

А.А. Бабин, А.В. Каров, Ф.И. Фельдштейн, Г.И. Фрейдман

СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ НЕЛИНЕЙНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ В БЛИЖНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ

Создан ИК-спектрометр ближнего ИК-диапазона с разрешением не хуже $0,05 \text{ см}^{-1}$ на основе параметрического генератора света (ПГС). ПГС собран на кристалле LiJO_3 , имеет автоматическую перестройку частоты (область перестройки определяется зеркалами резонатора) и в диапазоне $1,7-2,3 \text{ мкм}$ обеспечивает на выходе энергию до 30 мДж в импульсе при частоте повторения $0,2-0,5 \text{ Гц}$. С помощью спектрометра проведено исследование поглощения мощного ИК-излучения молекулой NH_3 .

Нелинейные процессы поглощения и возбуждения, происходящие в молекулах некоторых атмосферных газов под воздействием мощного резонансного лазерного ИК-излучения, могут существенно изменить условия распространения самого лазерного излучения в атмосфере. Подробное исследование этих процессов представляет значительный интерес для спектроскопии [1] и лазерохимии [2].

Теоретические и экспериментальные исследования явления многофотонного возбуждения и диссоциации молекул в ИК-диапазоне на колебательно-вращательных переходах проводились в ряде работ, цитированных в [2]. При этом обычно используются CO_2 -лазеры, работающие в диапазоне $\lambda = 9-10 \text{ мкм}$. Существует ряд молекул, как правило с водородными связями (в том числе и среди составляющих атмосферы), которые имеют сильные полосы поглощения в области $\lambda = 2-5 \text{ мкм}$ (например, вода, гидриды, углеводороды и некоторые металлоорганические соединения). Кроме того, частоты обертонов и составных колебаний некоторых этих молекул также попадают в этот диапазон. И хотя дипольные моменты в этом случае обычно значительно меньше основных, тем не менее исследование процессов, стартующих с перехода такого типа, представляет определенный интерес.

Практически полное отсутствие исследований процессов многофотонного возбуждения и диссоциации в среднем ИК-диапазоне обусловлено отсутствием надежно работающих источников излучения достаточной мощности. Специфический характер объекта исследования — молекулярных газов — предъявляет особые требования к таким источникам. Во-первых, они должны перестраиваться по частоте в широком интервале и иметь при этом достаточно высокую стабильность как по интенсивности, так и по частоте. Во-вторых, ширина линии генерации $\Delta\nu$ таких источников должна составлять $10^{-3}-10^{-2} \text{ см}^{-1}$, поскольку характерная ширина линий поглощения газов в этом диапазоне при давлении около единиц торр имеет такие значения. И последнее, поскольку нелинейные процессы в молекулах при воздействии ИК-излучения возникают, как известно, при достаточно высоких (десятки-сотни МВт/см^2) уровнях интенсивности, то источники должны давать высокоэнергетическое излучение с хорошей степенью пространственной когерентности.

На сегодняшний день в наибольшей степени перечисленным требованиям удовлетворяют источники когерентного излучения, основанные на преобразовании лазерного излучения методами нелинейной оптики, в частности, параметрические генераторы света (ПГС) и параметрические преобразователи частоты.

Созданный спектрометр состоит из генератора накачки, ПГС, ячейки с исследуемым газом и системы регистрации. Одночастотный генератор накачки работает с частотой повторения до $0,5 \text{ Гц}$ на длине волны $1,053 \text{ мкм}$ и обеспечивает выходную энергию $\approx 1 \text{ Дж}$ в импульсе длительностью 50 нс . ПГС с неколлинеарным взаимодействием собран по схеме с нерезонансным отражением накачки [3]. Операции по управлению и регистрации длины волны, контролю выходной энергии ПГС автоматизированы. При этом грубое изменение длины волны генерации (в пределах единиц см^{-1}) осуществляется вращением нелинейного кристалла шаговым двигателем, а плавное (доли единиц см^{-1}) — изменением напряжения на пьезокерамике, несущей одно из зеркал внутррезонаторного эталона Фабри-Перо. В качестве нелинейного элемента в генераторе использован монокристалл LiJO_3 длиной 7 см , имеющий границу диапазона прозрачности около $3,7 \text{ мкм}$. Ширина линии генератора без эталона Фабри-Перо составляет около 1 см^{-1} , с внутррезонаторным электроуправляемым эталоном — $0,05 \text{ см}^{-1}$, выходная энергия ПГС — до $20-30 \text{ мДж}$ в диапазоне $1,7-2,3 \text{ мкм}$ (область перестройки определяется зеркалами резонатора), а расходимость близка к дифракционной и составляет в горизонтальной и вертикальной плоскостях 10^{-4} и $5 \cdot 10^{-4}$ рад соответственно.

Измерение длины волны и ширины линии излучения ПГС, а также контроль перестройки частоты осуществляется с помощью автоматизированного дифракционного спектрографа [4]. Спектральный диапазон работы этого прибора определяется областью чувствительности применяемой серийной телекамеры КТП-67 и ограничен $4,4-1,2 \text{ мкм}$. Поэтому для регистрации спектральных характеристик ПГС частота его выходного излучения преобразовывалась за счет удвоения частоты в кристалле LiJO_3 в участок спектра с $\lambda \sim 1 \text{ мкм}$. Разрешение спектрографа в области $2-3 \text{ мкм}$ оказалось не хуже

0,05 см⁻¹. Кроме спектрографа в состав системы регистрации входят измерители энергии, газовая ячейка с опто-акустической регистрацией поглощения в газе энергии и ЭВМ для управления экспериментом и обработки экспериментальных данных.

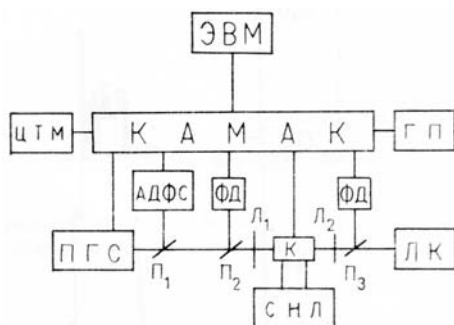


Рис. 1. Блок-схема комплекса по исследованию нелинейного поглощения молекул NH₃: ЦТМ — цветной телевизионный монитор; ГП — двухкоординатный графопостроитель; АДФС — автоматизированный дифракционный спектрограф; ПГС — параметрический генератор света; ФД — измеритель энергии; ЛК — лазер на красителе; К — кювета с газом с оптоакустической регистрацией поглощения; СНЛ — система наблюдения видимой люминесценции на основе ФЭУ-28 монохроматора МДР-2 и осциллографа С8-12; L_{1,2} — кварцевые линзы; П₁₋₃ — кварцевые пластинки

В качестве объекта исследования был выбран газообразный аммиак, поскольку в диапазон работы ПГС попадают полосы поглощения молекулы NH₃, принадлежащие составным колебаниям $\nu_1+\nu_4$ и $\nu_3+\nu_4$ [5]. Наиболее сильные линии принадлежат полосе $\nu_3+\nu_4$. Нами было исследовано поглощение молекулы NH₃ в этой полосе при сильной резонансной накачке излучением ПГС. В работе [6], где использовался CO₂-лазер, наблюдалась диссоциация аммиака при одночастотном ИК-воздействии. В нашем случае энергия кванта воздействующего излучения в пять раз больше, чем в [6], поэтому не исключалась возможность колебательной многофотонной диссоциации NH₃ даже при одном квантовом возбуждении. Наиболее вероятным продуктом диссоциации NH₃ является радикал NH₂ (энергия Н—NH₂ ~ 4,4 эВ [7]). Обнаружить его можно, подсвечивая область скопления этих радикалов лазером на красителе с $\lambda = 5979 \text{ \AA}$ и наблюдая видимую люминесценцию возбужденных радикалов NH₂ [8] и [9]. Поэтому в состав экспериментального комплекса по исследованию нелинейных процессов в молекуле NH₃ помимо перечисленной аппаратуры были введены лазер на красителе и система наблюдения видимой люминесценции, выходящей из облучаемого объекта на основе ФЭУ-28 и монохроматора. Система сбора и обработки данных состояла из первичных датчиков, преобразующих оптические и акустические сигналы в электрические. Эти сигналы вводятся в память ЭВМ при помощи преобразователей, выполненных в стандарте КАМАК. Мини-ЭВМ типа LSI=11/23 осуществляет запись и обработку данных, ввод их на устройства отображения и управляет экспериментом. Блок-схема всего комплекса показана на рис. 1.

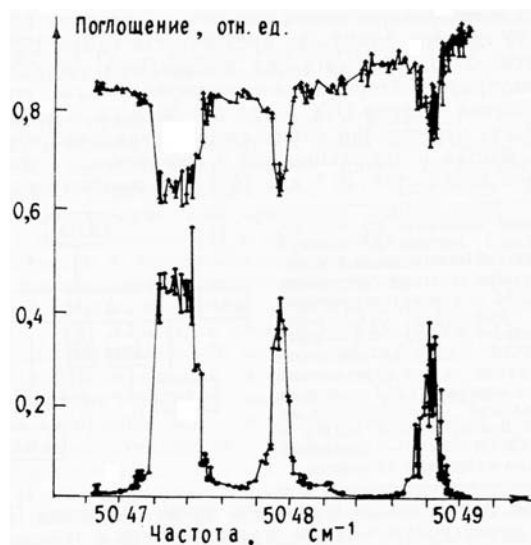


Рис. 2. Фрагмент спектра поглощения NH₃

На рис. 2 приведен фрагмент спектра поглощения NH₃ в области 5047—5048 см⁻¹, соответствующий колебанию $\nu_3+\nu_4$ молекулы и полученный оптоакустическим методом (нижняя кривая) и прямым измерением поглощенной энергии (верхняя кривая). Зависимости сняты при давлении

18 торр. Как показали исследования, наиболее сильной линией в диапазоне $4985-5050 \text{ см}^{-1}$ оказалась линия в районе $5047,3 \text{ см}^{-1}$, и для этой линии были сняты зависимости оптоакустического сигнала $A_{\text{оас}}$ от плотности энергии W в фокальной перетяжке при больших (рис. 3) и малых (рис. 4) уровнях плотности энергии. Следует заметить, что амплитуда сигнала, регистрируемого микрофоном, была пропорциональна энергии, поглощенной в области фокальной перетяжки линзы. Это достигалось установкой двух диафрагм, позволяющих выделять сигнал из области перетяжки. Из рис. 4 видно, что насыщение поглощения начинается с довольно малых значений ($0,1-0,2 \text{ Дж/см}^2$) плотности энергии. Оценки показывают, что достигнут средний уровень поглощения около 10 фотонов на молекулу, что примерно соответствует энергии диссоциации (7–8 фотонов на молекулу). Тем не менее, видимого свечения из облучаемого объема не наблюдалось как без подсветки области фокальной перетяжки лазером на красителе, так и с ней.

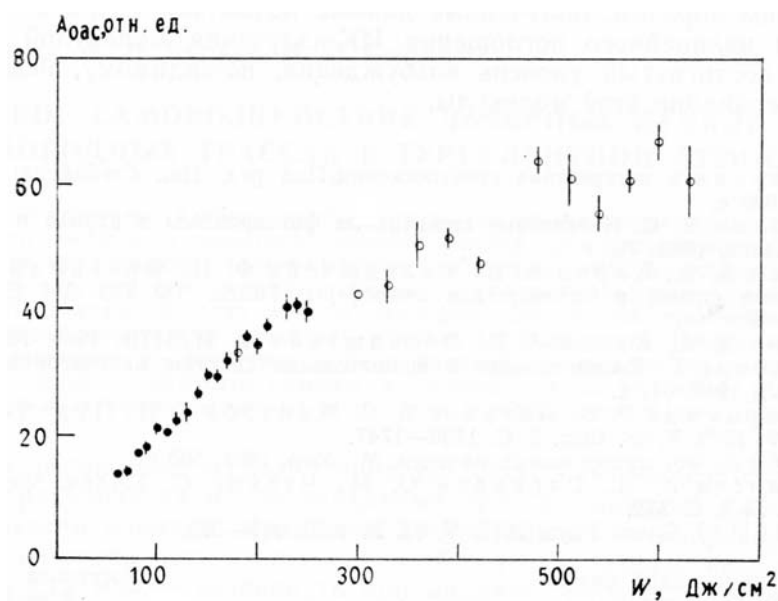


Рис. 3. Зависимость оптоакустического сигнала поглощения от плотности энергии в фокусе линзы L_1 при $W \approx 12 \text{ Дж/см}^2$

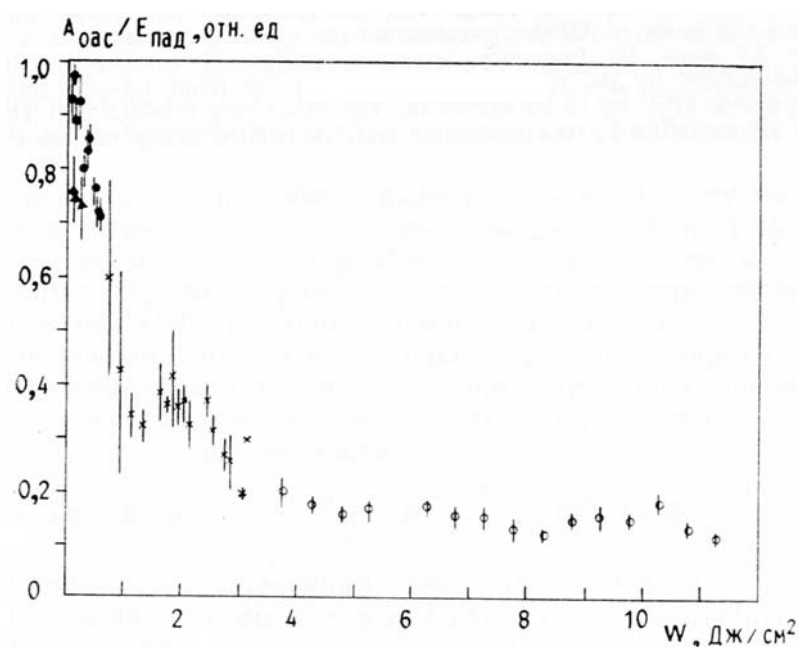


Рис. 4. Зависимость нормированного на падающую энергию оптоакустического сигнала поглощения на $\lambda = 5047,3 \text{ см}^{-1}$ от плотности энергии в фокусе линзы L_1 при $W \approx 12 \text{ Дж/см}^2$

Передача энергии за время воздействия от возбужденной молекулы тепловому движению за счет процессов $V-T$ -релаксации в нашем случае, по-видимому, несущественна, поскольку характерное

значение времени $V-T$ -релаксации в NH_3 при давлении 18 торр составляет, по данным [7], около 150 нс, что значительно превышает длительность возбуждающего импульса ($\tau_{\text{и}} = 30$ нс).

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о наличии нелинейного поглощения ИК-излучения молекулой аммиака, однако достигнутый уровень возбуждения, по-видимому, недостаточен для диссоциации этой молекулы.

1. Лазерная и когерентная спектроскопия /Под ред. Дж. Стейнфенда. М.: Мир, 1982. 629 с.
2. Летохов В. С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. М.: Наука, 1983. 408 с.
3. Бабин А. А., Каров А. В., Фельдштейн Ф. И., Фрейдман Г. И. //Нелинейная оптика и оптоакустика атмосферы. Томск: ТФ СО АН СССР, 1988. С. 88–91.
4. Бабин А. А., Каров А. В., Фельдштейн Ф. И. //ПТЭ. 1989. № 3. С. 160.
5. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИЛ, 1949. 647 с.
6. Амбарцумян Р. В., Летохов В. С., Макаров Г. И., Пурецкий А. А. // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. Вып. 5. С. 1736–1747.
7. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981. 500 с.
8. Иогансен А. А., Саркисов О. М., Ческис С. Г. //Хим. физика 1985. Т. IV. № 3. С. 372.
9. Kroll M. //J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 1. P. 319–325.

Институт прикладной физики АН СССР,
Горький

Поступила в редакцию
9 августа 1989 г.

A. A. Babin, A. V. Karov, E. I. Fel'dshtein, G. I. Freidman. **Spectrometer for Nonlinear Spectroscopy of Molecular Gases in the Near IR Range.**

IR spectrometer of near IR range with the resolution not worse than $0,05 \text{ cm}^{-1}$ is created on the basis of OPO. Spectrometer uses LiIO_3 crystal with a transmission band up to $3,7 \text{ cm}$; its frequency tuning is performed autotically (the region of tuning is determined by the resonator mirrors); in the band $1,7-2,3 \text{ }\mu\text{m}$ it provide the output pulse energy up to 30 mJ at the repetition rate 0,2–0,5 Hz. The absorption of powerful IR radiation by the molecular NH_3 is studied using this spectrometer.