

07

## Насыщение полосы поглощения в ближней ИК-области спектра молибденовой сини

© А.А. Бугаев, С.Е. Никитин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 14 марта 2000 г.

Проведены исследования нелинейного поглощения пикосекундного лазерного импульса в водном растворе частично восстановленного гептамолибдата и лимонной кислоты. Впервые для молибденовых синей обнаружено насыщение полосы поглощения в ближней ИК-области спектра и его релаксация на пикосекундной шкале времен. Установлено, что интенсивностная зависимость насыщения полосы поглощения имеет ступенчатый характер. Полученная зависимость качественно объясняется с привлечением эффекта самодефокусировки и трехуровневой схемы, в которой по мере роста интенсивности возбуждения начинает осуществляться за счет двухфотонных переходов через промежуточный уровень.

С момента своего открытия (Ch. Vucholz, 19-е столетие [1]) молибденовые сини вызывают обширный исследовательский интерес как аналитические реагенты и компоненты химической технологии [2,3]. Молибденовые сини подразделяются на две группы, одна из которых образуется при частичном восстановлении изополимолибдатов. В этой группе молибденовые сини содержат оксиды и гидроксиды молибдена, валентность которого меняется от 5 до 6. Другая группа образуется при восстановлении гетерополимолибдатов. В этой группе молибденовые сини описываются формулой  $(\text{HtMo}_{12}\text{O}_{40})^{4+}$ , а соотношение между гетероатомами (Ht) и атомами Mo составляет 1:12. Структура и электронные свойства восстановленных полимолибдатов активно исследовались в многочисленных работах [2–10,13], однако природа химических связей молибденовых синей остается до конца не выясненной. Типичные спектры поглощения растворов молибденовых синей содержат две полосы, одна из которых находится в видимой, а другая — в ближней ИК-области спектра. Первая полоса ( $\sim 2.5 \text{ eV}$ ) идентифицируется как  $d-d$  переходы на  $\text{Mo}^{5+}$  центре в  $C_{4v}$  симметрии. Вторая полоса ( $\sim 0.9-1.65 \text{ eV}$ ) обусловлена переходами с переносом заряда между

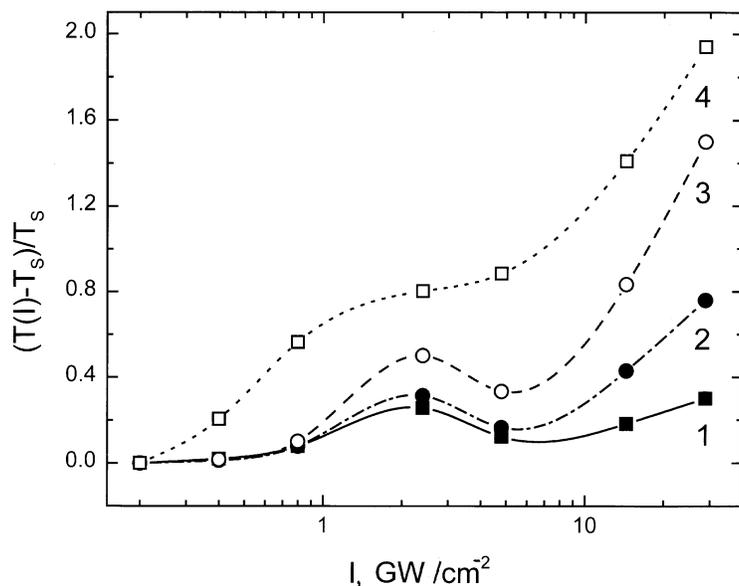
$\text{Mo}^{5+}$  и  $\text{Mo}^{6+}$  через кислородную связь [4,7,8]. В настоящей работе впервые сообщается об обнаружении насыщения полосы поглощения в ближней ИК-области спектра молибденовой сини и релаксации этого возбужденного состояния в пикосекундном диапазоне времен.

В экспериментах использовался твердотельный лазер (YAG:Nd<sup>3+</sup>) с пассивной синхронизацией мод и однопроходовой усилитель, которые обеспечивали одиночный импульс длительностью 30 ps с энергией (7–10) mJ на длине волны 1.06  $\mu\text{m}$  при частоте следования 1 Hz. Импульс разделялся на два импульса, и в канал одного из них вводились переменная линия задержки и аттенюатор (полуволновая пластина и призма Глана), который обеспечивал отношение интенсивностей возбуждающего и зондирующего импульсов равным 1000 : 1. Ортогонально поляризованные импульсы сводились под углом 15° в объеме кюветы, содержащей раствор молибденовой сини. Система регистрации была настроена таким образом, что данные принимались только для отношения энергии второй гармоники к энергии основной частоты, находящегося в пределах  $\pm 5\%$  изменения средней величины.

В качестве образца использовался водный раствор гептамолибдата аммония тетрагидрата  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и лимонной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , концентрации которых составляли 0.027 и 0.071 mol·dm<sup>-1</sup> соответственно. Восстановление раствора гептамолибдата  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ , приводящее к его синей окраске, достигалось путем облучения ультрафиолетовым светом (365 nm). Экспозиция менялась таким образом, чтобы получить различные значения коэффициента поглощения, которые в наших экспериментах составляли последовательность 0.7, 1.36, 2.7 и 27 cm<sup>-1</sup> на длине волны 1.06  $\mu\text{m}$ .

Исследования включали два сорта измерений. Во-первых, измерялась зависимость пропускания возбуждающего импульса как функция его интенсивности. Во-вторых, измерялась зависимость пропускания зондирующего импульса как функция его временной задержки по отношению к возбуждающему импульсу при постоянной интенсивности последнего. Результаты измерений приведены на рис. 1 и 2.

Из рис. 1 видны две отличительные особенности, характерные для зависимости пропускания  $(T(I) - T_S)/T_S$ . Прежде всего, это собственно эффект насыщения поглощения, проявляющийся в увеличении пропускания раствора по мере роста интенсивности возбуждающего импульса. Отметим тенденцию индуцированного изменения пропускания, которая выражается в том, что чем больше невозмущенное значение коэффи-



**Рис. 1.** Зависимость пропускания  $(T(I) - T_s)/T_s$  как функция интенсивности импульса для различных значений коэффициента поглощения молибденовой сини. Толщина кюветы равна 10 mm (кривые 1–3) и 1 mm (кривая 4). Кривые — результаты аппроксимации по методу наименьших квадратов: 1 —  $\alpha_0 = 0.7 \text{ cm}^{-1}$ , 2 —  $\alpha_0 = 1.36 \text{ cm}^{-1}$ , 3 —  $\alpha_0 = 2.7 \text{ cm}^{-1}$ , 4 —  $\alpha_0 = 27 \text{ cm}^{-1}$ .

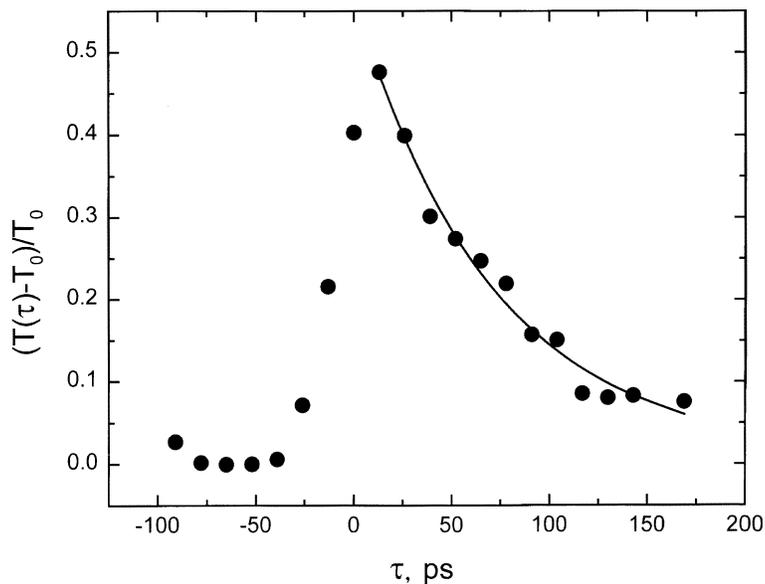
циента поглощения (или число восстановленных молекул гептамолибдата  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ ), тем больше индуцированное изменение пропускания раствора при одинаковой интенсивности импульса. Упрощенная оценка показывает, что для невозмущенного значения  $\alpha_0 = 27 \text{ cm}^{-1}$  величина индуцированного изменения коэффициента поглощения молибденовой сини достигает  $10 \text{ cm}^{-1}$ .

Второй особенностью полученной зависимости  $(T(I) - T_s)/T_s$  является ее ступенчатый характер. Видно, что сначала пропускание растет, затем насыщается и даже падает, после чего вновь возрастает. Падение пропускания наблюдается для кюветы толщиной 10 mm (кривые 1–3 рис. 1) в диапазоне интенсивности  $5 \text{ GW cm}^{-2}$ . Можно предположить, что это падение обусловлено эффектом самодифракции импульса

в нелинейной среде, приводящим к уменьшению плотности мощности излучения на длине нелинейного взаимодействия. Очевидно, что в этом случае уменьшение длины нелинейного взаимодействия должно ослабить проявление эффекта самодефокусировки. Действительно, как видно из рис. 1 (кривая 4), для кюветы толщиной 1 мм в зависимости  $(T(I) - T_S)/T_S$  падение пропускания отсутствует, однако ступенчатый характер зависимости остается.

Если предположить, что для тонкой кюветы (1 мм) влияние самодефокусировки исключено полностью, то ступенчатый характер зависимости пропускания с необходимостью свидетельствует о наличии, по крайней мере, трех уровней энергии молибденовой сини, взаимодействующих с квантом энергии  $\hbar\omega = 1.17$  eV. Согласно теоретическому рассмотрению [11,12], в трехуровневой системе ( $E_3 > E_2 > E_1$ ,  $E_2 - E_1 < E_3 - E_2$ ,  $E_2 - E_1 = \hbar\omega - \Delta_2$ ,  $E_3 - E_2 = \Delta_2 + \Delta_3 + \hbar\omega$ ,  $\Delta_2$ ,  $\Delta_3$  — отстройка,  $\hbar\omega$  — энергия кванта) при увеличении интенсивности наряду с однофотонным переходом  $1 \rightarrow 2$  возможно возбуждение двухфотонного резонанса на переходе  $1 \rightarrow 3$ . Если величина расстройки  $\Delta_2$  сравнима с частотой Раби  $\Omega_{12}$  перехода  $1 \rightarrow 2$ , то трехуровневая система становится эквивалентной двухуровневой системе, в которой происходит насыщение поглощения, связанное с уменьшением разности населенности между 1 и 2 уровнями. Поскольку величина расстройки  $\Delta_3$  уменьшается с ростом интенсивности поля [12], то далее в системе наступает двухфотонный резонанс на переходе  $1 \rightarrow 3$  и заселенность системы теперь распределяется между тремя уровнями. Переход от однофотонного резонанса к двухфотонному и обеспечивает ступенчатый характер зависимости пропускания, наблюдаемый на рис. 1. К сожалению, идентифицировать эти уровни для гептамолибдата к настоящему моменту времени достаточно трудно. Можно лишь предположить, что эти уровни отвечают описанным в [13] двум частично перекрывающимся полосам поглощения, расположенным в диапазонах (0.77–1) и (0.9–1.3)  $\mu\text{m}$ , которые обусловлены двумя типами переходов с переносом заряда между  $\text{Mo}^{5+}$  и  $\text{Mo}^{6+}$ , различающихся типами конечных и угловых связей  $\text{Mo}-\text{O}$  в октаэдре  $\text{MoO}_6$ .

Дальнейшие характеристики насыщения поглощения следуют из результатов измерений кинетики релаксации возбужденного состояния молибденовой сини, приведенных на рис. 2. Видно, что передний фронт нелинейного отклика поглощения примерно следует интегралу по времени от интенсивности возбуждающего импульса. Численный анализ (подгоночная кривая рис. 2) показывает, что релаксация пропускания



**Рис. 2.** Зависимость пропускания как функция задержки относительно возбуждающего импульса. Сплошные точки — результаты эксперимента. Подгоночная кривая —  $0.5 \cdot \exp(-(\tau - 8\text{ps})/70\text{ps})$ .

к исходному значению следует простому экспоненциальному закону с константой затухания 70 ps. Мы не обнаружили существенных изменений этой константы при переходе от низких ( $0.2 \text{ GW/cm}^{-2}$ ) к высоким ( $2 \text{ GW/cm}^{-2}$ ) уровням интенсивности возбуждающего импульса.

Итак, для молибденовой сини (гептамолибдат аммония тетрагидрат) мы обнаружили эффект насыщения полосы поглощения, которая обусловлена переходами с переносом заряда между  $\text{Mo}^{5+}$  и  $\text{Mo}^{6+}$  через кислородную связь. Качественное описание насыщения поглощения дано в рамках трехуровневой схемы с привлечением эффекта самодефокусировки. Результаты настоящей работы дают основания полагать, что методы нелинейной оптики могут быть с успехом использованы для исследования обширного круга молибденовых и волфрамовых синей, которые фактически декларируют себя как новый класс нелинейно-оптических сред.

Авторы выражают глубокую благодарность Б.П. Захарчене за интерес к настоящей работе и поддержку.

## Список литературы

- [1] *Citation from: Gmelin. Molybdän* 1935. V. 53. N 3. P. 132–138.
- [2] *Strickland J.D.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. N 4 P. 862–866.
- [3] *Rollinson C.L.* The Chemistry of Chromium, Molybdenum and Tungsten. Oxford: Pergamon Press, 1973. 283 p.
- [4] *Buckley R.I., Clark R.J.H.* // Coordination Chemistry Reviews. 1985. V. 65. N 2. P. 167–171.
- [5] *Pope M.T.* Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 312 p.
- [6] *Pope M.T.* Heteropoly Blues. // Mixed-Valence Compounds / Ed. by D. B. Brown. Proc. NATO. Adv. Study Inst. Oxford, 1974. 308 p.
- [7] *Tytko K.H., Glemster O.* // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1981. V. 24. N 3. P. 239–245.
- [8] *Weakly T.J.R.* // Struct. Bond. (Berlin) 1974. V. 18. N 4. P. 131–138.
- [9] *Tokmakoff A., Urdahl R.S., Zimdars D., Francis R.S., Kwok A.S., Fayer M.D.* // J. of Chem. Phys. 1995. V. 102. N 7. P. 3919–3926.
- [10] *Cotton F.A., Wilkinson G.* Advanced Inorganic Chemistry. Interscience Publishers. A Division of John Wiley and Sons. N.-Y., London, Sydney, 1967. 257 p.
- [11] *Hänsch W.* // Z. Phys. 1970. V. 236. N 6. P. 213–222.
- [12] *Акулин В.М., Карлов Н.В.* Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике. М.: Наука, 1987. 311 с.
- [13] *Fruchart J.M., Herve G., Lannay J.P., Massart R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. N 11. P. 1627–1632.