

Диагностика молекул орто- и параводы с помощью перестраиваемых диодных лазеров

Е.В.Степанов, В.И.Тихонов, В.А.Миляев

Описан спектрометр на основе перестраиваемых диодных лазеров, предназначенный для определения относительного содержания паров орто- и параводы. В качестве источника ИК излучения использован лазер на основе соединения GaInAsP, имеющий двойную гетероструктуру и работающий в районе $\lambda = 1.37$ мкм. Система применена для диагностики процессов спин-селективной адсорбции изомеров воды.

Ключевые слова: орто- и паравода, лазерная спектроскопия, применение полупроводниковых лазеров.

Спиновые изомеры молекулы воды, как известно, обладают колебательно-вращательными уровнями различной симметрии [1, 2]. Благодаря этому вращательные и колебательно-вращательные спектры молекул орто- и параводы различны [2], что позволяет различать эти изомеры спектрально с помощью методов высокого разрешения. Поскольку вероятность изменения суммарного ядерного спина при столкновениях молекул очень мала, молекулы орто- и параводы в газовой фазе ведут себя как две разные модификации вещества, относительное содержание которых при нормальных условиях составляет 3 : 1 [1]. Различие энергетической структуры может приводить также к небольшому различию физико-химических свойств орто- и параводы и проявляться, например, при взаимодействии с сорбентами [3].

Для диагностики спин-селективных процессов в H_2O , которые в перспективе можно было бы применить для разделения изомеров, до настоящего времени использовались лишь методы субмиллиметровой спектроскопии с помощью ламп обратной волны, позволяющие измерять вращательные спектры H_2O [3, 4]. Уникальность и сложность этой методики, а также актуальность исследования подобных явлений требуют разработки более простых подходов, которые могли бы подтвердить возможность разделения орто- и параводы [3] другими физическими методами. Для решения этой задачи эффективным может быть применение лазерного спектрального анализа, например диодной лазерной спектроскопии [5], которая позволяет измерять с высокой точностью параметры отдельных колебательно-вращательных линий молекулярного поглощения в ближнем и среднем ИК диапазонах.

Для измерения относительного содержания изомеров воды нами был разработан спектрометр, основанный на использовании перестраиваемых диодных лазеров (ПДЛ). В качестве источника излучения был выбран ПДЛ на основе GaInAsP, имеющий двойную гетероструктуру и работающий в районе $\lambda = 1.37$ мкм, где расположена составная полоса $\nu_1 + \nu_3$ спектра H_2O . Для одновременной регистрации резонансного поглощения молекул орто- и

параводы использовались их рядом расположенные линии, имеющие частоты центров 7368.848 и 7368.392 см^{-1} и интенсивности 2.6×10^{-21} и 7.7×10^{-21} $\text{см}^2/\text{мол}$. соответственно [6]. Они образованы переходами из основного колебательного состояния (000) в возбужденное (101) с следующими вращательными квантовыми числами (J, K_a, K_c): (606) \rightarrow (707) для парамодификации и (616) \rightarrow (717) для ортомодификации (K_a и K_c – проекции вращательного момента на оси a и c молекулы).

Для регистрации спектров пропускания H_2O применялся импульсно-периодический режим генерации ПДЛ, при котором перестройка частоты излучения происходит в течение каждого импульса за счет разогрева лазерного кристалла током накачки. Для накачки использовались импульсы тока длительностью ~ 2800 мкс и частотой повторения ~ 120 Гц. Амплитуда тока в начале каждого импульса составляла 100–150 мА и линейно возрастала к концу импульса на 10 %–20 %, что позволяло обеспечить линейную перестройку частоты ПДЛ во времени [7].

Рабочая спектральная область выбиралась вариацией температуры лазера и амплитуды тока накачки [7]. Использованный в данной работе лазер излучал в требуемом спектральном диапазоне при температуре ~ 57.3 °С, это значение поддерживалось электронной системой стабилизации с точностью $\sim 10^{-3}$ °С [8]. Скорость перестройки частоты составляла ~ 400 $\text{см}^{-1}/\text{с}$, что позволяло в течение одного импульса регистрировать участок спектра протяженностью ~ 1.2 см^{-1} . Мощность излучения ПДЛ составляла ~ 0.5 мВт и около 90 % ее было сосредоточено в основной моде. По оценке ширина линии генерации была менее 10^{-3} см^{-1} , а относительная величина шумов мощности излучения ПДЛ находилась на уровне $\sim 10^{-4}$. Благодаря высокой воспроизводимости амплитуды и перестроечной кривой излучения лазера от импульса к импульсу, спектральное разрешение было менее 10^{-3} см^{-1} .

Излучение ПДЛ коллимировалось с помощью параболического зеркала, пропускалось через газовую кювету длиной ~ 12 см и фокусировалось на неохлаждаемый германиевый фотодиод. Детектируемый электрический сигнал усиливался в полосе 0–3 МГц и подавался на вход цифровой системы регистрации формы лазерных импульсов [8], позволявшей, в частности, проводить накопление сигнала (до 256 раз). Дискретность цифровой записи лазерных спектров по амплитуде составляла $\sim 10^{-5}$

Е.В.Степанов, В.И.Тихонов, В.А.Миляев. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул.Вавилова, 38; e-mail: stepanov@kapella.gpi.ru

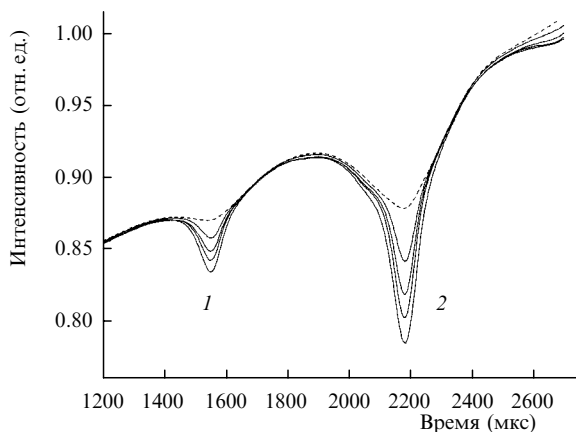


Рис.1. Фрагмент регистрируемых спектров пропускания паров воды в районе 7368.5 см^{-1} : линии поглощения молекул пара- (1) и орто-воды (2).

от падающей мощности [9], а по времени – 0.8 мкс, что в частотной шкале соответствовало $\sim 3 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Для измерения формы лазерного импульса длительностью 2800 мкс при указанных выше параметрах требовалось около 20 с. При измерении слабого поглощения использовалась регистрация производных спектра пропускания.

На рис.1 показан фрагмент измеряемых лазерных спектров пропускания паров воды вблизи 7368.5 см^{-1} . Видны упоминавшиеся выше линии орто- и параводы. Отметим, что перестройка частоты данного типа ПДЛ в использованном режиме генерации происходит в сторону уменьшения волнового числа. Спектр, показанный пунктирной линией, записан при непрерывной откачке аналитической кюветы с помощью форвакуумного насоса и соответствует пропусканию открытой в атмосферу части оптического пути (длиной $\sim 15 \text{ см}$). После отключения аналитической кюветы от вакуумной системы наблюдается постепенный рост резонансного поглощения воды, обусловленный десорбцией ее молекул со стенок кюветы. На рис.1 сплошными линиями изображены спектры пропускания, полученные через 10, 15, 20 и 30 мин после отключения. Линии поглощения воды в кювете при этом сужены до $\sim 0.022 \text{ см}^{-1}$, что в пределах погрешности измерений соответствует величине доплеровского уширения линий H_2O в данном спектральном диапазоне при комнатной температуре. Поглощение порядка 10 % в регистрируемой линии ортоводы при таком уширении и длине кюветы $\sim 12 \text{ см}$ соответствует общему давлению паров воды $\sim 3 \text{ Тор}$.

Подобные спектры (или их производные) использовались для расчета относительного содержания молекул орто- и параводы в кювете. Для обработки спектров применялись методы и алгоритмы, разработанные ранее для высокоточного лазерного анализа относительного содержания изотопомеров $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ [10]. Как показывает экспериментальный опыт, при оптической плотности поглощения исследуемых соединений ~ 1 точность и чувствительность определения их относительного содержания с помощью ПДЛ может составлять сотые доли процента.

Описанная лазерная система была опробована нами в диагностике процессов спинселективной адсорбции молекул воды некоторыми сорбентами. На рис.2 приведены результаты измерения относительного содержания орто-

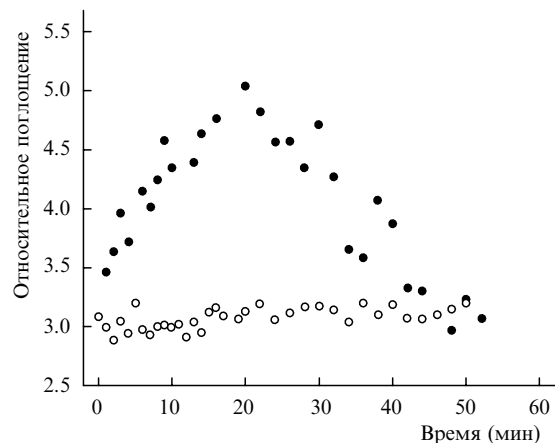


Рис.2. Динамика относительного поглощения паров орто- и параводы в пустой откачанной кювете (○) и в кювете с сорбентом (●) после ее отключения от вакуумной системы.

и параводы в двух экспериментах. В первом (светлые кружки) исследовалось постепенное нарастание содержания паров воды в предварительно откачанной кювете, происходящее после ее отключения от вакуумной системы за счет десорбции воды со стенок кюветы. Во втором (черные кружки) – тот же процесс, но в кювете с сорбентом, который обеспечивал селективное связывание молекул орто- и параводы [3]. Видно, что в первом случае отношение величин поглощения изомеров, определяемое отношением концентраций орто- и параводы, практически не изменяется в течение часа. В то же время, при наличии сорбента в кювете в первые 20 мин наблюдается более высокое, по сравнению с равновесным, содержание молекул ортоводы. В течение последующих 30 мин относительное содержание орто- и параводы возвращается к равновесному состоянию. Видно, что при максимальном обогащении среды молекулами ортоводы их относительное содержание более чем в полтора раза превышает равновесное значение.

Таким образом, данные результаты свидетельствуют о воспроизводимости эффектов спин-селективной адсорбции орто- и параводы, которые наблюдались ранее лишь методами субмиллиметровой спектроскопии [3]. Разработанный нами метод лазерного анализа относительного содержания молекул орто- и параводы может быть применен в исследованиях спин-селективных процессов взаимодействия H_2O с поверхностью, сорбентами и сложными биологическими молекулами, а также для развития методов и технологий разделения спиновых модификаций воды.

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика* (М.: Наука, 1976, т. 5, ч. 1, с. 584).
2. Герцберг Г. *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул* (М.: ИИЛ, 1949, с. 647).
3. Конохов В.К., Прохоров А.М., Тихонов В.И., Файзулаев В.Н. *Письма в ЖЭТФ*, **43**, 65 (1986).
4. Binhi V.N., Stepanov E.V. *Proc. Biological Effects of EMFs Crete Conf.* (Heraklion, Crete, Greece, 2000, pp 43–44).
5. Tikhonov V.I., Volkov A.A. *Science*, **296**, 2363 (2002).
6. Rothman L.S., Rinsland C.P., Goldman A., et al. *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer*, **60** (5), 665 (1998).
7. Stepanov E.V. *Laser Phys.*, **13** (7), 909 (2003).
8. Зырянов П.В., Степанов Е.В., Глушко А.Н. *Труды ИОФАН*, **61**, 54 (2005).
9. Stepanov E.V. *Laser Phys.*, **13** (7), 932 (2003).
10. Степанов Е.В. *Квантовая электроника*, **32** (11), 981 (2002).