

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ДОЛИ ЗАХВАТЫВАЕМЫХ ЧАСТИЦ И УРОВНЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ
ПРИ МНОГОФОТОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ МОЛЕКУЛ
ИК ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

Р.В.Амбарцумян, Г.Н.Макаров, А.А.Пурецкий

Предложены простые экспериментальные методы для определения основных параметров многофотонного поглощения в ИК лазерном поле: доли возбуждаемых частиц и уровня возбуждения. Впервые получены зависимости этих величин от частоты и плотности энергии лазерного излучения.

1. Многофотонное поглощение многоатомных молекул в сильном импульсном ИК лазерном поле является основой явления многофотонной диссоциации [1]. Несмотря на многочисленность экспериментальных и теоретических работ, посвященных набору молекулярной энергии в ИК лазерном поле в настоящее время этот процесс ясен только качественно. До сих пор экспериментально измеряемой величиной было среднее число фотонов на молекулу поглощающего газа $\langle n \rangle = E_{\text{погл}} / \hbar\omega N_0$ ($E_{\text{погл}}$ — поглощенная энергия, N_0 — полное число молекул в облучаемом объеме, $\hbar\omega$ — энергия кванта лазерного излучения). Величина поглощенной энергии $\langle n \rangle$ характеризует процесс многофотонного поглощения лишь весьма качественно, поскольку $\langle n \rangle$ есть произведение доли молекул q , захватываемых лазерным излучением и средней энергии, полученной отдельной молекулой т. е. уровня возбуждения l , которые являются функциями от $E_{\text{лаз}}$, и, следовательно $\langle n \rangle$, не может быть использована при теоретической интерпретации процесса. Для сравнения эксперимента с расчетами, всегда рассматривающими изолированную молекулу в ИК лазерном поле, необходимо непосредственно измерять величины q и l , а также их зависимости от параметров лазерного излучения, а не получать численные значения на основании модели диссоциации. Знание этих величин является основой для понимания процессов возбуждения низко- и высоколежащих колебательно-вращательных состояний.

В настоящей работе предложены и реализованы простые экспериментальные подходы, позволяющие непосредственно измерять эти величины. Подходы основаны на предложенной нами ранее диссоциации многоатомных молекул в двухчастотном ИК лазерном поле [2]. Для молекулы OsO_4 экспериментально измерены: доля молекул, возбуждаемых лазерным излучением q , и уровень возбуждения l , а также их зависимости от частоты и плотности энергии лазерного излучения.

2. Измерение поглощенной энергии молекулой OsO_4 производилось как при одночастотном так и при двухчастотном возбуждении излучением CO_2 -лазеров. Импульсы генерации обоих лазеров имели стандартную форму: пик 90 нсек по полувысоте) и "хвост" $\sim 1,5$ мсек. В случае двухчастотного эксперимента излучение заводилось в кювету навстречу друг другу. Для устранения взаимного влияния лазеров излучение направлялось в кювету через дифракционные решетки. Выход диссоциации контролировался по видимой люминесценции радикалов, возникающих в процессе диссоциации, а также непосредственно, ИК — спектрометрически. Более подробное описание экспериментальной установки дано в [3].

3. Определение q , l путем насыщения выхода диссоциации. Долю молекул, возбуждаемых лазерным излучением q можно получить при возбуждении резонансным ν_1 и последующей диссоциации нерезонансным ν_2 ИК лазерными полями. Если при этом все возбуждаемые молекулы будут диссоциированы (насыщение выхода диссоциации), то выход диссоциации будет непосредственно давать долю молекул q , возбуждаемых резонансным лазерным полем ν_1 . На рис. 1 приведены зависимости выхода диссоциации молекул OsO_4 при одно- (кривая 1) и двухчастот-

ном (кривая 2) возбуждении излучением CO_2 -лазера, полученные в условиях насыщения выхода. Насыщение выхода диссоциации в одночастотном случае достигается лишь при возбуждении далекого длинноволнового края P ветви ИК спектра поглощения OsO_4 (линия $P(38)$ CO_2 -лазера). Общим подходом для получения насыщения выхода диссоциации при возбуждении на любом участке ИК спектра поглощения является диссоциация в двухчастотном ИК лазерном поле: возбуждение производится резонансным излучением на частоте ν_1 , диссоциация — нерезонансным ν_2 , отстроенным от линейного ИК спектра поглощения в длинноволновую область.

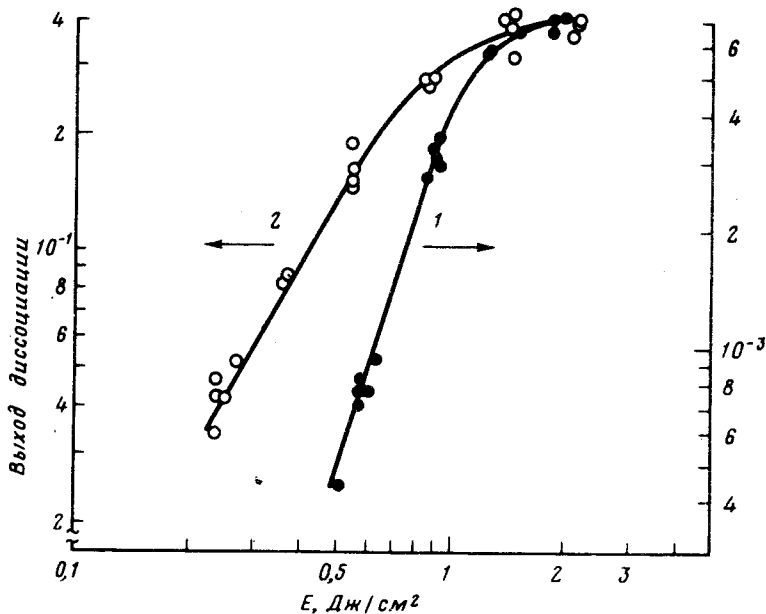


Рис. 1. Зависимость выхода диссоциации от плотности энергии лазерного излучения: кривая 1 — одночастотное возбуждение $\nu_1 = 927,0 \text{ см}^{-1}$, кривая 2 — двухчастотное возбуждение $\nu_1 = 947,7 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 927,0 \text{ см}^{-1}$. Плотность энергии возбуждающего излучения была фиксирована $E_1 = 1,2 \text{ Дж/см}^2$. Давление OsO_4 было $0,03 \text{ тор}$

На рис. 2 (кривая 1) показана зависимость доли возбуждаемых молекул q от частоты возбуждающего лазерного излучения. Абсолютная привязка производилась путем измерения поглощенной энергии $\langle n \rangle$ при возбуждении на линии $P(38)$ CO_2 -лазера, для которой в условиях насыщения выхода $\langle n \rangle = qD$, где D — энергия диссоциации. ($D = 27$ ИК фотонов). На рис. 3 кривая 1 показана зависимость q от плотности энергии лазерного излучения. Измерение среднего числа фотонов на молекулу OsO_4 $\langle n \rangle$ в зависимости от частоты и плотности энергии лазерного возбуждения позволяет по приведенным зависимостям $q(\omega)$ (рис. 2, кривая 1) и $q(E_{\text{лаз}})$ (рис. 3, кривая 1) получить зависимости $i(\omega)$ и $i(E_{\text{лаз}})$. Эти зависимости показаны на рис. 2, и рис. 3 (кривые 2).

4. Определение q , l , D путем измерения многофотонного поглощения при двухчастотной диссоциации в условиях насыщения выхода. Измерение многофотонного поглощения резонансного возбуждающего и нерезонансного диссоциирующего лазерных излучений при насыщении выхода диссоциации позволяет непосредственно определять величины q , l , а также энергию диссоциации D . Действительно, среднее число фотонов, поглощенных из возбуждающего лазерного поля на частоте ν_1 равно:

$$\langle n_1 \rangle = ql, \quad (1)$$

а из диссоциирующего на частоте ν_2 при насыщении выхода диссоциации:

$$\langle n_2 \rangle = q(D - l). \quad (2)$$

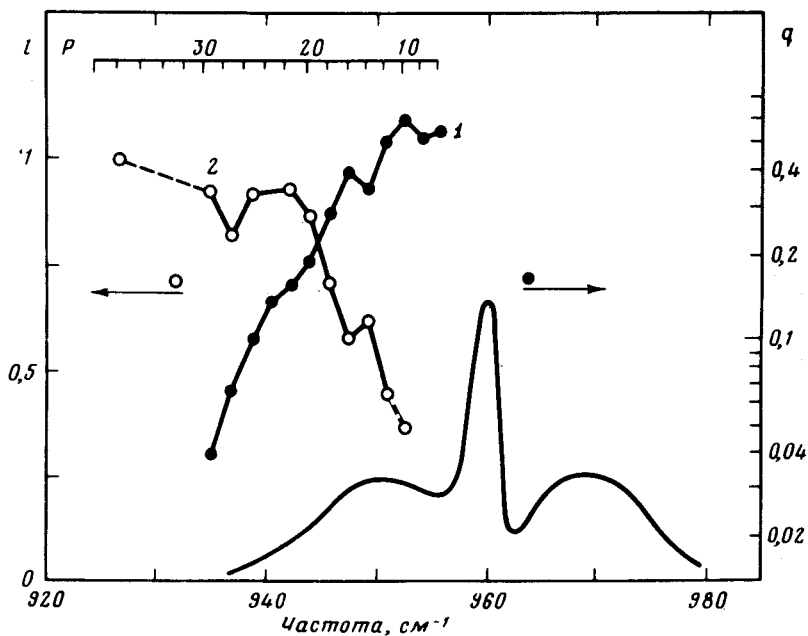


Рис. 2. Зависимость доли возбуждаемых частиц q и уровня возбуждения l (в долях энергии диссоциации D) от частоты возбуждающего излучения. ν_1 , $\nu_2 = 927,0 \text{ см}^{-1}$, $E_1 = 1,2 \text{ Дж/см}^2$, $E_2 = 1,8 \text{ Дж/см}^2$. $P = 0,03 \text{ тор}$. Для сравнения приведен линейный ИК спектр поглощения OsO_4

После распределения колебательного возбуждения в результате $V - V$ обмена на все молекулы по прошествии времени Δt_{V-V} для $\langle n_2^* \rangle$ имеем:

$$\langle n_2^* \rangle = S(D - ql) = S(D - \langle n_1 \rangle), \quad (3)$$

где S — параметр насыщения ($S = 1$ при насыщении выхода диссоциации). Приведенные равенства (1) — (3) позволяют по измеренным значениям $\langle n_1 \rangle$, $\langle n_2 \rangle$, $\langle n_2^* \rangle$ определить искомые величины q , l , и D .

Такое измерение было проведено для молекулы OsO_4 при давлении 0,2 тор. Частоты возбуждающего и диссоциирующего излучений были $947,7; 927,0 \text{ см}^{-1}$, соответственно. Из первого поля поглотилось $\langle n_1 \rangle = 5,3$ фотона на молекулу ($\tau_{И} = 90 \text{ нсек} + 1,5 \text{ мксек}$ "хвост". $E_1 = 1,0 \text{ Дж/см}^2$, $E_2 = 2,0 \text{ Дж/см}^2$) и $\langle n_2 \rangle = 0,8$ ($\tau_{И} = 90 \text{ нсек}$, $E_1 = 0,3 \text{ Дж/см}^2$, $E_2 = 2,0 \text{ Дж/см}^2$). При этом $\langle n_2 \rangle = 14$, а после установления равновесия ($\Delta\tau_{\nu\nu} \approx 10 \text{ мксек}$) — $\langle n_2^* \rangle = 18$. Эти значения дают $q \approx 0,7$; $l \approx 7$; $D = 23 \pm 5$. Аналогично при возбуждении коротким импульсом имеем: $q \approx 0,2$; $l \approx 5$.

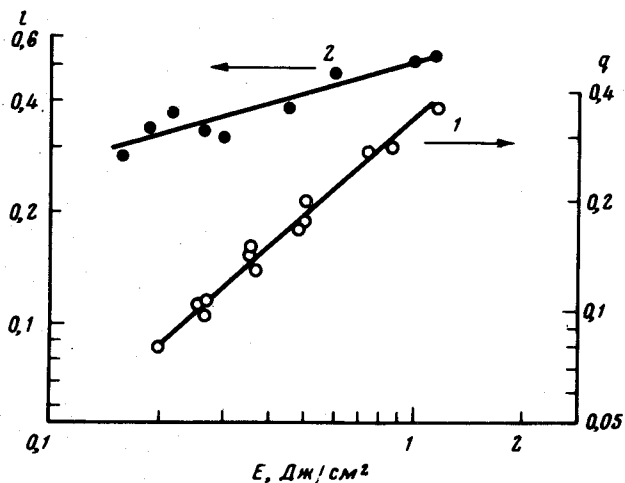


Рис. 3. Зависимость доли возбуждаемых частиц q и уровня возбуждения l (в долях энергии диссоциации D) от плотности энергии возбуждающего излучения. $\nu_1 = 947,7 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 927,0 \text{ см}^{-1}$, $E_2 = 2 \text{ Дж/см}^2$

Проведенное исследование показывает, что обе предложенные методики позволяют определить реальные параметры многофотонного поглощения: долю возбуждаемых молекул q и уровень возбуждения l , и их зависимости от параметров лазерного излучения: $q(\omega, E_{\text{лаз}})$, $l(\omega, E_{\text{лаз}})$.

Знание $q(E_{\text{лаз}})$ позволило провести сравнение наблюдаемого выхода диссоциации с расчетом на основании двух моделей: простой тепловой [4] и кинетической [5]. При расчете кинетики возбуждения молекулы OsO_4 лазерным излучением сечение последовательных переходов $\sigma(i)$ (i — число поглощенных фотонов) выбиралось так, чтобы зависимость $q(E_{\text{лаз}})$ совпадала с расчетной: $\sigma(i) = \exp(-0,0885i - 41,36) \text{ см}^2$. Расчет кинетики возбуждения с выбранными таким образом сечениями дает выход диссоциации, хорошо совпадающий с наблюдаемым на эксперименте. Тепловая модель дает более пологий спад выхода диссоциации с уменьшением энергии лазерного излучения, что указывает на то, что распределение молекул в реальном случае более круто обрывается со стороны высоких колебательных уровней по сравнению с больцмановским. Эти результаты подтверждают аналогичное заключение для молекулы SF_6 [5].

Литература

- [1] R.V.Ambartzumian, V.S.Letokhov. In Chemical and Biochemical Applications of Lasers, v.3, ed by C.B.Moore, Academic Press, New-York, 1977.
 - [2] Р.В. Амбарцумян, Ю.А.Горохов, В.С.Летохов, Г.Н.Макаров, А.А.Пурецкий. ЖЭТФ, 71, 440, 1976; Письма в ЖЭТФ, 23, 217, 1976.
 - [3] R.V.Ambartzumian, V.S.Letokhov, G.N.Makarov, A.A.Puretzky. Opt. Comm., 25, 69, 1978.
 - [4] N.Bloembergen, E.Yablonovitch. In Laser Spectroscopy III eds J.L.Hall and J.L.Carlsten. Springer-Verlag, New-York, Heidelberg, 1977.
 - [5] E.R.Grant, P.A.Schulz, A.S.Sudbo, M.J.Coggiola, Y.T.Lee, Y.R.Shen. In Laser Spectroscopy III eds J.L.Hall and J.L.Carlsten. Springer-Verlag, New-York, Heidelberg, 1977.
-