

ИЗМЕРЕНИЕ УШИРЕНИЯ И СДВИГА ИЗ-ЗА ДАВЛЕНИЯ
 ВРАЩАТЕЛЬНО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЛИНИИ
 $\text{NH}_3(\text{asQ}(5,3) \nu_2)$ МЕТОДОМ ВНЕРЕЗОНАНСНОГО
 ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ CO_2 ЛАЗЕРА

В. С. Летохов, А. Г. Платова и О. А. Туманов

Продемонстрирован метод, основанный на внерезонансном поглощении лазерного излучения на вращательно-колебательных переходах NH_3 , позволяющий измерить константы сдвига и уширения линий поглощения.

1. Прогресс лазерной техники позволил приступить к измерению зависимости положения и формы инфракрасных вращательно-колебательных линий поглощения с точностью, превышающей точность обычных методов ИК спектроскопии сверхвысокого разрешения. Плавно перестраиваемые по частоте полупроводниковые лазеры позволяют точно измерять профиль линий поглощения [1, 2], но точное измерение сдвига линий требует усложнения аппаратуры. Метод штарковской спектроскопии [3, 4] требует малых давлений (для устранения разряда), при которых сдвиги линий малы. В настоящем сообщении продемонстрированы на примере молекулы NH_3 и излучения лазера CO_2 возможности метода внерезонансного поглощения лазерного излучения на вращательно-колебательных переходах молекулы. Метод основан на измерении зависимости коэффициента поглощения от давления газа при известном расстоянии между частотой лазера и начальным (при малом давлении) положением линии (или группы линий) поглощения. Метод позволяет одновременно измерить константы сдвига и уширения линий поглощения. Сходная методика была использована в работе [5], но в ней была измерена только константа уширения линии $\text{asR}(0,0)$ молекулы $^{15}\text{NH}_3$. В качестве источника инфракрасного монохроматического излучения была выбрана линия $P(32)$ полосы (00^1-10^0) лазера CO_2 , находящаяся на известном расстоянии $\Delta\nu = -0.95$ ГГц от линии $\text{asQ}(5,3)$ полосы ν_2 [3].

2. Коэффициент поглощения определялся по пропусканию излучения $P(32)$ ветви (00^1-10^0) лазера CO_2 с применением двухлучевой балансной схемы (рис. 1). Настройка лазера осуществлялась по поглощению в контрольной кювете K_2 . Наличие слабого поглощения на линии $P(30)$ и сильного поглощения $P(32)$ благоприятствовало точной настройке. Мощность излучения, попадающая в исследуемую кювету, не превышала нескольких милливатт, чтобы устранить изменение коэффициента поглощения вследствие эффектов насыщения поглощения. Исследуемый газ NH_3 , либо смесь NH_3 и буферный газ находились в кювете K_1 , длина которой варьировалась в зависимости от давления NH_3 (45, 4.5 и 1 см). Давление измерялось масляным либо механическим манометром. На основе измерения коэффициента поглощения для различных давлений от 1 тора до 1 атм. была построена экспериментальная зависимость κ от давления $^{14}\text{NH}_3$ (рис. 2).

Коэффициент κ определяется выражением

$$\kappa = CS(\nu)N, \quad (1)$$

где C — коэффициент, связанный с вероятностью перехода, S — фактор, характеризующий форму линии, N — плотность молекул NH_3 .

Фактор $S(\nu)$ для однородно-уширенной линии

$$S(\nu) = \frac{\Delta\nu}{(\nu_0 - \nu)^2 + (\Delta\nu)^2}, \quad (2)$$

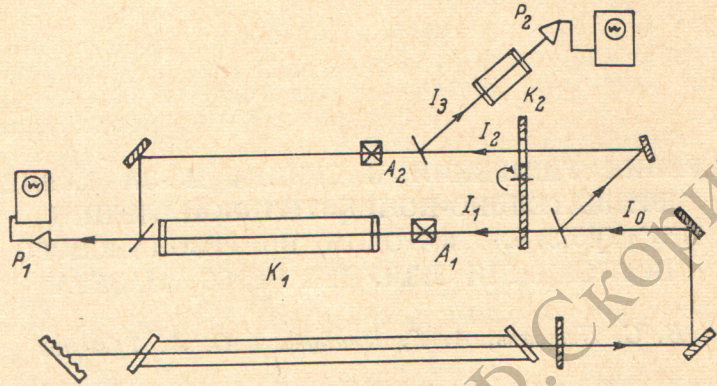


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

K_1 — кювета с исследуемым NH_3 газом, K_2 — контрольная кювета, P_1 — фотосопротивление, P_2 — пьезоэлектрический приемник, A_1 , A_2 — аттенюаторы.

$\Delta\nu$ — однородная полуширина линии по полувысоте при условии $\Delta\nu \gg \gg \Delta\nu_{\text{Допп}}$, где $\Delta\nu_{\text{Допп}}$ — полуширина доплеровской линии. $\Delta\nu = \alpha P$, где α —

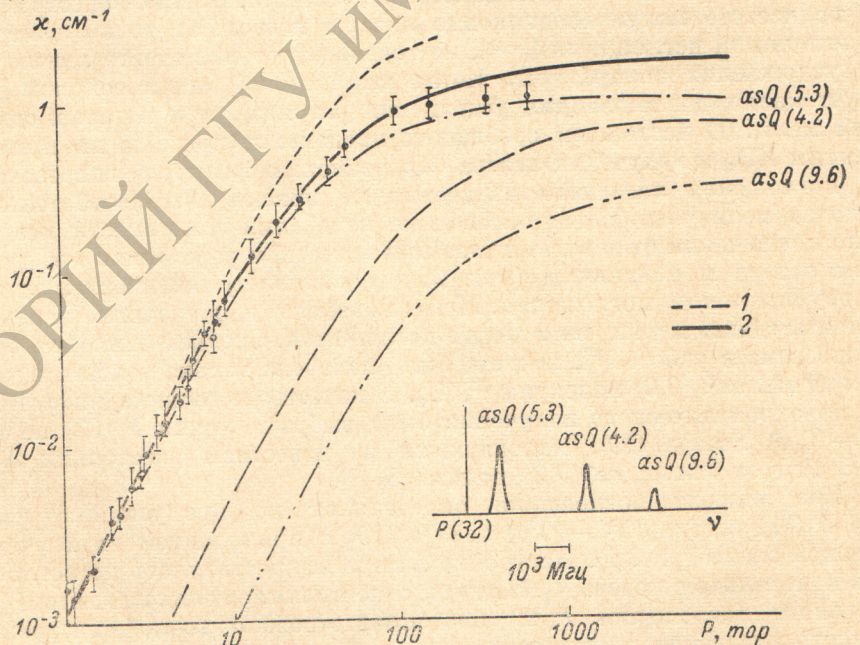


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения излучения $P(32)$ полосы ($00^1_1-10^0_0$) лазера CO_2 от давления $^{14}\text{NH}_3$.

1 — теоретическая зависимость в предположении отсутствия сдвига, 2 — теоретическая кривая суммарного поглощения на трех переходах $^{14}\text{NH}_3$ для $\alpha_0=23$, $C_0=40$, $\gamma=0.87$. Показаны кривые поглощения для каждого перехода.

величина, характеризующая уширение. В области малых давлений, т. е. если $(\alpha P)^2 \ll |\nu_0 - \nu|^2$, величина коэффициента поглощения зависит квадратично от давления

$$x = \frac{C\alpha P^2}{(\nu_0 - \nu)^2}, \quad (3)$$

а в области больших давлений κ стремится к постоянной величине, равной коэффициенту поглощения в резонансе

$$\kappa_{\infty} = \frac{C}{\alpha}. \quad (4)$$

Такая квадратичная зависимость должна была бы выполняться вплоть до давлений 10 тор, как $(\nu_0 - \nu) = 950$ Мгц, $\alpha \approx 30$ Мгц/тор. Однако тот факт, что отклонение от квадратичной зависимости начинается при давлениях ~ 4 тор, наводит на мысль о существовании сдвига исследуемой линии в результате столкновения. Поэтому S -фактор при расчете был взят в виде

$$S = \frac{\alpha P}{(\nu_0 - \nu + \gamma \alpha P)^2 + (\alpha P)^2}. \quad (5)$$

Кроме того, было учтено поглощение на соседних $asQ(4,2)$, $asQ(9,6)$ линиях, которые отстоят по частоте от излучения $P(32)$ лазера CO_2 на величины 3.41 и 5.84 Ггц [3] соответственно. Итак суммарное поглощение

$$\kappa = \sum_{i=1}^3 \frac{C_i \alpha_i P^2}{(\nu_0 - \nu_i + \gamma \alpha_i P)^2 + (\alpha_i P)^2}. \quad (6)$$

Учет правил отбора для переходов Q -ветви для различных J, K , учет заселенности этих уровней в основном состоянии, а также оценки по уширениям этих линий, по данным радиоспектроскопии [6], дает, что

$$C_1 : C_2 : C_3 = 1 : 0.7 : 0.33; \quad \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_0, \quad (7)$$

где индексам 1, 2, 3 соответствуют переходы $asQ(5,3)$, $asQ(4,2)$, $asQ(9,6)$. Величина γ , характеризующая отношение сдвига линии к ее уширению, есть величина постоянная и зависит от характера межмолекулярных взаимодействий [6].

Величина γ была взята равной 0.87, что соответствует диполь-квадрупольному взаимодействию.

Обработка экспериментальных данных дает наилучшее согласие при $\alpha_0 = 23 \pm 0.5$ Мгц/тор, откуда величина $C_0 = C_1 = 40$ мгц/см²·тор, а величина сдвига $\gamma \alpha_0 = 20 \pm 0.5$ Мгц/тор.

Теоретическая кривая с этими параметрами показана на рис. 2. Следует отметить, отклонение расчетной кривой от экспериментальной в области давлений выше 100 тор. Такое отклонение можно объяснить зависимостью коэффициента уширения α_0 от давления, а именно уменьшение его в этой области давления и одновременным увеличением сдвига за счет уменьшения инверсионного расщепления в этой области давления. Эффект уменьшения инверсионного расщепления наблюдался методами радиоспектроскопии [7].

3. Было исследовано также уширение линии $asQ(5,3)$ за счет столкновения с молекулами N_2 , O_2 , CO_2 . В области малых собственных давлений NH_3 и давлений буферного газа κ линейно зависит от давления буферного газа

$$\kappa = \kappa_0 + \beta P, \quad \beta = 4.7 \cdot 10^{-5} \beta P_0, \quad (8)$$

где P_0 — собственное давление NH_3 , β — коэффициент уширения линии за счет буферного газа.

Результаты измерений величины β приведены в таблице, где даны для сравнения данные по уширению линии $J=3, K=3$ инверсионного перехода $^{14}NH_3$, по данным радиоспектроскопии.

На рис. 3 приведены зависимости κ от давления буферного газа. Здесь следует выделить две области: одна область — малые собственные давле-

Смесь газов	Константы уширения	
	$asQ(5,3)$ лазерная спектроскопия (Мгц/тор)	$J=3, K=3$ радиоспектроскопия (Мгц/тор)
NH_3-NH_3	23 ± 0.5	27
NH_3-O_2	4.6 ± 0.6	2.3
NH_3-N_2	7.6 ± 0.6	3.8
NH_3-CO_2	13.0 ± 0.8	6.8

ния NH_3 (до 4 тор) и большие давления буферного газа. Другая область — собственное давление NH_3 около $4 \div 10$ тор. В этой области ход кривой $\kappa (P_0)$ мало отличается от кривой $\kappa (P_{\text{NH}_3})$, пока парциальное давление NH_3 больше, чем парциальное давление буферного газа, а затем кривая

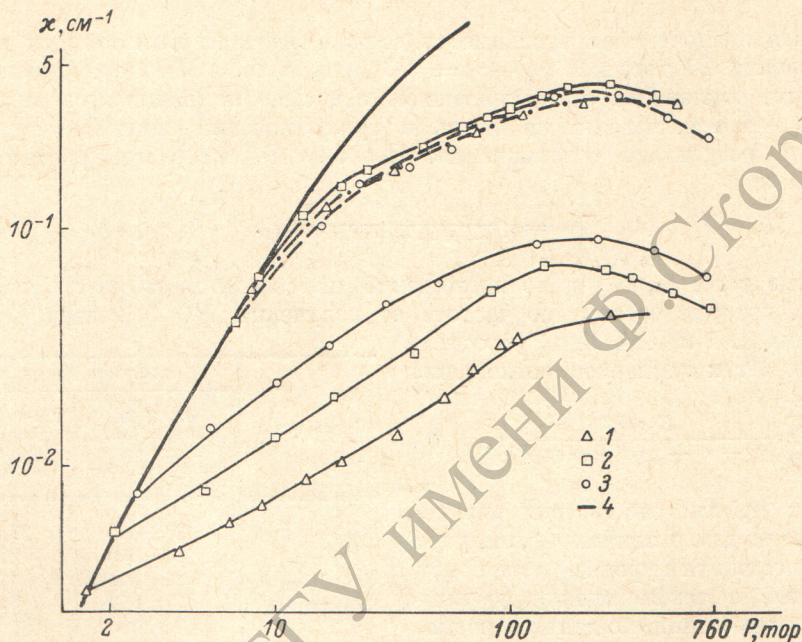


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения излучения $P(32)$ полосы (00^1-10^0) лазера CO_2 для различных газов.

$\kappa (P_0)$ проходит через максимум для CO_2 и N_2 и выходит на постоянный уровень для O_2 . Чтобы интерпретировать ход кривой в этой области, необходимо предположить либо аномально большой коэффициент уширения $\beta \sim 100$ Мгц/тор при постоянной плотности NH_3 , либо аномально большой сдвиг.

Литература

- [1] E. D. Hinkley, A. R. Calawa, P. R. Kelley. J. Appl. Phys., July, 1972.
- [2] K. W. Nill, F. A. Blum, A. R. Calawa, T. C. Hartman. Appl. Phys. Lett., 19, 79, 1971; Appl. Phys. Lett., 21, 132, 1972.
- [3] F. Shimizu. J. Chem. Phys., 52, 3572, 1970.
- [4] F. Shimizu. J. Chem. Phys., 53, 1149, 1970.
- [5] T. Shimizu, F. Shimizu, R. Turner, T. Oka. J. Chem. Phys., 55, 2822, 1971.
- [6] Ч. Таунс, А. Шавлов. Радиоспектроскопия, сер. 326, М., 1959.
- [7] A. H. Nethersot, C. W. Peters. Phys. Rev., 79, 225A, 1950.

Поступило в Редакцию 23 октября 1972 г.