

## ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ КРИОСИСТЕМ. НЕЛИНЕЙНОЕ И ГОРЯЧЕЕ ПОГЛОЩЕНИЕ $SF_6$ В РАСТВОРАХ

М. О. Буланин и А. П. Бурцев

Исследовано нелинейное поглощение импульсного ИК излучения в растворах  $SF_6$  при 140 К. Определены времена колебательной релаксации  $SF_6$  в криосистемах, проведено сопоставление с временами релаксации в газовых смесях. Обнаружено горячее поглощение, обусловленное переходами из возбужденного колебательного состояния  $SF_6$ .

Недавно было установлено, что методы нелинейной спектроскопии криосистем могут с успехом применяться для изучения релаксационных процессов в простых жидкостях [1-4]. Помимо самостоятельного интереса сведения о релаксационных процессах необходимы для выяснения условий получения инверсии заселенностей и проведения лазерно-стимулированных превращений в конденсированных системах, а также для уточнения природы уширения полос в колебательных спектрах жидкостей. Существенно, что по сравнению с низкотемпературными твердыми матрицами жидкие криосистемы гораздо лучше подходят для использования методик двойных оптических резонансов из-за отсутствия рассеяния света, характеризуются значительно более высокой лучевой прочностью [5] и не обладают склонностью к возгонке, которая может искажать картину селективных процессов в матрице [6]. В настоящей работе сообщается о результатах исследования поглощения интенсивного импульсного инфракрасного (ИК) излучения в сильно разбавленных растворах шестифтористой серы и об обнаружении методом двойного ИК резонанса горячих колебательных переходов (т. е. переходов из возбужденных состояний) в условиях криосистемы [7].

### Техника эксперимента

Схема экспериментальной установки изображена на рис. 1. Источниками излучения служили два перестраиваемых по частоте  $CO_2$ -лазера,  $L_1$  и  $L_2$ . Импульсный источник ТЕА-типа  $L_1$  создавал пучок с близким к гауссовому распределением интенсивности в поперечном сечении [8] и простой колоколообразной формой импульса с длительностью на полувысоте  $\Delta t_{имп.} \sim 150$  нс. Амплитуда межмодовых биений не превышала 5-10%, что достигалось существенным диафрагмированием резонатора и применением рабочей смеси с пониженным содержанием азота ( $CO_2 : N_2 : He = 1 : 1/3 : 4$ ). Зондирующее излучение от источника  $L_2$ , который мог работать как в непрерывном, так и в импульсном ( $\Delta t_{имп.} = 100-150$  мкс) режимах, направлялось в криостат почти соосно (под углом  $\leq 3^\circ$ ) с пучком излучения накачки. Для обеспечения однородности поля накачки в области пересечения пучков  $L_1$  и  $L_2$  зондирующий пучок поджимался оптической системой до диаметра около 1 мм. Регистрация сигналов от фотоприемников  $P_1$  и  $P_2$  (приемники на фотоувлечении или охлаждаемые фото-

сопротивления Ge : Au) производилась на осциллографе ОК-33М. Приемник  $\Pi_2$  в канале  $L_2$  тщательно диафрагмировался для подавления оптической наводки.

При измерениях нелинейного поглощения использовался только канал  $L_1$ . Диафрагмой, установленной непосредственно за криостатом, из гауссового пучка вырезалась центральная часть с неравномерностью плотности мощности не более  $\pm 5\%$ . Канал  $L_2$  служил при этом лишь для

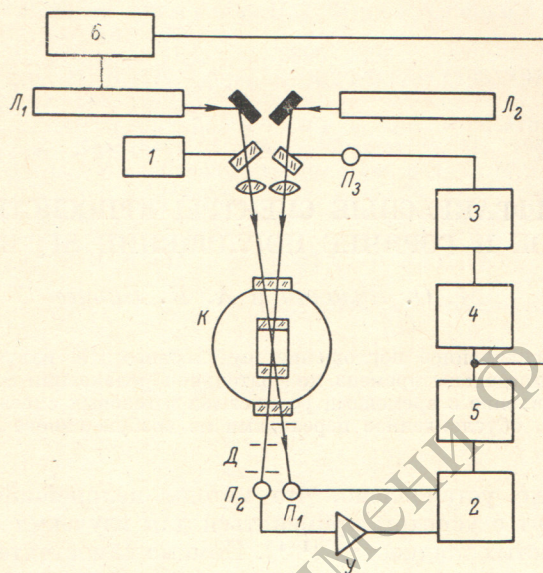


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

$L_1, L_2$  — лазеры;  $\Pi_1, \Pi_2, \Pi_3$  — фотоприемники;  $K$  — криостат;  $D$  — диафрагмы;  $У$  — усилитель. 1 — калориметр ИМО-2, 2 — осциллограф ОК-33М, 3 — осциллограф С1-8, 4 — блок синхронизации, 5 — линия задержки, 6 — блок запуска  $L_1$ .

предварительной точной настройки на максимум полосы поглощения  $SF_6$ , которая производилась путем изменения температуры раствора в криостате. В экспериментах по двойному резонансу запуски осциллографа и источника  $L_1$  с помощью дополнительного фотоприемника  $\Pi_3$  и регулируемой линии задержки синхронизовались с плоской вершиной импульса зондирующего излучения.

Исследовались растворы  $SF_6$  концентрации  $N_1 = (1 \div 3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} = (0.7 \div 2.1) \cdot 10^{-4} \text{ мол. \%}$  в жидком криптоне, который предварительно подвергался низкотемпературной перегонке, а также в Кг с добавками посторонних веществ —  $O_2, CH_4$  и  $NO$ . Применялись криостаты с длиной оптического пути 5.5 и 30 мм, снабженные окнами из  $VaF_2$  и охлаждаемые парами азота. Все приводимые ниже данные получены при 140 К. Было установлено, что при этой температуре полоса колебания  $\nu_3 SF_6$  имеет дисперсионный контур и во всех изученных системах находится в точном резонансе с линией генерации  $P$  (28),  $\nu_0 = 936.8 \text{ см}^{-1}$ , на которую и был постоянно настроен источник  $L_1$ .

#### Нелинейное поглощение в криосистемах

Измерения потоков излучения, прошедшего через криостат с чистым криптоном ( $I_0$ ) и с раствором  $SF_6$  ( $I$ ), производились при полосе приемно-регистрирующего тракта 15 МГц. Экспериментальные данные о зависимости  $I = I(I_0)$  для двух значений линейной оптической плотности  $D_0$  приведены на рис. 2. Наблюдается весьма сильное насыщение изучаемого перехода, например, для раствора с  $D_0 = 8.5$  при  $I_0 = 1.5 \text{ МВт/см}^2$  пропускание возрастает в  $2 \cdot 10^3$  раза по сравнению с пропусканием в слабом поле.

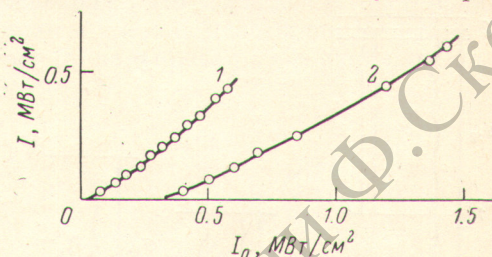
При достигнутых в настоящей работе уровнях накачки использованный ранее [1] формализм двухуровневой модели уже не обеспечивает полного согласия с опытом. При обработке экспериментальных данных о нелинейном поглощении в растворах SF<sub>6</sub> оказалось необходимым перейти к следующему приближению, а именно к модели трехуровневой схемы, включающей три нижних уровня колебательной моды ν<sub>3</sub> (рис. 3, а). В условиях квазистационарности уравнения баланса для такой модели имеют вид

$$\left. \begin{aligned} -\sigma_{01}I\Delta_{01} + P_{10}n_1 &= 0, \\ \sigma_{01}I\Delta_{01} - \sigma_{12}I\Delta_{12} + P_{21}n_2 - P_{10}n_1 &= 0, \\ \sigma_{12}I\Delta_{12} - P_{21}n_2 &= 0, \\ n_0 + n_1 + n_2 &= 1, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где  $\Delta_{01} = n_0 - (g_0 n_1 / g_1)$ ,  $\Delta_{12} = n_1 - (g_1 n_2 / g_2)$ ,  $n_i$  — заселенности,  $g_i$  — степени вырождения,  $\sigma_{if}$  — сечения поглощения,  $P_{fi} = \tau_{fi}^{-1}$  — вероятности безызлучательных переходов. Критерием применимости квазистационарного приближения является малость характерных времен колебательной релаксации в системе по сравнению с длительностью импульса накачки.

Рис. 2. Зависимость  $I(I_0)$  для раствора SF<sub>6</sub> в жидком Кг при 140 К.

1 —  $D_0 = 2.2$ , 2 — 8.5.



Как следует из [1], в рассматриваемом случае это условие выполняется.<sup>1</sup> Решение системы (1) дает

$$\left. \begin{aligned} \Delta_{01} &= \frac{1 + \sigma_{12}\tau_{21}\frac{g_1}{g_2}I}{1 + \left[ \sigma_{01}\tau_{10}\left(1 + \frac{g_0}{g_1}\right) + \sigma_{12}\tau_{21}\frac{g_1}{g_2} \right] I + \sigma_{01}\sigma_{12}\tau_{10}\tau_{21}\frac{g_0 + g_1 + g_2}{g_2} I^2}, \\ \Delta_{12} &= \frac{\sigma_{01}\tau_{10}I}{1 + \left[ \sigma_{01}\tau_{10}\left(1 + \frac{g_0}{g_1}\right) + \sigma_{12}\tau_{21}\frac{g_1}{g_2} \right] I + \sigma_{01}\sigma_{12}\tau_{10}\tau_{21}\frac{g_0 + g_1 + g_2}{g_2} I^2}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

После подстановки (2) в дифференциальную форму закона Ламберта—Беера

$$\frac{dI}{dz} = -N_1 I (\sigma_{01}\Delta_{01} + \sigma_{12}\Delta_{12})$$

и интегрирования получаем

$$\ln \frac{I_0}{I} + A \ln \frac{1 + aI_0}{1 + aI} + B(I_0 - I) = D_0, \quad (3)$$

где

$$\left. \begin{aligned} a &= \sigma_{12} \left( \tau_{10} + \tau_{21} \frac{g_1}{g_2} \right), \\ A &= \frac{\tau_{10} \left[ \sigma_{01} \left( \tau_{10} + \tau_{10} \frac{g_0}{g_1} - \tau_{21} \right) - \sigma_{12} \left( \tau_{10} + \tau_{21} \frac{g_1}{g_2} \right) \right]}{\sigma_{12} \left( \tau_{10} + \tau_{21} \frac{g_1}{g_2} \right)}, \\ B &= \tau_{21} \frac{\sigma_{01}\tau_{10}(g_0 + g_1 + g_2)}{\tau_{10}g_2 + \tau_{21}g_1}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

<sup>1</sup> В [1] допущена ошибка в определении статвесов комбинирующих состояний. В принятых там обозначениях правильная величина  $g_1/g_0$  равна 0.75, а уточненная оценка времени колебательной релаксации составляет 2 пс.

Из опытных данных о соотношениях между потоками  $I$  и  $I_0$  можно предельно параметры выражения (3)

$$a = 1.42 \text{ см}^2/\text{МВт}, A = 15.3, B = 0.$$

Рассчитанные с этими значениями параметров зависимости  $I(I_0)$  представлены на рис. 2 сплошными кривыми. Физический смысл результата  $B=0$  сводится, очевидно, к тому, что  $\tau_{21} \ll \tau_{10}$ . В этом случае формулы (4) упрощаются

$$a = \sigma_{12}\tau_{10}, A = \frac{\sigma_{10} [1 + (g_0/g_1)] - \sigma_{12}}{\sigma_{12}}. \quad (5)$$

Полуширина полосы поглощения  $\text{SF}_6$  в криптоне при 140 К составляет  $1.2 \text{ см}^{-1}$ . Принимая интегральную интенсивность этой полосы равной  $5.37 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{молек.}^{-1}$  [9], находим  $\sigma_{10} = 1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ ,  $\sigma_{21} = 8 \times 10^{-18} \text{ см}^2$  ( $g_0/g_1 = 1/3$ ) и  $\tau_{10} = 3 \text{ нс}$ .

Результат, по форме аналогичный (3), получится, если рассмотреть и другой вариант модели, также включающей два релаксационно связанных перехода (рис. 3, б). Здесь состоянием 3, в принципе, может быть любой терм ( $v_3 = 0; v_{i \neq 3} = 1$ ), а состоянием 4 — терм ( $v_3 = 1, v_{i \neq 3} = 1$ ). С учетом полученного на опыте  $B=0$  явные выражения для остальных параметров имеют вид

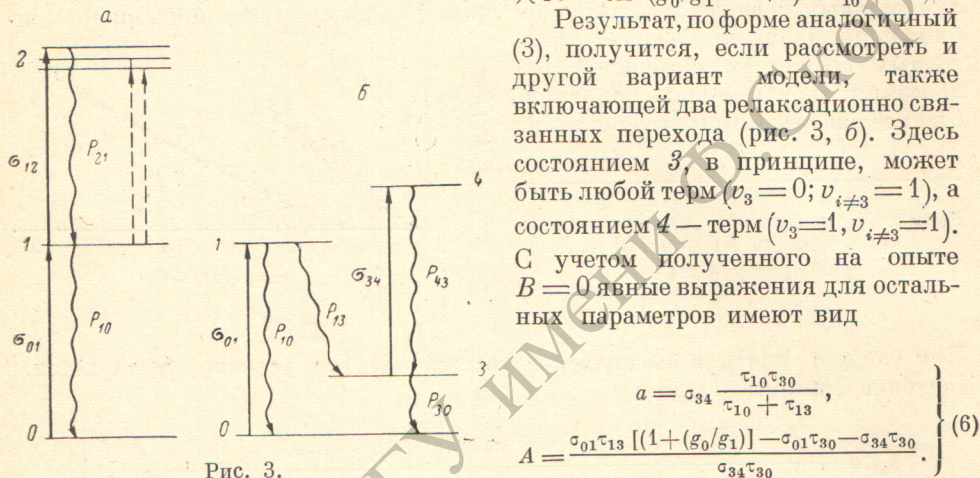


Рис. 3.

Сходный результат был получен ранее в [10]. Видно, что в (6) все еще входит больше неизвестных величин, чем может быть определено из экспериментальных данных, согласно (3). Можно допустить, как обычно [11], что  $\tau_{13} \ll \tau_{10}, \tau_{30}$ , тогда

$$a = \sigma_{34}\tau_{30}, A = \frac{\sigma_{01} - \sigma_{34}}{\sigma_{34}}; \quad (7)$$

отсюда находим  $\sigma_{34} = 6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$  и  $\tau_{30} = 4 \text{ нс}$ .

Очевидно, что в реальных условиях могут сосуществовать несколько релаксационных каналов восстановления заселенности основного состояния, и сами по себе данные о нелинейном поглощении еще не позволяют выделить доминирующий канал. В любом случае полученные результаты удовлетворительно согласуются как между собой, так и с найденным на основе двухуровневой модели (см. сноску<sup>1</sup>), поэтому можно считать, что  $\tau \approx 3 \text{ нс}$  представляет собой разумную оценку времени колебательной релаксации  $\text{SF}_6$  в жидком криптоне. Уменьшение по сравнению с  $\sigma_{01}$  сечений переходов из возбужденных колебательных состояний естественно приписать влиянию ангармоничности, благодаря которой эти переходы выходят из точного резонанса с излучением накачки, а также уширению верхних состояний.

Перейдем теперь к вопросу о влиянии на релаксацию  $\text{SF}_6$  посторонних веществ. На рис. 4, б, в, г приведены данные о поглощении в криосистемах с добавлением кислорода, метана и окиси азота, а штриховой линией показана для сравнения кривая для исходного раствора  $\text{SF}_6$  в чистом жидком криптоне при  $D_0 = 1.7$  (рис. 4, а). Видно, что введение в криосистему нескольких мольных процентов молекулярной примеси уже заметно сказыв-

Параметры нелинейности и времена релаксации SF<sub>6</sub>  
в криосистемах

Криосистема	$\alpha$ , см <sup>2</sup> /МВт.	$\tau$ , нс	$\tau$ (300 К), нс
Kr	1.42	3	5
Kr+O <sub>2</sub>	0.8	0.15	(0.17) *
Kr+CH <sub>4</sub>	0.5	0.06	0.03
Kr+NO	0.12	0.01	—

\* См. текст.

вается на насыщении поглощения. Это качественно согласуется с имеющимися литературными данными о сильном влиянии молекулярных примесей на скорость колебательной релаксации в простых жидкостях [12, 13]. Специальными опытами было установлено, что добавление посторонних веществ не сказывалось на положении и ширине полосы поглощения SF<sub>6</sub>. Поэтому при определении параметров (5) варьировались только параметры

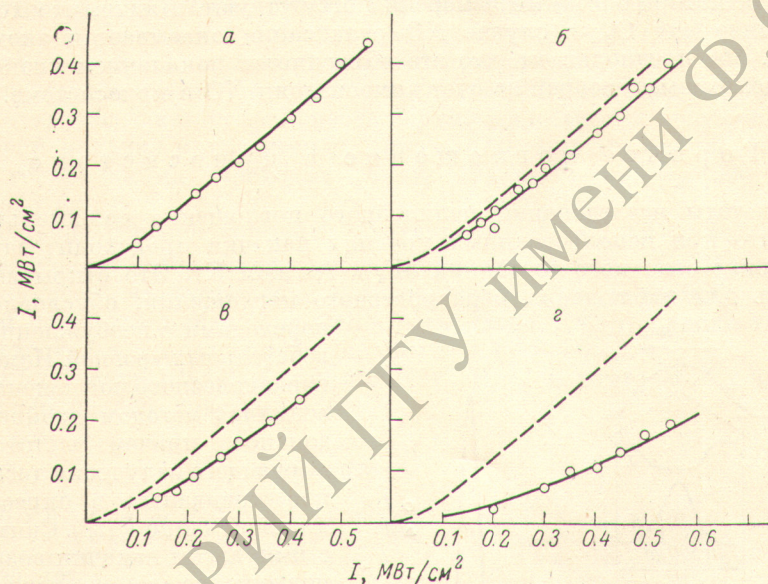


Рис. 4. Зависимость  $I(I_0)$  для растворов SF<sub>6</sub> при  $D_0=1.7$ .

а — Kr, б — Kr+O<sub>2</sub> (3.6 мол.%), в — Kr+CH<sub>4</sub> (3.4 мол.%), г — Kr+NO (3.6 мол.%).

нелинейности  $\alpha$ , найденные значения которых приведены в таблице. Рассчитанные с этими параметрами ( $A=15.3$ ,  $B=0$ ), согласно (3), зависимости  $I(I_0)$  изображены на рис. 4 сплошными кривыми.

Чтобы уточнить эффективность молекулярных примесей как релаксантов, воспользуемся соображением [4, 14], что релаксационные процессы в жидкостях поддаются описанию на основе представлений о бинарных взаимодействиях. Вероятность колебательной дезактивации  $P_{\text{набл.}} = \tau_{\text{набл.}}^{-1}$  в смеси можно тогда приближенно записать как

$$P_{\text{набл.}} = P(\text{Kr}) X(\text{Kr}) + P(\text{M}) X(\text{M}), \quad (8)$$

где  $X$  — доля компоненты смеси криптона (Kr) или примеси (M), а  $P$  — вероятности дезактивации, соответствующей компонентой, при плотности, равной плотности жидкого Kr при температуре опыта (600 амага). Определенные из (8) времена релаксации  $\tau(\text{M}) = P^{-1}(\text{M})$  также приведены в таблице.

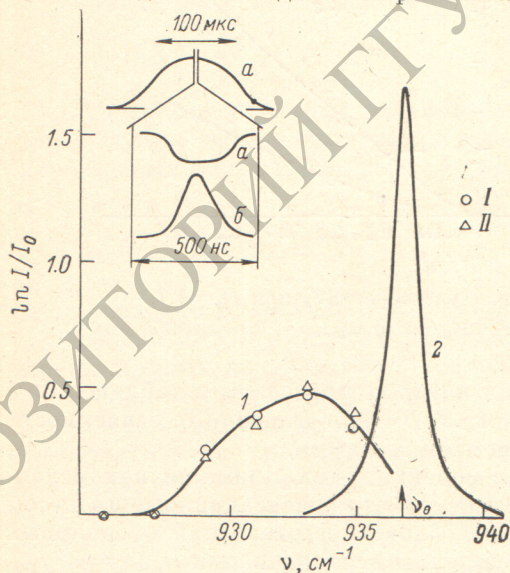
В работе [3] метод нелинейного поглощения был использован для оценки времени колебательной релаксации SF<sub>6</sub> в жидком кислороде.

Из-за присутствовавшей, как отмечают авторы, неопределенности в пространственном распределении интенсивности и длительности возбуждающего импульса излучения приводимая там величина  $\tau \approx 0.05$  нс, вероятно, является заниженной. Действительно, для другой системы ( $\text{CH}_3\text{F}$  в жидком Ar) в [3] было получено тем же методом время релаксации, в 3 раза меньшее по сравнению с найденным более точным методом двойного резонанса. Таким образом, наш результат  $\tau(\text{O}_2) = 0.15$  нс не находится в противоречии с оценкой [3].

Представляет интерес сравнить времена релаксации в криосистемах с имеющимися литературными данными для газовой фазы [15]. Пересчитанные на плотность криосистемы времена релаксации  $\text{SF}_6$  в смесях с криптоном и метаном при 300 К приведены в последнем столбце таблицы. Эти времена оказываются в удивительно близком согласии с полученными в настоящей работе; для Kr согласие будет почти точным, если учесть, что при понижении температуры от комнатной до 140 К время релаксации уменьшается в  $1.2 \div 2$  раза [16]. По данным работы [15], смеси с  $\text{N}_2$  и  $\text{Cl}_2$  характеризуются близкими значениями  $p\tau$  (300 К) — порядка  $10^2$  мкс · тор, что соответствует  $\tau = 0.17$  нс при наших плотностях. Можно было ожидать, что сходные времена получатся и при дезактивации кислородом и окисью азота, для которых прямые измерения отсутствуют. Видно, что хотя это справедливо для  $\text{O}_2$ , в случае NO релаксация оказывается аномально быстрой. Мы предполагаем, что это объясняется появлением низколежащих акцепторных уровней за счет димеризации NO в криосистеме.

### Горячее поглощение в криосистеме

Результаты исследования нелинейного поглощения свидетельствуют о том, что при использованных уровнях накачки происходит заметное опустошение основного состояния  $\text{SF}_6$  в жидком Kr. Это открывает возможность для наблюдения неравновесного поглощения, обусловленного



переходами с возбужденных колебательных уровней. Измерения неравновесного поглощения проводились методом двойного резонанса, причем частота зондирующего излучения дискретно перестраивалась в окрестности линии накачки  $P$  (28). Синхронно с импульсом накачки возникает поглощение зондирующего излучения, что иллюстрируется осциллограммами, изображенными на вставке к рис. 5. На том же рисунке представлен

Рис. 5. Горячее поглощение в растворе  $\text{SF}_6$  в жидком Kr.

$I$  —  $I_0 = 0.5$  МВт/см<sup>2</sup>;  $II$  —  $I_0 = 1.5$  МВт/см<sup>2</sup>. Осциллограммы: а — канал  $L_2$ ; б — канал  $L_1$ .

спектральный ход этого поглощения (кривая 1), максимум которого сдвинут на  $4.5 \text{ см}^{-1}$  в низкочастотную сторону относительно максимума контура поглощения в слабом поле (кривая 2).

Обнаруженное горячее поглощение связано, очевидно, с переходами из тех или иных колебательных состояний  $\text{SF}_6$ , заселяемых в результате лазерного возбуждения. Отметим, что положение горячей полосы не согласуется с предположением, что переход совершается из состояния  $\nu_6 = 1$ , поскольку в газовой фазе расстояние между полосами  $\nu_3$  и  $(\nu_3 +$

$+v_6) - v_6$  составляет  $1 \text{ см}^{-1}$  [17]. При переходе от газа к криосистеме постоянные ангармоничности обычно не изменяются [18, 19], поэтому такое же расстояние должно было бы сохраниться и в спектре раствора в жидком Кг. Как показали предварительные расчеты [7], положение горячей полосы находит объяснение, если считать, что основная роль принадлежит переходам с уровня  $v_3=1$  ( $F_{1u}$ ) в подуровни  $A_{1g}$  и  $E_g$  ангармонической структуры состояния  $v_3=2$ . Эти переходы показаны на рис. 3, а штриховыми стрелками.

Как видно из рис. 5, интенсивность полосы горячего поглощения в пределах ошибки не изменяется при увеличении плотности мощности накачки  $I_0$  от 0.5 до 1.5 МВт/см<sup>2</sup>. Если отвлечься от возможного вклада в формирование этой полосы со стороны других переходов, кроме указанных выше, можно воспользоваться выражениями (2), которые описывают движение заселенностей в трехуровневой системе, для оценки заселенности уровня  $v_3=1$ . При  $\tau_{21} \sim 0$  максимально возможная заселенность составляет

$$\lim_{I \rightarrow \infty} n_1 = \left(1 + \frac{g_0}{g_1}\right)^{-1} = \frac{3}{4}.$$

Как нетрудно убедиться, независимость интенсивности горячего поглощения от  $I_0$  объясняется тем, что уже при  $I_0=0.5 \text{ МВт/см}^2$  величина  $n_1$  достигает уровня 0.7, мало отличаясь от предельного.

Хотя сделанную оценку заселенности следует считать оценкой сверху, этот результат указывает на реальность получения инверсии заселенностей при лазерной накачке криосистемы. Доказательством послужило бы наблюдение генерации на переходах  $v_3-v_1$  ( $174 \text{ см}^{-1}$ ),  $v_3-v_2$  ( $306 \text{ см}^{-1}$ ) и  $v_3-v_5$  ( $425 \text{ см}^{-1}$ ).

Интегральное сечение горячих переходов  $v_3=1 \rightarrow 2$  ( $A_{1g}$ ,  $E_g$ ) в два раза превосходит сечение основного перехода  $v_3=0 \rightarrow 1$ . Принимая  $n_1=0.7$ , получаем, что отношение интегральных интенсивностей горячей и основной полос поглощения должно быть равно 1.4, что удовлетворительно согласуется с полученным на опыте  $1.1 \pm 0.4$ .

Авторы благодарны К. Г. Тохадзе и К. С. Рутковскому за обсуждение результатов и ценные советы.

#### Литература

- [1] А. П. Бурцев, М. О. Буланин. Письма ЖТФ, 4, 633, 1978.
- [2] В. В. Берцев, А. П. Бурцев. Опт. и спектр., 46, 214, 1979.
- [3] S. R. J. Brueck, T. F. Deutsch, R. M. Osgood, Jr. Chem. Phys. Lett., 51, 339, 1977.
- [4] S. R. J. Brueck, R. M. Osgood, Jr. J. Chem. Phys., 68, 4941, 1978.
- [5] H. Kildal, S. R. J. Brueck. Phys. Rev. Lett., 38, 347, 1977.
- [6] Н. В. Карлов, А. М. Прохоров. Усп. физ. наук, 123, 57, 1977.
- [7] М. О. Буланин, А. П. Бурцев, Т. Д. Коломийцева, Д. Н. Щепкин. Письма ЖЭТФ, 29, 47, 1979.
- [8] В. В. Берцев, М. О. Буланин, И. А. Попов. Опт. и спектр., 45, 622, 1978.
- [9] P. N. Schatz, D. F. Hornig. J. Chem. Phys., 21, 1516, 1953.
- [10] L. Huff, L. G. DeShazer. J. Opt. Soc. Am., 60, 157, 1970.
- [11] M. Hercher. Appl. Opt., 6, 947, 1967.
- [12] W. F. Salaway, G. E. Ewing. J. Chem. Phys., 63, 2842, 1975.
- [13] N. Legay-Sommaire, F. Legay. Chem. Phys. Lett., 52, 213, 1977.
- [14] P. K. Davis, I. Oppenheim. J. Chem. Phys., 57, 505, 1972.
- [15] J. I. Steinfeld, I. Burak, D. G. Sutton, A. V. Nowak. J. Chem. Phys., 52, 5421, 1970.
- [16] К. С. Рутковский, К. Г. Тохадзе. ЖЭТФ, 75, 408, 1978.
- [17] R. S. McDowell, J. P. Aldridge, R. F. Holland. J. Phys. Chem., 80, 1203, 1976.
- [18] М. О. Буланин. J. Molec. Struct., 19, 59, 1973.
- [19] В. В. Берцев, М. О. Буланин, Т. Д. Коломийцева. Опт. и спектр., 35, 277, 1973.

Поступило в Редакцию 15 января 1979 г.