

Из осциллограммы рис. 2 также видно, что существует приблизительное равенство относительных величин сброса населенности 3H_4 и приращения населенности 3F_4 в процессе генерации (рис. 2), свидетельствующее о близости абсолютных значений населенностей 3H_4 - и 3F_4 -уровней, т. е. возможно возбуждение генерации на переходе ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$. Нам удалось получить ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ генерацию ($\lambda_r = 1.48 \pm 0.015$ мкм) с порогом ~ 100 Дж в резонаторе, образованном диэлектрическими зеркалами с пропусканием 0.5 % в области 1.47 мкм. Следует заметить, однако, что кристаллы GS GG плохо подходят для реализации потенциала лазерного канала ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ вследствие неблагоприятного спектрального распределения соответствующей люминесценции: в ней отсутствует спектральная концентрация испускания на выделенном межштатковском переходе.

Что же касается лазерного канала ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$, то, по нашему мнению, реализация эффективной генерации его в кристаллах GS GG-Cr возможна, для чего следует, с одной стороны, снизить неактивные потери, а с другой стороны, — усилить передачу энергии $Cr \rightarrow Tm$ за счет повышения концентрации Tm. Четырехуровневая схема генерации, длительное время затухания уровня 3H_4 делают это реальным.

Литература

- [1] Жариков Е. В., Осико В. В., Прохоров А. М., Щербаков И. А. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1984, т. 84, № 7, с. 1330—1342.
- [2] Pruss D., Huber G., Beimowski A., Laptev V. V., Shcherbakov I. A., Zharikov Y. V. — Appl. Phys., 1982, v. B28, p. 355—358.
- [3] Жариков Е. В., Житков М. Б., Зверев Г. М. — Квант. электрон., 1983, т. 10, № 10, с. 1962—1963.
- [4] Hobrock L. M., DeShazer L. G., Krupke W. F., Keig G. A., Witter D. E. — Digest of Technical papers VII Internat. Quantum Electronics Conf. Montreal, 1972, p. 15—16.

Поступило в Редакцию 11 июня 1985 г.

О ТЕМПЕРАТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ ИК ПОЛОСЫ ν (ОН) МЕТАНОЛА ВО ФРЕОНАХ

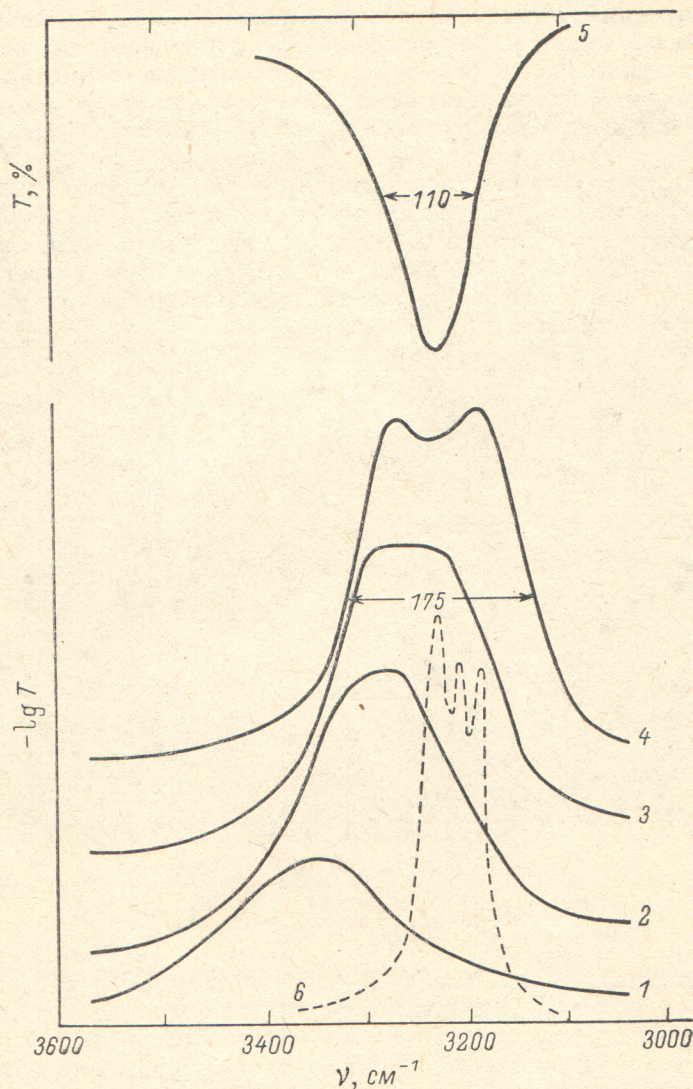
Розенберг М. Ш., Йогансен А. В.

В ходе исследования ИК спектров спиртов мы проследили, в частности, изменения полосы ν (ОН) при глубоком охлаждении 0.2 М раствора метанола- d_3 во фреоне 11, повторив опыт [1]. В жидком растворе эта полоса полимерных ассоциатов метанола плавно сужается и смещается подобно растворам других спиртов [2]. Около 155 К полоса сразу изменяет форму, заметно расширяется и смещается вверх, а далее почти не меняется (см. таблицу); это все совпадает с наблюдениями [1].

Скачок вызывает кристаллизация фреона 11, видная и глазом, и по спектру, в котором сразу появляется резкая полоса 3130 см^{-1} кристаллов (полоса 3150 см^{-1} жидкого фреона впятеро шире и незаметна в слое 0.1 мм). Из раствора кристаллизуется, как обычно, чистый фреон 11 и остается аморфная метанольная фаза, видимо, близкая к чистому метанолу. Действительно, при отогреве образца метанольная фаза кристаллизуется обычным образом: около 150 К одиночная ОН-полоса скачком превращается в характерный дублет $3295, 3200\text{ см}^{-1}$ кристаллического метанола.

Ширина рассматриваемой полосы отчасти обусловлена межмолекулярным резонансом (спариванием) ОН-колебаний соседних ассоциированных молекул метанола [3]. В частности, резкое расширение при 155 К полосы «выжатого» из кристаллизирующегося фреона 11 метанола вызвано именно увеличением спаривания, точнее большим его проявлением в ИК спектре. Независимое

от температуры спаривание сказывается тем сильнее, чем уже полоса изолированного осциллятора, т. е. чем ниже температура, нивелируя наблюдаемую ширину полосы, это маскирует ее истинную температурную зависимость. Действительно, изотопное разбавление спирта всюду сужает полосу тем сильнее, чем ниже температура (см. таблицу). В аморфном метаноле спаривание не приводит к расщеплению ИК полосы $\nu(\text{OH})$, как в кристалле; видно лишь



ИК спектры чистого (1—4) и изотопноразбавленного (5) изопропанола (1.5 М) в смеси метилциклогексан—н-пентан (1 : 2.6) при разных температурах.

1 — 300, 2 — 200, 3 — 150, 4 — 20 К, 5 — кристаллический изотопноразбавленный изопропанол.

сужение широкой полосы изотопным разбавлением спирта. Однако и в стекле спаривание может проявляться нагляднее. Так, в ИК спектре стеклующегося при ~ 100 К раствора изопропанола (см. рисунок) видно расщепление полосы в дублет син- и антифазных колебаний $\cdots\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{H}\cdots$. Помимо большей ширины компонент дублет стекла подобен дублету кристаллического спирта; сходно соотношение компонент и близки их расщепление и частота центра: 85 и 3220 против 90 и 3180 cm^{-1} в кристалле (все при 25 К). Вероятно, ассоциаты изопропанола в стекле — это те же зигзагообразные цепочки сопряженных Н-связей, что и в кристалле. Изотопное разбавление устраняет спаривание, но и суженные так полосы холодного стекла остаются намного более широкими, чем полосы холодных изотопно-разбавленных кристаллов спирта

Параметры (см^{-1}) полосы $\nu(\text{OH})$ в растворах CD_3OH

T, K	Во фреоне 11		Во фреоне FR	
	ширина	максимум	ширина	максимум
240	205 *	—	224	3300
220	190 (180)	3280 (300)	210	3285
200			200	3268
170	175 *	—	180	3246
160	170 (150)	3235 (65)	174	3236
150	210 *	—	182	3230
125			150	3208
100	200 (150)	3232 (58)	95	3158
50			75	3142
20	195 (130)	3218 (37)	68	3135
6	190 *	—	—	—

Примечание. В скобках — значения для изотопноразбавленного ОН: $\text{OD} = 0.11$ метанола (ширина и две последние цифры максимума). * Данные [1].

(ширина 15 см^{-1} у изопропанола, см. рисунок); появляющаяся «тонкая структура» полос кристаллов здесь не обсуждается.

Вышеупомянутая полоса 3130 см^{-1} на спектрограммах доказывает, что в [1] наблюдали кристаллизацию (а не постулированное стеклование) фреона 11, приписав эффект динамике изолированной Н-связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ и успешно описывая его в терминах модуляционной теории уширения полос, в частности, описывая скачок ширины при 155 K , как изменение режима случайной модуляции Н-колебания. На основании сказанного опыт [1] не подтверждает, а, напротив, дискредитирует указанную теорию, а также частные заключения [1].

Аналогичный раствор метанола в действительно стеклующейся смеси фреонов FR по Сандорфи [2] дает иные спектры. Во всем диапазоне охлаждения полоса $\nu(\text{OH})$, как обычно, монотонно и плавно сужается и смещается вниз (см. таблицу). Выше 160 K , пока фреоны жидкие, спектры мало различаются. Напротив, ниже 100 K в застеклованном фреоне FR полоса в 2.5 раза уже, чем в случае фреона 11, и сильнее меняется с температурой. Существенное и довольно резкое, но не скачкообразное сужение полосы в районе стеклования — это необычная особенность раствора метанола во фреоне FR; обычно при стекловании спиртов и их растворов наблюдали только замедление температурного хода. Вероятно, что эта особенность вызвана перестройкой ассоциатов метанола возможно в такие симметричные циклы, в ИК спектре которых проявляется в силу симметрии лишь одно из спаренных Н-колебаний.

Литература

- [1] Bournay J., Robertson G. N. — Nature, 1978, v. 275, p. 46.
- [2] Sondorfy C. — Can. J. Spectr., 1972, v. 17, N 1, p. 24.
- [3] Perchard C., Perchard J. P. — J. Raman Spectroscopy, 1975, v. 3, p. 277.

Поступило в Редакцию 13 июня 1985 г.