

## ПРЯМОЕ НАБЛЮДЕНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КРС ЭФФЕКТА СТОХАСТИЗАЦИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ В МОЛЕКУЛАХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С СИЛЬНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИК ПОЛЕМ

*В.Н.Багратшвили, Ю.Г.Вайнер, В.С.Должиков,  
С.Ф.Кольяков, А.А.Макаров, Л.П.Малыкин,  
Е.А.Рябов, Э.Г.Силькис, В.Д.Титов*

Для диагностики процесса возбуждения молекул в лазерном ИК поле впервые применен метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Исследован эффект стохастизации колебательной энергии в молекулах  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{SF}_6$ .

В исследованиях процесса взаимодействия многоатомных молекул с лазерным ИК полем значительное место уделяется вопросу о распределении энергии по различным колебательным степеням свободы. В настоящее время общепринято [1], что при достаточно сильном возбуждении молекулы колебательная энергия распределена по модам статистически равновесно, что обусловлено [2] сложным (стохастическим) характером движения ядер в сильно возбужденной молекуле. Эту область энергий в работах по взаимодействию молекул с ИК полем обычно называют колебательным квазиконтинуумом. В то же время при возбуждении нижних переходов молекулы эффективно должна возбуждаться лишь та мода, частота которой находится в резонансе с лазерным излучением. Очевидно, что для понимания процесса ИК фотовозбуждения исключительный интерес представляет вопрос о положении границы

между областью стохастичности колебательного движения и низкоэнергетической областью, где движение принято описывать в терминах колебательных мод.

В настоящей работе для прямого наблюдения эффекта стохастизации в процессе ИК фотовозбуждения молекул впервые применен метод спектроскопии КРС. Физическая идея применения именно этого метода довольно проста. При резонансном возбуждении только одной колебательной моды  $\nu_{ИК}$ , активной в ИК поглощении, антистоксова компонента сигнала КР в некоторой другой моде  $\nu_{КР}$ , активной в КР, должна отсутствовать. Антистоксов сигнал  $I_A$  появится лишь тогда, когда процесс возбуждения хотя бы частично затронет моду  $\nu_{КР}^1$ . Это может происходить как в результате самого взаимодействия с ИК полем, так и в результате столкновительной колебательной релаксации, происходящей после лазерного импульса. Любые изменения  $I_A$  интерпретируются чрезвычайно просто, поскольку, как легко показать [3], его величина, проинтегрированная по спектру вблизи  $\nu_{КР}$ , пропорциональна средней энергии в этой моде и не зависит от функции распределения.

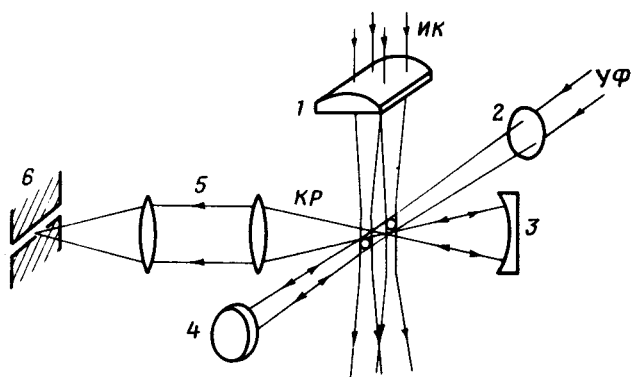


Рис. 1. Оптическая схема эксперимента: 1 – цилиндрическая линза из NaCl, 2, 5 – линзы из кварца, 3, 4 – зеркала для сбора рассеянного света, 6 – входная щель тройного монохрома тора

Исследовались молекулы  $CF_3I$  и  $SF_6$ . Возбуждение осуществлялось импульсом  $CO_2$ -лазера с длительностью 20..125 нсек по основанию. Частота излучения настраивалась на  $Q$ -ветви моды  $\nu_1$  молекулы  $CF_3I$  ( $1074,6 \text{ см}^{-1}$ ) и моды  $\nu_3$  молекулы  $SF_6$  ( $944,7 \text{ см}^{-1}$ ). Излучение фокусировалось в кювету цилиндрической линзой (см. рис. 1). В качестве источника для получения спектра КР использовалась вторая гармоника рубинового лазера с длительностью импульса  $\tau_{уф} \approx 20$  нсек. Схема синхронизации позволяла плавно изменять задержку  $\tau$  между двумя импульсами. Точность синхронизации составляла 15 нсек. Воздирующее излучение фокусировалось в перетяжку диаметром 0,2 мм соосно с перетяжкой излучения  $CO_2$  лазера толщиной 1 мм. Для регистрации спектров КР использовалась установка [4], включающая тройной монохроматор

<sup>1</sup>) Именно в этом состоит принципиальное отличие предлагаемого метода, от методов, связанных, например, с зондированием поглощения.

и многоканальную телевизионную систему регистрации, работающую в режиме счета фотонов.

Участок спектра в антистоксовой области колебательно-возбужденных молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  приведен на рис. 2. Видно, что в этом участке спектра ясно проявляются две активные в КР моды  $\nu_2$  и  $\nu_5$ , и даже при очень сильном возбуждении молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  спектр КР концентрируется вблизи частот указанных мод. Максимумы полос однако сдвинуты в длинноволновую сторону из-за ангармонизма. Для исследования эффекта стохастизации колебательной энергии измерялась зависимость интенсивности антистоксова сигнала  $I_A$  в отдельных модах от задержки  $\tau$  при различных уровнях возбуждения. Для этого монохроматором вырезался участок спектра, в котором концентрируется антистоксово рассеяние в данной моде, и сигнал регистрировался ФЭУ. Измерения производились при давлении газов  $p = 0,5$  тор.

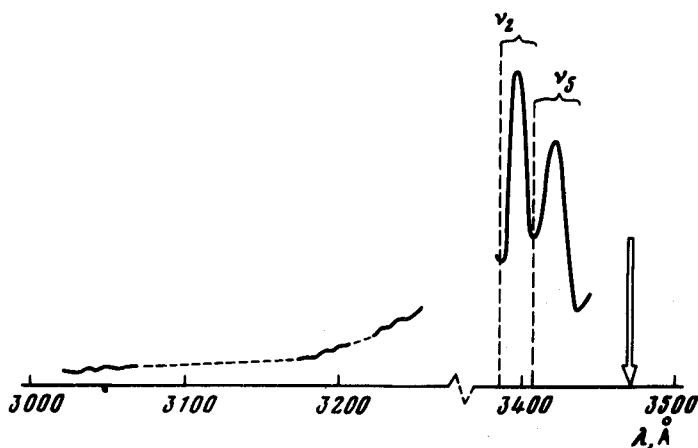


Рис. 2. Участки спектра антистоксова КР в  $\text{CF}_3\text{I}$  при следующих условиях: давление  $p = 3,5$  тор. Плотность энергии ИК импульса  $\Phi = 1,2$  Дж/см<sup>2</sup>. Задержка между ИК и УФ импульсами  $\tau = 1,2$  мсек. Пунктиры — гармонические положения линий. Стрелкой указана частота возбуждения КР

На рис. 6 представлены зависимости  $I_A(\tau)$  для обеих молекул при минимальной плотности энергии  $\text{CO}_2$ -лазера  $\Phi \approx 0,3$  Дж/см<sup>2</sup>, при которой еще чувствительность регистрирующей системы позволяла уверенно измерять сигнал КР. Видно, что сигнал не меняется при изменении задержки от минимального значения (0..05) нсек до значения  $\tau \approx 1$  мсек: (Наблюдаемый спад при  $\tau > 1$  мсек связан с диффузией молекул из области возбуждения). Минимальная задержка соответствует временам, гораздо меньшим времени колебательно-колебательной релаксации. Аналогичные результаты были получены и при измерениях сигналов в участках спектра, соответствующих другим модам, активным в КР. Характер зависимости не менялся при увеличении  $\Phi$  до  $1,2$  Дж/см<sup>2</sup> и  $p$  до 10 тор.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют в пользу того, что в условиях экспериментов при  $\Phi \geq 0,3$  Дж/см<sup>2</sup> и  $p \geq 0,5$  тор стохастизация колебательной энергии происходит уже в самом процессе взаимодействия с ИК полем. Из данных по измерению характеристик процес-

са ИК фотовозбуждения молекул  $\text{CF}_3\text{I}$  и  $\text{SF}_6$  можно дать оценку сверху на энергию границы стохастизации колебательного движения  $\bar{\mathcal{E}}_{\text{СТ}}$ . Например, для молекулы  $\text{CF}_3\text{I}$  при  $\Phi = 0,3$  Дж/см<sup>2</sup> в квазиконтинуум возбуждается доля молекул  $q = 0,4$  [5], а поглощенная энергия в расчете на одну молекулу составляет  $\bar{\mathcal{E}} = 4 \cdot 10^3$  см<sup>-1</sup>. Таким образом, средняя энергия молекул, возбужденных в квазиконтинуум, составляет  $\bar{\mathcal{E}}_q = \bar{\mathcal{E}}/q = 10^4$  см<sup>-1</sup>. Отсюда можно сделать вывод, что  $\bar{\mathcal{E}}_{\text{СТ}} < 10^4$  см<sup>-1</sup>. Для молекулы  $\text{SF}_6$ , как следует из данных работы [6], оценка дает  $\bar{\mathcal{E}}_{\text{СТ}} < 7 \cdot 10^3$  см<sup>-1</sup>. Более точное определение величин  $\bar{\mathcal{E}}_{\text{СТ}}$  потребует улучшения чувствительности регистрирующей аппаратуры, что, на наш взгляд, вполне реально в пределах полутора — двух порядков.

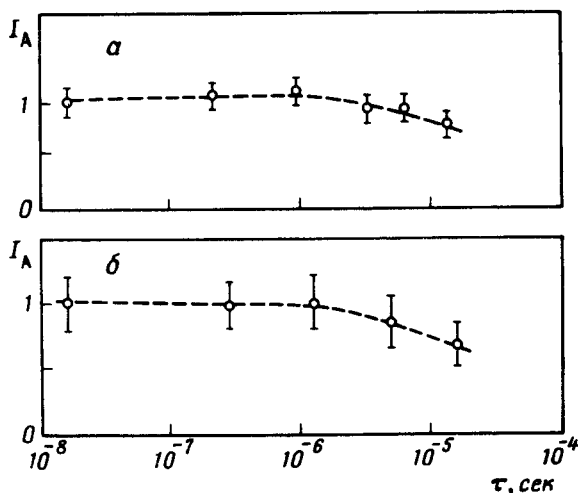


Рис. 3. Зависимость интегрального сигнала антистоксова КР от задержки  $\tau$  между ИК и УФ импульсами: а —  $\text{SF}_6$ ,  $\Phi = 0,28$  Дж/см<sup>2</sup>,  $p = 0,5$  тор, б —  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\Phi = 0,30$  Дж/см<sup>2</sup>,  $p = 0,5$  тор

В заключение отметим, что применение метода КРС перспективно и для решения многих других вопросов, возникающих при исследовании процессов ИК фотовозбуждения и фотодиссоциации. Регистрируя спектры не только антистоксовой, но и стоксовой компонент КР, можно получать информацию об энергетическом распределении как самих молекул, так и образующихся радикалов, а также исследовать процессы релаксации колебательной энергии для сильно возбужденных молекул.

Авторы благодарят В.С. Летохова за поддержку и полезные обсуждения результатов работы.

Институт спектроскопии  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
21 августа 1979 г.

### Литература

- [1] N. Bloembergen, E. Yablonovitch. *Physics Today*, 31, 23, 1978.  
[2] Э.В. Шуряк. *ЖЭТФ*, 71, 2039, 1976

- [3] И.А.Конингстайн. Введение в теорию комбинационного рассеяния света. М., изд. Мир, 1975.
- [4] Ю.П.Вайнер, М.Я.Кузин, Л.П.Малявкин, Э.Г.Силькис, В.В.Ганана, В.Д.Титов. Квантовая электроника, 6, 494, 1979.
- [5] В.Н.Баграташвили, В.С.Должиков, В.С.Летохов, А.А.Макаров, Е.А.Рябов, В.В.Тяхт. ЖЭТФ, 77, вып. 12, 1979 г.
- [6] В.Н.Баграташвили, В.С. Должиков, В.С.Летохов. ЖЭТФ, 76, 18, 1979.
-