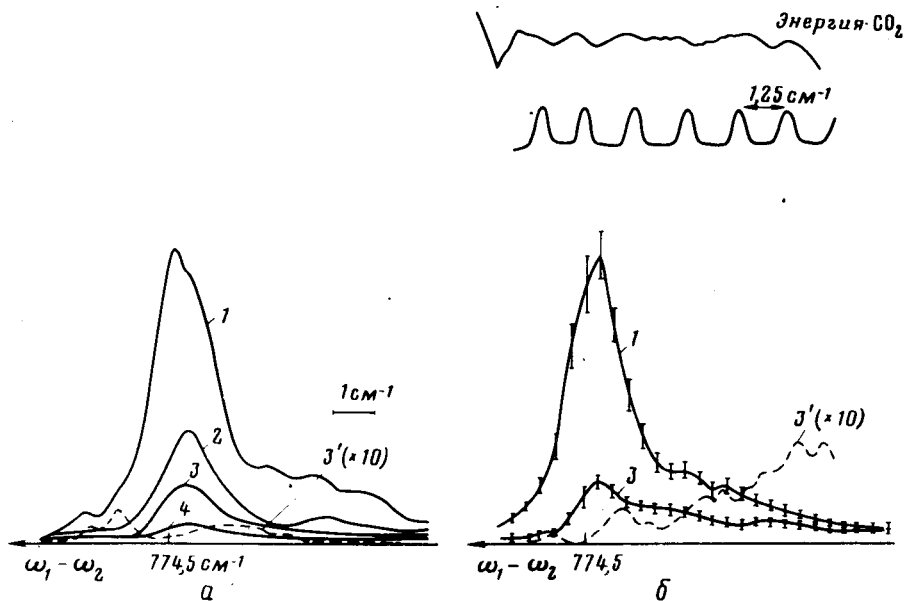


Рис. 2. Спектры когерентного антистоксова рассеяния света моды  $\nu_1$  молекул  $\text{SF}_6$  при многофотонном ИК-возбуждении моды  $\nu_3$ ;  $T \approx 300\text{K}$ ,  $p = 5\text{ тор}$ : а — задержка между импульсами зондирования и возбуждения  $\tau = 30 \pm 10$  нсек. Спектрам, помеченным цифрами 1...4, соответствуют следующие значения плотности дозы ИК излучения  $\Phi$ : 0; 0,15; 0,73 и 1,5 Дж/см<sup>2</sup>. б — задержка  $\tau = 3$  мксек 1 —  $\Phi = 0$  („холодные“ молекулы); 3 —  $\Phi = 0,73$  Дж/см<sup>2</sup>. Спектры 3' на обоих рисунках (они увеличены в 10 раз) соответствуют только возбужденным молекулам. Они получены из спектров 3 путем вычитания вклада спектра „холодных“ молекул. (В наших экспериментах в процесс МФВ из-за вращательной релаксации должны вовлекаться все молекулы, попадающие в зону облучения ИК лазером<sup>4</sup>. Поэтому остаточный сигнал на частоте  $\sim 774$  см<sup>-1</sup> обусловлен молекулами, незначительно засвеченными краем пучка ИК излучения). Все спектры построены ИВК-2. На рис. 2, б помимо АСКР — спектров представлены также маркеры длины волны перестраиваемого лазера (кольца измерительного интерферометра Фабри — Перо с базой 1,25 см<sup>-1</sup>) и значение энергии импульса возбуждения  $\text{CO}_2$ -лазера; также показаны вычисленные ИВК-2 значения дисперсии интенсивности антистоксова сигнала

3. Принципиальная схема эксперимента показана на рис.1. Молекулы  $\text{SF}_6$  (давление изменялось от 2 до 10 тор) возбуждались излучением  $\text{CO}_2$ -лазера с частотой 947,7 см<sup>-1</sup> (возбуждалась мода  $\nu_3$ ). Длительность импульса возбуждения по полувысоте была 150 нсек, энергия — до 0,5 Дж. Комбинационно-активная мода  $\nu_1$  зондировалась по схеме АСКР. Для зондирования использовалась вторая гармоника Nd : YAG лазера ( $\lambda_1 = 532$  нм) и излучение лазера на красителе (длина волны перестраивалась вблизи  $\lambda_2 \approx 555$  нм). Дли-

тельность зондирующих импульсов  $\tau_{\text{и}} \approx 20$  нсек. Спектральное разрешение было не хуже  $0,5 \text{ см}^{-1}$ . Измерительно-вычислительный комплекс ИВК-2 управлял перестройкой частоты  $\lambda_2$  лазера на красителе, монохроматора, всем процессом сбора и обработки данных.

4. На рис. 2 приведены "активные" спектры полученные при различных интенсивностях ИК возбуждения и давлении 5 тор. Для кривых рис. 2, а задержка  $\tau = 30 \pm 10$  нсек, что соответствует практически бесстолкновительному по  $V-V$  обменам режиму возбуждения и зондирования. Видно, что с увеличением потока энергии  $\text{CO}_2$ -лазера. Происходит быстрое уменьшение интегральной интенсивности сигнала АСКР:

$$J_a = \int I_a d\omega_a \sim \int |\chi^{(3)}|^2 d\omega_a \rightarrow 0. \quad (2)$$

Кубическая восприимчивость сильно возбужденных молекул быстро уменьшается; однако форма спектральной линии остается неизменной. На рис. 2, б представлены спектры для задержки  $\tau \approx 3$  мсек, превышающей время столкновительного  $V-V$  обмена; здесь форма спектра существенно изменяется. Видно различие формы линий (см. пунктирные кривые, полученные вычитанием вклада невозбужденных молекул на рис. 2, а и б), что свидетельствует о различии законов распределения  $w(N_{\{v, J\}})$  для "столкновительного" и "бесстолкновительного" режимов; в последнем формируется более узкое распределение.

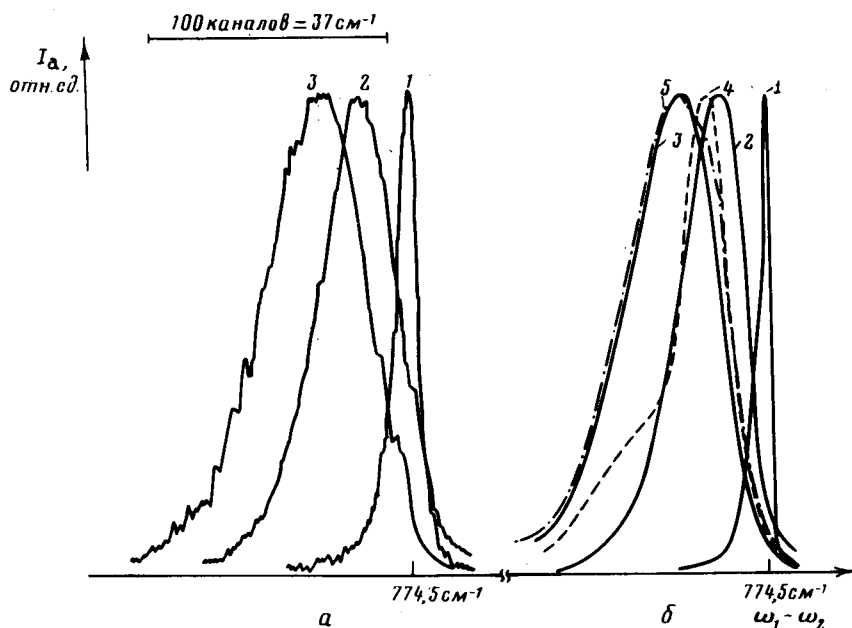


Рис. 3. Спектры когерентного антистоксова рассеяния света моды  $\nu_1$  термически нагретого газа  $\text{SF}_6$  при различных температурах. Плотность газа  $N_0 = 3,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ : а - экспериментальные результаты: 1 -  $T = 300\text{К}$ , 2 -  $T = 870\text{К}$ ; 3 -  $T = 1000\text{К}$ . Нормировка - по максимуму спектра. Спектры получены с помощью многоканального оптического анализатора (ОМА) при широкополосном возбуждении спектров АСКР (см. <sup>1</sup> гл. VI). Спектральная ширина аппаратной функции прибора  $1,8 \text{ см}^{-1}$  (5 каналов ОМА). б - результаты численного моделирования спектров АСКР: 1 -  $T = 300\text{К}$ , 2 -  $T = 720\text{К}$ , 3, 4, 5 -  $T = 1000\text{К}$ . При вычислении спектров 1...3 однородная ширина  $\Gamma_{\{v, J\}}$  всех переходов считалась независимой от номера исходного уровня  $\{v, J\}$  и равной ширине линии перестраиваемого лазера:  $\Gamma_{\{v, J\}}/2\pi\text{с} = \text{const} = 0,2 \text{ см}^{-1}$ ,

При вычислении спектра 4 величина  $\Gamma_{\{v, J\}}$  бралась в виде ступенчатой функции: считалось, что она изменялась скачком от значения 0,2 до  $5 \text{ см}^{-1}$  при превышении энергии исходного состояния перехода  $(\nu_1, J_1; \nu_2, J_2, \dots, \nu_6, J_6) \rightarrow (\nu_1 + 1, J_1; \nu_2, J_2; \dots; \nu_6, J_6)$  значения  $E_{\text{кол}} = 5000 \text{ см}^{-1}$ . Спектр 5 рассчитан аналогичным образом, но величина "ступеньки"  $\Gamma_{\{v, J\}}/2\pi\text{с}$  была меньше - от 0,2 до  $1 \text{ см}^{-1}$ , - и она была расположена при  $E_{\text{кол}} = 4000 \text{ см}^{-1}$

5. Уменьшение интенсивности когерентного антистоксова сигнала в области частот, соответствующих рассеянию от невозбужденных молекул, связано с опустошением основного и низколежащих колебательных состояний, заселенных при  $T \approx 300\text{K}$ . Сигнал же от многофотонно-возбужденных молекул, который располагается с низкочастотной стороны от полосы  $\sim 774\text{ см}^{-1}$  (невозбужденные молекулы), оказывается весьма слабым. Последнее может быть связано, согласно (1), с ростом однородной ширины переходов в области квазиконтинуума  $\Gamma$ , так как  $|\chi^{(3)}|^2 \sim 1/\Gamma^2$ , а  $J_a \sim 1/\Gamma$ . Количественный расчет мы провели, пользуясь известными константами ангармонизма<sup>5</sup>, для больцмановского распределения населенностей. Результаты расчета обнаружили очень сильную зависимость формы сигнала от ширины линии  $\Gamma$  в квазиконтинууме. Последнее позволяет дать весьма точную оценку величины  $\Gamma$  на основании сравнения расчетных и экспериментальных данных. Для оценки величины  $\Gamma$  в квазиконтинууме  $\text{SF}_6$ , мы измерили спектры равновесного термически возбужденного газа  $\text{SF}_6$  при  $T = 300 \dots 1000\text{ K}$  (средние энергии  $\bar{E}$  изменяются от  $590$  до  $6500\text{ см}^{-1}$ , что уже выше границы квазиконтинуума согласно<sup>3</sup>).

Расчетные спектры приведены на рис.3б. Сравнение расчетных и экспериментальных данных показывает, что однородное уширение  $\Gamma$  в области колебательных энергий  $E_{\text{кол}} \lesssim 6000\text{ см}^{-1}$  не превышает для  $\text{SF}_6$   $\Gamma/2\pi c \approx 1\text{ см}^{-1}$ . Точность этой оценки не хуже  $1\text{ см}^{-1}$ , что существенно превышает возможности других методов. Располагая данными по спектральным характеристикам возбужденных состояний, из экспериментальных данных типа приведенных на рис.2 можно найти и закон распределения  $w(N_{\{v, j\}})$ .

Таким образом, активная спектроскопия может стать регулярным методом изучения функций распределения населенностей при МФВ молекул (см. также<sup>6</sup>) и спектроскопии колебательного квазиконтинуума.

Авторы признательны А.А.Макарову за полезные обсуждения результатов работы.

#### Литература

1. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981.
2. Баграташвили В.Н., Летохов В.С., Макаров А.А., Рябов Е.А. Многофотонные процессы в молекулах в ИК лазерном поле. М.: Изд. ВИНТИ АН СССР, 1981.
3. Баграташвили В.Н., Вайнер Ю.Г., Должиков В.С., Кальяков С.Ф., Летохов В.С., Макаров А.А., Малевакин Л.П., Рябов Е.А., Силькис Э.Г., Титов В.Д. ЖЭТФ, 1981, 80, 1008.
4. Ambartzumian R. V., Makarov G. N., Puretzky A. A. Opt. Comm., 1980, 34, 81.
5. Aboumajid A., Berger H., Saint-Loup R. J. Mol. Spectr., 1979, 78, 486.
6. Esherrick P., Grimley A. J., Owyong A. In: Laser Spectroscopy V/eds. Mckellar A. R. W., Oka T., Stoicheff B. P. Berlin - Heidelberg - New York: Springer Verlag, 1981, p. 229.

Московский  
государственный университет  
им. М.В.Ломоносова

Институт спектроскопии  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
18 января 1982 г.