

# Прямая регистрация синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ методом внутривибронной лазерной спектроскопии по поглощению на переходе $a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+$

В.С.Пазюк, Ю.П.Подмарьков, Н.А.Распопов, М.П.Фролов

*Впервые зарегистрирован спектр поглощения синглетного кислорода  $O_2(a^1\Delta_g)$  в газовой фазе на переходе молекулярного кислорода  $a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+$ . Для этой цели использован метод внутривибронной лазерной спектроскопии на основе широкополосного  $MgF_2$ : Со-лазера с длительностью генерации 200 пс и полосой генерации с центром вблизи длины волны 1.91 мкм. В случае доплеровского уширения линий поглощения при комнатной температуре чувствительность регистрации  $O_2(a^1\Delta_g)$  составила  $\sim (2-5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Продемонстрирована возможность измерения газовой температуры на основе зависимости сечения поглощения отдельных линий от вращательного квантового числа.*

**Ключевые слова:** синглетный кислород, внутривибронная лазерная спектроскопия,  $MgF_2$ : Со-лазер.

Синглетным кислородом (СК) обычно называют молекулярный кислород, находящийся в первом электронно-возбужденном состоянии  $O_2(a^1\Delta_g)$ . Интерес к нему, с одной стороны, связан с решением биологических и медицинских задач. В частности, речь идет о терапии опухолей методом фотодинамической терапии [1] и с помощью светокислородного эффекта [2], в которых, согласно существующим в настоящее время представлениям, СК играет важную роль. С другой стороны, СК является одним из основных компонентов активной среды химического кислородно-иодного лазера [3], который сегодня относится к наиболее мощным лазерам.

Поскольку СК играет важную роль в широком круге процессов, его регистрация представляет несомненный интерес. Обычно концентрацию СК измеряют по интенсивности излучения на переходе  $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  с длиной волны 1.27 мкм [4, 5] с помощью калиброванного фотоприемника. Этот способ привлекает простотой используемой в нем аппаратуры, однако абсолютная калибровка фотоприемника является достаточно сложной задачей и может стать источником погрешностей. Кроме того, значительные трудности в подобных измерениях могут возникнуть при наличии фоновых засветок (например, в плазме газового разряда), поскольку интенсивность излучения линии 1.27 мкм весьма низка из-за малой вероятности излучательного перехода из состояния  $O_2(a^1\Delta_g)$  (радиационное время жизни  $O_2(a^1\Delta_g)$  в газовой фазе составляет 45 мин [6]).

В связи с этим вызывают интерес методы, основанные на абсорбционной спектроскопии. Например, авторы [7] для определения концентрации СК в активной среде кислородно-иодного лазера измеряли концентрацию кислорода, находящегося в основном состоянии, а затем из известной суммарной концентрации кислорода вычитали концентрацию невозбужденного кислорода. Ими использовался высокочувствительный метод диод-

ной лазерной спектроскопии, с помощью которого измерялось поглощение на переходе  $X^3\Sigma_g^- \rightarrow b^1\Sigma_g^+$  в окрестности длины волны 760 нм. В работе [8] было показано, что в такой методике можно также успешно использовать метод внутривибронной лазерной спектроскопии (ВРЛС) на основе  $Al_2O_3:Tl^{3+}$ -лазера. К сожалению, применение описанной методики возможно лишь в том случае, когда доля посторонних примесей в кислороде мала, а содержание СК значительно (десятки процентов).

Авторы [9] измеряли концентрацию СК в газовой фазе по его поглощению в вакуумной УФ области спектра, однако при таком подходе возникает необходимость учета поглощения, обусловленного молекулами невозбужденного кислорода.

Прямым способом регистрации СК может служить измерение поглощения на переходе  $a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+$  в окрестности длины волны 1.91 мкм. Впервые этот переход наблюдался Дж.Ф.Ноксоном в спектре излучения разряда в смеси кислорода с гелием [10]. Переход является электрическим квадрупольным, в газовой фазе его вероятность весьма мала и составляет  $0.0017 \text{ с}^{-1}$  [10, 11]. В растворах из-за взаимодействия с растворителем вероятность перехода может повышаться на 5–6 порядков, что позволило авторам [12] наблюдать поглощение СК на переходе  $a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+$  в ряде органических растворителей. Чтобы проводить подобные измерения в газовой фазе, необходимо использовать особо чувствительные методы абсорбционной спектроскопии.

Метод ВРЛС [13, 14] является одним из таких методов. Помещая вещество с линейчатым спектром поглощения, например, в резонатор широкополосного лазера на красителе, можно зарегистрировать линии поглощения с коэффициентами до  $\sim 10^{-11} \text{ см}^{-1}$  [14], что совершенно недоступно для традиционной абсорбционной спектроскопии. Успешное применение во внутривибронной спектроскопии лазера на кристалле  $MgF_2$ : Со [15, 16], имеющего область спектральной перестройки 1.6–2.5 мкм, позволило продвинуть спектральную область метода ВРЛС в ближний ИК диапазон, благодаря чему удалось значительно расширить класс веществ, которые можно регистрировать этим методом.

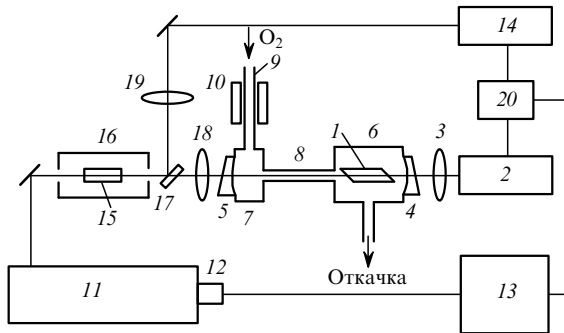


Рис.1. Схема экспериментальной установки:

1 – кристалл  $\text{MgF}_2:\text{Co}$ ; 2 – лазер накачки на  $\text{YAlO}_3:\text{Nd}$ ; 3, 4, 5 – фокусирующие линзы; 6 – линза; 7 – зеркала резонатора  $\text{MgF}_2:\text{Co}$ -лазера; 8 – металлическая камера; 9 – выносной фланец; 10 – кварцевые трубки; 11 – ВЧ разряд; 12 – дифракционный спектрограф; 13 – оптический многоканальный анализатор на ПЗС-линейке; 14 – персональный компьютер; 15 – узкополосный  $\text{YAG}:\text{Nd}$ -лазер; 16 – нелинейный кристалл  $\text{LiNbO}_3$ ; 17 – печь; 18 – дихроичное зеркало; 19 – схема синхронизации.

В настоящей работе с помощью метода ВРЛС на основе  $\text{MgF}_2:\text{Co}$ -лазера впервые был зарегистрирован спектр поглощения газообразного СК на переходе  $a^1A_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+$ . Эксперименты проводились на установке, схема которой дана на рис.1. Кристалл  $\text{MgF}_2:\text{Co}$  накачивался вдоль оптической оси излучением  $\text{YAlO}_3:\text{Nd}$ -лазера 2, работавшего в режиме свободной генерации на длине волны 1.34 мкм. Излучение накачки фокусировалось линзой 3 в центр кристалла. Длительность импульса генерации  $\text{MgF}_2:\text{Co}$ -лазера составляла 220 мкс, его резонатор был образован сферическими зеркалами 4 ( $R = 20$  см) и 5 ( $R = 50$  см) и имел длину 62 см. Спектр генерации  $\text{MgF}_2:\text{Co}$ -лазера определялся спектральными характеристиками зеркал и в момент времени  $t = 200$  мкс относительно переднего фронта лазерного импульса имел ширину  $\sim 5$  нм с центром вблизи длины волны 1.91 мкм.

Кристалл  $\text{MgF}_2:\text{Co}$  размещался внутри герметичной металлической камеры 6, с окном которой служило зеркало 4. Зеркало 5 крепилось на выносном фланце 7, изготовленном из оргстекла. Фланец 7 был соединен с камерой 6 с помощью кварцевой трубки 8 длиной 40 см с внутренним диаметром 16 мм. Поток кислорода подавался через кварцевую трубку 9 с внутренним диаметром 9 мм и проходил через объем лазерного резонатора при давлении 1–5 Тор. В трубке 9 зажигался ВЧ разряд 10 (частота разряда 2375 МГц, мощность около 100 Вт), с помощью которого нарабатывался СК.

Для устранения атомарного кислорода, который также образуется в разряде и является тушителем СК, на стенке трубки 9 ниже по потоку области разряда было нанесено кольцо из  $\text{HgO}$ . Скорость газового потока в трубке 8 составляла 9 м/с. Благодаря малой вероятности гибели СК на кварцевой поверхности [17] высокая скорость прокачки кислорода сводила к минимуму потери СК при его транспортировке по трубке 8. Поскольку в камере 6 скорость потока снижалась приблизительно на два порядка, концентрация СК в камере также резко снижалась из-за его гетерогенной релаксации, и поэтому в условиях наших экспериментов СК заполнял лишь две трети длины лазерного резонатора.

Спектральное распределение излучения  $\text{MgF}_2:\text{Co}$ -лазера регистрировалось с помощью дифракционного спектрографа 11 (спектральное разрешение  $0.018 \text{ см}^{-1}$ ) с

оптическим многоканальным анализатором на базе ПЗС-линейки 12 (прибор МОРС-1/3648 фирмы ООО «Многоканальные оптические регистрирующие системы»), связанным с персональным компьютером 13.

Широкополосное ИК излучение лазера на  $\text{MgF}_2:\text{Co}$  предварительно преобразовывалось в видимый диапазон, для чего смешивалось с монохроматическим излучением  $\text{YAG}:\text{Nd}$ -лазера 14 ( $\lambda = 1.064$  мкм, ширина линии  $0.02 \text{ см}^{-1}$ , длительность импульса 5 мкс, энергия 1 мДж) в нелинейном кристалле ниобата лития 15, нагреваемом с помощью печи 16 для достижения  $90^\circ$ -ного синхронизма. Дихроичное зеркало 17 и линзы 18, 19 использовались для совмещения и фокусировки двух лазерных пучков внутри нелинейного кристалла. Излучение суммарной частоты попадало на входную щель спектрографа 11.

Схема синхронизации 20 позволяла задерживать импульс  $\text{YAG}:\text{Nd}$ -лазера на любое заданное время относительно переднего фронта импульса генерации  $\text{MgF}_2:\text{Co}$ -лазера, что давало возможность регистрировать спектральное распределение излучения  $\text{MgF}_2:\text{Co}$ -лазера в любой интересующий нас момент времени без использования какой-либо дополнительной аппаратуры.

На рис.2 показаны внутрирезонаторные спектры поглощения, полученные при давлении кислорода в резонаторе 1.9 Тор при выключенном и включенном разряде. Спектры соответствуют моменту времени генерации 200 мкс, отсчитанному от переднего фронта лазерного импульса, и получены в результате усреднения по 200 лазерным импульсам.

Наблюдающиеся в отсутствие разряда линии поглощения принадлежат парам воды [18] и обусловлены как их наличием в атмосфере (ИК излучение  $\text{MgF}_2:\text{Co}$ -лазера проходило в ней путь длиной 65 см между выходным зеркалом и кристаллом ниобата лития), так и следами паров воды в резонаторе (согласно [18] при чувствительности нашей установки для этого достаточно давления  $\sim 10^{-4}$  Тор паров  $\text{H}_2\text{O}$  в резонаторе). Как видно из рис.2, при включении разряда в спектре появляются дополнительные линии поглощения.

Используя для калибровки спектр поглощения  $\text{CO}_2$ , мы измерили частоты этих линий, которые с хорошей точностью совпали с частотами линий  $Q$ -ветви колебательной полосы  $0 - 0$  перехода  $a^1A_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+$  молекулярного кислорода [19].

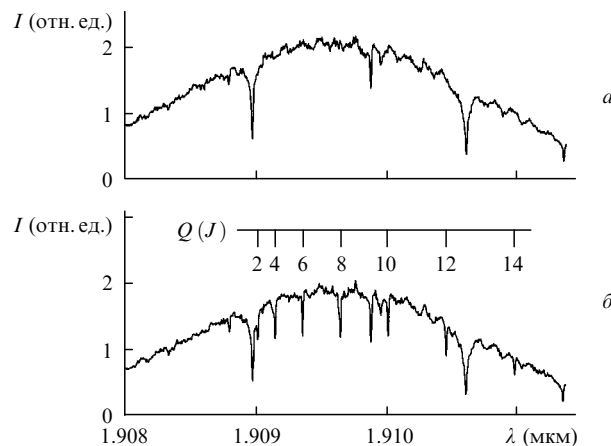


Рис.2. Внутрирезонаторные спектры поглощения, полученные через 200 мкс после момента возникновения генерации при давлении кислорода 1.9 Тор в отсутствие разряда (а) и при включенном разряде (б). Результаты усреднены по 200 импульсам.

Оценку чувствительности нашей установки применительно к регистрации молекул СК мы сделали двумя независимыми способами, в первом способе исходя из литературных данных по концентрациям СК, получаемым в разряде, а во втором – основываясь на расчетном сечении перехода  $a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+$ .

Из данных других авторов известно, что типичная концентрация  $O_2(a^1\Delta_g)$ , достигаемая с помощью электрического разряда в условиях, близких к условиям нашего эксперимента, обычно составляет несколько процентов от исходной концентрации кислорода [20, 21]. Это позволяет предположить, что при давлении кислорода 1.9 Тор концентрация СК в нем составляла  $(1-3)\cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Поскольку глубина наиболее сильных из зарегистрированных линий поглощения более чем в 6 раз превышала случайные шумы в спектре генерации лазера, основанная на этих данных оценка чувствительности предлагаемого метода дает минимальную регистрируемую концентрацию СК в диапазоне  $(2-5)\cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

В наших экспериментах уровень случайных шумов в спектре генерации лазера при усреднении по 200 импульсам составлял примерно 5%. Это позволяло регистрировать линии поглощения, для которых выполнялось условие  $kctL_{so}\Delta\omega_D(L_c\Delta\omega_{in})^{-1} \geq 0.05$ , где  $k = \sigma(N_a g_b / g_a - N_b)$  – коэффициент поглощения в центре линии;  $\sigma$  – сечение поглощения в центре линии;  $N_a, N_b$  – концентрации  $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  соответственно;  $g_a = 2, g_b = 1$  – факторы вырождения этих состояний;  $\Delta\omega_D = 0.0113 \text{ см}^{-1}$  – доплеровская ширина линии поглощения при комнатной температуре;  $\Delta\omega_{in} = 0.03 \text{ см}^{-1}$  – спектральная ширина инструментального контура нашей аппаратуры, обусловленная конечной шириной спектра излучения YAG: Nd-лазера, использовавшегося для смещения, и разрешением спектрографа;  $t$  – задержка момента времени регистрации внутрирезонаторного спектра относительно начала генерации  $MgF_2$ :Co-лазера;  $L_{so} = 40 \text{ см}$  – длина области резонатора, заполненной СК;  $L_c = 62 \text{ см}$  – полная длина резонатора.

Если пренебречь концентрацией  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ , то  $k \approx 0.5 \times \sigma N_a$ , откуда с учетом вышеприведенных численных значений следует, что мы могли обнаруживать концентрации  $N_a \geq 0.4(\sigma ct)^{-1}$ . Как показано в [22, 23], сечение поглощения для наиболее сильной вращательной линии электронного перехода двухатомной молекулы в случае доплеровского уширения можно представить в виде  $\sigma = 2.7 \cdot 10^{-6} (BM)^{1/2} (\tau\omega^3 T)^{-1} q(f(v))$ , где  $B = 1.41784 \text{ см}^{-1}$  – вращательная постоянная нижнего состояния;  $M$  – масса молекулы в атомных единицах;  $\tau$  – радиационное время жизни в секундах;  $\omega$  – частота перехода в обратных сантиметрах;  $T$  – температура газа в кельвинах;  $q$  – фактор Франка – Кондона;  $f(v)$  – функция распределения молекул по колебательным уровням. Предполагая, что  $q \approx 1$  для  $0-0$ -полосы  $O_2(a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+)$ ,  $f(0) \approx 1$  (т.е. все частицы находятся на нулевом колебательном уровне) и используя вероятность перехода  $\tau^{-1} = 0.0017 \text{ с}^{-1}$  [10, 11], мы оценили сечение  $\sigma$  как  $\sim 7 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$  при комнатной температуре, откуда для  $t = 200 \text{ мкс}$  следует  $N_a \geq 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

Дополнительно необходимо учесть то, что в наших экспериментальных условиях доплеровская ширина линии поглощения сравнима с межмодовым интервалом для продольных мод, который при длине резонатора 62 см составлял  $0.0081 \text{ см}^{-1}$ . Из-за нестабильности оптической длины резонатора спектральное положение мод

может сильно изменяться, в результате чего мода резонатора может попадать как в центр линии поглощения, так и на ее периферию, что приводит к снижению чувствительности регистрации. Вследствие этого эффективное сечение поглощения может уменьшаться примерно в 2 раза ( $\sigma_{\text{eff}} \sim 3.5 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$ ). Измерив глубину провалов приведенных на рис.2 внутрирезонаторных спектров поглощения и воспользовавшись этим эффективным сечением, мы нашли, что концентрация СК в условиях нашего эксперимента была равна  $\sim 1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , а определяемая случайными шумами пороговая концентрация обнаружения СК составляла  $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , что согласуется с вышеприведенной оценкой, сделанной первым способом.

Поскольку в полосу генерации лазера попадают сразу несколько линий поглощения, принадлежащих одной колебательной полосе, предлагаемый способ можно использовать не только для измерения концентраций СК, но и для контроля температуры газа, исходя из зависимости коэффициентов поглощения молекулярных линий от вращательного квантового числа. С одной стороны, это позволяет получать более надежные данные о концентрации СК, т.к., вообще говоря, коэффициенты поглощения отдельных вращательных линий изменяются при изменении температуры, а с другой стороны, знание температуры может быть важным для адекватного описания процессов с участием СК.

В нашем случае для  $Q$ -ветви зависимость коэффициентов поглощения вращательных линий от  $J$  при вращательном равновесии определяется выражением  $k(J) \sim S(J) \exp[-BJ(J+1)T^{-1}]$ , где  $S(J) = 2(2J+1)(J+1)(J-1)(2J-1)^{-1}(2J+3)^{-1}$  [19];  $T$  – температура газа в обратных сантиметрах. На рис.3 для линий  $Q(2) - Q(14)$  представлены экспериментальные результаты в виде зависимости  $\ln[k(J)/S(J)]$  от  $J(J+1)$  и построенная по ним прямая. Из наклона прямой следует, что температура состояния  $a^1\Delta_g$   $T = 305 \pm 15 \text{ К}$ .

Подчеркнем, что спектральная область перестройки нашего лазера и высокая чувствительность описанного метода в принципе позволяют регистрировать молекулы СК, находящиеся не только на колебательном уровне  $v = 0$ , но и на колебательно-возбужденных уровнях. Так, колебательные полосы  $1-1$  и  $2-2$  системы  $a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+$  имеют начало на длинах волн 1.938 и 1.969 мкм соответственно [10] и также могут быть зарегистрированы с помощью  $MgF_2$ :Co-лазера. Это открывает дополнительные возможности, например, при исследовании плазмы электрического разряда в кислородсодержащих смесях, т.к. в этом случае значительное число молекул СК может находиться в колебательно-возбужденном состоянии.

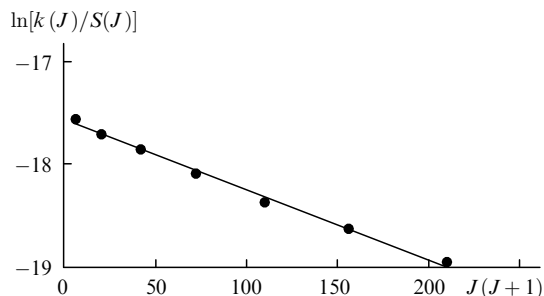


Рис.3. Зависимость  $\ln[k(J)/S(J)]$  от параметра  $J(J+1)$ . Наклон прямой соответствует температуре  $T = 305 \pm 15 \text{ К}$ .

Таким образом, в настоящей работе впервые был зарегистрирован спектр поглощения газообразного СК на переходе  $a^1D_g \rightarrow b^1\Sigma_g^+$ , что удалось сделать с помощью метода внутривибрационной лазерной спектроскопии. Продемонстрированная чувствительность  $\sim (2-5) \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup> делает этот метод весьма перспективным для исследования газофазных процессов с участием синглетного кислорода. При необходимости повышение чувствительности регистрации СК может быть достигнуто за счет большего заполнения резонатора исследуемым веществом (напомним, что в нашей установке поглощающий слой СК заполнял лишь две трети длины резонатора), уменьшения межмодового расстояния лазера при использовании резонатора большей длины, а также увеличения длительности генерации MgF<sub>2</sub>:Со-лазера.

Работа выполнена при финансовой поддержке ИНТАС (грант 99-00794).

1. Камалов В.Ф., Степанова Н.В., Черняева Е.Б., Чикишев А.Ю. *Квантовая электроника*, **12**, 1997 (1985).
2. Захаров С.Д., Иванов А.В. *Квантовая электроника*, **29**, 192 (1999).
3. McDermott W.E., Pchelkin N.R., Benard D.J., Bousek R.R. *Appl. Phys. Letts*, **32**, 469 (1978).
4. Красновский мл. А.А. *Биофизика*, **21**, 748 (1976).
5. McDermott W.E., Pchelkin N.R. *Rev.Sci.Instr.*, **49**, 794 (1978).
6. Badger R.M., Wright A.C., Whitlock R.F. *J.Chem.Phys.*, **43**, 4345 (1965).
7. Allen M.G., Carleton K.L., Davis S.J., Kessler W.J., McManus K.R. *Proc. XXV AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference* (Colorado Springs, CO, 1994).
8. Подмарьков Ю.П., Фролов М.П. *Квантовая электроника*, **23**, 611 (1996).
9. Coxon J.A., Roychowdhury U.K. *Appl.Spectrosc.*, **40**, 203 (1986).
10. Noxon J.F. *Can.J.Phys.*, **39**, 1110 (1961).
11. Krupenie P.H. *J.Phys.Chem.Ref.Data*, **1**, 423 (1972).
12. Бачило С.М., Ничипорович И.Н., Лосев А.П. *ЖПТС*, **65**, 811 (1998).
13. Пахомычева Л.А., Свириденков Э.А., Сучков А.Ф., Титова Л.В., Чурилов С.С. *Письма в ЖЭТФ*, **12**, 60 (1970).
14. Baev V.M., Latz T., Toschek P.E. *Appl.Phys.B*, **69**, 171 (1999).
15. Frolov M.P., Podmar'kov Yu.P. *Optics Comms*, **155**, 313 (1998).
16. Подмарьков Ю.П., Распопов Н.А., Савченко А.Н., Фролов М.П. *Квантовая электроника*, **28**, 186 (1999).
17. Рыскин М.Е. *Канд.дисс.* (М., Институт химической физики, 1983).
18. *Database HITRAN 1996* (North Adnover, MA: Ontar Corporation, 1996).
19. Fink E.H., Kruse H., Ramsay D.A., Vervloet M. *Can.J.Phys.*, **64**, 242 (1986).
20. Derwent R.G., Thrush B.A. *Trans.Faraday Soc.*, **67**, 2036 (1971).
21. Клоповский К.С., Ковалев А.С., Лопаев Д.В., Рахимов А.Т., Рахимова Т.В. *Физика плазмы*, **18**, 1606 (1992).
22. Sutton D.G., Suchard S.N. *Appl.Optics*, **14**, 1898 (1975).
23. Башкин А.С., Куприянов Н.Л., Ораевский А.Н. *Квантовая электроника*, **5**, 2611 (1978).