

Особенности вынужденного рассеяния излучения ХеСl-лазера в гептане

В.Я.Артюхов **, Н.Г.Иванов *, В.Ф.Лосев *, С.В.Николаев **, Ю.Н.Панченко *

Исследована эффективность вынужденного рассеяния (ВР) в гептане. Проанализированы причины сокращения длительности отраженного импульса и уменьшения коэффициента отражения с увеличением ширины спектральной линии излучения накачки. Для объяснения снижения эффективности ВР предложен механизм фотодиссоциации молекул нелинейной среды.

Ключевые слова: ХеСl-лазер, вынужденное рассеяние, пучок накачки, двухфотонное поглощение, фотодиссоциация молекул.

1. Введение

В настоящее время эксимерные лазеры являются наиболее мощными источниками излучения в УФ диапазоне спектра. Однако область их применения во многом ограничена низким качеством излучения. Использование селективных резонаторов позволяет улучшить параметры лазерного пучка, но дополнительные потери, вносимые в резонатор, приводят к существенному снижению выходной энергии. При использовании нелинейных процессов в лазерных системах, как известно, можно значительно повысить их яркость практически без снижения энергии излучения [1, 2].

Первые сообщения по применению вынужденного рассеяния (ВР) при реализации обращения волнового фронта (ОВФ) для повышения качества излучения эксимерных лазеров относятся к 1981 году [3, 4]. В качестве нелинейных сред при этом наибольшее распространение получили алифатические углеводороды: гептан (C_7H_{16}), гексан (C_6H_{14}) и др. К настоящему моменту в литературе имеется ряд публикаций, посвященных изучению данного процесса. Тем не менее в большинстве существующих экспериментальных работ сообщается о низкой эффективности ВР (отношение энергии рассеянного излучения к энергии накачки), обусловленной не только малым коэффициентом отражения по пиковой мощности, но и сокращением длительности рассеянного сигнала относительно длительности пучка накачки [5, 6]. В ряде работ говорится также о плохом качестве ОВФ [7–9].

Сложность достижения узкополосного излучения в эксимерных лазерах стимулировала исследования, направленные на получение эффективного ВР широкополосного излучения [10, 11]. При этом, как известно, пороговое значение мощности накачки возрастает пропорционально отношению $\Delta\nu_p/\Delta\nu_{Br}$ ($\Delta\nu_p$ и $\Delta\nu_{Br}$ – ширина линии накачки и спонтанного бриллюэновского рассеяния

соответственно), что может приводить к возрастанию роли других процессов, таких, например, как двухфотонное поглощение [12, 13], оптический пробой и т. д.

В настоящей работе исследуется процесс вынужденного рассеяния излучения ХеСl-лазера в гептане и рассматриваются возможные причины уменьшения его эффективности.

2. Аппаратура и методики экспериментов, расчетов

В наших экспериментах при воздействии излучения ХеСl-лазера на нелинейную среду изменялись спектральная ширина линии, интенсивность, форма и длительность импульса накачки. Во всех случаях расходимость излучения была близка к дифракционному пределу. Для получения излучения с заданными параметрами использовались лазерные системы, оптические схемы которых представлены на рис. 1.

На рис. 1,а приведена схема, в которой лазерная система работала в режиме усиления излучения задающего генератора (ЗГ). В этом случае на выходе из системы излучение имело диаметр 15 мм, энергию 30–70 мДж, длительность импульса на полувысоте интенсивности τ , равную 14–20 нс [13]. В схеме, изображенной на рис. 1,б, один лазер выполнял функцию ЗГ, второй работал в режиме инжекционной синхронизации, третий являлся усилителем. На выходе данной системы лазерный пучок диаметром 20 мм содержал в дифракционном угле около 60% энергии. Длительность лазерного импульса при этом составляла 80 нс [6]. И в первой и во второй схеме ширина спектральной линии излучения могла варьироваться в интервале $0.01–25\text{ см}^{-1}$. В схеме, показанной на рис. 1,в, лазер с длительностью импульса возбуждения 140 нс имел составной резонатор. Первый резонатор был образован кварцевой пластиной и полупрозрачным зеркалом с коэффициентом отражения $R = 20–50\%$. Второй резонатор возникал при наличии отражения от нелинейной среды, расположенной за кварцевой пластиной [6]. Добротность первого резонатора изменялась за счет разностроивки кварцевой пластины.

В экспериментах по изучению ВР излучения ХеСl-ла-

*Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия, 634055 Томск, просп. Академический, 4

**Сибирский физико-технический институт, Россия, 634001 Томск, пл. Ново-Соборная, 1; e-mail: nikser@mail2000.ru

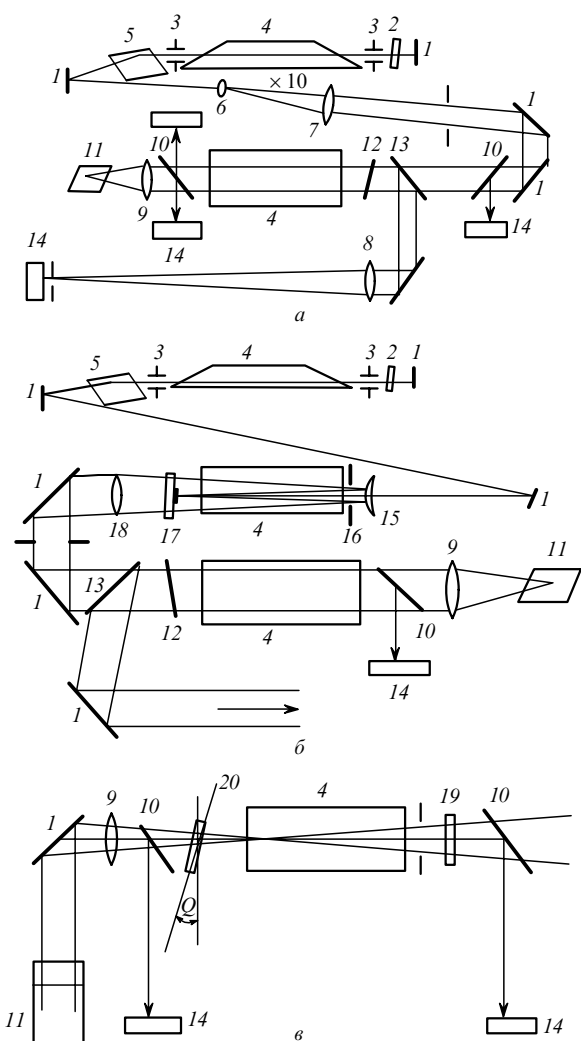


Рис. 1. Оптические схемы экспериментальных установок: 1 – глухое зеркало; 2 – твердотельный эталон Фабри – Перо с базой 10 мм; 3 – диафрагма диаметром 1.4 мм; 4 – активная среда XeCl-лазера; 5 – дифракционная решетка 2400 штр./мм; 6 – положительная линза с $F = 100$ мм; 7 – положительная линза с $F = 1000$ мм; 8 – положительная линза с $F = 10$ м; 9 – положительная линза с $F = 10 - 1000$ мм; 10 – кварцевая пластина; 11 – кювета с нелинейной средой; 12 – пластинка $\lambda/4$; 13 – пленочный поляризатор; 14 – измерительная аппаратура; 15 – выпуклое зеркало с $R = 80\%$; 16 – диафрагма диаметром 10 мм; 17 – полупрозрачное зеркало диаметром 3.8 мм с $R = 30\%$; 18 – положительная линза с $F = 2000$ мм; 19 – полупрозрачное зеркало с $R = 8 - 40\%$; 20 – кварцевая пластина.

зера использовались химически чистые гептан или гексан с коэффициентом линейного поглощения 0.05 и 0.03 см^{-1} соответственно.

Форма импульсов излучения в экспериментах регистрировалась фотодиодом ФЭК 22-СПУ и осциллографами БЛОР и Tektronix TDS 3032. Энергия излучения измерялась прибором ИМО-2Н, ширина спектральной линии – с помощью интерферометра ИТ28-30 и спектрографа СТЭ-1. Расходимость излучения определялась по энергии, прошедшей через калиброванные диафрагмы, расположенные в фокальной плоскости длиннофокусной линзы.

Кроме экспериментов, нами проводились теоретические исследования возможности фоторазрыва связей $C_n - C_m$ и $C_n - H_m$ в молекуле гептана при двухфотонном поглощении на основании предложенного ранее [14] квантово-химического подхода, где n и m – числа, соот-

ветствующие присвоенному нами порядковому номеру атомов углерода и водорода в молекуле (см. далее рис. 5). Согласно этому подходу, на первом этапе проводятся квантово-химические расчёты, определяются природа электронно-возбужденных состояний и степень локализации энергии электронного возбуждения на отдельных связях молекулы. Далее выявляются связи, прочность которых уменьшается в соответствующих электронных состояниях, что говорит о потенциальной возможности разрыва этих связей. В качестве характеристики, отвечающей за прочность связи, выбран некий параметр, названный нами заселённостью связи между атомами С и Н. Уменьшение заселённости связей при соответствующем электронном переходе указывает на ослабление связи С–С или С–Н. На следующем этапе проводятся расчёты спектров возбуждённых состояний с вариацией длин этих связей, что позволяет установить характер потенциальных кривых молекулы в соответствующем возбуждённом состоянии и определить фотодиссоциативные состояния молекулы.

Для расчётов электронной структуры, энергий и волновых функций гептана был использован полуэмпирический метод с частичным пренебрежением дифференциальным перекрытием (ЧПДП) и со специальной спектроскопической параметризацией [15]. После вычисления волновых функций с помощью метода ЧПДП, вычислялись матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия, константы скоростей внутримолекулярных безызлучательных процессов и заселённости химических связей (по Малликену [16]). Расчёт констант скоростей интеркомбинационной конверсии k_{ISC} и внутренней конверсии k_{IC} проводился согласно [15]. Следует признать, что при непосредственном использовании параметризации в квантово-химических расчётах [15] энергия перехода $S_0 \rightarrow S_1$ значительно меньше наблюдаемой экспериментально [17]. В связи с этим с целью более адекватного описания спектров поглощения были изменены значения параметров для атомов углерода.

Для расчётов спектральных свойств молекулы гептана и исследования механизма фоторазрыва связей была выбрана модельная геометрия гептана. Все межатомные расстояния связей С–С были взяты одинаковыми и равными 1.53 \AA , а межатомные расстояния длин связей С–Н составили 1.11 \AA .

3. Результаты и их обсуждение

В экспериментах с использованием схемы, представленной на рис. 1, а, было продемонстрировано, что коэффициент отражения при ВР в гептане может достигать 90% (рис. 2). С увеличением ширины линии накачки на-

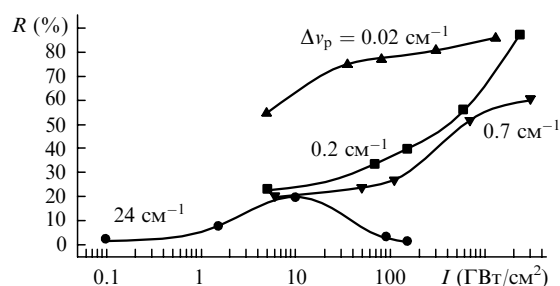


Рис. 2. Зависимости коэффициента отражения в гептане от интенсивности накачки для разных спектральных ширин линии $\Delta\nu_p$.

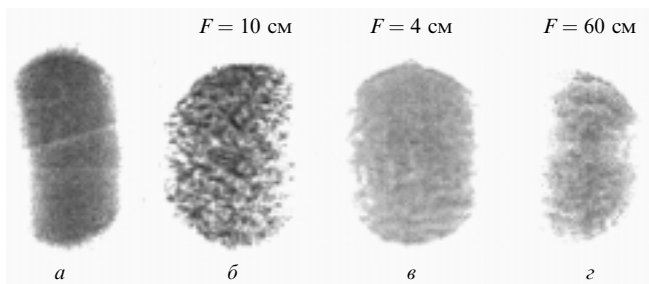


Рис.3. Распределение интенсивности излучения пучка накачки (а) и рассеянных пучков (б–д) в ближней зоне при разных фокусных расстояниях линзы 9.

блюдалось снижение коэффициента отражения. Для максимального $\Delta\nu_p$ коэффициент отражения ВР не превышал 20 %, кроме того, при высоких интенсивностях накачки излучение практически полностью поглощалось средой. Отметим, что оптического пробоя в среде не наблюдалось при всех экспериментальных условиях. Регистрация спектра рассеянного излучения показала, что при заданной ширине линии накачки с ростом ее интенсивности уменьшается доля вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна (ВРМБ) и растет доля вынужденного температурного рассеяния (ВТР) [13]. О смене механизмов рассеяния свидетельствует также изменение распределения интенсивности отраженного излучения при использовании разных фокусных расстояний линзы 9 (рис.3). В условиях преобладания ВТР над ВРМБ распределение интенсивности имело мелкодисперсную структуру, становясь более однородным при выравнивании этих компонент.

На рис.4 представлено временное поведение рассеянного сигнала при изменении фокусного расстояния F линзы 9. Видно, что с уменьшением F длительность рассеянного сигнала сокращается. Уменьшение длительности происходило также и при некотором увеличении линейного коэффициента поглощения среды α до $\sim 0.12 \text{ см}^{-1}$ (за счет небольшой добавки ацетона). В схеме, представленной на рис.1,б, длительность накачки составляла 80 нс, при этом длительность рассеянного излучения не превышала 15 нс в широком диапазоне условий накачки (интенсивность изменялась от 10^7 до 10^{11} Вт/см^2 , ширина спектральной линии – от 0.01 до 24 см^{-1}) [6]. Применение оптической схемы, изображенной на рис.1,в, позволило реализовать пуг импульсов излучения накачки. В этих условиях при ВР от среды в течение 100 нс отражался также пуг коротких импульсов.

Из вышеприведенных экспериментальных данных можно выделить два основных результата. Первый заключается в том, что коэффициент отражения ВР падает с ростом спектральной ширины линии накачки значительно быстрее, чем растет порог ВР (для $\Delta\nu_p = 0.01 \text{ см}^{-1}$ $I_{th} = 58 \text{ МВт/см}^2$). Тем не менее, согласно теории, и для широкополосного излучения эффективное ВР возможно при достижении некоторой критической интенсивности накачки $I_{cr} = 4\pi\Delta\nu_p/g$ (g – коэффициент нелинейного усиления) [18]. Второй результат состоит в том, что при ВР излучения с длительностью непрерывного импульса более 20 нс происходит сокращение длительности отраженного импульса. Следовательно, в определенных условиях при взаимодействии излучения со средой кроме ВР имеет место еще какой-то процесс. На наш взгляд, им может быть фотодиссоциация молекул среды при двухфотонном поглощении излучения накачки.

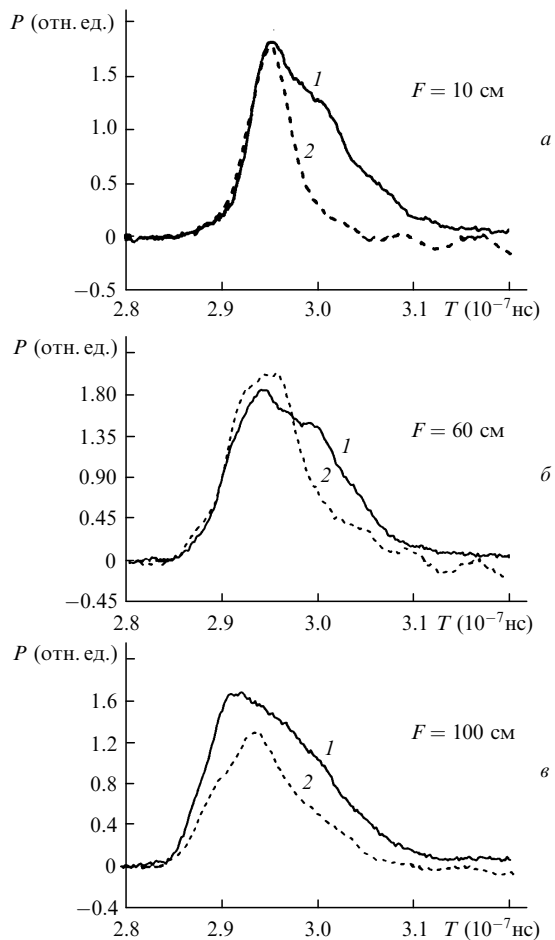


Рис.4. Осциллограммы импульсов излучения накачки (1) и рассеянных сигналов (2) при разных фокусных расстояниях линзы 9.

Двухфотонное поглощение при взаимодействии излучения ХеСl-лазера с гексаном впервые предположительно было рассмотрено в работе [12]. Однако до сих пор не существует точного расчета вероятности данного процесса. В настоящей работе был осуществлен расчет строения уровней гептана с целью оценки такой вероятности и нахождения возможных путей дезактивации поглощенной энергии.

На рис.5 приведены схема электронно-возбужденных состояний молекулы гептана, а также константы скоростей наиболее эффективных фотофизических процессов (числа у стрелок). В результате двухфотонного поглощения света с длиной волны $\lambda = 308 \text{ нм}$ молекула с наибольшей вероятностью попадает в состояние S_9 (сила осциллятора $f = 0.012$). Дезактивация энергии из состояния S_9 происходит преимущественно путём каскадных процессов внутренней конверсии, которые протекают последовательно с S_9 - по S_2 -состояния, а затем, начиная с S_2 -состояния, основным путем дезактивации становится интеркомбинационная конверсия. Из схемы фотофизических процессов следует, что при двухфотонном поглощении фотораспад молекулы гептана будет наблюдаться преимущественно в триплетном канале.

В табл.1, 2 приведены рассчитанные значения заселённости связей молекулы гептана в триплетном канале. Видно, что заселённость связей С–С наиболее сильно снижается в состоянии T_3 (табл.1, связь C_3-C_4), а заселённость связей С–Н сильнее всего падает в состоянии T_1 (табл.1, связь $C_4-H_{8,9}$).

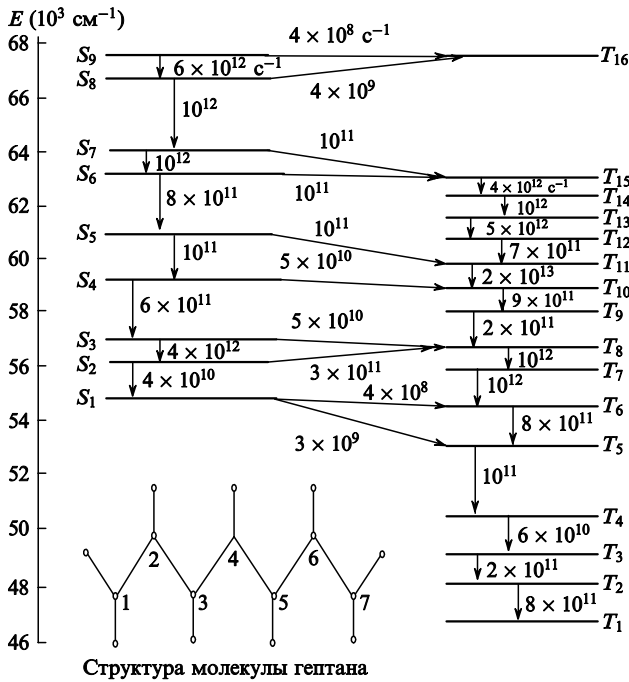


Рис.5. Схема электронно-возбуждённых состояний молекулы гептана и константы скоростей фотофизических процессов.

Табл.1. Заселённости связей С-С и С-Н молекулы гептана в электронно-возбуждённых состояниях $T_1 - T_6$.

Связи	Состояние					
	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
$C_1 - C_2$	0.270	0.249	0.274	0.244	0.107	0.296
$C_2 - C_3$	0.171	0.152	0.013	0.261	0.084	0.368
$C_3 - C_4$	0.109	0.209	-0.107	0.240	0.310	0.345
$C_1 - H_1$	0.664	0.653	0.672	0.636	0.597	0.606
$C_1 - H_{2,3}$	0.663	0.645	0.714	0.613	0.624	0.571
$C_2 - H_{4,5}$	0.604	0.562	0.642	0.568	0.556	0.609
$C_2 - H_{6,7}$	0.555	0.569	0.573	0.615	0.637	0.582
$C_4 - H_{8,9}$	0.533	0.617	0.551	0.562	0.706	0.612

Табл.2. Заселённости связей С-С и С-Н молекулы гептана в электронно-возбуждённых состояниях $T_7 - T_{15}$.

Связи	Состояние				
	T_7	T_8	T_{10}	T_{11}	T_{15}
$C_1 - H_1$	0.190	0.237	0.360	0.213	0.246
$C_2 - C_3$	0.305	0.088	0.346	0.254	0.316
$C_3 - C_4$	0.216	0.047	0.368	0.231	0.300
$C_1 - H_1$	0.574	0.634	0.525	0.585	0.564
$C_1 - H_{2,3}$	0.589	0.676	0.540	0.604	0.577
$C_2 - H_{4,5}$	0.623	0.616	0.686	0.615	0.636
$C_3 - H_{6,7}$	0.653	0.590	0.584	0.633	0.623
$C_4 - H_{8,9}$	0.583	0.586	0.686	0.608	0.633

Для установления вида потенциальных кривых в электронно-возбуждённых состояниях были выполнены квантово-химические расчёты энергии состояний с варьированием длин центральных связей С-С и С-Н, ослабляемых при возбуждении. Потенциальные кривые основного состояния моделировались потенциалом Морзе [19], кривые электронно-возбуждённых состояний были получены путём суммирования величины потенциальной

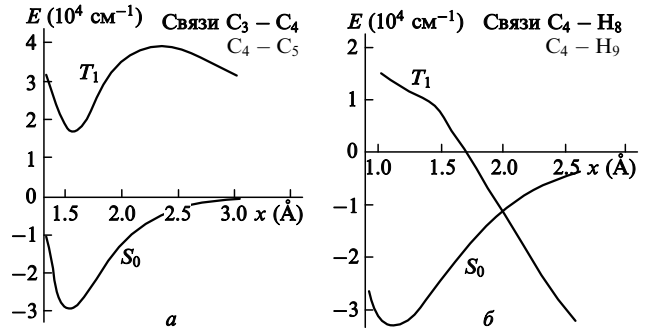


Рис.6. Потенциальные кривые электронно-возбуждённых состояний T_1 гептана.

энергии основного состояния и энергии электронного перехода в каждой точке оси абсцисс. При расчёте потенциала Морзе использовались следующие экспериментальные данные: для связи С-С энергия разрыва связи $D_{C-C} = 352$ кДж-моль [20], частота колебаний связи $\nu = 1100$ cm^{-1} [21], равновесная длина связи $R_{C-C} = 1.53$ Å; для связи С-Н энергия разрыва связи $D_{C-H} = 401$ кДж-моль [20], частота колебаний связи $\nu = 2900$ cm^{-1} [21], равновесная длина связи $R_{C-H} = 1.11$ Å.

Потенциальная кривая, описывающая T_1 -состояние для связей С-С, имеет минимум, что соответствует устойчивой конформации молекулы (рис.6). Для T_3 -состояния связь С-С может быть разрушена после преодоления потенциального барьера, равного ~ 8000 cm^{-1} (рис.7). В случае С-Н-связей в состоянии T_3 для потенциальной кривой существует барьер, равный 9000 cm^{-1} (рис.7), в то время как в состоянии T_1 фоторазрыв происходит безбарьерно (рис.6). Таким образом, полученные результаты квантово-химических расчётов свидетельствуют о том, что молекула гептана при двухфотонном поглощении за времена порядка 10 пс релаксирует до состояния T_1 , в котором велика вероятность разрыва связей $C_4 - H_8$ и $C_4 - H_9$. Фоторазрыв связей $C_3 - C_4$ и $C_4 - C_5$ маловероятен, поскольку величина энергетического барьера значительна.

В работе [22] было предложено аналитическое выражение, определяющее константу скорости фотодиссоциации k для ароматических и алифатических углеводородов и ее зависимость от энергии возбужденного уровня:

$$k \sim 10^{12} \int_{-\infty}^{\infty} \cosh^{-1} \left(\frac{\pi z}{2} \right) \exp \left(\frac{\pi z}{6} \right) \times S_n^2 \left(\delta - \frac{\omega_z^2}{A} + \frac{\omega_2 z}{\sqrt{3}A} \right) dz. \quad (1)$$

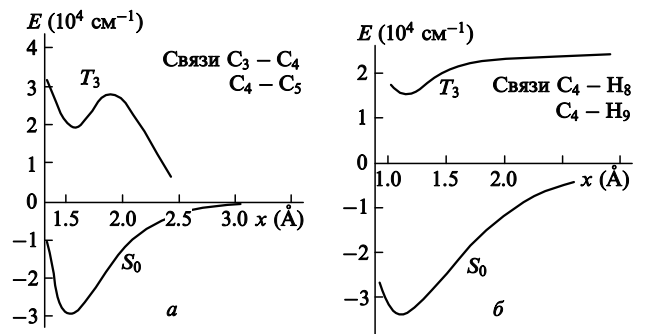


Рис.7. Потенциальные кривые электронно-возбуждённых состояний T_3 гептана.

Здесь $\omega_1 = 3000 \text{ см}^{-1}$ – частота валентных колебаний связи С–Н; $\omega_2 = 1100 \text{ см}^{-1}$ – частота деформационных колебаний связи С–Н; $A = 0.1 \text{ а. е.}$ – сила на отталкивательном терме, действующая в направлении валентных колебаний связи С–Н; $E_0 = 9 \text{ эВ}$ – энергия отталкивательного терма S_n в точке равновесия; $n = 0$ – номер колебательного уровня валентных колебаний связи С–Н; $[k] = \text{с}^{-1}$. Зная величину уровней нижних триплетных состояний, можно оценить константу скорости отрыва водорода, которая в нашем случае для гептана составляет не менее $3 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$. Таким образом, общее время от акта двухфотонного поглощения до момента разрыва связей С–Н молекулы гептана не превышает 3 нс.

Проведенные расчеты подтверждают возможность фотодиссоциации молекул в течение импульса накачки. При фокусном расстоянии линзы 9, равном 100 мм, диаметре пучка 10 мм, расходимости $\varphi = 10^{-4}$ рад и энергии в импульсе 20 мДж оценка отношения числа молекул гептана к числу фотонов в зоне взаимодействия дает 10^{-3} . Таким образом, при фотодиссоциации будут существенно изменяться как линейные, так и нелинейные свойства среды.

Эти изменения в большой степени будут зависеть от того, какая часть энергии отразилась от нелинейной среды, что, в свою очередь, во многом определяется интенсивностью, геометрией и шириной линии $\Delta\nu_p$ накачки. Для $\Delta\nu_p$, сравнимой с $\Delta\nu_{\text{ВТ}}$ при использовании длиннофокусной фокусировки, эффективный ВРМБ-процесс, возникающий до фокальной перетяжки, позволяет избежать интенсивного двухфотонного поглощения. С ростом $\Delta\nu_p$ величина $I_{\text{сг}}$ увеличивается и, как следствие, происходит замена ВРМБ на ВТР. Вместе с тем часть энергии накачки, незадействованной в процессе ВТР, начинает расходоваться на фотодиссоциацию молекул. При дальнейшем увеличении $\Delta\nu_p$ ограниченность по мощности выходного лазерного излучения приводит к необходимости использования более короткофокусной линзы с тем, чтобы превысить величину $I_{\text{сг}}$.

В результате этого, во-первых, происходит уменьшение области нелинейного взаимодействия, а значит, и числа молекул в ней, во-вторых, идет сближение зон интенсивной фотодиссоциации и ВТР-преобразования. Разрушение ВТР-решетки при этом будет приводить к увеличению энергии накачки, израсходованной на фотодиссоциацию. Тем самым эффективность ВР, начиная с некоторой ширины линии накачки, при любых условиях будет снижаться.

Наблюдаемое отражение пуга импульсов в течение 100 нс можно объяснить тем, что скорость реакции восстановления молекул может быть так же высока, как и скорость реакции фотораспада [22]. Таким образом, в течение паузы между импульсами накачки молекулы среды успевают восстановиться.

Кроме фотодиссоциации, дезактивация энергии из состояния T_1 может также происходить в результате фосфоресценции или безызлучательной релаксации. При регистрации рассеянного излучения нами не было обнаружено излучения, соответствующего переходу $T_1 - S_0$ (область 250 нм). В случае нагрева среды мы не могли бы наблюдать отражения пуга импульса. Следовательно, наиболее вероятным процессом, ограничивающим эффективность ВР широкополосной накачки, является фотодиссоциация молекулы.

Таким образом, в данной работе исследовано поведение эффективности ВР излучения ХеСl-лазера в гептане при различных параметрах пучка накачки. Предложен механизм фотодиссоциации молекул нелинейной среды, который может оказывать существенное влияние на ВР. Исследована возможность фоторазрыва связей С–С и С–Н молекулы гептана при двухфотонном поглощении на основании квантово-химического подхода.

1. Зельдович Б.Я., Пилипецкий Н.Ф., Шкунов В.В. *Обращение волнового фронта* (М.: Наука, 1985).
2. Беспалов В.И., Пасманик Г.А. *Нелинейная оптика и адаптивные лазерные системы* (М.: Наука, 1986).
3. Caro R.G., Gower M.C. *Opt. Lett.*, **6**, 557 (1981).
4. Slatkin M., Bigio I.J., Feldman B.J., Fisher R.A. *Opt. Lett.*, **7**, 108 (1982).
5. Sugii M., Okabe M., Watanabe A., Sasaki K. *IEEE J. Quantum Electron.*, **24**, 2264 (1988).
6. Лосев В.Ф., Панченко Ю.Н. *Квантовая электроника*, **24**, 812 (1997).
7. Davis G.M., Gower M.C. *IEEE J. Quantum Electron.*, **27**, 496 (1991).
8. Глазков Д.А., Гордеев А.А., Зубарев И.Г., Михайлов С.И. *Квантовая электроника*, **19**, 286 (1992).
9. Bigio I.J., Feldman B.J., Fisher R.A., Slatkin M. *IEEE J. Quantum Electron.*, **17**, 220 (1981).
10. Filippo A.A., Perrone M.R. *IEEE J. Quantum Electron.*, **28**, 1859 (1992).
11. Kurnit N.A., Thomas S.I. *IEEE J. Quantum Electron.*, **25**, 421 (1989).
12. Карпов В.Б., Коробкин В.В., Долголенко В.А. *Квантовая электроника*, **18**, 1350 (1991).
13. Бычков Ю.И., Лосев В.Ф., Панченко Ю.Н. *Квантовая электроника*, **19**, 688 (1992).
14. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. и др. *Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений* (Новосибирск, Наука, 1997).
15. Артюхов В. Я., Галеева А. И. *Изв. вузов. Сер. Физика*, **11**, 96 (1986).
16. Malliken R.S. *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833 (1955).
17. Rothman W., Hirayama F., Lipsky S.J. *J. Chem. Phys.*, **58**, 1300 (1973).
18. Дьяков Ю.Е. *Письма в ЖЭТФ*, **11**, 362 (1970).
19. Флюгге З. *Задачи по квантовой механике. Т. 1* (М.: Мир, 1974).
20. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. *Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону* (М.: Наука, 1974).
21. Беллами Л. *Инфракрасные спектры молекул* (М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1957).
22. Плотников В.Г., Овчинников А.А. *Успехи химии*, **47**, 444 (1978).