

# СИЛЬНОЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ПОЛНОСИММЕТРИЧНЫХ КОЛЕБАНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ: ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗОНАНСА ФЕРМИ И ДРУГИХ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

*С.М.Гладков, М.Г.Каримов, Н.И.Коротеев*

Сильная двухчастотная лазерная накачка использована для селективного возбуждения до 35% молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{SF}_6$  из основного в полносимметричные колебательные состояния. Впервые в прямом эксперименте показано, что резонансные по Ферми состояния  $10^\circ 0$  и  $02^\circ 0$  молекулы  $\text{CO}_2$  кинетически не являются сильно связанными. Исследована кинетика столкновительного возбуждения состояний  $\text{CO}_2$   $02^2 0$ ,  $03^1 0$ ,  $03^3 0$  и др. и оценены соответствующие константы скорости.

1. Предметом настоящей статьи является изложение результатов экспериментов, в которых впервые на примере молекулы  $\text{CO}_2$  проведено прямое исследование каналов и скоростей "термализации" колебательной энергии, первоначально запасенной в виде колебательного возбуждения полносимметричной моды  $\nu_1$  (состояние  $10^\circ 0$ ) либо обертона деформационной моды  $\nu_2$  (состояние  $02^\circ 0$ ). Значительное (до 35% от полного числа молекул) селективное заселение этих состояний  $\text{CO}_2$  (а также уровней моды  $\nu_1$   $\text{SF}_6$ ) производилось из основного состояния за счет двухфотонного комбинационного возбуждения (ДКВ) в видимом диапазоне.

В этих экспериментах мы ставили целью, во-первых, выяснить, существует ли "кинетическое" проявление резонанса Ферми между состояниями  $\text{CO}_2$  ( $10^\circ 0$ ) и  $\text{CO}_2$  ( $02^\circ 0$ ). Согласно широко распространенному мнению<sup>1-4</sup> наличие резонанса Ферми должно приводить к быстрому столкновительному обмену энергией между этими состояниями, несмотря на значительный ( $103 \text{ см}^{-1}$ ) дефект энергии. По нашим данным такой обмен, напротив, происходит достаточно медленно.

Во-вторых, в нашу задачу входило исследовать роль обертонов деформационной моды ( $02^2 0$ ,  $03^3 0$ , а также  $11^1 0$ ,  $03^1 0$  и др.) в дезактивации состояний  $10^\circ 0$  и  $02^\circ 0$ . Наши результаты показывают, что именно эти состояния играют здесь основную роль, что связано, по видимому, с малыми дефектами энергии соответствующих реакций столкновительного обмена.

Сформулированные выше вопросы, несмотря на их очевидную важность, оставались до последнего времени без однозначного ответа — главным образом, из-за неоднозначности интерпретации данных экспериментальных методик, используемых ранее как для возбуждения состояний  $\text{CO}_2$  ( $10^\circ 0$ ) и  $\text{CO}_2$  ( $02^\circ 0$ ) (электрический разряд, электронный пучок, ударные трубы<sup>2, 4</sup>); так и для диагностики процессов их столкновительной релаксации (ИК люминесценция<sup>3</sup>, ИК поглощение<sup>1, 4</sup>).

2. В наших экспериментах сильно неравновесная ("избыточная") населенность избранного колебательного уровня (частота  $\Omega_R$ ) создавалась за счет ДКВ во встречных сфокусированных пучках излучений второй гармоники лазера на Nd: YAG (частота  $\omega_1$ ) и лазера на красителе (частота  $\omega_2$ ) при  $\omega_1 - \omega_2 = \Omega_R$ <sup>5</sup>. Экспериментально было зарегистрировано насыщение возбуждаемых комбинационных переходов в  $\text{CO}_2$  ( $00^\circ 0 - 10^\circ 0$  и  $00^\circ 0 - 02^\circ 0$ ): разности населенностей соответствующих уровней при включении ДКВ уменьшались более, чем в три раза.

Зондирование населенностей возбужденного накачкой и связанных с ним столкновительными обменами уровней велось по методу когерентной активной спектроскопии комбинационного рассеяния (АСКР) (см.<sup>5, 6</sup>). Длительности импульсов возбуждения и зондирования  $\tau = 20 \text{ нс}$ ; появление населенностей на уровнях, незаселенных в равновесных условиях при  $T \approx 300 \text{ К}$ , проявлялось в виде "горячих" линий в спектре АСКР.

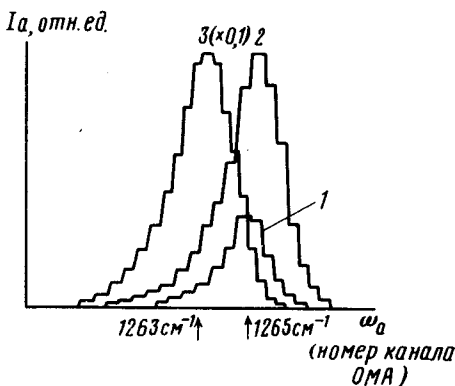


Рис.1

Рис. 1. Спектр АСКР газа  $\text{CO}_2$  при давлении  $p = 1$  атм и температуре  $T = 300\text{К}$ , полученный с помощью оптического многоканального анализатора (ОМА) по методу АСКР с широкополосной накачкой (см. <sup>6</sup>, гл. VI); 1 – невозбужденный газ, 2 – включено комбинационное возбуждение  $10^0_0$ , 3 – включено комбинационное возбуждение  $02^0_0$  (масштаб по оси ординат уменьшен в 10 раз). Цена одного канала ОМА –  $0,34 \text{ см}^{-1}$ ; ширина аппаратной функции  $\sim 1,2 \text{ см}^{-1}$

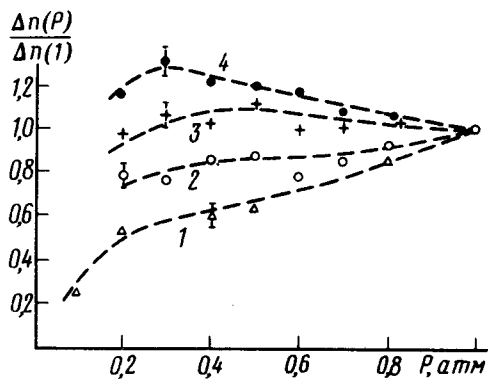


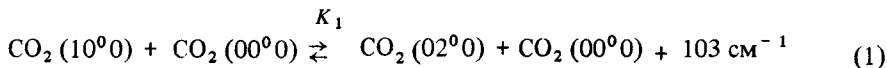
Рис.2

Рис. 2. Зависимости от давления газа (чистый  $\text{CO}_2$ ) избыточных над равновесными населенностей уровней  $01^1_0$  (кривая 1),  $02^2_0$  (кривая 2),  $11^1_0$  (кривая 4) при комбинационном возбуждении  $10^0_0$ , и уровня  $03^3_0$  (кривая 3) – при возбуждении  $02^0_0$ . Кривые нормированы на свои значения при  $p = 1$  атм,  $T = 300\text{К}$ . При изменении давления газа, эффективность ДКВ соответствующих уровней поддерживалась неизменной

3. Нам удалось обнаружить 16 новых линий в спектре АСКР молекулы  $\text{CO}_2$ , появляющихся при ДКВ уровней  $10^0_0$  и  $02^0_0$ . Эти линии отвечают переходам, начинающимся с состояний  $10^0_0$ ;  $02^0_0$ ;  $01^1_0$ ;  $02^2_0$ ;  $03^3_0$ ;  $03^3_0$ ;  $11^1_0$ ;  $12^2_0$ . Точность идентификации "горячих" линий, проведенной с помощью карты энергетических уровней молекулы  $\text{CO}_2$  <sup>7</sup>, не хуже  $1 \text{ см}^{-1}$ , при спектральном разрешении зондирования  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ .

При накачке состояния  $10^0_0$  при давлении газа  $p = 0,1 \dots 1$  атм в спектре АСКР появляются "горячие" линии, соответствующие заселению состояний  $10^0_0$ ;  $01^1_0$ ;  $02^2_0$ ;  $11^1_0$ ;  $12^2_0$ , но даже при  $p = 1$  атм отсутствуют линии, соответствующие какому-либо из разрешенных комбинационных переходов, начинающихся с состояния  $02^0_0$ . Наоборот, при накачке состояния  $02^0_0$  появляются "горячие" линии с состояний  $02^0_0$ ;  $01^1_0$ ;  $02^2_0$ ;  $03^3_0$ ;  $03^3_0$ , но отсутствуют с состояния  $10^0_0$ .

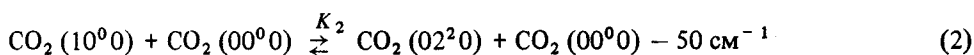
На рис. 1 приведен фрагмент АСКР спектра чистого  $\text{CO}_2$  при  $p = 1$  атм в районе отстроек  $1265 \text{ см}^{-1}$  при наличии и отсутствии ДКВ. Резонанс на частоте  $1265 \text{ см}^{-1}$  соответствует переходу  $01^1_0 - 03^3_0$ , а на частоте  $1263 \text{ см}^{-1}$  – переходу  $02^0_0 - 04^0_0$ ; он появляется только при комбинационной накачке уровня  $02^0_0$ . Из кривой 3 можно оценить, что при ДКВ состояния  $10^0_0$  при  $p = 1$  атм за время  $\tau = 20$  нс приход населенности на состояние  $02^0_0$  за счет столкновительной релаксации по крайней мере на порядок меньше прихода населенности на состояние  $01^1_0$ . С учетом результатов <sup>5</sup> отсюда следует, что константа  $K_1$  скорости реакции:



достаточно мала:  $K_1 \lesssim 7 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{тор}^{-1}$ . Этот результат представляется естественным, так как реакция (1) протекает с большим дефектом энергии. Тем не менее, в работах <sup>1,3</sup> (и в ряде других – см. ссылки в <sup>1-3, 7</sup>) на основании косвенных данных утверждается, что значение константы  $K_1$  лежит в диапазоне  $3 \cdot 10^5 \dots 10^6 \text{ с}^{-1} \cdot \text{тор}^{-1}$ .

4. О роли уровня  $02^2_0$  в дезактивации  $10^0_0$  и  $02^0_0$  можно судить, изучая характер зависимости "горячей" линии  $1425 \text{ см}^{-1}$  (переход  $02^2_0 - 12^2_0$ ) от давления газа. На рис. 2 (кривая 2) приведена зависимость населенности этого уровня от давления, при накачке уровня

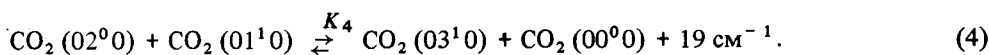
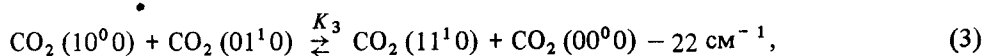
$10^0$ . Из этих данных мы заключили, что реакция



протекает с константой скорости  $K_2 \gtrsim 4 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \cdot \text{тор}^{-1}$  (ср. также кривую 1 и результаты 5).

Аналогичный вывод следует и из данных, полученных при накачке уровня  $02^0$ . Таким образом, состояние  $02^0$  вместе с  $01^1$  играет важную роль в дезактивации состояний  $10^0$  и  $02^0$ .

"Горячие" линии  $1423 \text{ см}^{-1}$  (переход  $11^1 - 21^1$ ) и  $1249 \text{ см}^{-1}$  (переход  $03^1 - 05^1$ ) несут информацию о населенности состояний  $11^1$  и  $03^1$ . Зависимости населенности уровней  $03^1$  и  $11^1$  от давления приведены соответственно кривыми 3 и 4 на рис. 2, откуда следует, что процессы, заселяющие эти уровни, протекают достаточно быстро, с константами скоростей  $K_{3,4} \gtrsim 7 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \cdot \text{тор}^{-1}$ . Единственный механизм, который можно предложить для объяснения таких скоростей, это — столкновения возбужденных комбинационной накачкой молекул с термически возбужденными:



Как нам представляется, именно эти процессы ответственны за изменения населенностей состояний  $10^0$  и  $02^0$  со скоростью  $\sim 10^6 \text{ с}^{-1} \cdot \text{тор}^{-1}$ , замеченные в работе 3.

5. Метод ДКВ является дополнительным к ИК возбуждению универсальным способом создания неравновесных распределений многоатомных молекул по колебательным уровням. В отдельно проведенных экспериментах нам удалось сильно возбудить полносимметричную моду  $\nu_1$  молекулы  $\text{SF}_6$  и обнаружить "горячие" линии в спектре АСКР, отвечающие переходам между обертонами моды  $\nu_1$  и других мод.

Авторы признательны С.А. Ахманову за поддержку работы и полезные дискуссии, и А.М.Бродниковскому, В.Н.Задкову, В.Д.Лысову и А.Н.Мезенцеву за содействие в проведении экспериментов.

#### Литература

1. Jacobs R.R., Pettipiece K.J., Thomas S.J. Phys. Rev., 1975, 11, 54.
2. Лосев С.А. Газодинамические лазеры М.: Наука, 1977, § 10.
3. Huddleston R.K., Weitz E. Chem. Phys. Lett., 1981, 83, 175.
4. Weitz E., Flynn G. Ann. Rev. Phys. Chem. (ed. H. Eyring - Palo-Alto) Ann. Rev. Inc., 1974, 25, 275.
5. Brodnikovskii A.M., Gladkov S.M., Koroteev N.I. Opt. Comm., 1982, 40, 312.
6. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981.
7. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.