

В. С. ЛЕТОХОВ, А. А. МАКАРОВ, Е. А. РЯБОВ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАКТОРА ЗАСЕЛЕННОСТИ
КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ МОЛЕКУЛ
МЕТОДОМ НАСЫЩЕНИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ЛАЗЕРНЫМ
ИЗЛУЧЕНИЕМ**

(Представлено академиком Н. Г. Басовым 2 X 1972)

1. В настоящее время с помощью лазерного излучения можно исследовать колебательно-вращательные полосы молекул даже в тех случаях, когда обычными методами не удастся разрешить их вращательную структуру. К сожалению, расшифровка колебательно-вращательной структуры полосы остается чрезвычайно сложной для многоатомных молекул и обычно мы не знаем, какие вращательные подуровни многоатомной молекулы поглощают лазерное излучение. Типичным примером является полоса поглощения ν_3 молекулы SF_6 в области $10,6 \mu$, относительно которой удалось установить только ⁽¹⁾, что для переходов, поглощающих излучение CO_2 -лазера, $J = 50 \div 80$. В то же время знание даже такой характеристики, как доля молекул, участвующих в поглощении, существенно для спектроскопии и особенно для интерпретации экспериментов по воздействию и.-к. лазерного излучения на молекулы.

В данной работе предложен метод определения фактора заселенности колебательно-вращательного подуровня q , который выражается через статистическую сумму вращательных состояний $Z_{\text{вр}}$, вырождение подуровня g и энергию подуровня E : $q = Z_{\text{вр}}^{-1} \exp(-E/kT)$. Метод продемонстрирован на эксперименте с молекулой $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$, поглощающей излучение CO_2 -лазера в области $9,6 \mu$.

2. Рассмотрим насыщение поглощения на колебательно-вращательном переходе молекул под действием импульса монохроматического излучения, частота которого совпадает с частотой какого-либо колебательно-вращательного перехода полосы *. При предположении, что линия поглощения однородно уширена, времена вращательной релаксации и статистические веса для нижнего и верхнего уровней соответствующего перехода равны, спонтанное излучение и колебательная релаксация пренебрежимо малы за время импульса, уравнения, описывающие заселенности нижнего и верхнего вращательных подуровней, можно представить в виде

$$\begin{aligned} \partial n_1 / \partial t &= -w(n_1 - n_2) + (n_{p1} - n_1) / \tau_{\text{вр}}, \\ \partial n_2 / \partial t &= w(n_1 - n_2) + (n_{p2} - n_2) / \tau_{\text{вр}}, \end{aligned} \quad (1)$$

где w — вероятность индуцированных переходов между подуровнями в поле монохроматической волны, $\tau_{\text{вр}}$ — время вращательной релаксации, n_{p1} , n_{p2} — равновесные плотности молекул на соответствующих вращательных подуровнях. Если N_1 , N_2 — полные заселенности колебательных уровней, то n_{p1} , n_{p2} определяются соотношениями $n_{p1} = q_1 N_1$, $n_{p2} = q_2 N_2$, где q_1 , q_2 — определяемые факторы заселенности рабочих вращательных подуровней. В дальнейшем примем $q_1 = q_2 = q$.

* Некоторые вопросы кинетики насыщения поглощения молекул рассматривались в работах ⁽²⁻⁴⁾.

Пусть на кювету с исследуемым газом подается лазерный импульс прямоугольной формы с длительностью t_n , включенный в момент времени $t = 0$. Нас будет интересовать характеризующая нелинейные эффекты в поглощении величина S , определяемая соотношением

$$S = \frac{d}{dE_{\text{полл}}} \left(\ln \frac{E_{\text{вх}}}{E_{\text{вых}}} \right) \Big|_{E_{\text{полл}} \rightarrow 0}, \quad (2)$$

где $E_{\text{вх}}$ — плотность энергии на входе кюветы, $E_{\text{вых}}$ — плотность энергии на выходе кюветы, $E_{\text{полл}} = E_{\text{вх}} - E_{\text{вых}}$. Для вычисления S достаточно ограничиться первыми двумя членами для $E_{\text{полл}}$ в разложении по степеням $E_{\text{вх}}$, т. е. достаточно представить $E_{\text{полл}}$ в виде

$$E_{\text{полл}} = \alpha E_{\text{вх}} + \beta E_{\text{вх}}^2, \quad (3)$$

где α — коэффициент, характеризующий линейное поглощение, β — первый нелинейный коэффициент. В обозначениях (3) величина S определяется выражением

$$S = \frac{\beta}{\alpha(1-\alpha)}. \quad (4)$$

Для нахождения $E_{\text{полл}}$ и S необходимо учесть изменение интенсивности лазерного излучения из-за поглощения. Уравнение для изменения интенсивности при прохождении через кювету, выраженной в единицах пропорциональной ей вероятности индуцированных переходов w имеет вид

$$\frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{\sigma}{q} w (n_0 - n_1), \quad (5)$$

где σ — сечение поглощения в расчете на все молекулы поглощающего газа, z — координата, вдоль которой распространяется излучение, причем $w|_{z=0} = w_0 = \sigma E_{\text{вх}} / (\hbar \omega q t_n)$ определяется энергией на входе.

Поглощенная в среде с толщиной L энергия

$$E_{\text{полл}} = \hbar \omega \int_0^L N_2(z) dz = \hbar \omega v(L). \quad (6)$$

Для полного числа возбужденных излучением молекул в столбе с длиной L и сечением 1 см^2 можно получить следующее выражение:

$$v = g_1 w_0 + g_2 w_0^2 + \dots,$$

где коэффициенты

$$g_1 = \frac{q}{\sigma} [1 - \exp(-\sigma N_0 L)] t, \quad (7)$$

$$g_2 = -\frac{2q}{\sigma} \exp(-\sigma N_0 L) [1 - \exp(-\sigma N_0 L)] \times \\ \times \left\{ \frac{q t_n^2}{2} + (1-q) \tau_{\text{вр}} t_n - (1-q) \tau_{\text{вр}}^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{t_n}{\tau_{\text{вр}}}\right) \right] \right\}. \quad (8)$$

Для коэффициента α , характеризующего линейное поглощение, и первого нелинейного коэффициента β в разложении (3) получаем

$$\alpha = 1 - \exp(-\sigma N_0 L),$$

$$\beta = -\frac{\sigma}{\hbar \omega} \exp(-\sigma N_0 L) [1 - \exp(-\sigma N_0 L)] \left\{ 1 + \frac{2(1-q)}{q} \frac{\tau_{\text{вр}}}{t_n} - \right. \\ \left. - \frac{2(1-q)}{q} \left(\frac{\tau_{\text{вр}}}{t_n} \right)^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{t_n}{\tau_{\text{вр}}}\right) \right] \right\}. \quad (9)$$

Окончательно из (4) имеем

$$S = -\frac{\sigma}{\hbar \omega} \left\{ 1 + \frac{2(1-q)}{q} \frac{\tau_{\text{вр}}}{t_n} - \frac{2(1-q)}{q} \left(\frac{\tau_{\text{вр}}}{t_n} \right)^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{t_n}{\tau_{\text{вр}}}\right) \right] \right\}. \quad (10)$$

Введем плотность энергии, характеризующей нелинейность поглощения, соотношением $E_s = -1/(2S)$.

Если время вращательной релаксации $\tau_{вр}$ гораздо больше длительности импульса t_n (чисто двухуровневая система), то величина

$$E_s \simeq q \frac{\hbar\omega}{2\sigma} \quad \text{при} \quad \tau_{вр} \gg t_n. \quad (11)$$

В другом предельном случае длинного импульса имеем

$$E_s \simeq \frac{\hbar\omega}{2\sigma} \quad \text{при} \quad \tau_{вр} \ll q t_n. \quad (12)$$

Итак, величина E_s существенно зависит от времени вращательной релаксации. Величину $\tau_{вр}$ можно менять, изменяя давление буферного газа. Таким образом, важный параметр молекулярного перехода может быть найден из соотношения двух предельных значений E_s , поскольку отношение предельных значений сечения поглощения в расчете на все молекулы поглощающего газа равно отношению соответствующих начальных коэффициентов поглощения слабого поля и может быть найдено, если измерить зависимость начального коэффициента поглощения α_0 от давления буферного газа.

3. В эксперименте использовался CO_2 -лазер с поперечным разрядом ⁽³⁾, который в режиме одной поперечной моды давал 30—40 мдж в импульсе с длительностью по полувывсоте $2 \cdot 10^{-7}$ сек. в области 9,6 м. Использование решетки 100 штрихов на 1 мм в качестве одного из отражателей резонатора позволяло настраиваться на нужную линию генерации лазера в P -ветви 9,6 м, которая находится в резонансе с линией поглощения $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$. С помощью формирующих зеркал излучение лазера направлялось в кювету с газом. Длина кюветы $L = 66$ см, диаметр пучка на входе кюветы 2 мм. Использование калиброванных ослабителей позволяло менять величину плотности энергии в импульсе в 10^3 раз (от 0,6 мдж/см² до 600 дж/см²). Величина импульса излучения лазера на входе и выходе кюветы регистрировалась с помощью предварительно откалиброванных приемников $\text{Ge}:\text{Au}$ D_1 и D_2 . Приемники калибровались с помощью калориметра и оказалось, что полная энергия импульса пропорциональна амплитуде максимума. При прохождении импульса через $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ его форма не менялась. Поэтому плотность энергии импульса на входе и на выходе определялась по амплитуде максимума импульса в относительных единицах.

В эксперименте непосредственно измерялась величина плотности энергии импульса CO_2 -лазера на выходе кюветы в зависимости от величины плотности энергии на входе кюветы при разных давлениях буферного газа. Давление $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ было постоянным и равнялось 0,65 тор. В качестве буферного газа использовался гелий.

Результаты эксперимента для суммарного давления $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ и He 3,4 тор представлены на рис. 1. Как было показано выше, тангенс угла между линейным участком графика и горизонтальной осью равен $1/(2E_s)$, где E_s — энергия лазерного импульса, характеризующая нелинейные эффекты в поглощении. В случае двухуровневой системы E_s — энергия насыщения. По такой методике была определена величина E_s при разных давлениях буферного газа.

Зависимость E_s от суммарного давления $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ и He представлена на рис. 2. Неточность значения E_s определялась ошибкой в определении наклона кривых зависимости $\ln(E_{вх}/E_{вых})$ от $(E_{вх} - E_{вых})$.

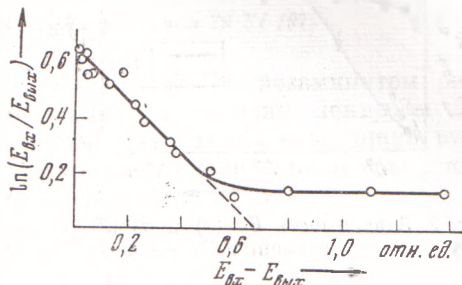


Рис. 1. Зависимость $\ln(E_{вх}/E_{вых})$ от $E_{вх} - E_{вых}$ при суммарном давлении $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ и He 3,4 тор, $E_s = 0,52$ отн. ед.

Было также произведено измерение начального коэффициента поглощения α_0 для слабого поля на единицу длины при разных давлениях He и постоянном давлении C_2F_3Cl 0,65 тор. Зависимость $\alpha_0 L$, где L — длина кюветы, от суммарного давления C_2F_3Cl и He представлена на рис. 2.

4. Найденная экспериментальная зависимость E_s от давления качественно вполне согласуется с результатами, полученными выше. Плато эк-

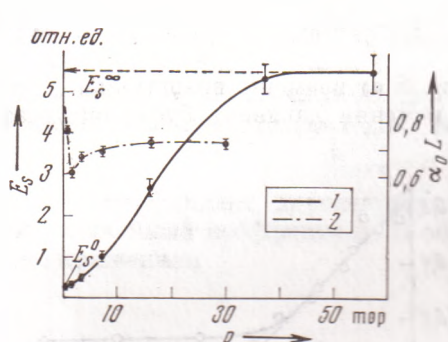


Рис. 2. Зависимость E_s (1) и α_0 (2) от суммарного давления C_2F_3Cl и He

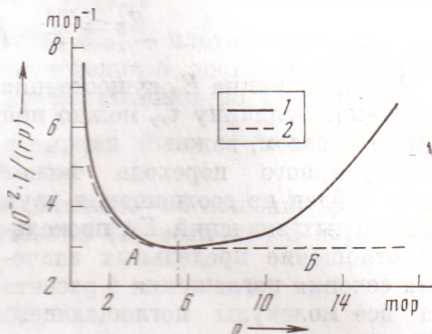


Рис. 3. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) зависимости $1/(rp)$ от суммарного давления C_2F_3Cl и He

спериментальной кривой в области больших давлений связано с тем, что для этих давлений $\tau_{вр} / (qt_n) \ll 1$. Из (12) видно, что в области малых давлений при $q \ll 1$

$$E_s = q \frac{\hbar\omega}{2\sigma} \left(1 + \frac{t_n}{3\tau_{вр}} \right), \quad (13)$$

т. е. энергия E_s пропорциональна давлению.

Таким образом, величину q для малых давлений можно оценить, если пренебречь слабой зависимостью σ от давления (рис. 2) и экстраполировать E_s в области малых давлений линейной функцией до пересечения с вертикальной осью (рис. 2). Тогда $q_0 \approx E_s^0 / E_s^\infty$ или $q \approx 0,037$.

Представляет также интерес зависимость q от давления. Из зависимости E_s от p (рис. 2) можно вычислить

$$r(p) = E_s^\infty / E_s(p) - 1. \quad (14)$$

Из (12) и (10) следует:

$$\frac{1}{rp} \approx \frac{qt_n}{2(p\tau_{вр})} \frac{1}{1 - \frac{\tau_{вр}}{t_n} \left[1 - \exp\left(-\frac{t_n}{\tau_{вр}}\right) \right]}. \quad (15)$$

Экспериментальная зависимость $1/(rp)$ от давления представлена на рис. 3, 1. Если $q = \text{const}$ и $p\tau_{вр} = \text{const}$, то теоретическая зависимость (рис. 3, 2) качественно согласуется с экспериментальной на участке A. Рост экспериментальной кривой с давлением на участке B, по-видимому, связан с ростом q из-за перекрытия линий с ростом давления. На участке A q мало меняется с давлением и если на этом участке положить $q = q_0$, то из численного значения $1/(rp)$ на пологом участке кривой можно оценить время вращательной релаксации молекул газа C_2F_3Cl в смеси с избытком гелия: $p\tau_{вр} \approx 1,2 \cdot 10^{-7}$ сек · тор.

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Академгородок Подольск. р-на Московск. обл.

Поступило
22 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Fujio Shimizu, Appl. Phys. Lett., 14, 378 (1969). ² В. П. Кабашников, А. С. Рубанов, Журн. прикл. спектроскопии, 10, 760 (1969). ³ R. C. Craffer, A. F. Gibson, M. F. Kimmit. Brit. J. Appl. Phys., D2, 1135 (1969). ⁴ В. П. Кабашников, Журн. прикл. спектроскопии, 14, 815 (1971). ⁵ A. J. Beaulieu, Appl. Phys. Lett., 16, 504 (1970).