

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНЫХ ПОТЕРЬ В РЕЗОНАТОРЕ ЛАЗЕРА

Г. П. Беликова, Э.А. Свириденков и А. Ф. Сучков

Разработан метод обнаружения сверхслабых линий поглощения газов, повышающий чувствительность абсорбционного анализа на 5—6 порядков. Метод основан на увеличении эффективной оптической длины в поглощающей ячейке, помещенной внутри резонатора лазера с неоднородно уширенной полосой усиления активной среды. Теоретически и экспериментально показано, что в таких лазерах коэффициенты усиления не зависят от спектрального распределения излучения. Экспериментально получена чувствительность 10^{-7} см $^{-1}$, что соответствует концентрациям исследуемых веществ (HN_3 , CNH и др.) до 10^{-10} г/см $^{-3}$.

Введение

Как известно, исследование высоковозбужденных колебательно-вращательных состояний молекул затруднено, так как коэффициенты поглощения при переходах молекул в эти состояния очень малы. Спектры поглощения для этих переходов исследуются обычно с помощью многоходовых кювет с длиной оптического пути в сотни метров и требуют многочасовых экспозиций.

Нами разработан метод обнаружения слабых поглощений газов [1, 2] с коэффициентами поглощения $\leq 10^{-7}$ см $^{-1}$. Метод основан на высокой чувствительности спектра генерации лазера с неоднородно-уширенной полосой усиления к наличию узких линий поглощения в резонаторе лазера.

Если в резонатор лазера ввести вещество, обладающее узкими линиями поглощения в области генерации, то излучение генерации будет поглощаться в этих линиях при многократном прохождении через вещество. Эффективная толщина поглощающего слоя будет определяться длиной генерации и может достигать величины $3 \cdot 10^7$ см.

Ограничение на эффективную длину оптического пути накладывается спонтанным излучением квантового генератора.

Интенсивность излучения генерации определяется потерями в резонаторе и усилением в активном веществе. Для того чтобы линии поглощения исследуемого вещества проявились в спектре генерации, необходимо, чтобы коэффициент усиления во всем диапазоне генерируемых частот оставался постоянным. Этого можно достичь, используя в качестве активного элемента вещество с неоднородно-уширенной полосой усиления [2].

Метод обнаружения слабых линий поглощения

Неоднородно-уширенный контур усиления лазера на стекле с Nd^{3+} образуется из-за перекрытия однородно-уширенных контуров $g(\omega, \omega')$ отдельных ионов Nd^{3+} , находящихся в различных локальных электрических полях в стеклянной матрице.

Усиление света частоты ω , $W(\omega)$ обусловливается взаимодействием его с ионами Nd^{3+} , лежащими в пределах однородного контура $g(\omega, \omega')$.

Число фотонов в резонаторе определяется усилением, потерями и спонтанным излучением

$$\frac{dW(\omega)}{dt} = c\sigma W(\omega) \int_{-\infty}^{\infty} N(\omega') g(\omega, \omega') d\omega' - \frac{W(\omega)}{T_{\phi}(\omega)} + \rho(\omega). \quad (1)$$

В этом уравнении первый член описывает усиление. Здесь c — скорость света; σ — сечение индуцированного излучения, N — число активных частиц; второй член описывает потери, причем $T_{\phi}(\omega)$ — время жизни фотона в резонаторе и $\rho(\omega)$ — мощность спонтанного излучения, выраженная в числе фотонов, испускаемых в один тип колебаний в 1 сек.

Под действием света происходит выгорание числа активных частиц. Уравнение баланса для числа активных частиц описывается следующим образом:

$$\frac{dN(\omega)}{dt} = -c\sigma N(\omega) \int_{-\infty}^{\infty} W(\omega') g(\omega, \omega') d\omega' + P - \frac{N(\omega)}{\tau}. \quad (2)$$

В этом уравнении первый член описывает выгорание, второй — мощность накачки, выраженную в числе активных частиц, создаваемых в 1 секунду, и третий член описывает спонтанный уход активных частиц со временем жизни τ .

Эти уравнения написаны в пренебрежении конечной величиной неоднородной ширины полосы усиления и миграцией энергии по неоднородному контуру.

В стационарном случае, когда потери не зависят от частоты,

$$T_{\phi}(\omega) \equiv T_0. \quad (3)$$

Из уравнений (1) и (2) получаются выражения для W_0 и N_0

$$W_0 = T_0 \left(P - \frac{1}{c\sigma\tau} + \rho \right) + \frac{\rho}{c\sigma\tau \left(P - \frac{1}{c\sigma\tau} + \rho \right)}, \quad (4)$$

$$N_0 = \frac{1}{c\sigma T_0} + \frac{\rho}{c\sigma W_0}. \quad (5)$$

Коэффициент усиления

$$K = Nc\sigma = \frac{1}{T_0} - \frac{\rho}{W_0} \quad (6)$$

в этом случае остается постоянным во всем диапазоне генерируемых частот и оказывается ниже уровня потерь на величину, обусловленную спонтанным излучением.

Если в резонатор ввести потери, зависящие от частоты следующим образом:

$$\frac{1}{T_{\phi}(\omega)} = \frac{1}{T_0} + \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \cos \frac{2\pi\omega}{\Delta\omega}, \quad \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \ll \frac{1}{T_0}, \quad (7)$$

то в спектре излучения появится структура вида

$$W(\omega) = W_0 + \Delta W \cos \frac{2\pi\omega}{\Delta\omega}, \quad \Delta W \ll W_0. \quad (8)$$

Если однородно-уширенная линия отдельного иона Nd^{3+} имеет дисперсионный контур шириной γ

$$g(\omega, \omega') = \frac{\gamma}{2\pi \left[(\omega - \omega')^2 + \left(\frac{\gamma}{2} \right)^2 \right]}, \quad (9)$$

то выражение для спектрального распределения числа активных частиц будет

$$N(\omega) = N_0 - \Delta N \cos \frac{2\pi\omega}{\Delta\omega}, \quad (10)$$

где

$$\Delta N = \frac{c\sigma N_0^2}{P} \Delta W e^{-\pi\gamma/\Delta\omega} \quad (11)$$

и для коэффициента усиления

$$\begin{aligned} k(\omega) &= c\sigma \int_{-\infty}^{\infty} N(\omega') g(\omega, \omega') d\omega' = k_0 - \Delta N c\sigma e^{-\pi\gamma/\Delta\omega} \cos \frac{2\pi\omega}{\Delta\omega} = \\ &= k_0 - \frac{c^2\sigma^2 N_0^2}{P} \Delta W e^{-2\pi\gamma/\Delta\omega} \cos \frac{2\pi\omega}{\Delta\omega}. \end{aligned} \quad (12)$$

Из выражения (12) видно, что и в этом случае коэффициент усиления $k(\omega)$ остается достаточно постоянным, если $\Delta\omega \ll 2\pi\gamma$.

Таким образом, если в спектре излучения генерации есть узкие линии с шириной, меньше однородной ширины, то они вызывают выгорание по всему однородному контуру и величина этого выгорания при достаточной узости линий мала. Другими словами, однородное уширение линий ионов активного вещества как бы усредняет распределение активных частиц по спектру, а вместе с ним и спектральное распределение коэффициента усиления.

Спектральная неоднородность излучения ΔW , обусловленная частотно-зависимыми потерями $\Delta(1/T)$, при многократном прохождении света в резонаторе будет возрастать. Однако коэффициент усиления, как говорилось выше, будет оставаться постоянным во всем диапазоне генерируемых частот. Это приведет к тому, что даже очень малые частотно-зависимые потери дадут заметные изменения в спектральном распределении излучения генерации.

Связь между распределением излучения и потерями выражается следующим образом:

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\frac{1}{T}} \left(\frac{\rho T_0}{W_0} + \frac{W_0}{PT_0} e^{-\frac{2\pi\gamma}{\Delta\omega}} \right)^{-1}. \quad (13)$$

В выражении (13) $\rho T_0/W_0$ есть отношение мощности спонтанного шума к мощности генерации и равно отношению числа фотонов, спонтанно излученных в один тип колебания, к числу индуцированно излучаемых фотонов в единицу времени. W_0/PT_0 есть отношение мощности генерации к мощности накачки и по порядку величины равно единице.

Таким образом, если в резонаторе лазера присутствуют линии поглощения с шириной ΔW , такой, что

$$\frac{W_0}{PT_0} e^{-\frac{2\pi\gamma}{\Delta\omega}} \ll \frac{\rho T_0}{W_0},$$

то в спектре генерации будет наблюдаться структура уже при изменении потерь в резонаторе лазера на величину

$$\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\frac{1}{T_0}} \sim \frac{\rho T_0}{W_0} \sim 10^{-4} \div 10^{-6}.$$

Таким образом, лазер с неоднородно-уширенной полосой рабочего перехода может быть использован для обнаружения слабых линий поглощения газов.

Для исследований слабых поглощений газов нами применялся лазер на стекле с Nd^{3+} (длина волны генерации $\lambda=1.06$ мкм, $\nu=9434$ см $^{-1}$), работавший в режиме свободной генерации. Ширина спектра генерации составляла примерно 100 см $^{-1}$.

Распределение интенсивности в спектре генерации лазера с Nd^{3+} сильно зависит от частотно-зависимых потерь, поэтому в схеме установки особое внимание обращалось на устранение селективирующих элементов резонатора. Торцы активного элемента были срезаны под углом Брюстера, а сферические зеркала наносились на подложки, толщиной 3 см с углом скоса задней поверхности 10°. Одно из зеркал одновременно являлось окном кюветы для исследуемых веществ. Вторым окном служил торец активного элемента. Длина кюветы составляла 40 см. Кювета была снабжена системой напуска и откачки исследуемого вещества, позволяющим изменять давление от 1 атм. до 10^{-2} мм рт. ст.

В некоторых случаях исследование поглощений с высоких колебательных уровней проводилось при электрическом разряде в кювете. Для создания разряда в кювету впаивались молибденовые электроды с расстояниями 3, 10, и 30 см. Разряд создавался с помощью импульсного трансформатора, через первичную обмотку которого разряжался конденсатор емкостью $C=120$ мкф при напряжении $V=300$ в. Разряд был синхронизован с поджигом ламп накачки лазера и имел длительность порядка 200 мксек. Длительность генерации составляла примерно 600 мксек. Спектр генерации регистрировался спектрографом с дифракционной решеткой 600 штр./мм, работающей во втором порядке. Дисперсия была 5.1 Å/мм. Теоретическая разрешающая сила была 84 000.

Исследование спектров поглощения газов в области $\lambda \sim 1.06$ мкм

В настоящей работе нами исследовался спектр поглощения ряда газобразных веществ, представляющих интерес как с научной, так и с технической точки зрения. Наиболее удобными для исследований оказываются

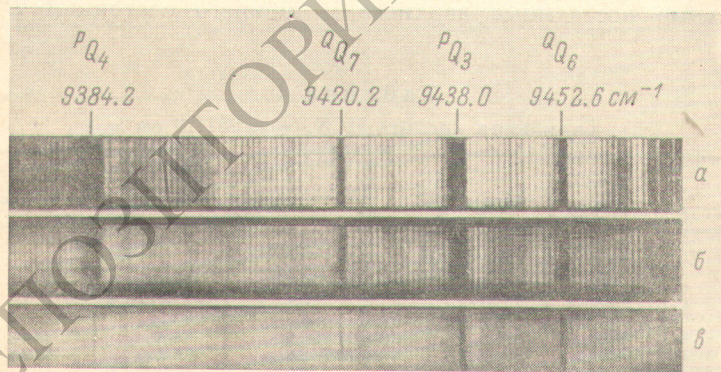


Рис. 1. Спектр поглощения азотисто-водородной кислоты NH_2NH_2 при различном парциальном давлении газа.

P мм рт. ст.: а — 1; б $\approx 10^{-1}$, в $\approx 10^{-4}$.

водородосодержащие молекулы, так как частота второго обертона R—H-колебаний лежит вблизи исследуемой области спектра ($\lambda \sim 1.06$ мкм).

Ниже приводятся результаты исследований спектров поглощения различных веществ.

1. Азотистоводородная кислота — HN_3 . На рис. 1 приведены спектры поглощения HN_3 при различных парциальных давлениях. Стрелками отмечены линии поглощения, соответствующие вращательным переходам PQ_4 , Q_7 , PQ_3 и Q_6 , относящимся к колебательному переходу (00000 $\rightarrow$ 30000). Тонкая вращательная структура обусловлена переходами с изменением вращательных моментов, направленных перпендикулярно оси молекулы [3]. Слабая линия PQ_4 экспериментально ранее не наблюдалась даже при толщине слоя 400 см и давлении 400 мм рт. ст.

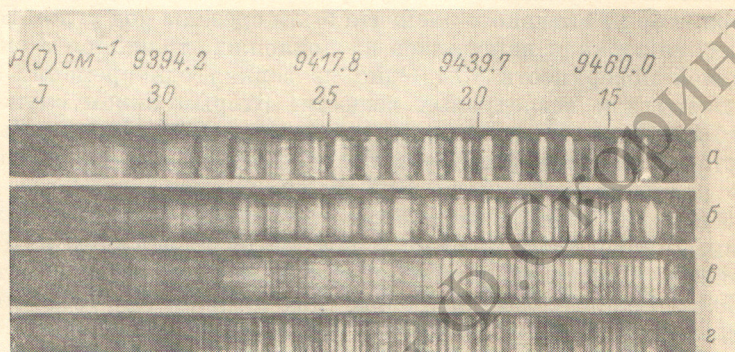


Рис. 2. Спектр поглощения синильной кислоты HCN при различном парциальном давлении газа.

а — $P \approx 1$; б — $P \approx 10^{-1}$; в — $P \approx 10^{-2}$ мм рт. ст., г — спектр HCN при электрическом разряде.

[4]. В нашем случае длина поглощающего слоя была 40 см и минимальное парциальное давление, при котором еще заметна линия PQ_4 , было 10^{-4} мм рт. ст.

Таким образом, наш метод позволяет обнаруживать поглощения газов с чувствительностью в 10^7 раз большей, чем обычные методы инфракрасной спектроскопии.

2. Синильная кислота HCN. Столь высокая чувствительность позволила нам обнаружить в HCN неизвестную ранее полосу поглощения. Спектр приведен на рис. 2. По этому спектру были определены вращательные постоянные верхнего и нижнего состояний $B'' = 1.4797$

Таблица 1
Синильная кислота HCN, $\nu_0 = 9511.8 \text{ см}^{-1}$

<i>I</i>	$\nu_{\text{набл.}}, \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{вычисл.}}, \text{ см}^{-1}$	<i>I</i>	$\nu_{\text{набл.}}, \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{вычисл.}}, \text{ см}^{-1}$
14	9464.6	9464.15	24	9422.3	9422.37
15	9460.0	9460.3	25	9417.8	9417.82
16	9455.9	9456.4	26	9413.3	9413.2
17	9451.8	9452.3	27	9408.5	9408.52
18	9448.3	9448.2	28	9403.8	9403.78
19	9443.9	9444.15	29	9338.9	9398.96
20	9439.7	9439.98	30	9394.2	9394.09
21	9435.7	9435.66	31	9389.0	9389.14
22	9431.3	9431.18	32	9384.3	9384.18
23	9426.7	9426.86			

и $B' = 1.4460$ и частота перехода $\nu_0 = 9511.8 \text{ см}^{-1}$. В табл. 1 приведены результаты вычисленных частот *P*-ветви этой полосы. Как видно, они хорошо совпадают с экспериментально наблюдаемыми частотами.

Проверкой на ЭВМ всех возможных переходов было установлено, что обнаруженная полоса относится к колебательному переходу ($02^{\circ}0 \rightarrow 02^{\circ}3$) с $\nu_0 = 9511.8 \text{ см}^{-1}$. Нижнее состояние для этого перехода лежит на 1424 см^{-1} выше основного и при комнатной температуре в этом состоянии находится $\sim 10^{-3}$ молекул. Тем не менее колебательно-вращательный спектр поглощения наблюдался нами до давлений 10^{-3} мм рт. ст., т. е. даже по этой слабой полосе можно обнаруживать примесь сильной кислоты в воздухе до концентраций 10^{-6} моль/моль.

Дополнительные наблюдающиеся линии поглощения, очевидно, обусловлены переходом ($13^{\circ}0 \rightarrow 13^{\circ}3$) с $\nu_0 \approx 9464 \text{ см}^{-1}$. Относительную интенсивность этих линий можно увеличить, если увеличить концентрацию

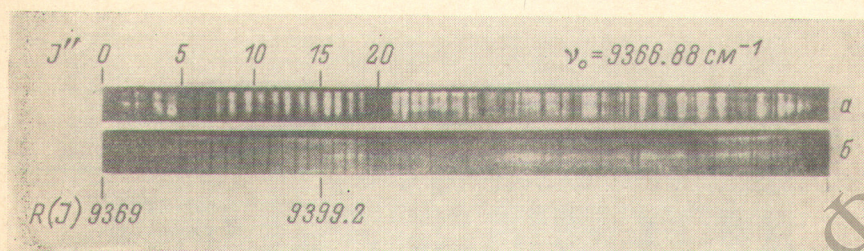


Рис. 3. Спектр поглощения ацетилена C_2H_2 ($00000^{\circ} \rightarrow 21001^{\circ}$).

а — большая концентрация C_2H_2 , б — малая концентрация C_2H_2 .

молекул, находящихся на уровне ($13^{\circ}0$), отстоящем от основного на $\approx 2110 \text{ см}^{-1}$. Это можно сделать за счет электронно-колебательной релаксации, например, с помощью электрического разряда в HCN. На рис. 2, г приведен спектр поглощения синильной кислоты во время электрического разряда. Отчетливо видно изменение интенсивностей различных линий поглощения и появление ряда новых линий, очевидно, соответствующих поглощению с более высоких возбужденных состояний HCN или ее радикалов.

Таблица 2

Ацетилен C_2H_2 , $\nu_0 = 9366.88 \text{ см}^{-1}$, $B'' = 1.1769 \text{ см}^{-1}$, $B' = 1.1570 \text{ см}^{-1}$

I	$\nu_{\text{набл.}}, \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{вычисл.}}, \text{ см}^{-1}$	I	$\nu_{\text{набл.}}, \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{вычисл.}}, \text{ см}^{-1}$
0	9369.0	9369.2	11	9392.1	9392.02
1	9371.4	9371.2	12	9393.9	9393.86
2	9373.7	9373.7	13	9395.8	9395.66
3	9375.9	9375.9	14	9397.2	9397.42
4	9378.2	9378.05	15	9399.2	9399.13
5	9380.3	9380.05	16	9401.1	9400.81
6	9382.4	9382.24	17	9402.7	9402.45
7	9384.3	9384.28	18	9404.2	9404.05
8	9386.3	9385.28	19	9405.6	9405.6
9	9388.3	9388.23	20	9407.1	9407.1
10	9390.2	9390.15			

3. Ацетилен C_2H_2 . На рис. 3 приведены спектры поглощения ацетилена при двух различных давлениях. Наблюдаемое поглощение, по всей вероятности, соответствует колебательному переходу ($00000^{\circ} \rightarrow 21001^{\circ}$) с $\nu_0 = 9366.88 \text{ см}^{-1}$.

Следует отметить, что определенная нами частота несколько отличается от частоты $\nu_0 = 9366 \text{ см}^{-1}$, определявшейся другими авторами [5]. В табл. 2 приведены экспериментальные и вычисленные значения частот R-ветви этой полосы и установленные нами значения вращательных

постоянных. Расхождение лежит в пределах разрешающей способности спектрографа. На приведенных спектрах видно, что при больших концентрациях линии поглощения насыщаются, так как эффективная толщина слоя достигает десятков километров. При малых концентрациях, когда эффективный коэффициент поглощения меньше единицы, глубина «провалов» в спектре генерации линейно зависит от показателя поглощения.

Это хорошо иллюстрируется распределением интенсивностей в спектре поглощения ацетилена при малой концентрации (рис. 3, б). Интенсивности линий с четными и нечетными J относятся как 3 : 1.

4. Вода H_2O . При изучении распространения света лазера на стекле с Nd^{3+} в атмосфере большой интерес представляют линии поглощения атмосферного воздуха в области 1.06 мкм.

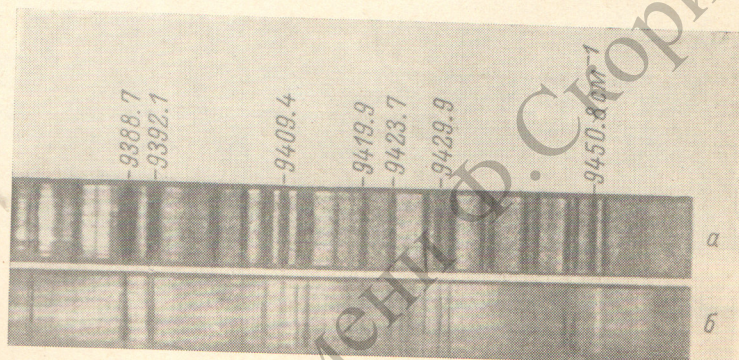


Рис. 4. Спектр поглощения паров воды H_2O .

a — спектр паров воды при $100^\circ C$, $p=760$ мм рт. ст.; *б* — спектр генерации в воздухе при $20^\circ C$, $P=12$ мм рт. ст.

На рис. 4, б представлен спектр генерации, когда в резонаторе находился слой воздуха толщиной 40 см с влажностью 70% при комнатной температуре. Отчетливо видны линии поглощения.

Для того чтобы выяснить природу этих линий, кювета заполнялась парами воды при температуре $100^\circ C$ и при атмосферном давлении. Спектр поглощения воды представлен на рис. 4, а. Из сопоставления спектров *a* и *б* видно, что линии поглощения, наблюдающиеся в воздухе, принадлежат парам воды. Это поглощение также необходимо учитывать при изучении спектра генерации лазера на стекле с Nd^{3+} , например при создании лазеров, работающих в режиме самосинхронизации мод.

Выводы

Приведенные выше результаты показывают, что предлагаемый нами метод селективных потерь в резонаторе позволяет по крайней мере на 6 порядков повысить чувствительность инфракрасного абсорбционного анализа. Во всех приведенных нами примерах мы работали на краях колебательно-вращательных полос обертонов второго порядка, тем не менее концентрации обнаруживаемых примесей газов составляли $\sim 10^{-9}$ г/см³. Если работать в центрах полос поглощения на основных частотах (с большими силами осцилляторов), то можно довести чувствительность метода до 10^{-12} г/см³. Нам представляется перспективным для расширения спектральной области исследований использование лазеров на красителях.

Так как интенсивность генерации лазера достаточно велика, спектры поглощения регистрируются за время одной вспышки, т. е. $< 10^{-4}$ сек. Это позволит применить разработанный метод при изучении промежуточных продуктов химических реакций, например, свободных радикалов и заселенностей различных колебательных уровней при отсутствии термодинамического равновесия.

Авторы приносят благодарность М. Д. Галанину и А. Н. Ораевскому за интерес к работе, Н. П. Голубевой, Л. А. Пахомычевой, Л. В. Титовой, а также Е. П. Маркину за помощь в работе.

Литература

- [1] А. Ф. Сучков. Препринт ФИАН, 1970.
- [2] Л. А. Пахомычева, Э. А. Свириденков, А. Ф. Сучков, Л. В. Титова, С. С. Чурилов. Письма в ЖЭТФ, 12, 60, 1970.
- [3] E. N. Eyster. J. Chem. Phys., 6, 135, 1940.
- [4] Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, М., 1949.
- [5] T. Y. Wu. J. Chem. Phys., 8, 489, 1940.

Поступило в Редакцию 21 июля 1972 г.
