

Диссоциация молекул иода и генерация синглетного кислорода в смеси O_2-I_2 , индуцированные лазерным излучением с длиной волны 1315 нм

М.В.Загидуллин, Н.А.Хватов, М.С.Малышев, В.Н.Аязов

При воздействии лазерного излучения на длине волны 1315 нм наблюдалась непрерывная и устойчивая флуоресценция на полосах $O_2(b^1\Sigma \rightarrow X^3\Sigma)$ и $I_2(B^3\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma)$ в смеси O_2-I_2 , в которой предварительно был произведен частичный фотолит молекул иода светом на длине волны 532 нм. Это свидетельствует о генерации атомов иода и возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta)$, $O_2(b^1\Sigma)$, $I_2(B^3\Pi_u)$ в смеси O_2-I_2 под действием излучения на длине волны 1315 нм.

Ключевые слова: флуоресценция, лазерное излучение, синглетный кислород, иод, диссоциация.

В настоящее время проявляется интерес к разработке мощных газовых лазеров с диодной накачкой, в частности на парах щелочных металлов [1, 2] и на метастабильных атомах благородных газов [3, 4]. В этой связи целесообразен поиск других газовых сред, в которых излучение массива диодных лазеров в ИК или видимой области спектра могло бы преобразоваться в мощное однолучковое когерентное излучение. Кислородно-иодная среда, в которой энергоносителем является синглетный кислород $O_2(a^1\Delta)$, весьма привлекательна для этих целей [5–7]. В работе [5] молекулы $O_2(a^1\Delta)$ получали путем E–E-энергообмена молекул $O_2(X^3\Sigma)$ и возбужденных светом молекул фуллерена, нанесенных на твердую поверхность. Проведены первые эксперименты по оптической накачке молекул кислорода в состоянии $b^1\Sigma$ излучением массива диодных лазеров, которое ведет к эффективной генерации молекул $O_2(a^1\Delta)$ [6]. В работе [7] показано, что если в смеси O_2-I_2 произвести частичную диссоциацию иода и затем воздействовать на нее излучением на длине волны 1315 нм (например, излучением диодных InGaAs-лазеров), то при достаточно больших интенсивностях происходит практически полная диссоциация иода, а содержание молекул $O_2(a^1\Delta)$ при комнатной температуре может достигать ~15%. После этого инверсную населенность на переходе ${}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$ атома иода можно получить путем газодинамического охлаждения полученной среды. Оценки показывают, что в такой среде можно достичь усиления слабого сигнала $\sim 10^{-2} \text{ см}^{-1}$.

В настоящей работе приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что в смеси O_2-I_2 с частичной диссоциацией иода под действием излучения на

длине волны 1315 нм запускаются энергообменные и химические процессы, приводящие к образованию атомарного иода и электронно-возбужденных молекул кислорода.

Воздействие излучения на длине волны 1315 нм на смесь O_2-I_2 или N_2-I_2 осуществлялось во флуоресцентной ячейке (ФЯ). Эскиз ФЯ и схема облучения показаны на рис.1. Ячейка представляла собой полый медный цилиндр длиной 140 мм с внутренним диаметром 27 мм. Кристаллы иода помещались на дно предварительно вакуумированной ФЯ, в которую из коммерческих баллонов подавался кислород (99.999%) или азот (99.999%). При смешении насыщенных паров иода с этими газами происходило образование смеси O_2-I_2 или N_2-I_2 . Для частичной диссоциации молекул иода использовалось излучение второй гармоники ($\lambda = 532 \text{ нм}$) Nd:YAG-лазера непрерывного действия. Лазерный пучок диаметром 2 мм и мощностью 60 мВт вводился через плоскопараллельное окно и проходил вдоль оси ФЯ. Источником излучения на $\lambda = 1315 \text{ нм}$ служил химический кислородно-иодный лазер (КИЛ) мощностью $\sim 30 \text{ Вт}$. С помощью линзы с фо-

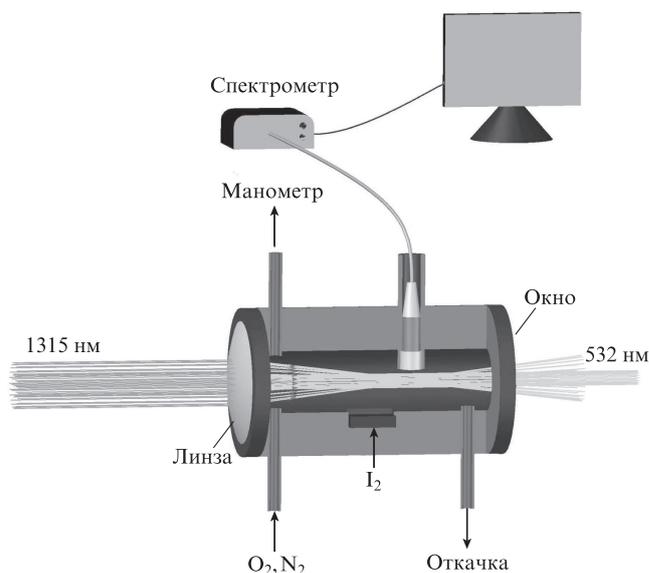


Рис.1. Схема эксперимента для инициирования и регистрации лазерно-индуцированной флуоресценции.

М.В.Загидуллин, В.Н.Аязов. Самарский филиал Физического института им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 443086 Самара, ул.Новосадовая, 221; Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П.Королева, Россия, 443086 Самара, Московское ш., 34; e-mail: marsel@fian.smr.ru, azyazov@fian.smr.ru
Н.А.Хватов. Самарский филиал Физического института им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 443086 Самара, ул.Новосадовая, 221
М.С.Малышев. Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П.Королева, Россия, 443086 Самара, Московское ш., 34; e-mail: ningen256@gmail.ru

Поступила в редакцию 10 мая 2017 г.

кусным расстоянием 75 мм излучение КИЛ фокусировалось в области пучка Nd:YAG-лазера. Согласно расчетам, минимальный диаметр (0.6 мм) пучка КИЛ достигался на расстоянии 77 мм от линзы, а на расстояниях ±3 мм от перетяжки он составлял ~1 мм. Таким образом, на этих расстояниях интенсивность излучения КИЛ изменялась в пределах 3.8–10 кВт/см². Под действием этих излучений в смеси O₂-I₂ или N₂-I₂ возникала лазерно-индуцированная флуоресценция (ЛИФ). Это излучение из области каустики пучка КИЛ с помощью оптического волокна направлялось на входную щель спектрометра Avantes-2048 (Avantes, Голландия). Калибровка абсолютной чувствительности спектрометра в диапазоне длин волн 450–920 нм была проведена с помощью эталонного источника света Avantes-HAL-CAL (Avantes, Голландия). Спектр ЛИФ с временем экспозиции 1 с выводился в реальном масштабе времени на монитор компьютера.

В первой серии экспериментов под действием только излучения Nd:YAG-лазера возбуждалась ЛИФ на переходе В → X молекулы иода (здесь и далее X – основной терм X¹Σ, В – возбужденный терм В³Π_u молекулы иода). Ширина спектра излучения используемого лазера была меньше спектрального расстояния между линиями X → В перехода молекулы I₂, поэтому для получения эффекта ЛИФ необходимо было обеспечить перестройку частоты лазера. Небольшое самопроизвольное изменение длины волны излучения из-за дрейфа температуры активного элемента лазера позволяло при ее совпадении с длиной волны отдельной линии полосы перехода X → В молекулы иода реализовать достаточно продолжительную ЛИФ, спектр которой показан на рис.2. Широкий пик вблизи λ = 532 нм обусловлен насыщением пикселей приемной линейки ПЗС излучением Nd:YAG-лазера, рассеянным на окнах и стенках ФЯ. Видно, что формы спектров ЛИФ и их интенсивности для смесей O₂-I₂ и N₂-I₂ практически одинаковы. При облучении газа только излучением с длиной волны 1315 нм ЛИФ в области 450–920 нм не наблюдалась.

Во второй серии экспериментов газ облучался одновременно излучениями на длинах волн 532 и 1315 нм. При появлении на мониторе компьютера спектра ЛИФ облучение на λ = 532 нм прекращалось. В экспериментах со смесью N₂-I₂ спектр ЛИФ был таким же, как и в первой серии экспериментов с этой смесью, но ЛИФ при выключении Nd:YAG-лазера сразу же исчезала. Спектр ЛИФ

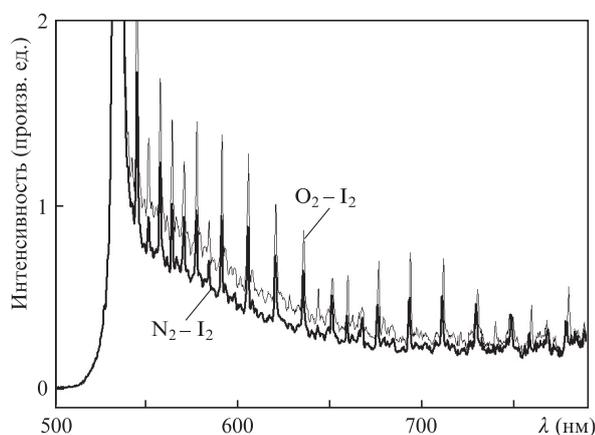


Рис.2. Спектры флуоресценции в смесях O₂-I₂ и N₂-I₂, индуцированной светом на длине волны 532 нм, при давлении 24 Тор.

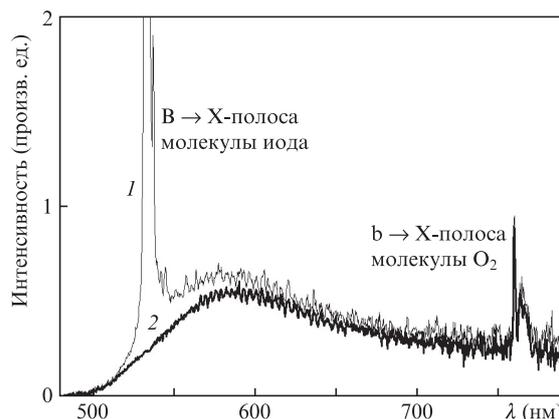


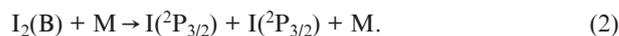
Рис.3. Спектры флуоресценции в смеси O₂-I₂, индуцированной излучением на длинах волн 532 и 1315 нм (1) и на длине волны 1315 нм (2) при давлении 24 Тор.

смеси O₂-I₂ до и после выключения излучения на длине волны 532 нм представлен на рис.3. Видно его существенное отличие от спектра ЛИФ, представленного на рис.2. Коротковолновая граница ЛИФ находится около λ = 490 нм, тогда как в первой серии экспериментов она лежит вблизи λ = 530 нм. Существование ЛИФ с λ ≥ 490 нм показывает, что молекулы иода в В-состоянии на колебательно-вращательных уровнях образуются вплоть до предела диссоциации (~20000 см⁻¹). В спектре ЛИФ вблизи λ = 762 нм можно выделить полосу перехода b¹Σ → X³Σ молекулы кислорода, что свидетельствует о генерации молекул O₂(b) в смеси под действием излучения на λ = 1315 нм. Спектр ЛИФ, показанный на рис.3, не изменялся на протяжении всего времени воздействия излучения на λ = 1315 нм. Увеличение давления кислорода в ФЯ до 50 Тор не привело к изменению амплитуды полосы перехода b¹Σ → X³Σ молекулы кислорода. Наблюдения под малым углом к оси ФЯ позволили оценить диаметр области, в которой индуцирована флуоресценция, примерно в 1 мм, а ее протяженность вдоль оси ФЯ в области каустики пучка КИЛ – в 10 мм.

Образование возбужденных молекул I₂(В) и O₂(b¹Σ) при воздействии на смесь O₂-I₂ только излучения на λ = 1315 нм можно объяснить следующим образом. При возбуждении молекулы иода в состояние В³Π_u под действием излучения на λ = 532 нм происходит ее преддиссоциация



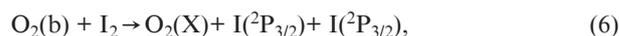
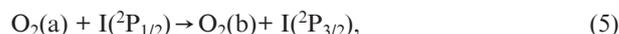
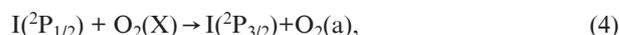
или столкновительная диссоциация

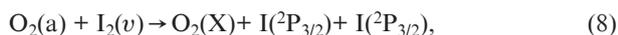


Излучение на длине волны 1315 нм возбуждает атомы иода

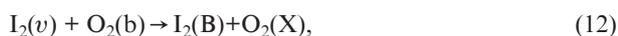
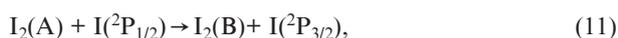
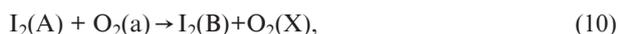
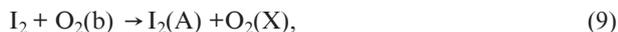


Появление возбужденных атомов иода запускает цепочку вторичных реакций, вызывающих диссоциацию иода и генерацию возбужденных молекул:





где $I_2(v)$ колебательно-возбужденная молекула иода в основном электронном состоянии; $O_2(a) = O_2(a^1\Delta)$; $O_2(b) = O_2(b^1\Sigma)$; $O_2(X) = O_2(X^3\Sigma)$. Образование молекул $I_2(B)$ может осуществляться в результате следующих реакций [8, 9]:



где буква А обозначает одно из двух состояний, $A^3\Pi_u$ или $A^3\Pi_u$, которые по энергии расположены примерно на 10^4 см^{-1} выше основного состояния молекулы иода. Видно, что только за счет процессов (3)–(12) стационарная концентрация атомов иода и возбужденных молекул $I_2(B)$ и $O_2(b)$ в смеси O_2-I_2 может поддерживаться при воздействии на смесь O_2-I_2 излучения на $\lambda = 1315 \text{ нм}$. Концентрации молекул $O_2(b)$ и $I_2(^3\Pi_u)$ в области, в которой индуцирована флуоресценция, составляют по нашим оценкам $\sim 10^{14}$ и 10^9 см^{-3} соответственно. В кинетической схеме (3)–(12) существенную роль играют молекулы синглетного кислорода $O_2(a)$. Однако нам не удалось с помощью монохроматора или узкополосного фильтра выделить полосу излучения $O_2(a \rightarrow X)$ на длине волны 1268 нм из-за интенсивного рассеянного излучения КИЛ на $\lambda = 1315 \text{ нм}$. Температура газа в области возбуждения ЛИФ, определенная по отношению интенсивностей Р- и R-вет-

вей в полосе излучения $b \rightarrow X$ молекулы кислорода [10], оценивается нами равной $\sim 700 \text{ К}$. Высокая локальная температура приводит к неоднородности плотности газа, отрицательно сказывается на кинетике генерации возбужденных молекул, ведет к потерям атомов иода и возбужденных частиц из-за их диффузионного и конвективного ухода из зоны воздействия излучения.

Несмотря на эти отрицательные факторы, в приведенных экспериментальных условиях под действием лазерного излучения на $\lambda = 1315 \text{ нм}$ реакции (3)–(12) обеспечивают в смеси O_2-I_2 устойчивую непрерывную генерацию атомов иода, электронно-возбужденных молекул иода $I_2(B)$ и кислорода $O_2(b^1\Sigma)$, $O_2(a^1\Delta)$.

Работы в Самарском филиале ФИАН поддержаны в рамках государственной темы № 114091840046, работы в Самарском национальным исследовательском университете поддержаны Минобрнауки РФ в рамках госзадания по проектам № 3.5624.2017/8.9 и № 3.5708.2017/6.7.

1. Krupke W. F. *Progr. Quantum Electron.*, **36**, 4 (2012).
2. Богачев А.В., Гаранин С.Г., Дудов А.М., Ерошенко В.А., Куликов С.М., Микаелян Г.Т., Панарин В.А., Паутов В.О., Рус А.В., Сухарев С.А. *Квантовая электроника*, **42**, 95 (2012) [*Quantum Electron.*, **42**, 95 (2012)].
3. Han J., Heaven M.C. *Opt. Lett.*, **37**, 2157 (2012).
4. Михеев П.А. *Квантовая электроника*, **45**, 704 (2015) [*Quantum Electron.*, **45**, 704 (2015)].
5. Mak A.A., Belousova I.M., Kiselev V.M., Grenishin A.S., Danilov O.V., Sosnov E.N. *J. Opt. Technol.*, **76**, 172 (2009).
6. Meng L.S., Nizamov B., Madasamy P., Brasseur J.K., Henshaw T., Neumann D.K. *Optics Express*, **14**, 10469 (2006).
7. Загидуллин М.В., Мальшев М.С., Аязов В.Н. *Квантовая электроника*, **45**, 720 (2015) [*Quantum Electron.*, **45**, 720 (2015)].
8. Azyazov V.N., Mikheyev P.A., Ufimtsev N.I., Fomin E.V., Antonov I.O., Heaven M.C. *J. Appl. Phys.*, **102**, 123108 (2007).
9. Heidner R.F., Gardner C.E., Segal G.I., El-Sayed T.M. *J. Phys. Chem.*, **87**, 2348 (1983).
10. Зырянов С.М., Лопаев Д.В. *Физика плазмы*, **33**, 1 (2007).