

ОСОБЕННОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛАМИ ИНТЕНСИВНОГО  
ИК ИЗЛУЧЕНИЯ

В. Т. Галочкин, А. В. Конященко, В. Н. Косинов,  
А. Н. Ораевский, Н. Ф. Стародубцев

УДК 535.21

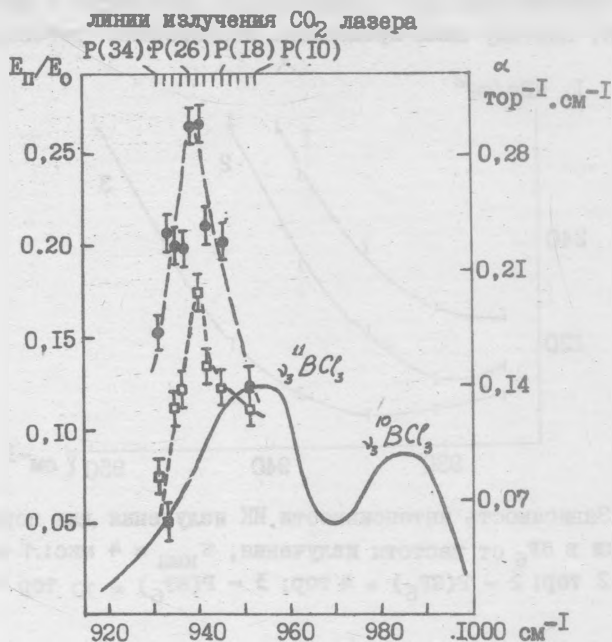
Экспериментально показано смещение максимума поглощения молекулами  $BCl_3$  ИК излучения больших интенсивностей в "красную" сторону от основной частоты молекулы. Продемонстрировано влияние этого эффекта на величину пороговой интенсивности, вызывающей видимую люминесценцию молекул.

1. Резонансное возбуждение высоко лежащих колебательных уровней молекул интенсивным инфракрасным излучением сталкивается с проблемой "преодоления" ангармонизма молекулярных колебаний.

В работе /1/ рассматривалась возможность компенсации ангармонизма за счет штарковского уширения колебательных уровней в поле интенсивного ИК излучения. Было показано, что возбуждению каждого колебательного уровня соответствует своя резонансная частота излучения, при которой степень возбуждения максимальна. Эта частота тем больше сдвинута в "красную" сторону от собственной колебательной частоты молекулы, чем выше степень возбуждения. Однако компенсация ангармонизма штарковским уширением требует больших интенсивностей излучения, порядка  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup> и более.

В работе /2/ указано на возможность компенсации ангармонизма колебаний молекулы за счет ее вращения. Оптимальная частота, соответствующая максимальному поглощению молекулами ИК излучения, и в этом случае должна быть сдвинута в "красную" сторону от основной частоты молекулярных колебаний, соответствующих резонансной поглощающей моде. При этом максимальное поглощение должно достигаться в условиях быстрой вращательной релаксации, характерное время которой  $\tau_p$  должно быть короче длительности возбуждающего импульса  $\tau_{\text{и}}$ . Преимущество вращательной компенсации ангармо-

низма в том, что эффективное возбуждение молекул в этом случае может осуществляться уже при значительно меньших интенсивностях ИК излучения. Для давления возбуждаемого газа в несколько тор

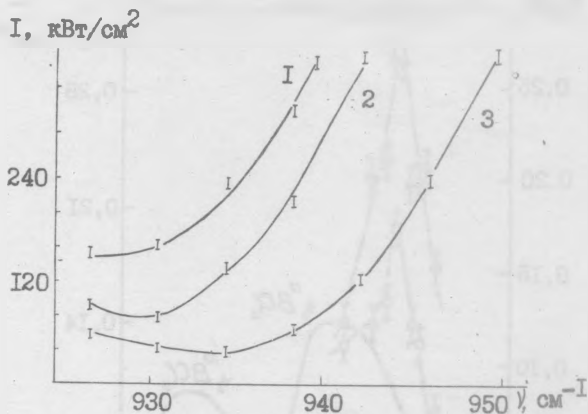


Р и с. I. Отношение поглощенной энергии к падающей  $E_{II}/E_0$  в зависимости от длины волны ИК излучения - пунктирная кривая,

$\square$  -  $P(\text{BCl}_3) = 1$  тор;  $\bullet$  -  $P(\text{BCl}_3) = 1$  тор,  $P(\text{Xe}) = 10$  тор (длина кюветы 40 см,  $I_{\text{пад}} \approx 2 \cdot 10^6 \text{ Вт/см}^2$ ). Для сравнения сплошной линией представлено поглощение  $\alpha$  моды  $\nu_3$  молекулы  $\text{BCl}_3$  /6/ при малых интенсивностях облучения

и относительно тяжелых молекул, таких как  $\text{SF}_6$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{N}_2\text{F}_4$  и др. достаточны интенсивности  $\sim 10^6 \text{ Вт/см}^2$ . Эффект красного смещения частоты при резонансном поглощении молекулами интенсивного ИК излучения был обнаружен экспериментально /3,4/ в условиях  $\tau_{II} > \tau_p$  при исследовании поглощения молекулами  $\text{SF}_6$  излучения

$\text{CO}_2$ -лазера. Однако относительно большой ангармонизм молекулярных колебаний  $\text{SF}_6$  ( $\Delta\nu_a \approx 7 \text{ см}^{-1}$ ) не позволяет с очевидностью показать существенную роль вращательной релаксации в процессе поглощения. Поэтому нами продолжены исследования резонансного



Р и с. 2. Зависимость интенсивности ИК излучения для порога люминесценции в  $\text{SF}_6$  от частоты излучения,  $\tau_{\text{ИМП}} \approx 4 \text{ мкс}$ : 1 -  $P(\text{SF}_6) = 2 \text{ тор}$ ; 2 -  $P(\text{SF}_6) = 4 \text{ тор}$ ; 3 -  $P(\text{SF}_6) = 10 \text{ тор}$

поглощения молекулами интенсивного ИК излучения, и в качестве объекта исследования выбрана молекула  $\text{BCl}_3$ , имеющая практически неперекрывающиеся изотопические полосы, ангармонизм которой  $\sim 1,5 \text{ см}^{-1} / 5/$ .

2. Экспериментальная установка описана в /4/. Опыты проводились в условиях, когда длительность ИК импульса превышала время вращательной и колебательной, но была короче времени колебательно-поступательной релаксации. Излучение коллимировалось с помощью зеркального телескопа в параллельный пучок, практически однородный по сечению.

На рис. 1 приведены данные по поглощению ИК излучения молекулами  $\text{BCl}_3$  при давлении 1 тор и интенсивности облучения  $2 \cdot 10^6 \text{ Вт/см}^2$ . Наблюдается смещение максимального поглощения в "красную сторону" приблизительно на  $15 \text{ см}^{-1}$ . Соотношение энергий, поглощенных на частотах  $\sim 955 \text{ см}^{-1}$  и  $\sim 940 \text{ см}^{-1}$ , состав-

ляет 1:2. Для проверки влияния скорости вращательной релаксации на поглощение молекулами излучения был проведен опыт, в котором  $\text{BCl}_3$  разбавлен ксеноном в отношении 1:10 ( $P_{\Sigma} = 11$  тор). Ксенон, существенно ускоряя вращательную релаксацию, практически не влияет на колебательно-колебательный энергетический обмен в молекулах  $\text{BCl}_3$  /6/. Как и ожидалось, добавление ксенона повышает долю энергии  $\text{CO}_2$ -излучения, поглощаемую молекулами  $\text{BCl}_3$  (рис. 1).

Можно ожидать, что изменение с частотой поглощающей способности молекул будет влиять и на другие эффекты, связанные с возбуждением молекул резонансным ИК излучением. В этой связи нами изучалась зависимость от частоты минимальной (пороговой) интенсивности ИК излучения, вызывающей видимую люминесценцию молекул  $\text{SF}_6$  /7/. Полученные результаты представлены на рис. 2. Согласно рис. 2, пороговая интенсивность имеет минимум на частоте, сдвинутой в длинноволновую сторону на  $14-20 \text{ см}^{-1}$  от собственной частоты моды  $\nu_3$  молекулы  $\text{SF}_6$ . Эти данные коррелируют со сдвигом частоты, соответствующим максимуму поглощения этой молекулы /3,4/.

Предложенная в /2/ и /4/ интерпретация "красного" смещения частоты, соответствующей максимуму поглощения молекулами интенсивного ИК излучения, показывает, что этот эффект не является свойством, связанным с особенностями исследованных молекул, а должен носить общий, фундаментальный характер.

Поступила в редакцию  
7 февраля 1978 г.

### Л и т е р а т у р а

1. А. Н. Ораевский, В. А. Савва, Краткие сообщения по физике ФИАН, № 7, 50 (1970).
2. Н. Г. Басов, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, Доклад на Вавиловской конференции, Новосибирск, июнь 1975; Квантовая электроника, 3, № 4, 814 (1976).
3. Н. Г. Басов, В. Т. Галочкин, А. Н. Ораевский, Н. Ф. Стародубцев, Письма в ЖЭТФ, 23, вып. 10, 569 (1976).

4. Н. Г. Басов, В. Т. Галочкин, В. Г. Картышов, А. Г. Ляпин, И. М. Мазурин, А. Н. Ораевский, Н. Ф. Стародубцев, ЖЭТФ, 72, вып. 3, 418 (1977).
5. I. W. Levin, S. A. Abramovitz, *J. Chem. Phys.* 43, 4213(1965).
6. P. L. Houston, A. V. Nowak, J. I. Steinfeld, *J. Chem. Phys.*, 59, 3373 (1973).
7. Н. Г. Басов, В. Т. Галочкин, С. И. Заворотный, В. Н. Косинов, А. А. Овчинников, А. В. Панкратов, А. А. Скачков, Г. Б. Шмерлинг, Письма в ЖЭТФ, 21, вып. I, 70 (1975).