

Л.Н. Снина

## ВНУТРИРЕЗОНАТОРНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ

Дан обзор исследований, выполненных в Институте оптики атмосферы СО РАН по внутрирезонаторной лазерной спектроскопии возбужденных молекул. Возбуждение молекул, находящихся внутри резонатора широкополосного лазера, осуществлялось с помощью высокотемпературного нагрева, в лазерной плазме, в электрическом разряде, в постоянном электрическом поле, а также резонансным оптическим излучением. Приведены схемы экспериментальных установок и полученные результаты исследований структуры высоковозбужденных состояний молекул.

В последние годы появилось большое количество работ (как экспериментальных, так и теоретических) по исследованию высоковозбужденных колебательных состояний малых многоатомных молекул (см. работы [1–4] и ссылки в них). Эти исследования были инициированы современными потребностями внутри молекулярной кинетики, фотоселективной химии и атмосферной оптики. Исследования высоковозбужденных колебательно-вращательных состояний становятся важными для поиска квантового аналога классического хаотического движения, классического и квантового соответствия, изучения нелинейных резонансов и для различных применений в лазерной химии, в охране окружающей среды, в атмосферной оптике и астрофизике.

Колебательно-вращательные линии, обусловленные переходами на высокие колебательные состояния (энергия больше  $7000 \text{ см}^{-1}$ ), являются очень слабыми, их интенсивности, как правило, на 5–7 порядков величины меньше интенсивностей линий фундаментальных полос. Поэтому для регистрации таких слабых линий необходимо использовать высокочувствительные лазерные спектрометры. Внутрирезонаторные лазерные спектрометры благодаря их высокой чувствительности к поглощению становятся эффективным инструментом изучения высоковозбужденных состояний молекул.

Метод широкополосной внутрирезонаторной (ВР) лазерной спектроскопии состоит в тушении лазерного излучения на частотах линий поглощения вещества, помещенного внутрь резонатора лазера. В этом случае спектр лазерного излучения имеет резкие провалы на частотах линий поглощения, которые регистрируются с помощью обычной спектральной аппаратуры. Во внутрирезонаторной лазерной спектроскопии лазер является нелинейным детектором слабого поглощения. Лазер имитирует многоходовую поглощающую кювету, но со значительно большей эффективной длиной  $L_{\text{эф}}$  поглощающего слоя, чем в обычной многоходовой кювете, где она ограничивается потерями излучения на зеркалах и в этом случае пропорциональна длительности  $t$  непрерывной генерации в окрестности исследуемой линии поглощения.

ВР-метод широко применяется в исследованиях, часть из них описана в монографии [5]. Одно из наиболее эффективных применений ВР-спектроскопии – это исследование слабых молекулярных спектров, вызванных переходами на высоковозбужденные состояния. Это направление активно развивается в лаборатории молекулярной спектроскопии Института оптики атмосферы в течение последних 25 лет. В данной статье рассмотрены возможности ВР-спектроскопии по изучению высоковозбужденных состояний молекул.

### ВР-спектроскопия молекул при температурном возбуждении

Абсорбционная спектроскопия при исследовании спектров в нормальных условиях (давление  $P \sim 1 \text{ атм}$ , температура  $T = 300 \text{ К}$ , отсутствие внешних полей) позволяет регистрировать преимущественно переходы с нижних вращательных уровней основного колебательного состояния молекулы, так как достаточную для регистрации заселенность имеют только уровни, характеризующиеся малыми значениями квантовых чисел. Использование высокочувствительных абсорбционных методов, таких как внутрирезонаторная лазерная спектроскопия, по-

звояет продвинуться в область больших значений  $J$  и наблюдать переходы с высоких вращательных уровней, имеющих на порядки меньшую заселенность. Более высокие колебательно-вращательные состояния молекул могут быть исследованы при сочетании высокочувствительного абсорбционного метода с возбуждением молекул, когда осуществляется перераспределение молекул по уровням энергии и происходит заселение высоких колебательно-вращательных состояний.

Высокое быстроедействие и малые размеры кювет с исследуемым газом делают ВР-спектрометры эффективным инструментом для исследования молекул при возбуждении высокой температурой, электрическим разрядом, потоками высокоэнергетических частиц, мощным оптическим излучением. Это позволяет заселить высокие колебательно-вращательные уровни молекул и получить информацию о структуре высоких колебательных состояний, недоступную классическим спектральным методам.

Согласно закону Больцмана для теплового равновесия населенность  $J$ -го вращательного уровня молекулы, обладающего энергией  $E_J$ , описывается зависимостью

$$N_{VJ} = q_{VJ} N_V = (1/Q_R) N_V q_J \exp(-E_J/kT), \quad (1)$$

где  $q_{VJ}$  – доля молекул колебательного состояния  $V$ , находящаяся на уровне  $J$ ;  $N_V$  – населенность колебательного состояния;  $q_J$  – статистический вес вращательного уровня;  $Q_R = \sum_J q_J \exp(-E_J/kT)$  – вращательная статистическая сумма;  $k$  – постоянная Больцмана.

Населенность колебательного состояния  $N_V$  с энергией  $E_V$  определяется зависимостью

$$N_V = (1/Q_V) N_0 q_V \exp(-E_V/kT). \quad (2)$$

Здесь  $q_V$ ,  $Q_V$  – статистический вес и статистическая колебательная сумма соответственно. Населенности энергетических уровней молекулы определяют величины интенсивности колебательно-вращательных линий и коэффициента поглощения газа:

$$K_{V'J' \leftarrow V''J''} = [1/(8\pi c v^2)] (\alpha_{V'J' \leftarrow V''J''}) \Delta N_{V'J' \leftarrow V''J''}, \quad (3)$$

где  $\alpha_{V'J' \leftarrow V''J''}$  – спектральный коэффициент Эйнштейна перехода;

$$\Delta N_{V'J' \leftarrow V''J''} = N_{V''J''} - (q_{V'J'}/q_{V''J''}) N_{V'J'}. \quad (4)$$

Повышение температуры среды приводит к перераспределению молекул по колебательно-вращательным уровням, заселению высоких энергетических уровней и, следовательно, к увеличению интенсивности линий, обусловленных переходами с высоких колебательно-вращательных состояний.

$\text{CO}_2$ . Для молекулы  $\text{CO}_2$  статистические суммы записывается [6] в виде

$$Q_R = \sum_J q_J \exp\left[\frac{-\hbar c v_R(J)}{kT}\right] \approx \frac{T}{1,12}, \quad (5)$$

$$Q_V = \sum_{V_1} \sum_{V_2} \sum_{V_3} q_J \exp\left[\frac{-\hbar c v_V(V_1, V_2, V_3)}{kT}\right],$$

а полная статистическая сумма  $Q_{VR} = Q_V Q_R$  меняется с ростом температуры следующим образом: 291 ( $T = 300$  К), 977,6 ( $T = 600$  К), 2164 ( $T = 900$  К), 4699,3 ( $T = 1200$  К). Частоты основных колебаний составляют  $\nu_1 = 1345$   $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 667$   $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 2361$   $\text{см}^{-1}$ , вращательная постоянная  $B_0 = 0,390$   $\text{см}^{-1}$ .

При комнатной температуре заселенности нижних колебательных состояний (00001) с  $E_V = 0$ , (01101) с  $E_V = 667$   $\text{см}^{-1}$ , (10001) с  $E_V = 1345$   $\text{см}^{-1}$ , (00011) с  $E_V = 2361,7$   $\text{см}^{-1}$  составляют 0,95; 0,04; 0,001; 0,00006 от общего количества молекул. Это означает, что интегральные интенсивности полос, определяемые переходами с колебательного состояния (00011), будут на 5

порядков величины меньше интенсивности полос (с тем же изменением колебательных квантовых чисел), начинающихся с основного колебательного состояния.

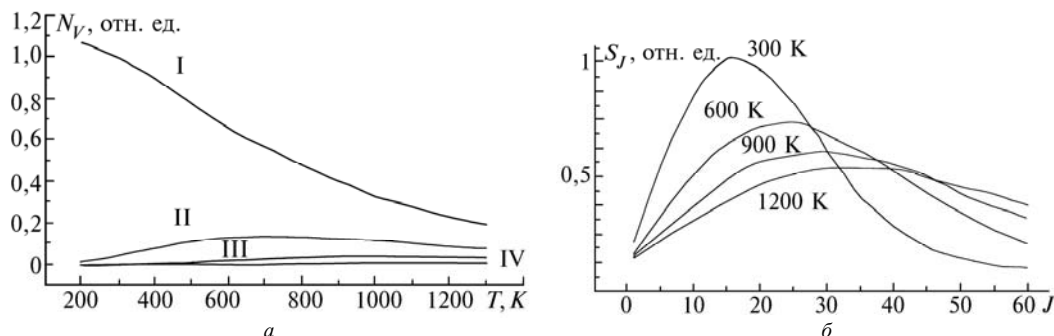


Рис. 1. Температурные зависимости: *a* – заселенностей нижних колебательных состояний I – (00001); II – (01101); III – (10001); IV – (00011) CO<sub>2</sub>; *б* – интенсивностей колебательно-вращательных линий в полосе CO<sub>2</sub>

Если температуру увеличить до 1350 К, то отношение заселенностей состояний (00001), (01101), (10001) и (00011) достигнет 0,20; 0,20; 0,45; 0,023 (рис. 1, *a*). Это дает возможность исследовать переходы, стартующие с этих колебательных состояний. Перераспределение заселенностей уровней в область высоких квантовых чисел приведет к перераспределению интенсивностей линий (рис. 1, *б*).

Центр перехода (20032) ← (00001) CO<sub>2</sub> ( $\nu_0 = 9517 \text{ см}^{-1}$ ) расположен вблизи высокочастотной границы лазера на стекле с неодимом. Ангармоничность колебаний приводит к сдвигу в область низких частот (к центру генерации неодимового лазера) полос с той же разницей квантовых чисел  $\Delta V$ , что открывает возможности изучить последовательность колебательных переходов  $\Delta V_1 = 2$ ,  $\Delta V_2 = 0$ ,  $\Delta V_3 = 3$ , стартующих с первых возбужденных состояний.

Спектр поглощения углекислого газа при высокой температуре исследован на внутрирезонаторных лазерных спектрометрах на основе неодимового лазера и лазера на *F*-центрах окраски в кристалле LiF. Высокотемпературные кварцевые кюветы были созданы для ВР-спектроскопии молекул с температурным возбуждением до 1300 К. Окна кюветы нагревались до 700 К для уменьшения температурного градиента вдоль оси кюветы.

Измерены положения центров линий полосы (20032) ← (00001) с более высокими значениями вращательного квантового числа *J*. Кроме того, зарегистрирована «горячая» полоса (21132) ← (01101), обнаруженная ранее в спектре поглощения планеты Венера [7]. Впервые зарегистрированы «горячие» переходы (22232) ← (02201), (30032) ← (10001) и (20042) ← (00011).

**H<sub>2</sub>O.** Исследования высокотемпературных спектров молекулы H<sub>2</sub><sup>16</sup>O в ацетиленокислородном пламени, проведенные на Фурье-спектрометрах в области < 6000 см<sup>-1</sup>, продемонстрировали их эффективность для получения информации о высоких вращательных уровнях основного колебательного состояния, для которого удалось определить энергии вращательных уровней до значений вращательного квантового числа *J* = 20. Высокотемпературные спектры водяного пара и его изотопов изучались на ВР-спектрометрах в диапазоне 8000 ... 11000 см<sup>-1</sup>. Этот диапазон представляет в первую очередь интерес с точки зрения изучения структуры высоких вращательных уровней колебательных состояний, образующих вторую гексаду и первую декаду резонирующих состояний изотопов водяного пара.

Исследования H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, D<sub>2</sub>O, HDO проводились в области температур 300 ... 1200 К и позволили зарегистрировать несколько тысяч новых линий поглощения.

На рис. 2 представлен участок спектра поглощения H<sub>2</sub><sup>16</sup>O (*P* = 10 Торр), зарегистрированный на неодимовом ВР-спектрометре при температуре 300 и 800 К. Спектр водяного пара при повышении температуры резко меняется, появляются переходы как с вращательных уровней, характеризующихся высокими значениями вращательного квантового числа основного колебательного состояния, так и с возбужденных колебательных состояний.

На основе энергетической структуры уровней решена обратная спектроскопическая задача и определены спектроскопические постоянные для состояний гексады, позволяющие с погрешностью менее 0,1 см<sup>-1</sup> восстанавливать энергетическую структуру до *J* = 7 ... 11.

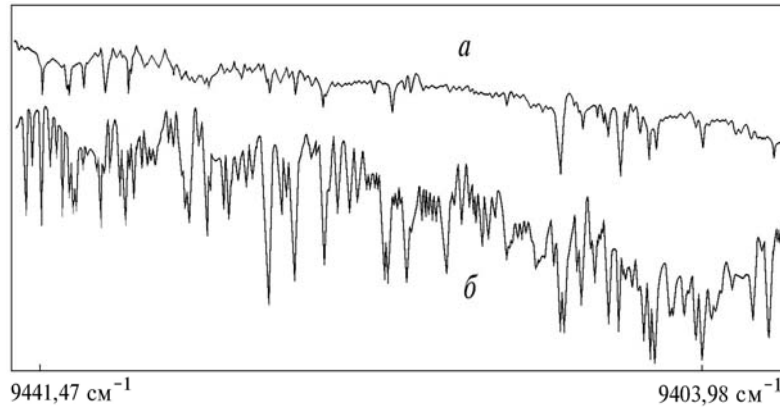


Рис. 2. Участок спектра  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  при температурах  $T = 300$  (а) и  $800$  К (б)

Интерпретация высокотемпературного спектра в области  $8000 \dots 9500 \text{ см}^{-1}$  была проведена при сопоставлении экспериментально зарегистрированного на ВР-спектрометрах спектра с рассчитанным. При этом использовался метод комбинационных разностей, а энергия уровней определялась по 2–3 линиям в спектре, соответствующим различным переходам в молекуле. Идентификация переходов контролировалась с помощью температурной зависимости интенсивности колебательно-вращательных линий [8]:

$$S = C_1 \frac{N_J}{Q_V Q_R} \exp\left(\frac{-\hbar c E'}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-\hbar c \nu}{kT}\right)\right], \quad (6)$$

где  $C_1$  – коэффициент, включающий все температурно-независимые члены;  $Q_R \sim T^{3/2}$ .  
Колебательная статистическая сумма  $\text{H}_2\text{O}$  равна

$$Q_V = \prod_{i=1}^3 \left[1 - \exp\left(\frac{-\hbar c \nu_i}{kT}\right)\right]^{-1}, \quad (7)$$

где  $\nu_i$  – основные колебательные частоты водяного пара.

Анализ высокотемпературного спектра поглощения водяного пара позволил уточнить неправильно измеренные ранее энергии уровней состояния (111).

### Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия молекул в лазерном факеле

Использование высокотемпературных печей и горелок позволяет получить равновесное больцмановское распределение молекул по уровням энергии, однако эти источники возбуждения имеют относительно невысокие температуры:  $1000 \dots 2000$  К. Заселение более высоких колебательно-вращательных состояний реализуется при фокусировке лазерного излучения на мишень, когда происходит быстрый нагрев окружающей среды до нескольких тысяч градусов. Исследования молекул при нерезонансном лазерном возбуждении выполнены на внутрирезонаторном лазерном спектрометре, изображенном на рис. 3.

Излучение  $\text{CO}_2$ -лазера с энергией  $5$  Дж с длительностью импульса  $1$  мкс фокусировалось с помощью сферического зеркала с радиусом кривизны  $50$  мм на мишень, расположенную на расстоянии  $5\text{--}10$  мм от оси резонатора неодимового лазера. В качестве мишени использовались металлы, графит, органические вещества. При фокусировке  $\text{CO}_2$ -лазера на мишень возникает плазменный факел, время свечения которого составляет  $10$  мкс. Расширяющаяся плазма возбуждает окружающий воздух, находящийся на оси резонатора ВР-спектрометра, при этом начало генерации неодимового лазера синхронизировалось с началом генерации  $\text{CO}_2$ -лазера. Благодаря эффекту спектральной памяти ВР-спектрометра провал из-за наведенного в начале импульса генерации поглощения остается неизменным до конца генерации лазера, тем самым обеспечивая регистрацию малого наведенного поглощения. При фокусировке излучения лазера на органическую мишень в ВР-спектре возникает большое количество линий (свыше  $200$  на участке шириной  $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ ), которые принадлежат, в основном, испаряющемуся материалу

мишени. Большие коэффициенты поглощения зарегистрированных линий ( $10^{-3} \text{ см}^{-1}$ ) открывают возможность проведения анализа поверхности материалов методом внутрирезонаторной лазерной спектроскопии с высокой концентрационной чувствительностью.

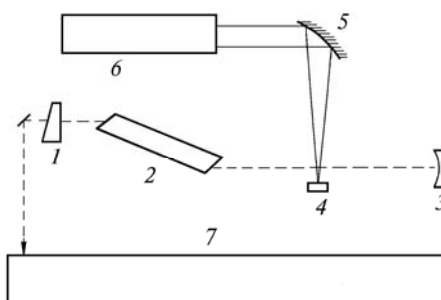


Рис. 3. Схема ВР-спектрометра при регистрации спектра лазерного факела: 1, 3 – зеркала резонатора; 2 – активный элемент; 4 – мишень; 5 – фокусирующее зеркало; 6 –  $\text{CO}_2$ -лазер; 7 – дифракционный спектрометр

ВР-спектр содержит меньшее количество линий, и они не так интенсивны, если в качестве материала мишени используются графитовые или металлические образцы. Анализ зарегистрированных спектров показывает, что в спектре, в основном, присутствуют линии атмосферного водяного пара, обусловленные переходами между высоковозбужденными колебательно-вращательными состояниями (рис. 4).

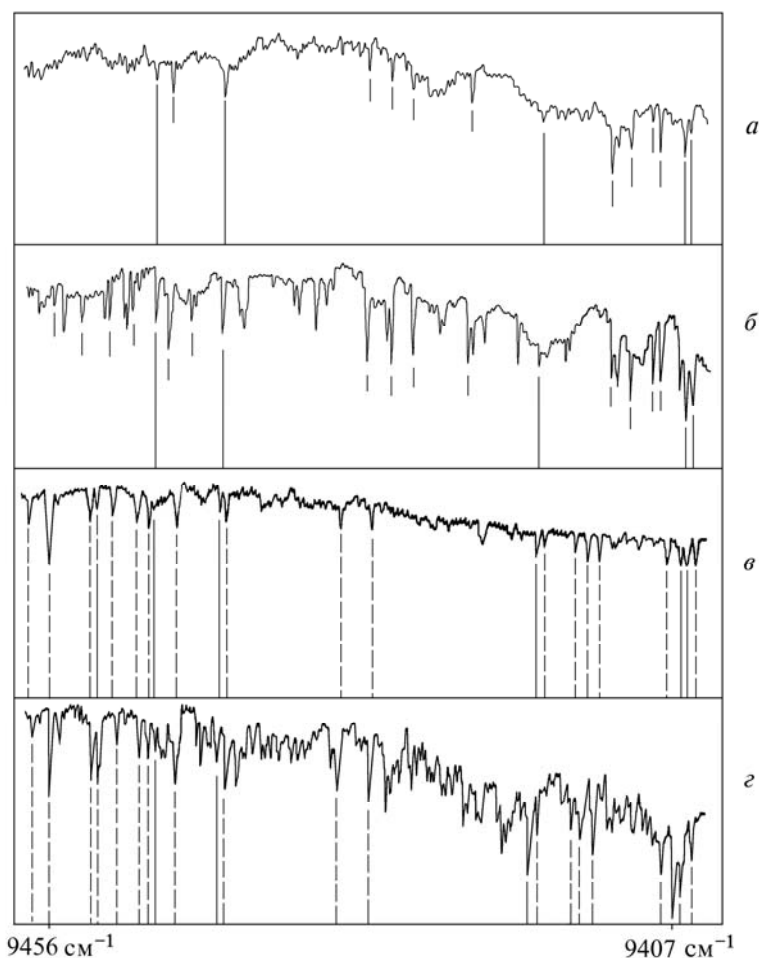


Рис. 4. ВР-спектры:  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $T=300 \text{ К}$  (а),  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $T=600 \text{ К}$  (б); лазерной искры (в),  $\text{H}_2\text{O}$  при резонансной оптической накачке (г)

## Возбуждение в электрическом разряде

Эффективным способом возбуждения молекул внутри разряда является электрический разряд. Тлеющий разряд был использован для исследования двухатомных молекул в видимой области [10]. Мы применили полый катод и одноэлектронный МВ-разряд.

### Возбуждение в полом катоде

Полый катод был использован для регистрации урана в пробе [11]. Сильная линия урана  $\lambda = 591,54$  нм совпадает с областью генерации лазера на R6G, поэтому был разработан ВР-спектрометр на основе широкополосного лазера на растворе R6G. Спектрометр состоит из двух частей: лазера с полым катодом внутри резонатора и дифракционного спектрометра для регистрации спектра излучения лазера. Схема спектрометра представлена на рис. 5. Были опробованы два варианта ламповой накачки лазера на красителе для увеличения длительности импульса. В первом варианте импульс накачки формировался двумя разрядными контурами. На первой стадии конденсатор разряжался на минимальном для данной цепи напряжении. После этого при временной задержке порядка 40 мкс, которая равна половине фронта импульса, разряжался второй контур. Это позволяет существенно укоротить фронт светового импульса и, соответственно, увеличить значительно длительность генерации лазера (до  $\sim 100$  мкс). Во втором варианте фронт светового импульса укорачивался подбором индуктивности разрядного контура. Эта схема позволяла достичь длительности генерации 50–100 мкс.

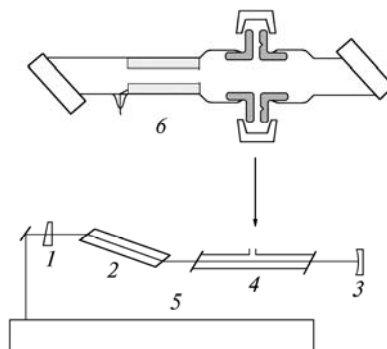


Рис. 5. Схема ВР-спектрометра с полым катодом: 1, 3 – зеркала резонатора; 2 – кювета с красителем; 4 – исследуемая кювета; 5 – полихроматор; 6 – кювета с полым катодом

Регистрация интегрального во времени ВР-спектра осуществлялась с помощью дифракционного спектрометра со спектральным разрешением  $0,03 \text{ см}^{-1}$  и обратной линейной дисперсией  $0,1 \text{ нм/мм}$ . Типичная длительность импульса генерации лазера равнялась  $\sim 80$  мкс, что соответствовало 10000 м в традиционной спектроскопии с ослаблением излучения 10%.

Пороговая чувствительность ВР-спектрометра была оценена с помощью зарегистрированного спектра. Интенсивности линий на частотах  $16907,23$  и  $16913,61 \text{ см}^{-1}$  в спектре поглощения атмосферного воздуха (влажность соответствовала парциальному давлению 10 Торр водяного пара), которые вызвали 10%-ные провалы в спектре генерации лазера, равнялись  $2,9 \cdot 10^{-5}$  и  $2,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$  соответственно. Коэффициент поглощения в центре этих спектральных линий при атмосферных условиях составлял  $1,2 \cdot 10^{-7}$  и  $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ , т.е. значения того же порядка, что и оценочные значения пороговой чувствительности, полученные из длительности импульса генерации.

Разработанный ВР-спектрометр с полым катодом внутри резонатора был использован для регистрации атомов урана, причем главная трудность была связана с техникой атомизации элементов. Были опробованы два метода атомизации, первый из них – температурная атомизация, второй – атомизация в полом катоде. Был изготовлен полый катод специальной конструкции, позволяющий поместить пробу на внутренней поверхности катода (см. рис. 5). Стенки катода имели толщину 5 и длину 50 мм. В качестве анода использовался полый цилиндр из нержавеющей стали. Буферным газом являлся Ag, которым наполняли кювету с предварительно вакуумированным полым катодом. Ток разряда варьировался от 10 до 50 мА. Линия  $U$  наблюдалась как в поглощении, так и в излучении в зависимости от условий разряда.

Полый катод работал как в непрерывном, так и импульсном режиме, что позволило исследовать различные стадии разряда. Схема эксперимента позволяла регистрировать спектр излучения лазера как при включенном разряде полого катода, так и после выключения разряда через интервалы 50 мкс. Это давало возможность наблюдать формирование линии поглощения в плазме полого катода.

При исследовании ВР-спектра с полым катодом были обнаружены три особенности в формированиях спектра.

1. Разряд включен. В ВР-спектре имеется сильная линия усиления (рис. 6,а).
2. Разряд выключен. В ВР-спектре наблюдаются линии поглощения урана (рис. 6,б).
3. Разряд выключен. В ВР-спектре наблюдаются как линии поглощения, так и линии усиления (рис. 6,в).

Как следует из вышеизложенного, процессы, происходящие в ВР-спектрометре при наличии полого катода, сложны и необходимо выполнить специальные исследования процессов возбуждения в полом катоде.

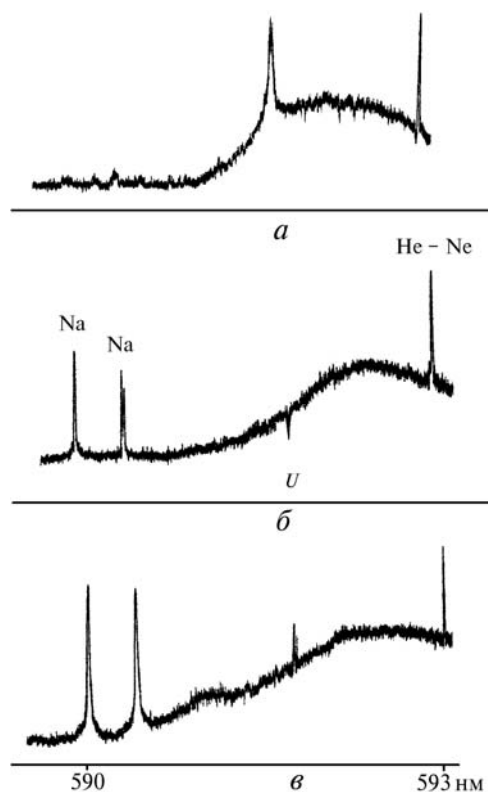


Рис. 6. ВР-спектры при атомизации в полом катоде: а – полый катод включен; б, в – полый катод выключен

#### Одноэлектродный МВ-разряд

Для возбуждения одноэлектродной МВ-разрядной плазмы внутри резонатора лазера использовался высокочастотный генератор с самовозбуждением [12]. Схема спектрометра приведена на рис. 7. Релаксационные осцилляции были инициированы в генераторе с последовательным контуром при относительно низком напряжении 1800–300 В. В активном режиме генератора высокочастотный ток был сформирован с фронтом импульса 1–2 мкс, длительностью импульса 6–400 мкс и частотой повторения импульсов 0,5–50 Гц.

Энергия импульсов с несущей частотой 52 МГц поглощается в разрядной плазме, типовая мощность достигает в эксперименте 0,5–10 Вт. Полученные стабильные широкополосные импульсы позволили получить амплитудно-модулированный разряд для возбуждения плазмы различной формы (одноканальной, многоканальной, диффузной плазмы и др.) при низком и атмосферном давлении.

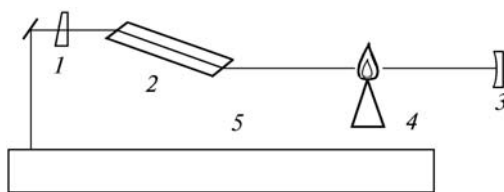


Рис. 7. Схема ВР-спектрометра с одноэлектродным МВ-разрядом: 1, 3 – зеркала резонатора; 2 – активный элемент лазера; 4 – источник плазмы; 5 – полихроматор

При уменьшении давления газа порог возникновения неравновесной плазмы увеличивался, что обеспечивало более эффективное возбуждение образцов. Оценки показывают, что электронная температура может достигать 3000–10000 К, ионная температура  $T_i = 400\text{--}1500$  К, что достаточно для ионизации высоковозбужденных образцов, таких как Ti, W. Стекло с неодимом было использовано в качестве лазерного источника. Спектральный диапазон ВР-спектрометров с недисперсионным резонатором составлял  $9360\text{--}9480\text{ см}^{-1}$ , длительность генерации 1 мс обеспечивала предел регистрации поглощения  $3 \cdot 10^{-9}\text{ см}^{-1}$ .

Спектры были зарегистрированы с помощью дифракционного спектрометра с спектральным разрешением  $0,02\text{ см}^{-1}$ .

В эксперименте были зарегистрированы спектры металлических образцов, а также различных солей и окислов. Они содержат тысячи новых линий (рис. 8). Проявляются не только линии поглощения, но и линии усиления, так как в широкополосном лазере условие

$$K_{\text{усиления}} = K_{\text{потерь}}$$

выполняется в широком диапазоне частот и любая линия поглощения (усиления) с коэффициентом поглощения (усиления) более чем  $3 \cdot 10^{-9}\text{ см}^{-1}$  вызывает резкий провал (пик) в спектре генерации лазера.

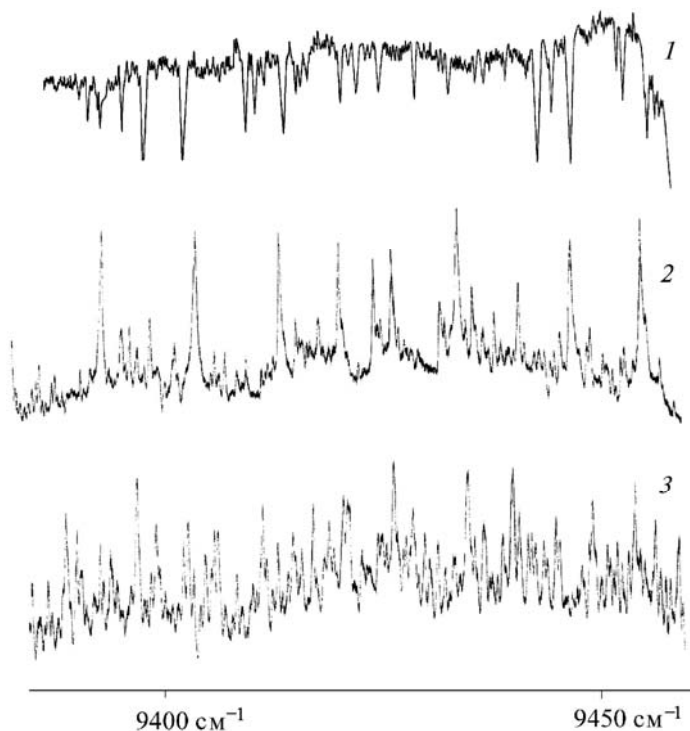


Рис. 8. ВР-спектры Pd + O<sub>2</sub> (1); W + O<sub>2</sub> (2); Fe + O<sub>2</sub> (3), полученные в одноэлектродной МВ-плазме

Эксперименты показали, что комбинация ВР-спектрометра с источником одноэлектродной разрядной плазмы становится перспективным инструментом исследования высоковозбужденных атомов и молекул.



## ВР-спектроскопия с резонансным оптическим возбуждением

В предыдущих разделах были рассмотрены нерезонансные методы возбуждения молекул. Более эффективное заселение высоких колебательных состояний молекул можно обеспечить резонансным оптическим возбуждением, когда частота излучения лазера настроена в резонанс с оптическим переходом молекулы  $V''J'' \rightarrow V'J'$  [9, 13]. В этом случае лазерное излучение  $I$  возбуждает молекулы с вращательного уровня  $J''$  нижнего колебательного состояния  $V''$  на вращательный уровень  $J'$  верхнего колебательного состояния  $V'$  (рис. 9). Столкновения обеспечивают установление больцмановского распределения молекул по вращательным уровням со скоростью  $1/\tau_R$ ; колебательно возбужденные молекулы переходят на более низкие колебательные состояния со скоростью  $1/\tau_V$ .

Рассмотрим возможности, которые открывает для исследования высоких колебательных состояний молекул ВР-спектроскопия с резонансным оптическим возбуждением. Широкая область генерации ВР-спектрометра позволяет регистрировать целые колебательно-вращательные полосы, определяемые переходами с колебательного состояния  $V'$ , заселяемого лазерной накачкой, на более высокое колебательное состояние  $V$ .

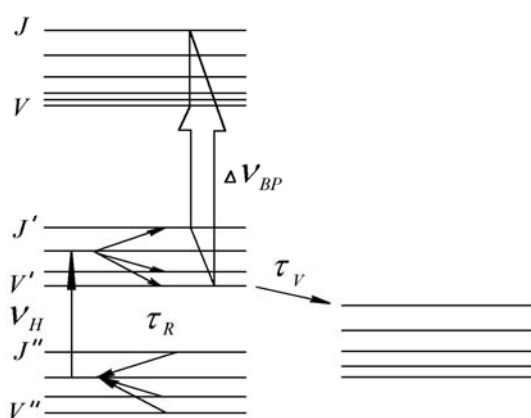


Рис. 9. Переходы в молекулы при ВР-спектроскопии с резонансным оптическим возбуждением

Образование провалов в ВР-спектре при резонансном оптическом возбуждении определяется соотношением между длительностью лазерного возбуждения  $\tau_p$ , временем вращательной релаксации молекул  $\tau_R$ , временем колебательной релаксации  $\tau_V$  и длительностью импульса лазера ВР-спектрометра  $\tau_L$ . Время вращательной релаксации молекул составляет  $\tau_R \approx 10^{-11}$  с, время колебательной релаксации  $\tau_V \approx 10^{-6}$  с. Использование ВР-спектрометра с оптическим возбуждением будет эффективно при обеспечении высокой чувствительности, т.е. при длительности генерации лазера  $\tau_L \approx 10^{-4}-10^{-3}$  с, превышающей времена вращательной и колебательной релаксации молекул.

Наблюдаются три случая.

1. При коротком лазерном импульсе возбуждения ( $\tau_p \ll \tau_R$ ) не успевают установиться больцмановское распределение по вращательным уровням и в возбужденное состояние переносятся только молекулы с вращательного уровня нижнего колебательного состояния, число которых пропорционально:

$$N_1(\tau_p) = (q/2) N_0 [1 - \exp(-U/U_S^R)], \quad (8)$$

где  $U = \int_0^{\tau_p} I dt$ ,  $I$  – интенсивность лазерного излучения;  $U_S^R$  – энергия насыщения колебательно-вращательного перехода.

Поскольку длительность импульса лазера ВР-спектрометра много больше времен релаксации ( $\tau_L \gg \tau_R, \tau_V$ ), то необходимо рассмотреть заселенность уровней через большой промежуток времени после импульса лазера накачки. В этом случае в пределах колебательных уров-

ней устанавливается больцмановское распределение по вращательным уровням, а заселенность возбужденного колебательного состояния будет спадать со временем по экспоненте:

$$N_1(t) = N_1(\tau_p) \exp(-t/\tau_V). \quad (9)$$

2. При лазерном импульсе промежуточной длительности ( $\tau_R \leq \tau_p \ll \tau_V$ ) в течение импульса возбуждения из-за быстрой вращательной релаксации в колебательных состояниях реализуется больцмановское распределение по вращательным уровням, что приводит к увеличению заселенности верхнего колебательного состояния:

$$N_1(\tau_p) = (N_0/2) [1 - \exp(-U/U_S)], \quad (10)$$

где  $U_S$  – энергия насыщения колебательного перехода. После окончания возбуждения заселенность колебательного состояния будет уменьшаться по экспоненте.

3. При длинном импульсе возбуждения ( $\tau_p \gg \tau_V$ ) быстрая по сравнению с длительностью возбуждающего импульса колебательная релаксация приводит к постоянному опустошению верхнего колебательного уровня и перераспределению молекул по колебательным уровням. При прямоугольной форме возбуждающего лазерного импульса заселенности верхнего колебательного уровня запишутся как

$$N_1(t) = \frac{N_0}{2} \frac{\beta}{\beta + 1}, \quad t < \tau_p, \quad (11)$$

$$N_1(t) = \frac{N_0}{2} \frac{\beta}{\beta + 1} \exp\left(\frac{-t}{\tau_V}\right), \quad t \geq \tau_p, \quad (12)$$

где  $\beta = I/I_S$  представляет собой отношение интенсивности возбуждающего лазерного импульса  $I$  и интенсивности насыщения  $I_S = \hbar\nu/2\sigma\tau_V$ , при которой коэффициент поглощения падает вдвое. В этом случае в течение импульса лазерного возбуждения населенности верхних подуровней остаются постоянными и определяются плотностью мощности лазерного возбуждения. После окончания импульса возбуждения населенность возбужденного колебательного состояния также спадает по экспоненциальному закону.

Заселение колебательного состояния  $N_1$  приводит к появлению коэффициентов поглощения на частотах, соответствующих переходам с вращательных подуровней состояния  $V_1$  на вращательные подуровни более высоких колебательных состояний, а индуцированные коэффициенты поглощения пропорциональны заселенности колебательного состояния.

Если начало генерации лазера ВР-спектрометра совпадает с окончанием импульса возбуждения, то образование провала в ВР-спектре во всех трех случаях происходит одинаково, коэффициент поглощения меняется по экспоненциальному закону

$$K(t) = K_0 \exp(-t/\tau_V) \quad (13)$$

и отличается только величиной  $K_0$  – коэффициентом поглощения на частоте перехода в момент окончания лазерного импульса возбуждения (в первом случае – после установления больцмановского распределения по вращательным уровням).

В случае экспоненциальной зависимости коэффициента поглощения от времени получим следующее выражение ВР-спектра:

$$J(\nu, t) = J(\nu, 0) \exp\left[\int_0^t c K_0 \exp(-t/\tau_V) dt\right] = J(\nu, 0) \exp\{-c K_0 \tau_V [1 - (t/\tau_V)]\}. \quad (14)$$

Глубина провала увеличивается в течение  $t \approx 2 \tau_V$ , а затем медленно стремится к  $cK_0\tau_V$ . Здесь проявляется «спектральная память» ВР-спектрометра, заключающаяся в том, что спектр излучения лазера ВР-спектрометра после исчезновения поглощения будет восстанавливаться не мгновенно, а с постоянной времени  $\sim 0,1$  с.

Если моменты начала генерации лазера возбуждения и лазера ВР-спектрометра совпадают, то в первых двух случаях из-за малой длительности импульса возбуждения процесс образования провала будет описываться тем же выражением. В случае длинного импульса возбуждения процесс образования провала в ВР-спектре состоит из двух частей – образование провала при постоянном коэффициенте поглощения возбуждающего импульса и при экспоненциальном затухании поглощения после окончания импульса возбуждения:

$$J(\nu, t) = J(\nu, 0) \exp[-c K_0 \tau_p] \exp\{-c K_0 \tau_p [1 - \exp(-t'/\tau_r)]\}, \quad (15)$$

где  $t'$  берет начало от момента окончания лазерного возбуждения.

Таким образом, ВР-спектроскопия с резонансным оптическим возбуждением характеризуется следующими особенностями:

- высокая чувствительность ВР-спектрометра не требует высокой заселенности промежуточного уровня и, следовательно, высокой мощности излучения накачки для регистрации наведенного поглощения;

- широкий спектральный диапазон спектрометра позволяет одновременно регистрировать целые полосы, определяемые переходами как с возбужденного колебательного состояния, так и с более низких колебательных состояний, заселяемых за счет колебательной релаксации.

Экспериментальные исследования спектров поглощения водяного пара при резонансном оптическом возбуждении проводились с помощью неодимового ВР-спектрометра. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 10.

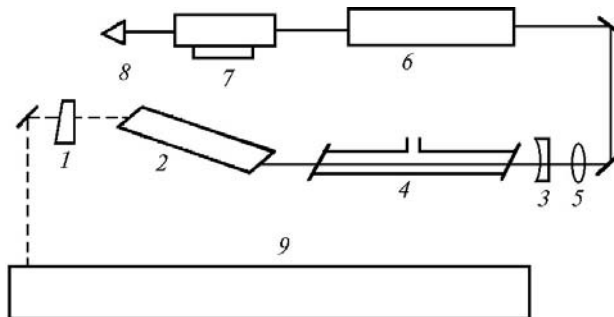


Рис. 10. Схема ВР-спектрометра при резонансном оптическом возбуждении молекул: 1, 3 – зеркала резонатора; 2 – активный элемент; 4 – кювета с исследуемым газом; 5 – линза; 6 – рубиновый лазер накачки; 7 – оптико-акустический детектор; 8 – измеритель энергии; 9 – полихроматор

Возбуждение молекул водяного пара, находящегося в кювете, осуществлялось излучением рубинового лазера, настроенного на частоту перехода  $5_{-4} - 4_{-3}$  полосы  $\nu_1 + 3\nu_3$ . В качестве выходного зеркала резонатора рубинового лазера использовался резонансный отражатель, что обеспечивало ширину линии генерации  $\sim 0,02 \text{ см}^{-1}$ . Настройка частоты излучения лазера на частоту перехода  $5_{-4} - 4_{-3}$  осуществлялась путем изменения температуры активного элемента и резонансного отражателя и контролировалась с помощью оптико-акустического детектора, заполненного парами воды. Излучение рубинового лазера длительностью 200 мкс, синхронизированное с генерацией неодимового лазера ВР-спектрометра, с помощью линзы фокусировалось внутрь кюветы с водяным паром, обеспечивая на оси резонатора лазера ВР-спектрометра плотность мощности  $8 \cdot 10^2 \text{ кВт/см}^2$ . Поскольку плотность мощности насыщения данного перехода молекулы водного пара  $I_n = 180 \text{ МВт/см}^2$ , то на оси резонатора создается заселенность колебательного состояния (103), составляющая  $2 \cdot 10^{-3}$  от заселенности основного колебательного состояния и примерно равная заселенности колебательного состояния (010)  $\text{H}_2\text{O}$ . Такая заселенность позволяет наблюдать на спектрометрах высокой чувствительности «горячие» переходы с колебательного состояния (010) без предварительного возбуждения.

Высокая чувствительность позволила зарегистрировать на ВР-спектрометре большое количество новых линий, наведенных излучением рубинового лазера при заселении высоких колебательных состояний вплоть до энергий  $14400 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 4 приведен участок спектра водяного пара, зарегистрированный в отсутствие (а) и при наличии (б) резонансной лазерной накачки.

Сопоставление линий  $\text{H}_2\text{O}$ , зарегистрированных при резонансном оптическом возбуждении, с линиями, возникающими в плазменном факеле при действии сфокусированного излуче-

ния CO<sub>2</sub>-лазера на графитовую и металлические мишени (рис. 4,б), показывает, что спектры во многом совпадают; это отчетливо видно при сравнении наиболее сильных линий. В то же время количество линий поглощения при резонансном возбуждении рубиновым лазером значительно больше, чем при нерезонансном возбуждении, вследствие того, что нагрев атмосферного воздуха, в котором присутствуют пары H<sub>2</sub>O, высокотемпературным факелом не обеспечивает такое высокое заселение колебательно-вращательных состояний водяного пара, как в случае возбуждения резонансным излучением рубинового лазера.

Совпадение линий в спектрах говорит о том, что как при оптической накачке, так и при возбуждении H<sub>2</sub>O в области лазерного пробоя происходит заселение высоких колебательных состояний молекул с последующей передачей энергии более низким состояниям, причем передача идет через одни и те же уровни энергии, переходы с которых наблюдаются в обоих случаях.

### Поглощение, индуцированное электрическим полем

Запрещенные правилами отбора для электрического дипольного момента переходы в инфракрасном спектре H<sub>2</sub> становятся разрешенными благодаря возмущениям, понижающим симметрию электронной оболочки. Электрический дипольный момент в молекуле может быть индуцирован электрическим полем. Выражение для интегрального коэффициента поглощения  $A$  для света с электрическим вектором в направлении  $a$  относительно направления применяемого поля сформулировано Кондоном [14]:

$$A = \frac{8 \pi^3 \nu N l}{\hbar c} \int \psi_n^* P_a \psi_{n'} d\tau, \quad (16)$$

где  $P_a = \alpha_a E_a$  – компонента дипольного момента в направлении оптического вектора;  $E_a$  – компонента электрического поля в том же направлении;  $\alpha_a$  – поляризуемость молекулы в аналогичном направлении;  $n, n'$  – набор квантовых чисел начального и конечного состояния;  $l$  – длина пути;  $\hbar$  – постоянная Планка;  $c$  – скорость света;  $\nu$  – частота перехода;  $N$  – число молекул в единице объема в начальном состоянии.

Индуцированный электрическим полем колебательно-вращательный спектр подобно спектру комбинационного рассеяния подчиняется правилам отбора  $\Delta J = 0 \pm 2$  и состоит из  $Q(\Delta J = 0)$ ,  $S(\Delta J = 2)$  и  $O(\Delta J = -2)$ -ветвей. В настоящее время зарегистрированы индуцированные электрическим полем чисто вращательные линии  $S_0(1) - S_0(3)$ , линии фундаментальной полосы  $Q_1(0) - Q_1(5)$ ,  $S_1(0) - S_1(3)$ ;  $O_1(2) - O_1(4)$  и линии полосы  $2 - 0$   $Q_2(0) - Q_2(2)$  [15–17].

Индуцированные электрическим полем спектры поглощения могут быть эффективно исследованы с помощью метода внутривибрационной лазерной спектроскопии, который позволяет регистрировать слабые спектры поглощения газов в малых кюветах с исследуемым веществом. Низкая величина пробойного напряжения водорода требует использования высокого давления газа, поэтому важным фактором измерений является столкновительное уширение контура линии, поскольку ВР-спектрометр обладает высокой чувствительностью только к селективному поглощению. Как показывают эксперименты [16], полуширина линий H<sub>2</sub> из-за столкновительного сужения Дике при давлении до 20 атм остается меньше 0,2 см<sup>-1</sup>, т.е. требование на селективность поглощения выполняется.

Индуцированный спектр поглощения молекулы водорода был исследован на ВР-спектрометре на основе лазера на стекле с неодимом, подробное описание которого приведено в [18–20]. Резонатор многомодового лазера образован зеркалами 1, 6 и призмой 5 (рис. 11).

Для получения большой длительности квазинепрерывной генерации на краю люминесценции на частотах менее 9100 см<sup>-1</sup> резонатор лазера включал две лазерные головки 2 и 4 с брестеровскими неодимовыми элементами длиной 160 мм с энергией накачки каждого элемента 4000 Дж. Изменением времени задержки между запусками лазерных головок обеспечивалась максимальная длительность генерации лазера, которая составляла на краю генерации 200 мкс, что соответствует пороговой чувствительности ВР-спектрометра 4·10<sup>-7</sup> см<sup>-1</sup> при регистрации интегрального по времени ВР-спектра. Контроль формы импульса генерации осуществлялся с помощью фотоприемника 8 и осциллографа 9. Регистрация спектра излучения лазера проводилась полихроматором 7 со спектральным разрешением 0,08 см<sup>-1</sup> и погрешностью измерения положений линий 0,05 см<sup>-1</sup>.

Для исследования индуцированных электрическим полем спектров поглощения водорода была создана специальная кювета высокого давления с пластинами конденсатора, расположенными внутри. Пластины 12 длиной 30, шириной 4 и толщиной 1 см изготовлены из стали, отполированной по 10-му классу. Углы и края пластин, как и все металлические поверхности внутри кюветы, округлены для предотвращения пробоя, поверхности пластин покрыты хромом. Пластины помещены в изолятор 11 из оргстекла специальной формы, который плотно вставляется в металлический корпус кюветы 10 толщиной 1 см. Поскольку напряжение пробоя по поверхности изоляционных материалов, помещенных между пластинами в газе высокого давления, меньше напряжения пробоя при отсутствии материала, в держателе были выточены фигурные полоски, увеличивающие длину пути по поверхности диэлектрика между пластинами до 3 см при расстоянии между пластинами 4 мм. Для устранения паразитной селекции окна кюветы толщиной 15 мм расположены под углом Брюстера к оптической оси.

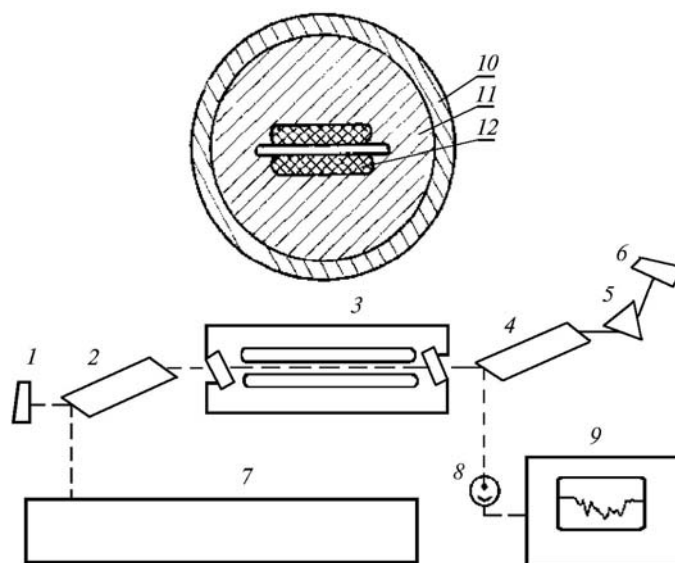


Рис. 11. Схема ВР-спектрометра для исследования индуцированных электрическим полем спектров поглощения молекул: 1, 6 – зеркала резонатора; 2, 4 – активные элементы; 3 – кювета высокого давления с пластинами конденсатора 12; 5 – линза; 7 – полихроматор; 8 – фотоприемник; 9 – осциллограф; 10 – стальной корпус; 11 – изолятор

Важным фактором получения высокой напряженности электрического поля является очистка поверхности. После очистки и сборки осуществлялась окончательная промывка внутренних поверхностей кюветы этиловым спиртом. Использовалось «старение» электродов путем повышения напряжения выше пробойного и осуществления на короткое время пробоев, после чего проводилась повторная очистка и промывка электродов; в результате существенно увеличивалось пробойное напряжение, а следовательно, и напряженность поля. Использование пробоев позволяет сжечь малые неоднородности и высокие точки на поверхности электродов. Конструкция кюветы предусматривает возможность поворота электродов на  $90^\circ$  и создания электрического поля, параллельного и перпендикулярного поляризации лазерного излучения. Кювета позволяет работать при давлении газа до 20 атм с напряжением на пластинах конденсатора до 50 кВ, что обеспечивает напряженность электрического поля 125000 В/см.

На ВР-спектрометре были зарегистрированы линии  $S_2(4)$  и  $S_2(5)$  при лазерном излучении, поляризованном параллельно приложенному электрическому полю  $E = 125000$  В/см [19]. Положение центров линий определены относительно линий водяного пара, присутствующих в спектре атмосферного воздуха, находящегося в резонаторе лазера в промежутках между кюветой с водородом и зеркалами резонатора. Частоты измеренных линий составили  $S_2(4) = 9092,26$  и  $S_2(5) = 9215,23$   $\text{см}^{-1}$  при давлении  $P = 20$  атм. Малая интенсивность зарегистрированных линий, коэффициенты поглощения которых лишь немного превышают пороговую чувствительность спектрометра, не позволяет провести исследования зарегистрированных линий в зависимости от изменения электрического поля и давления. Значения частот переходов, отнесенные к нулевому давлению, были определены с использованием коэффициента сдвига  $\delta = 0,004$   $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  линий полосы и составили  $S_2(4) = 9092,34$  и  $S_2(5) = 9215,31$   $\text{см}^{-1}$ .

Используя значения энергий вращательных уровней нижнего колебательного состояния перехода, мы определили энергии верхних уровней перехода с  $V=2$ :  $E_2(6) = 10261,14$  и  $E_2(7) = 10955,50 \text{ см}^{-1}$ , т.е. уровни с наибольшей из измеренных вращательной энергией молекулы  $\text{H}_2$ . Спектроскопические постоянные колебательного состояния  $V=2$ , включая  $L$ -постоянную, были определены с помощью измеренных частот. Из измерений коэффициентов поглощения  $Q_2(0)$ ,  $Q_2(1)$  и  $Q_2(2)$  линий была оценена [20] средняя поляризуемость перехода, которая составила  $\alpha_{20} = 0,0176 \text{ \AA}^3$ .

## Заключение

Разработанные схемы возбуждения молекул во внутривибрационной лазерной спектроскопии и полученные результаты демонстрируют эффективность метода ВР-спектроскопии для изучения высоковозбужденных состояний молекул. Спектроскопическая информация, полученная для высоковозбужденных колебательно-вращательных состояний, является основой для решения обратных задач по определению внутримолекулярной потенциальной функции, функции дипольного момента, а также для тестирования новых методов описания энергетической структуры молекул в области высоких энергий.

1. Henry B. R. // *Vibrational Spectra and Structure*/ Ed. by J.R. Doring. Elsevier, New York, 1981. P. 10.
2. Sage M. L. // *Adv. Chem. Phys.* 1981. V. 47. P. 293.
3. Child M. S., and Halonen L. // *Adv. Chem. Phys.* 1984. V. 57. P. 1.
4. Starikov V. I., Tashkun S. A., Tsyterev V. G. // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 151. P. 130.
5. Лукьяненко С.Ф., Макогон М.М., Сеница Л.Н. // *Внутривибрационная лазерная спектроскопия. Основы метода и применения.* Новосибирск: Наука, 1985. 121 с.
6. Ачасов О.В., Кудрявцев Н.Н., Новиков С.С. и др. // *Диагностика неравновесных состояний в молекулярных лазерах.* Минск: Наука и техника, 1985. 208 с.
7. Mandin J. - J. // *J. Mol. Spectrosc.* 1977. V. 67. P. 301.
8. Saliman S., Hanson R. K. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1983. V. 30. P. 1.
9. Сеница Л.Н. // *Высокочувствительная лазерная спектроскопия высоких колебательно-вращательных состояний молекул:* Докт. дис. Томск, 1988. 420 с.
10. Степанов П.И. // *Излучение электронных спектров ZrO, ZrN, TiO и TiN методом внутривибрационной лазерной спектроскопии:* Автореф. канд. дис. М.: МГУ, 1984. 16 с.
11. Sinitsa L., Serdyukov V. // *Determination of small concentrations of atoms and molecules by ICLS method // SPIE Proceedings.* 1995. V. 2619. P. 276–279.
12. Poplavskii Yu., Serdyukov V. I., Sinitsa L., Tobolkin A. The use of low-temperature plasma for spectra investigation in intracavity laser spectrometer // *SPIE Proceedings.* 1995. V. 2619. P. 280–282.
13. Сеница Л.Н. // *Оптика атмосферы и океана.* 1995. Т. 8. N 1–2. P. 157.
14. Condon E. U. // *Phys. Rev.* 1932. V. 41. P. 759.
15. Boyd W. J., Brannon P. J., Bailar W. M. // *Appl. Phys. Lett.* 1970. V. 16. P. 135.
16. Buijs H. L., Gush H. P. // *Can. J. Phys.* 1971. V. 49. P. 2366.
17. Brannon P. J., Church C. H., Peters C. W. // *J. Mol. Spectrosc.* 1963. V. 27. P. 44.
18. Kochanov V. P., Serdyukov V. I., and Sinitsa L. N. // *Optica Acta.* 1985. V. 32. P. 1273.
19. Сеница Л.Н., Вандышева Г.А. // *Оптика атмосферы.* 1990. Т. 3. С. 354.
20. Вандышева Г.А., Савельев В.Н., Сеница Л.Н. // *Оптика атмосферы.* 1990. Т. 3. С. 360.

Институт оптики атмосферы СО РАН,  
Томск

Поступила в редакцию  
25 января 1997 г.

### L. N. Sinitsa. **Intracavity Laser Spectroscopy of Excited Molecules.**

The investigations on intracavity laser spectroscopy of excited molecules performed at the Institute of Atmospheric Optics SB RAS are reviewed in the paper. Various ways of the molecules excitation inside the wideband laser cavity are described: by hightemperature heating; in laser plasma; in electric discharge; in static electric field, and by resonance optical radiation. The diagrams of experimental setups and the obtained results of the investigation are presented.