

## ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ $SF_6$ ПРИ БОЛЬШИХ ИНТЕНСИВНОСТЯХ ИК ИЗЛУЧЕНИЯ

Н.Г.Басов, В.Т.Галочкин, А.Н.Ораевский,  
Н.Ф.Стародубцев

Экспериментально показано смещение частоты максимума поглощения молекул  $SF_6$  в длинноволновую область при больших интенсивностях падающего излучения и длительности ИК импульса, превышающей время колебательно-поступательной релаксации. Приводится объяснение наблюдаемых особенностей спектра поглощения.

В настоящей работе изучались особенности резонансного поглощения лазерного ИК излучения молекулой  $SF_6$ . Интерес к такого рода исследованиям обусловлен применением лазеров для стимулирования химических реакций [1, 2] (в том числе в химических лазерах [3, 5]) и других процессов [6, 7].

Нами измерялась величина энергии излучения  $CO_2$ -лазера, поглощенной молекулами  $SF_6$ , в зависимости от длины волны. В опытах использовался  $CO_2$ -лазер импульсного действия с частотой излучения, перестраиваемой дифракционной решеткой на различные линии вращательно-колебательного спектра перехода  $00^0 1 \rightarrow 10^0 0$  молекулы  $CO_2$ . Длительность импульса генерации по полувысоте составляла 3 мксек; максимальная энергия генерации на отдельных колебательно-вращательных переходах достигала шести джоулей. Используемый в опытах гексафторид серы имел природный изотопический состав  $^{32}SF_6 - 94\%$ ,  $^{33}SF_6 - (1 \pm 0,2)\%$ ;  $^{34}SF_6 - (4,4 \pm 0,2)\%$ ;  $^{36}SF_6 - (0,6 \pm 0,2)\%$ . Посторонние примеси не превышали 0,1%. Поглощенная молекулами  $SF_6$  энергия излучения лазера измерялась как разность энергии на входе и выходе кюветы, содержащей гексафторид серы.

На рис. 1 представлена зависимость энергии, поглощенной в кювете, от частоты падающего излучения. Энергия на каждой частоте поддерживалась постоянной в пределах 20%. Для сравнения приведена частотная зависимость энергии, поглощаемой гексафторидом серы  $^{32}SF_6$  при малых энергиях [10], когда справедлив закон Бугера. Видно смещение резонансной частоты в длинноволновую область при больших значениях энергии импульса излучения.

На рис. 2 представлена зависимость поглощенной энергии в кювете от величины энергии входящего в кювету импульса излучения. Опыты проводились на двух частотах, соответствующих вращательно-колебательным линиям  $P_{16}$  и  $P_{30}$  перехода  $00^0 1 \rightarrow 10^0 0$  молекулы  $CO_2$ . Линия  $P_{16}$  близка к резонансной частоте линейного поглощения молекулой  $^{32}SF_6$ ; линия  $P_{30}$  соответствует максимальному поглощению при большой мощности (энергии) импульса.

Разбавление  $SF_6$  водородом вплоть до соотношения  $(SF_6) : (H_2) = 2,5 : 1$  заметно не влияло на результаты, представленные на рис. 1 и рис. 2.

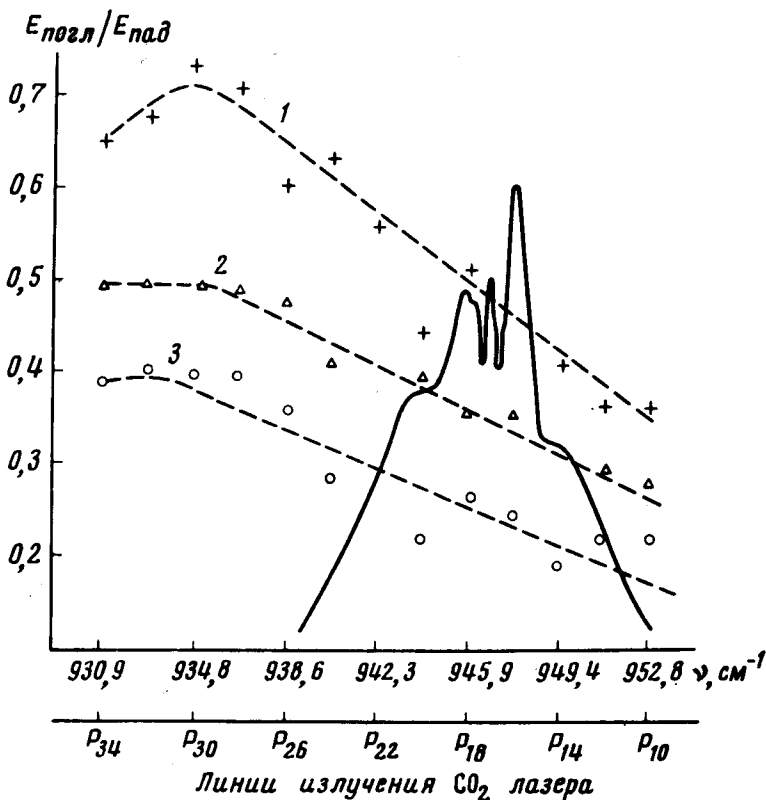


Рис. 1. Отношение поглощенной энергии к падающей в зависимости от частоты падающего излучения (концентрация  $\text{SF}_6 : \text{H}_2 = 2,5:1$ , давление — 4 тор, длина кюветы 40 см): 1 — интенсивность облучения  $I - (1,7 + 3) \cdot 10^6 \text{ вт/см}^2$ ; 2 —  $I - (3,4 + 5,3) \cdot 10^6 \text{ вт/см}^2$ ; 3 —  $I - (7 + 9) \cdot 10^6 \text{ вт/см}^2$

Почему же для поглощения мощного излучения более низкочастотный переход оказывается предпочтительнее?

При больших интенсивностях излучения, в режиме насыщения заметный вклад в поглощение могут вносить последовательные переходы между возбужденными колебательными уровнями. Ангармонизм колебаний молекулы препятствует этому. Однако, уменьшение частоты перехода с ростом номера колебательного уровня, вызванное ангармонизмом, может быть скомпенсировано вращением молекулы. На это обстоятельство обращалось внимание еще в работах [1, 8]. Чтобы в резонанс попало максимальное число последовательных вращательно-колебательных переходов, необходимо частоту излучения выбрать по возможности меньшей. Переходы с  $J > J_m$  оказываются невыгодными из-за быстрого уменьшения населенности вращательных уровней с ростом  $J$ . Это значит, что первым должен быть переход  $P$ -ветви с большим вращательным квантовым числом  $J$ . Чтобы скомпенсировать ангармонизм, дальнейшие вращательно-колебательные переходы должны начинаться с уровня, имеющего меньшее значение  $J$  (если это  $P$ -переход) или последовательно смениться  $Q$ - и  $R$ -переходами. При этом нет необходимости, чтобы следующий переход начинался с того уровня, на котором оканчи-

вается предыдущий, так как вращательное равновесие в молекуле SF<sub>6</sub> устанавливается за времена  $\tau = 40 \cdot p^{-1} \text{нсек}$  [9] ( $p$  – давление в торрах), что существенно короче длительности импульса, применявшегося в наших опытах. Рис. 3 иллюстрирует описанный механизм. Казалось бы, чем больше значение  $J$  для начального перехода, тем меньше исходная резонансная частота лазера, и значит возможна компенсация ангармонизма все более высоких вращательных переходов. Однако, использование переходов с очень большими  $J$  затруднительно: интенсивность вращательно-колебательных переходов (эффективное сечение перехода) резко уменьшается с ростом  $J$  по закону:

$$\frac{B}{J^2 e^{\frac{B}{kT}}} J(J+1) = J^2 e^{-J^2/J_m^2}. \text{ Для SF}_6 \text{ } J_m \approx 50. \text{ Приведем численные оценки, касающиеся наших экспериментов. Частота } P\text{-перехода } \nu = 0, J \rightarrow \nu = 1, J - 1 \text{ в стандартных обозначениях дается соотношением } \nu_{10} = \nu_3 - 2B \times (1 - \zeta)J. \text{ Согласно [10 - 12], } \nu_3 = 948,2 \text{ см}^{-1}, B \approx 0,09 \text{ см}^{-1}, \zeta = 0,73. \text{ Фактор ангармонизма для молекулы SF}_6 \Delta \nu_a \approx 6 + 7 \text{ см}^{-1} \text{ [13].}$$

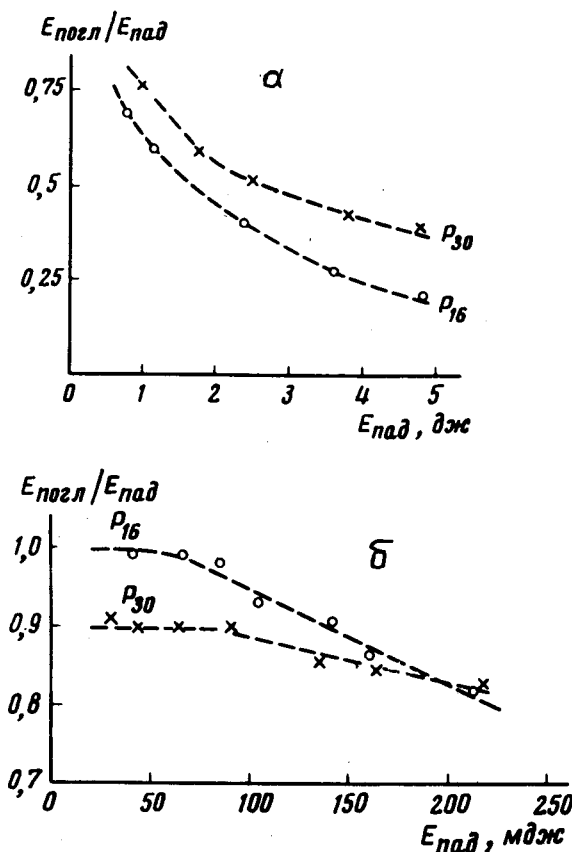


Рис. 2. Зависимость поглощения ИК излучения от энергии облучения для двух частот CO<sub>2</sub>-лазера (концентрация SF<sub>6</sub> : H<sub>2</sub> = 2,5 : 1, давление – 4 тор): а – диапазон больших энергий облучения; б – диапазон малых энергий облучения (вблизи области насыщения)

Смещение частоты лазерного излучения на  $14 \text{ см}^{-1}$  относительно  $\nu_0$  в сторону меньших частот (см. рис. 1) дает возможность осуществления каскада резонансных переходов  $P_{0 \rightarrow 1} (-14 \text{ см}^{-1})$ ,  $P_{1 \rightarrow 2} (-7 \text{ см}^{-1})$ ,  $Q_{2 \rightarrow 3}; R_{3 \rightarrow 4} (+7 \text{ см}^{-1})$ ;  $R_{4 \rightarrow 5} (+14 \text{ см}^{-1})$  и т. д. Однако, если поглощение на частоте  $\nu_0 - 14 \text{ см}^{-1}$  приписать  $P_{0 \rightarrow 1}$  в <sup>32</sup>SF<sub>6</sub>, то этот переход соответствовал бы  $J \approx 290$ . Интенсивность  $P_{0 \rightarrow 1}(290)$  составляет  $10^{-13}$

часть от максимально интенсивного перехода ( $P_{0 \rightarrow 1}(J_m)$ ), что показывает на невозможность первого шага в этом каскаде за счет перехода  $P_{0 \rightarrow 1}(290)$ . Но в составе нашей смеси в количестве 4% присутствует изотопическая модификация молекулы  $^{34}\text{SF}_6$ . Частота  $934 \text{ см}^{-1}$  соответствует переходу  $P_{0 \rightarrow 1}(72)$  этой молекулы, т.е. попадает практически в область максимума поглощения  $^{34}\text{SF}_6$ . Поэтому в качестве первого шага поглощения можно предположить переход  $R_{0 \rightarrow 1}(72)$  в  $^{34}\text{SF}_6$  с быстрой передачей возбуждения на молекулы  $^{32}\text{SF}_6$ :  $P_{1 \rightarrow 2}(145)$ ,  $Q_{2 \rightarrow 3}$ ,  $R_{3 \rightarrow 4}(145)$ . Интенсивность  $P$ - и  $R$ -переходов с  $J = 145$  лишь в 200 раз меньше максимальной (с  $J_m = 50$ ), что указывает на возможность приведенного каскада последовательных переходов.

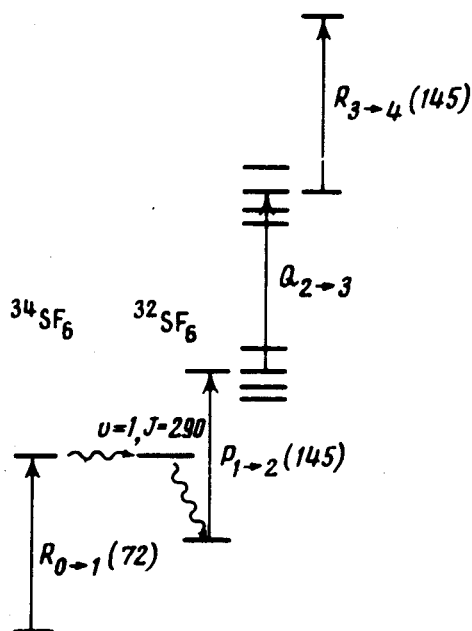


Рис. 3. Компенсация ангармонического частотного сдвига вращательной энергии молекулы

В режиме насыщения поглощенную  $\epsilon$  энергию можно оценить следующим образом. При каскаде из  $n$ -переходов  $\epsilon_n = h\nu(n/2)N$ . В нашем случае  $n = 4$ , так что  $\epsilon_2 = 2h\nu N$ . На частоте перехода  $P(16)$   $\text{CO}_2$ -лазера возможен каскад из двух переходов:  $0 \rightarrow 1$ , в который могут внести вклад переходы  $Q, R(J_m)$  и  $P(J_m)$  и переход  $R_{1 \rightarrow 2}(145)$ . Поэтому поглощенная энергия на частоте  $948 \text{ см}^{-1}$  не должна превышать  $\epsilon_2 = h\nu N$ , что вдвое меньше ожидаемого поглощения на частоте  $934 \text{ см}^{-1}$ . Эксперимент показывает, что  $\epsilon_{934 \text{ см}^{-1}} / \epsilon_{948 \text{ см}^{-1}} = 1,6$ , что находится в удовлетворительном согласии с приближенным теоретическим предсказанием.

Авторы [14] обнаружили, что наиболее эффективная частота для выделения изотопа серы  $^{32}\text{S}$  сдвинута в "красную" сторону от  $\nu_3$  на  $7 \text{ см}^{-1}$  (а не на 14, как в наших опытах). В отличие от наших экспериментов, в опытах [14] конечный уровень предыдущего перехода должен служить началом последующему, так что в резонанс с излучением попадает три перехода.

В литературе опубликован ряд интересных эффектов, происходящих при действии резонансного излучения: видимая люминесценция

[15, 16], возникновение заряженных частиц [7, 17] и другие. Представляет интерес найти резонансную частоту, обеспечивающую максимальный выход для этих эффектов как в столкновительном, так и бесстолкновительном варианте возбуждения. Это позволит глубже проникнуть в их природу.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность А.Г.Ляпину и М.М.Мазурину за предоставление очищенного гексафторида серы, Н.А.Вишнякову и В.Г.Картышову за помощь при проведении эксперимента и Ю.С.Леонову за проведение изотопического анализа гексафторида серы.

Физический институт  
им. П.Н.Лебедева  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
10 апреля 1976 г.

### Литература

- [1] Н.Г.Басов, Е.П.Маркин, А.Н.Ораевский, А.В.Панкратов. ДАН СССР, 198, 1043, 1971.
- [2] N.G.Basov, A.N.Oraevsky, A.V.Pankratov. Chapter 7 in "Chemical and Biochemical Application of Lazer", ed. C.V. Moore., Ac.Press., N.Y. 1974.
- [3] Н.Н.Акинфиев, Н.Г.Басов, В.Т.Галочкин, С.И.Заворотный, Е.П.Маркин, А.Н.Ораевский, А.В.Панкратов. Доклад на VII конференции по нелинейной оптике, г. Ташкент, 10 – 19 мая, 1974.
- [4] В.Т.Галочкин, С.И. Заворотный, В.Н.Косинов, А.А.Овчинников, А.Н.Ораевский, Н.Ф.Стародубцев. Квантовая электроника, 3, 125, 1976.
- [5] А.В.Белоцерковец, Г.А.Кириллов, С.Б.Кормер, Г.Г.Кочемасов, Ю.В.Куратов, В.И.Машенджинов, Ю.В.Савин, Э.А.Станкеев, В.Д.Урлин. Квантовая электроника, 2, 2412, 1975.
- [6] Р.В.Амбарцумян, Ю.А.Горохов, В.С.Летохов, Г.Н.Макаров. ЖЭТФ, 69, 1956, 1975.
- [7] В.Т.Галочкин, С.И.Заворотный, В.Н.Косинов, А.А.Овчинников, А.Н.Ораевский. Письма в ЖЭТФ, 22, 153, 1975.
- [8] Н.Г.Басов, А.Н.Ораевский, А.В.Панкратов. Доклад на Вавиловской конференции по нелинейной оптике, Новосибирск, июнь, 1975; Квантовая электроника, 3, 814, 1976.
- [9] J.F.Bott, T.A.Jacobs. J.Chem. Phys., 50, 9, 3850, 1969.
- [10] H.Brunet, M.Perez, J.Mol. Spectr., 29, 472, 1969.
- [11] F.Shimizu. Appl. Phys. Lett., 14, 12, 378, 1969.
- [12] P.L.Houston, J.I.Steinfeld. J.Mol.Spectr., 54, 335, 1975.
- [13] J.L.Steinfeld, I.Burak, D.J. Sutton. J.Chem. Phys., 52, 5421, 1970.
- [14] Р.В.Амбарцумян, Ю.А.Горохов, В.С.Летохов, Г.Н.Макаров, А.А.Пурецкий. Письма в ЖЭТФ, 23, 26, 1976.

- [ 15 ] Н.Г.Басов, В.Т.Галочкин, С.И.Заворотный, В.Н.Косинов,  
А.А.Овчинников, А.Н.Ораевский, А.В.Панкратов, А.Н.Скачков,  
Г.В.Шмерлинг. Письма в ЖЭТФ, 21, 70, 1975.
- [ 16 ] В.С.Летохов, Е.А.Рябов, О.А.Туманов. ЖЭТФ, 63, 2025, 1972.
- [ 17 ] Н.В.Карлов, Н.А.Карпов, Ю.Н.Петров, А.М.Прохоров,  
Л.А.Шелепин. ДАН СССР, 226, 305, 1976.
-