

СЕЛЕКТИВНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ВЫСОКИХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ МОЛЕКУЛЫ HCl

Р. В. Амбарцумян, В. М. Апатин, В. С. Летохов

1. Важнейшей задачей в проблеме применения лазерного излучения для селективного воздействия на вещество является прямое селективное возбуждение колебательных уровней молекул. До сих пор удавалось возбудить лазерным излучением только первый колебательный уровень молекулы, а заселение более высоких уровней происходило за счет столкновений между возбужденными молекулами. К сожалению, столкновения молекул приводят к потере селективности возбуждения. В настоящей статье сообщается о первом успешном эксперименте по прямому селективному возбуждению третьего колебательного уровня молекулы HCl ($E_{\text{возб}} = 1,04 \text{ эВ}$) при поглощении лазерного излучения на втором колебательном обертоне молекулы. Чрезвычайно высокая селективность такого процесса позволила возбуждать молекулы с определенным изотопным составом.

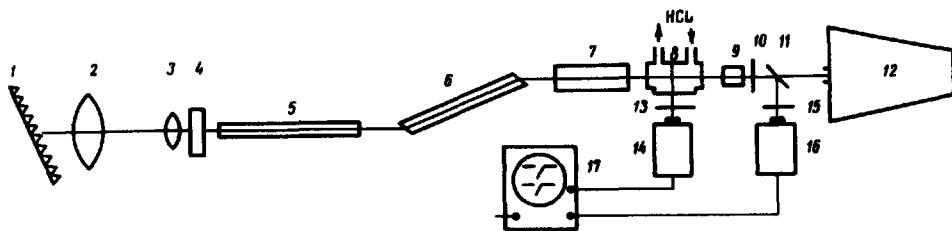


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – дифракционная решетка, 2 – 3 телескоп, 4 – пассивный модулятор, 5, 6 – Nd стержни, 7 – кювета с C_6H_5N , 8 – кювета с HCl, 9 – кристалл KDP, 10, 13, 15 – фильтры, 11 – делительная пластинка, 12 – спектрограф СТЭ-1, 14 – приемник Ge: Au, 16 – ФЭУ, 17 – осциллограф

2. Эксперимент заключался в селективной оптической накачке молекулы HCl в колебательной полосе $\nu = 0 \rightarrow \nu = 3$ излучением мощного лазера с перестраиваемой в ближней ИК области частотой и детектировании возбужденных молекул по ИК люминесценции на колебатель-

ных переходах $\nu = 3 \rightarrow \nu = 2$ и $\nu = 2 \rightarrow \nu = 1$. Схема эксперимента изображена на рис. 1. Для возбуждения молекулы HCl на уровень $\nu = 3$ необходимо излучение в области $1,18 \text{ мкм}$ с частотой, перестраиваемой в области $100 - 200 \text{ см}^{-1}$. Для этого была разработана специальная лазерная установка из задающего лазера с перестраиваемой частотой усилителя и преобразователя частоты на вынужденном комбинационном рассеянии. Лазер на неодимовом стекле с Q-модуляцией просветляющимся раствором красителя излучал импульс с энергией $1,0 \div 1,5 \text{ дж}$, длительностью 30 нсек , шириной спектра не более $0,1 \text{ см}^{-1}$, частота которого перестраивалась в пределах ширины линии усиления неодимового стекла $9410 \pm 100 \text{ см}^{-1}$ дисперсионным резонатором. В резонаторе использовалась дифракционная решетка (300 штрих/мм), работающая в третьем порядке. Для увеличения разрешающей способности решетки и предотвращения разрушения ее использовался телескоп, расширяющий диаметр луча с 10 до 60 мм . Выходным зеркалом лазера служил горец активного стержня. Второй стержень вне резонатора использовался для усиления энергии импульса до $2,5 \div 4,0 \text{ дж}$. ВКР в ячейке с пиридином ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) позволяло смещать частоту излучения на $990 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ в область R-ветви второго обертона HCl. Излучение на первой стоксовой частоте имело длительность 30 нсек , мощность $4 - 10 \text{ Вт}$, ширину спектра $0,2 \div 1 \text{ см}^{-1}$. Средняя частота этого излучения перестраивалась изменением частоты задающего генератора в области $8406,3 \div 8434,1 \text{ см}^{-1}$, где находятся линии R(3)HCl³⁷($8407,3 \text{ см}^{-1}$), R(3)HCl³⁵($8412,1 \text{ см}^{-1}$), R(4)HCl³⁷($8418,0 \text{ см}^{-1}$), R(4)HCl³⁵($8423,8 \text{ см}^{-1}$), R(5)HCl³⁷($8427,4 \text{ см}^{-1}$) [1]. Длина волны ИК излучения стоксовой компоненты регистрировалась на второй гармонике его, генерируемой в кристалле KDP, на спектрографе с большой дисперсией СТЭ-1.

Излучение накачки проходило через кварцевую кювету с HCl при давлении $20 - 60 \text{ тор}$. Кювета имела поперечное окно из NaCl, прозрачное для люминесценции молекул на колебательных переходах $\nu = 3 \rightarrow \nu = 2$ и $\nu = 2 \rightarrow \nu = 1$ в области $\lambda_{\text{люм}} = 3,5 - 4,0 \text{ мкм}$. Для отсеки рассеянного излучения от стоксовой компоненты $\lambda_{\text{возб}} = 1,18 \text{ мкм}$ и генератора на $\lambda_{\text{ген}} = 1,06 \text{ мкм}$ использовалась пластинка германия толщиной $1,5 \text{ мм}$. Люминесценция регистрировалась Ge: Au приемником с постоянной времени около 2 мксек . Интенсивности импульсов люминесценции и возбуждения регистрировались одновременно на осциллографах.

3. Измерялась зависимость интенсивности люминесценции от длины волны излучения накачки при перестройке частоты задающего генератора поворотом дифракционной решетки. На рис. 2 приведена такая зависимость, полученная в одном из экспериментов за серию 25 импульсов возбуждения на различных частотах при давлении HCl 60 тор . В области частот поглощения HCl³⁵ и HCl³⁷, указанных на рис. 2 стрелками, наблюдается резонансное увеличение интенсивности люминесценции, свидетельствующее о селективном возбуждении молекул HCl с определенным изотопическим составом на третий колебательный уровень. Поскольку ширина спектра импульса ВКР превышает ширину линии поглощения HCl ($0,03 \div 0,05 \text{ см}^{-1}$), а спектр не является гладким, то отношение интенсивности люминесценции при возбуждении на

линии поглощения изотопических молекул, будет равно отношению изотопов Cl^{35} и Cl^{37} в естественной смеси (3:1) только при усреднении по достаточно большому числу импульсов. В серии ограниченного числа импульсов, результаты которой приведены на рис. 2, видна только тенденция к этой величине.

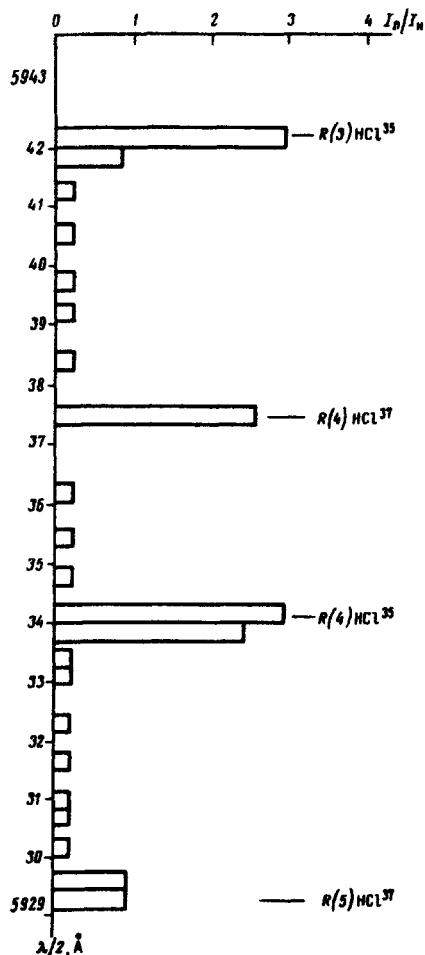


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивности люминесценции к интенсивности накачки от ее длины волн

Длительность импульса люминесценции при давлении 20 тор $\tau_{\text{люм}} = 16 \text{ мксек}$. Эта величина согласуется с временем колебательной релаксации для молекул HCl $\tau_{\text{кол}} = 1,6 \text{ мксек} \cdot \text{атм}$ для $v = 1 \rightarrow 0$ [2], если принять, что скорость релаксации растет с номером колебательного уровня.

Отметим, что в данном эксперименте низкий уровень сигнала люминесценции обусловлен малостью коэффициента поглощения на втором обороте. Величина его равна, например, для $R(3)\text{HCl}^{35}$ $1,84 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-2} \text{ атм}$ [3], т. е. $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ при 20 тор и ширине линии поглощения $0,04 \text{ см}^{-1}$.

4. Описанный метод селективного возбуждения высоких колебательных уровней молекулы HCl определенного изотопного состава позволяет осуществить селективные химические реакции молекул, имеющих

избыток колебательной энергии ~ 1 эв, с другими атомами и молекулами, а также селективную фотодиссоциацию возбужденных молекул [4], красная граница фотопоглощения которых смещена на $8000 - 9000$ см⁻¹.

В заключение авторы выражают благодарность В.П.Калинину за помощь в работе.

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
11 февраля 1972 г.

Литература

- [1] D.H.Rank, B.S.Rao, T.A.Wiggins. J. of Molec. Spectr., 17, 122, 1965.
 - [2] Hao-Lin Chen, Bradley Moore. J. of Chem. Phys., 54, 4072, 1971.
 - [3] W.Benedict, R.Herman, G.Moors. J. of Chem. Phys., 26, 1671, 1957.
 - [4] R.V.Ambartzumian, V.S.Letokhov. IEEE . J. of Quantum Electronics, QE - 7, 305, 1971.
-