

Б.Г. Агеев, О.Ю. Никифорова, Ю.Н. Пономарев,  
В.А. Сапожникова, Л.К. Чистякова

### ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОГО ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ В МОЛЕКУЛЯРНОМ ГАЗЕ ПРИ РЕЗОНАНСНОМ И НЕРЕЗОНАНСНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

В работе представлены результаты измерения оптико-акустическим методом зависимости времени колебательно-поступательной релаксации в  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  от интенсивности излучения  $\text{CO}_2$ -лазера в области 10,6 мкм. Установлено, что при возбуждении  $\text{CO}_2$  время релаксации уменьшается, а в случае  $\text{H}_2\text{O}$  увеличивается с ростом интенсивности излучения.

При исследовании процессов нелинейного взаимодействия интенсивного квазимонохроматического излучения с молекулярными газами большое внимание уделяют изучению зависимости скоростей упругой и неупругой релаксации от интенсивности излучения [1–3]. Эта информация необходима для решения задач лазерной химии, нелинейного переноса оптического излучения в молекулярных газах и атмосфере и ряда других задач, где динамика заселенностей в процессе взаимодействия среды с оптическим излучением является определяющим фактором.

В ряде экспериментальных работ (например, в [3]) было показано, что при резонансном возбуждении интенсивным лазерным излучением газа многоатомных молекул  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ , диоксида углерода было зарегистрировано заметное (в несколько раз) увеличение скорости колебательно-поступательной (VT) релаксации по сравнению со случаем линейного взаимодействия. В [4] приведены данные измерений, указывающие на увеличение скорости колебательно-колебательного межмолекулярного ( $\text{VV}'$ ) обмена в смесях  $\text{CH}_4:\text{SF}_6$  и  $\text{CD}_4:\text{CH}_4$ , облучаемых интенсивным излучением  $\text{CO}_2$ -лазера с длиной волны 10,6 мкм. Теоретический анализ совокупности экспериментальных фактов позволяет сделать вывод о том, что сокращение времени колебательной релаксации при сильном резонансном возбуждении обусловлено ангармоничностью колебаний, внутри- и межмодовым обменом и разогревом газа [3].

Для газов, определяющих поглощение оптического излучения в атмосфере ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_3$ ), прямые исследования зависимости скорости колебательной релаксации от интенсивности возбуждающего излучения отсутствуют.

Выполненные нами ранее исследования поглощательной способности  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в сильном световом поле излучения  $\text{CO}_2$ -лазера [5, 6, 7] продемонстрировали наличие эффекта насыщения при резонансном возбуждении  $\text{CO}_2$  и проявление влияния поля на процессы межмолекулярного взаимодействия в нерезонансном случае с  $\text{H}_2\text{O}$ . В обоих случаях наблюдалось уменьшение поглощательной способности исследуемых газов с ростом интенсивности излучения, хотя и обусловленное различными механизмами.

«Просветление» далекого крыла спектральной линии  $\text{H}_2\text{O}$  мощным излучением  $\text{CO}_2$ -лазера может служить экспериментальным фактом, косвенным образом демонстрирующим влияние интенсивного нерезонансного излучения на VT-релаксацию в  $\text{H}_2\text{O}$ .

Физическая причина возникновения этого эффекта трактуется как влияние поля лазерного излучения на классический потенциал межмолекулярного взаимодействия  $V(R)$ . В сильном световом поле  $V(R)$  имеет вид [7]:

$$V(R) = V_0(R) (1 - b_j I),$$

$$b_j = \frac{1}{\hbar^2 \omega^2 c} \cdot \mu \cdot \frac{\omega_j^2 |M_j|^2 R_j^{4/3}}{|\omega - \omega_j|^{2/3} v^{4/3}}. \quad (1)$$

В (1) введены обозначения:  $M_j$  — матричный элемент дипольного момента  $j$ -й линии;  $c$  — скорость света;  $v$  — средняя тепловая скорость молекул;  $R_j = C|\omega - \omega_j|^{1/a}$ , где  $\omega_j$  — частота  $j$ -й линии;  $\omega$  — частота лазерного излучения;  $\mu$ ,  $C$ ,  $a$  — параметры, возникающие при решении задачи о крыле линии поглощения в слабом поле [8]. В [7, 8] показано, что поглощение в далеком крыле спектральной ли-

нии определяется поведением  $V(R)$  и при возрастании интенсивности излучения  $I$  коэффициент поглощения уменьшается как

$$\kappa(I) \simeq \kappa_0 (1 - b_j I). \quad (2)$$

Для  $\lambda = 10,6$  мкм и полосы 010  $\text{H}_2\text{O}$  оценка по (1) дает  $b_j \sim 10^{-7} \text{Вт}^{-1} \text{см}^2$ , что соответствует  $I_{\text{пор}} \sim 5 \cdot 10^6 \text{Вт/см}^2$ , которое удовлетворительно согласуется с экспериментом.

Как и коэффициент поглощения в крыле линии, скорость релаксации  $\omega_{VT}$  определяется через  $V(R)$ . Согласно [9] в полуклассическом представлении и первом порядке теории возмущений  $\omega_{VT}$  для столкновений молекул с атомами дается выражением

$$\omega_{VT} = |x_{VV'} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{V'(R)}{\hbar} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (E_V - E_{V'}) t \right] dt|^2, \quad (3)$$

где  $x_{VV'}$  — матричный элемент величины  $x = r - r_e$  ( $r_e$  — средний размер неколеблющейся молекулы);  $E_V, E_{V'}$  — энергия молекулы в состояниях  $V, V'$  соответственно,  $V'(R) \sim \alpha \cdot V(R)$ , где  $V(R)$  — классический потенциал межмолекулярного взаимодействия,  $1/\alpha$  — ширина потенциальной ямы.

Из (3) следует, что уменьшение  $V(R)$  в поле интенсивного излучения должно привести к уменьшению  $\omega_{VT}$ , а следовательно, к возрастанию времени  $VT$ -релаксации.

Таким образом, при резонансном и нерезонансном возбуждении молекулярного газа интенсивным оптическим излучением изменение времени  $VT$ -релаксации определяется различными физическими причинами и может иметь разные знаки: ускорение при резонансном возбуждении и замедление при возбуждении в далеком крыле.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование зависимости времени колебательно-поступательной релаксации в  $\text{CO}_2$  при резонансном и в  $\text{H}_2\text{O}$  при нерезонансном взаимодействии с интенсивным импульсным излучением (10,6 мкм)  $\text{CO}_2$ -лазера, вызывающим как насыщение поглощения на резонансном переходе в  $\text{CO}_2$ , так и «просветление» (уменьшение поглощения) крыла линии в  $\text{H}_2\text{O}$  [7].

## Эксперимент

Измерения зависимости времени  $VT$ -релаксации в  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  от интенсивности излучения с длиной волны 10,6 мкм были выполнены оптико-акустическим методом по схеме, представленной на рис. 1. В качестве источника излучения использовался ТЕА- $\text{CO}_2$ -лазер 1 с неселективным резонатором, спектр излучения которого состоял из двух-трех компонент с максимумом (более 80%) энергии в линии Р20 полосы 00 $^1$ –10 $^0$ . Лазер генерировал моноимпульс длительностью 300 нс на уровне 0,5 от максимальной амплитуды (~ 1,5 мкс по основанию). Для повышения интенсивности излучения и достижения равномерного распределения интенсивности излучения по диаметру пучка использовалась система линз 2. Интенсивность регулировалась ступенчатыми ослабителями 3 и варьировалась в пределах от 0,2 до 4,0 МВт/см $^2$ . Излучение лазера через диафрагму 4 диаметром 3 мм направлялось в ячейку оптико-акустического приемника (ОАП) 5 диаметром 10 мм, заполняемую исследуемым газом. Энергия импульса, прошедшего ячейку, контролировалась в каждом измерении калориметром ИМО-2 6. Импульс давления, возникающий в ячейке вследствие оптико-акустического эффекта, регистрировался несерийным плоским микрофоном 7, встроенным в боковую стенку ячейки. Электрический сигнал с микрофона через предусилитель подавался на осциллограф С8-14 8 для записи.

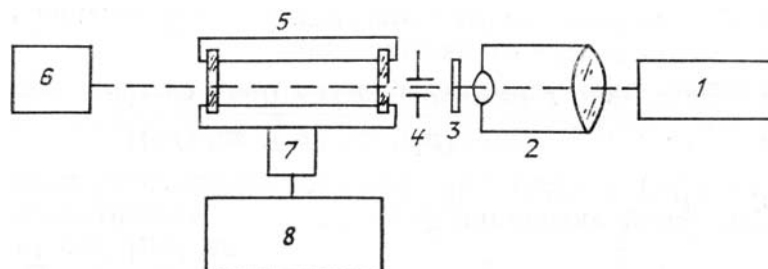


Рис. 1

## Обработка результатов измерений и обсуждение

Информативный сигнал в оптико-акустических (ОА) измерениях с импульсным возбуждением описывается выражением

$$A(p) = \Delta U/E = C \cdot \Delta P \cdot \varepsilon(p)/E, \quad (4)$$

где  $\Delta U$  – амплитуда электрического сигнала, снимаемого с конденсаторного микрофона ОАП;  $E$  – энергия лазерного импульса;  $\Delta P$  – прирост давления в ячейке ОАП за счет столкновительной релаксации в газе;  $\varepsilon(p)$  – коэффициент, учитывающий изменение упругих свойств мембраны микрофона при изменении общего давления в ячейке  $p$ ;  $C$  – калибровочная постоянная, не зависящая от давления.

В области низких давлений  $\Delta P$  определяется конкуренцией процессов  $VT$ -релаксации и деактивации колебательно-возбужденных молекул со стенками ячейки. Эти процессы характеризуются временами  $\tau_{VT}$  и  $\tau_d$  и соответствующими скоростями  $w_{VT} = \tau_{VT}^{-1}$  и  $w_d = \tau_d^{-1}$ . Для цилиндрической ячейки с длиной  $l \gg r$  ( $r$  – радиус ячейки)

$$\Delta P = (\gamma - 1) \frac{\kappa l E}{V} \cdot F(w_{VT}, w_T, w_d, \tau), \quad (5)$$

где  $\gamma$  – показатель адиабаты;  $\kappa$  – коэффициент поглощения исследуемого газа;  $V$  – объем ячейки;  $F$  – функция, зависящая от скоростей  $w_{VT}$ ,  $w_d$  и длительности импульса  $\tau$ , а также от скорости процесса тепловой релаксации нагретого излучением газа  $w_T$ .

Для случая возбуждения коротким импульсом  $\tau \ll \tau_{VT}(p)$ ,  $\tau_d(p)$ ,  $\tau_T(p)$  функция  $F$  имеет вид [10]

$$F(w_{VT}, w_d, w_T) = \frac{w_{VT}}{w_{VT} + w_d} \cdot \left( \frac{w_{VT} + w_d}{w_T} \right)^{-\frac{w_T}{w_{VT}w_d - w_T}}, \quad (6)$$

где

$$w_{VT} = w_{VT}^0 \cdot p, \quad w_{d,T} = w_{d,T}^0 / P,$$

а индекс «0» соответствует значению скорости, приведенному к давлению 1 мм рт. ст. Значения  $w_d$  и  $w_T$  легко рассчитываются, если известен радиус ячейки, коэффициенты диффузии поглощающих молекул в основном и возбужденном колебательном состоянии [6].

При анализе результатов измерений удобно использовать отношение сигналов ОАП, полученных при разных давлениях, т.е. величину  $A(p_2)/A(p_1)$ . Она не зависит от коэффициента поглощения и дает возможность определения  $w_{VT}$  из соотношения

$$\frac{A(p_2)}{A(p_1)} = \frac{\varepsilon(p_2) \cdot p_2}{\varepsilon(p_1) \cdot p_1} \cdot \frac{F[w_{VT}(p_2), w_d(p_2), w_T(p_2)]}{F[w_{VT}(p_1), w_d(p_1), w_T(p_1)]}. \quad (7)$$

Величины  $\varepsilon(p_1)$  и  $\varepsilon(p_2)$  определяются независимо, например способом электрической активации [11],  $w_d$  и  $w_T$  рассчитываются согласно [10] для  $p_1$  и  $p_2$  соответственно. Пары давлений  $\{p_1, p_2\}$ , при которых выполнялись измерения, равны: 1 и 3 мм рт. ст. и 1 и 5 мм рт. ст. для  $H_2O$  и 1,1 и 3 мм рт. ст. и 1,1 и 5 мм рт. ст. для  $CO_2$ .

При измерениях величины  $A$  для случая заполнения ячейки ОАП  $CO_2$  предельная интенсивность равнялась 0,8 МВт/см<sup>2</sup>, что примерно в 1,5–2 раза выше порога спектроскопического эффекта насыщения [5]. При проведении измерений с  $H_2O$  интенсивность наращивалась до значения ~ 4,0 МВт/см<sup>2</sup>, т.е. до уровня пороговой интенсивности эффекта «просветления» поглощения в далеком крыле полосы 010, измеренной в [6].

Экспериментальный ход зависимости  $A(p_2)/A(p_1)$  для  $CO_2$  и  $H_2O$  от роста интенсивности излучения  $CO_2$ -лазера, проходящего через ячейку ОАП, представлен на рис. 2, а.

На рис. 2, б приведены расчетные графики для отношения  $A(p_2)/A(p_1)$ . При построении последних предполагалось, что в соответствии с выражениями (1) и (3) зависимость  $w_{VT}(I)$  для возбуждения  $H_2O$  излучением 10,6 мкм можно представить в виде  $w_{VT}(I) = w_{VT} \cdot (1 - b \cdot I)$ , где  $b \sim 10^{-7}$  Вт<sup>-1</sup>см<sup>2</sup>. Значение  $w_{VT}^0$  для колебания 010 в чистом  $H_2O$  было определено по измеренному в [12] значению  $\tau_{VT} = 4 \cdot 10^{-9}$  с · атм.

Аналогичным образом получены расчетные графики для  $CO_2$ . Предполагалось, что при сильной резонансной накачке  $CO_2$  колебательно-поступательная релаксация ускоряется, как это имеет место для других молекул, например  $SF_6$  [3]. Для оценок использовался экспоненциально спадающий ход зависимости  $\tau_{VT}(I)$  со значением  $\tau_{VT}^0 = 10,8$  мкс · атм [13].

Как в случае  $H_2O$ , так и в случае  $CO_2$ , расчетные графики качественно согласуются с полученными в эксперименте результатами. Количественные различия могут быть обусловлены большой погрешностью задания значений  $\varepsilon(p_1)$  и  $\varepsilon(p_2)$ .

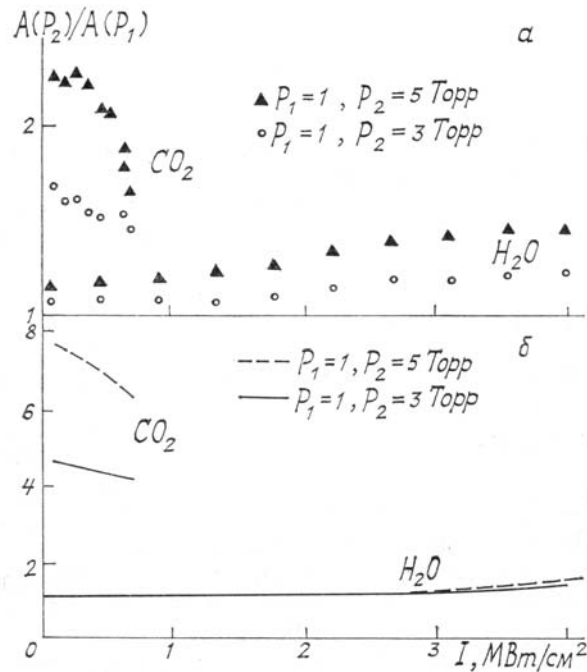


Рис. 2

Используя (7), нам удалось в явном виде, хотя и с невысокой точностью, получить ход зависимости  $\tau_{VT}(I)/\tau_{VT}(0)$  для  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3).

Эксперимент показывает качественное различие хода нелинейной зависимости колебательной релаксации в молекулярных газах при различном характере взаимодействия интенсивного лазерного излучения с молекулами.

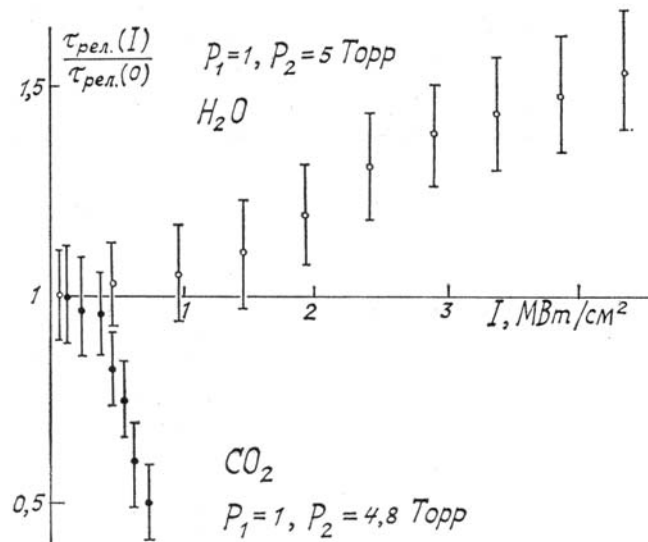


Рис. 3

Для случая резонансного возбуждения при увеличении интенсивности время  $VT$ -релаксации сокращается и при  $I \sim I_{\text{нас}} \tau_{VT}(I)/\tau_{VT}(0) \approx 0.6$ . Этот результат хорошо коррелирует с наблюдавшимся ранее поведением колебательной релаксации в сложных молекулах [3, 4]. При очень больших отстройках от резонанса, когда лазерное излучение поглощается в далеком крыле спектральной линии, время релаксации увеличивается. Это увеличение становится отчетливо выраженным при  $I \gtrsim I_{\text{пор}}$  (где  $I_{\text{пор}}$  — пороговая интенсивность эффекта «просветления» далекого крыла спектральной линии). Физическим механизмом, объясняющим такое поведение  $\tau_{VT}(I)$  при нерезонансном взаимодействии, на наш взгляд, также является уменьшение потенциала молекулярного взаимодействия в поле лазерного излучения, т.е. как раз тот механизм, который описывает всю совокупность спектроскопических явлений в поглощении оптического излучения крыльями линий, включая особенности поглощения в сильном поле.

Авторы признательны С.Д. Творогову и Б.А. Тихомирову за стимулирующие дискуссии и участие в обсуждении результатов.

1. Апанасевич П.А., Килин С.Я., Низовцев А.П., Онищенко Н.С. // Изв. АН СССР. Сер. физич. 1985. Т. 49. № 3. С. 541–547.
2. Чесноков Е.Н., Щербинин В.Н., Панфилов В.Н. //ЖЭТФ. 1978. Т. 75. С. 2066-2075.
3. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука. 1981. 544 с.
4. Ахманов С.А., Гордиенко В.М., Лазавер В.В. //Изв. АН СССР. Сер. физич. 1979. Т. 42. С. 379–386.
5. Агеев Б.Г., Пономарев Ю.Н., Чистякова Л.К. //Известия вузов. Физика. 1982. № 10. С. 49–51.
6. Агеев Б.Г., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. Нелинейная оптико-акустическая спектроскопия молекулярных газов. Новосибирск: Наука. 1987. 128 с.
7. Агеев Б.Г., Гордов Е.П., Пономарев Ю.Н., Творогов С.Д. //Изв. АН СССР. Сер. физич. 1985. Т. 49. № 3. С. 459–465.
8. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и молекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука. 1985. 215 с.
9. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука. 1974. 558 с.
10. Никифорова О.Ю., Пономарев Ю.Н. Возможность измерения времени VT-релаксации газа на двухканальном оптико-акустическом спектрометре. Томск, 1987. 16 с. Рукопись депонирована в ВИНРПТИ, рег. № 4097-1987.
11. Антипов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов. Новосибирск: Наука. 1984. 128 с.
12. Whitson M.E., Mc Neal R.I. //J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 2696.
13. Aoki T., Katayama M. //Japan. J. Appl. Phys. 1971. V. 10. № 10. P. 1303– 1310.

Институт оптики атмосферы  
СО АН СССР, Томск

Поступила в редакцию  
4 октября 1988 г,

B.G. Ageev, O.Yu. Nikiforova, Yu.N. Ponomarev, V.A. Sapozhnikova, L.K. Chistyakova. **Intensive Optical Radiation Effect on Relaxation Processes in Molecular Gases at Resonance and Nonresonance Interaction.**

The photo-acoustic method was used to measure the vibrational-translational relaxation time dependence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on CO<sub>2</sub>-laser intensity at  $\lambda \approx 10,6 \mu$ . It was found that relaxation time decreases in CO<sub>2</sub> and increases in H<sub>2</sub>O with intensity increasing.