

НАБЛЮДЕНИЕ ГОРЯЧЕГО КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ПЕРЕХОДА В СПЕКТРЕ ν_6 В КРИОСИСТЕМЕ ПРИ 140 К.

*М.О.Буланин, А.П.Бурцев, Т.Д.Коломийцова,
Д.Н.Щепкин*

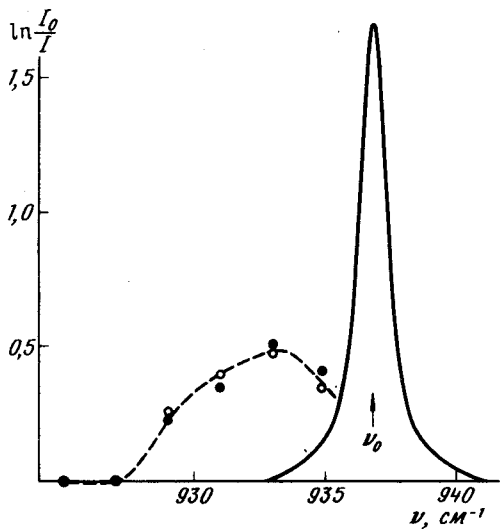
Впервые обнаружено поглощение с возбужденного колебательного уровня $\nu_3 = 1$ SF_6 в жидком Кг. Оценена заселенность этого уровня при оптической накачке и показано, что неравновесное поглощение обусловлено переходами в подуровни ангармонической структуры состояния $\nu_3 = 2$.

Сведения о структуре и ангармонических сдвигах возбужденных колебательных термов молекул необходимы для качественной интерпретации явлений, происходящих в сильных полях ИК излучения. Обнаруженное ранее [1] нелинейное поглощение в полосе ν_3 шестифтористой серы в жидком криптоне указывает на возможность заметного опустошения основных состояний молекул в разбавленных растворах при низких температурах. Это является предпосылкой для постановки экспериментов по наблюдению спектров поглощения криосистем в неравновесных условиях, а известные преимущества спектроскопии криосистем [2] обеспечивают благоприятные условия для получения данных об ангармонической структуре возбужденных состояний.

Наблюдения проводились методом двойного ИК резонанса. Раствор SF_6 в Кг концентрации $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ возбуждался импульсом излуче-

ния длительностью на полувысоте ~ 150 нсек. Частота возбуждающего излучения (линия $P(28)$, $\nu_0 = 936,8 \text{ см}^{-1}$) при температуре раствора 140 К совпадает с максимумом полосы поглощения SF_6 . Источник зондирующего излучения, частота которого дискретно перестраивалась вблизи ν_0 , также работал в импульсном режиме ($\tau_{\text{имп}} = 100$ мксек) при интенсивности не более 50 Вт/см^2 . Благодаря сильному насыщению перехода $\nu_3 = 0 \rightarrow 1$, изменение постоянной времени приемно-регистрающей системы в пределах 150 — 350 нсек не сказывалось на результатах измерений.

Синхронно с возбуждающим импульсом возникает поглощение зондирующего излучения, показанное на рисунке прерывистой линией. Максимум этого "горячего" поглощения сдвинут относительно ν_0 на $-4,5 \text{ см}^{-1}$, а интенсивность остается практически постоянной при повышении плотности мощности I возбуждения от 0,5 до $1,5 \text{ МВт/см}^2$. Последнее можно объяснить, исходя из данных по насыщению поглощения SF_6 в криосистеме, которые при таких уровнях накачки удается с хорошей точностью описать в рамках трехуровневой модели [3]. С учетом степени вырождения комбинирующих состояний время релаксации уровня $\nu_3 = 1$ составляет ~ 3 нсек, а заселенность этого уровня уже при $I = 0,5 \text{ МВт/см}^2$ достигает 0,7, т.е. отличается от предельного значения 0,75.



Неравновесное поглощение в растворе SF_6 в жидком Кг при интенсивностях накачки $I = 0,5 \text{ МВт/см}^2$ (●) и $1,5 \text{ МВт/см}^2$ (○). Сплошной линией показан контур поглощения в слабом поле

Обнаруженное впервые в условиях криосистемы поглощение с возбужденного колебательного уровня более пригодно; по сравнению с характерной для газовой фазы диффузной картиной [4, 5] для изучения ангармонической структуры состояний $\nu_3 \geq 2$ молекулы SF_6 . Нами был проведен расчет структуры для потенциала, представляющего собой сумму разложений функции Морзе [6] для отдельных SF связей:

$$V = \sum_{i=1}^6 \frac{1}{2} f q_i^2 - \frac{1}{2} \beta f q_i^3 + \frac{7}{24} \beta^2 f q_i^4,$$

где q_i — изменение длины i -й связи, $f = 5,5$ мдин/Å [7] — гармоническая силовая постоянная, а перекрестными силовыми постоянными и ангармоничностью валентных углов пренебрегается. Поскольку в первую очередь представляют интерес величины расстройк $\Delta = \nu_3 \nu(0 \rightarrow 1) - \nu(0 \rightarrow \nu_3)$, расчет был ограничен валентной частью колебательной задачи. Исходя из описанной модели можно составить выражение для потенциальной функции в нормальных координатах, которое здесь не приводится из-за громоздкости, и воспользоваться при расчете расстройк результатами [8], где была решена задача для точечной группы T_d , гомоморфной группе октаэдра O_h . Ограничимся рассмотрением данных для состояния $\nu_3 = 2$. Расстройки Δ для трех компонент этого состояния выражаются как

$$\Delta(A_{1g}) = 2X_{33} - 4G_{33}, \quad \Delta(E_g) = 2X_{33} + 2G_{33} + 12T_{33},$$

$$\Delta(F_{2g}) = 2X_{33} + 2G_{33} - 8T_{33},$$

где ангармонические постоянные X_{33} , G_{33} и T_{33} зависят от единственного параметра модели β . В отличие от [9], мы считаем более правильным определять β не из энергии диссоциации связи SF, а из экспериментального значения частоты полосы $3\nu_3$ SF₆ [10], отвечающей переходу в один из подуровней F_{1u} состояния $\nu_3 = 3$. В зависимости от принятого отнесения это дает два возможных значения параметра β : 1,2 или $2,7 \text{ Å}^{-1}$. При $\beta = 1,2 \text{ Å}^{-1}$ ангармонические постоянные (в см^{-1}) составляют $X_{33} = -1,2$; $G_{33} = 0,53$; $T_{33} = -0,27$, что дает расстройки (в см^{-1}): $-4,5$ (A_{1g}), $-4,6$ (E_g) и $+0,8$ (F_{2g}). Таким образом, если считать, что наблюдавшаяся "горячая" полоса обусловлена переходами $\nu_3 = 1(F_{1u}) \rightarrow \nu_3 = 2(A_{1g}; E_g)$, ее положение оказывается в хорошем согласии с вычисленным. Отношение интегральных сечений указанных переходов к сечению основного перехода равно двум. Привлекая оценку заселенности уровня $\nu_3 = 1$, находим, что отношение интегральных интенсивностей полос "горячего" и основного переходов должно составлять около 1,4, в то время как опыт дает $1,1 \pm 0,4$.

Отметим в заключение, что результаты настоящей работы указывают на реальность получения инверсии заселенностей при оптической накачке криосистем.

Научно-исследовательский институт физики
Ленинградского
государственного университета
им. А.А.Жданова

Поступила в редакцию
5 ноября 1978 г.

Литература

- [1] А.П. Бурцев, М.О. Буланин. Письма в ЖТФ, **4**, 633, 1978.
[2] М.О. Bulanin. J. Molec. Struct., **19**, 59, 1973.
[3] L. Huff, L.G. De Shazer. JOSA, **60**, 157, 1970.

- [4] V.N. Bagratashvili, I.N. Knyazev, V.S. Letokhov, V.V. Lobko. Opt. Comm., 18, 525, 1976.
- [5] D.O. Ham, M. Rothschild. Opt. Lett., 1, 28, 1977.
- [6] Т.Д. Коломийцова, Д.Н. Щепкин. Молекулярная спектроскопия. Сб. 3, изд. ЛГУ, Ленинград, 1975.
- [7] R.S. McDowell, J.P. Aldridge, R.F. Holland, J. Phys. Chem, 80, 1203, 1976.
- [8] K. Hecht. J. Molec. Spectr., 5, 355, 1960.
- [9] C.C. Jensen, W.B. Person, B.J. Krohn, J. Overend. Opt. Comm., 20, 1287, 1977.
- [10] H. Kildal. J. Chem. Phys., 67, 1287, 1977.
-