

где $\Delta\nu$ — ширина спектральной линии спонтанного рассеяния Мандельштама — Бриллюэна под углом Θ ; V — скорость звука; λ — длина волны света; n — показатель преломления вещества. Если расходимость Ψ сигнальной волны превышает $\Delta\Theta$, то ОВФ, вообще говоря, невозможно, так как при этом гиперзвук, возбуждаемый в пределах одного спектра сигнальной волны, проходит в другие спеклы, и происходит пространственное усреднение ГГ, препятствующее отображению в ней информации о сигнальной волне.

Ширина линии спонтанного рассеяния в ацетоне под углом 10.5° составляет около 0.7 МГц. Отсюда следует, что $\Delta\Theta \approx 6 \cdot 10^{-4}$ рад. Поэтому ОВФ спектральной волны с $\Psi \approx 3 \cdot 10^{-3}$ рад не могло наблюдаться. Наличие ОВФ цилиндрической волны с углом схождения $1.2 \cdot 10^{-2}$ рад, по-видимому, объясняется имевшейся в данном случае однородностью ГГ в направлении распространения гиперзвука.

Высокая эффективность записи ГГ плоскими компонентами цилиндрической сигнальной волны, отклонявшимися от оптимального направления на угол, достигавший $6 \cdot 10^{-3}$ рад, связана с тем, что ширина спектра импульса накачки соответствовала эффективной длительности 60 нс и составляла около 8 МГц. Из-за интерференции различных спектральных компонент сигнальной и опорной волн область допустимой перестройки угла их схождения уширилась до $1.2 \cdot 10^{-2}$ рад.

Фотометрическая обработка фотографий позволила определить дифракционную эффективность ГГ, которая составила $1.2-1.5\%$. Отсюда следует согласующаяся с расчетом оценка нестационарного инкремента ВРМБ под углом 10.5° : $g \approx (4-5) \cdot 10^{-2}$ см/МВт. Если бы возбуждение гиперзвука происходило стационарно в течение всего импульса накачки, а не в интервалах длиной 60 нс, то величина g составила бы 0.2 см/МВт. Фотометрирование снимков и измерения с помощью фотоэлемента позволили оценить также инкремент ВРКР в ацетоне. Он составил примерно $3 \cdot 10^{-3}$ см/МВт.

Авторы благодарны Е. Б. Александрову и Е. А. Пасмануку за ценные обсуждения.

Литература

- [1] В. И. Беспалов, А. А. Бетин, С. Н. Кулагина, Г. А. Пасманик. Письма ЖТФ, 6, 1288, 1980.
- [2] Н. Ф. Андреев, В. И. Беспалов, А. М. Киселев, А. З. Матвеев, Г. А. Пасманик, А. А. Шилов. Письма ЖТФ, 32, 639, 1980.
- [3] С. L. Tang. J. Appl. Phys., 37, 2945, 1966.
- [4] И. Л. Фабелинский. Молекулярное рассеяние света. Наука, М., 1965.
- [5] В. Я. Зельдович, В. И. Поповичев, В. В. Рагульский, Ф. С. Файзуллоев. Письма ЖТФ, 15, 160, 1972.

Поступило в Редакцию 21 сентября 1982 г.

УДК 539.194+535.34-15

ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ КОНТУРОВ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ЛИНИЙ В МОДЕ ν_2 АММИАКА

М. О. Буланин, Ю. М. Ладвищенко и Ю. М. Свешников

Для большинства молекул параметры контуров колебательно-вращательных линий, в частности коэффициенты уширения давлением, слабо зависят от степени колебательного возбуждения. Примером может служить молекула двуокиси углерода, для которой ширины линий фундаментальных полос, обертонов и горячих переходов отличаются незначительно. Это связано с тем, что структура вращательных термов, а также параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия мало меняются при переходе от одного колебательного

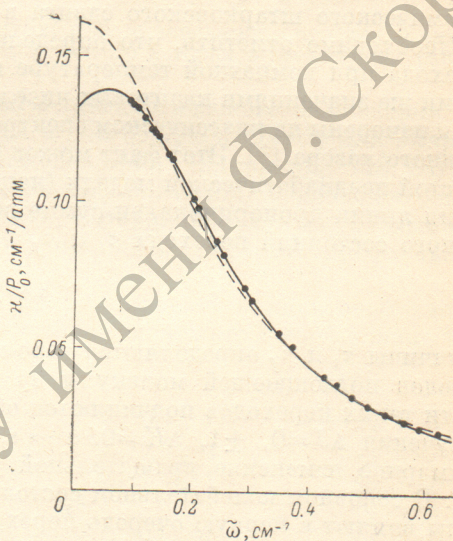
состояния к другому, по крайней мере при не слишком высоких степенях колебательного возбуждения. Иначе обстоит дело с молекулой аммиака. Ранее [1, 2] отмечалось заметное уменьшение коэффициентов уширения при переходе от чисто инверсионных линий к линиям основного тона и далее — первого и второго обертонов колебания ν_2 NH_3 , что связывалось с резким увеличением инверсионного расщепления $\Delta\nu_{inv}$ по мере роста колебательного квантового числа ν_2 ($\Delta\nu_{inv} \approx 0.8 \text{ см}^{-1}$ в основном состоянии, $\sim 35 \text{ см}^{-1}$ при $\nu_2=1$ и $\sim 285 \text{ см}^{-1}$ при $\nu_2=2$). Однако до настоящего времени отсутствовали экспериментальные данные об уширении линий переходов между возбужденными колебательными уровнями аммиака.

В настоящей работе методом измерения коэффициента поглощения κ лазерного излучения как функции давления исследуемого газа P [3, 4] были определены интегральные интенсивности, коэффициенты самоуширения и самосдвига линий saR (3, 1) и saR (4, 3) горячего перехода $2\nu_2 - \nu_2$ молекулы $^{14}\text{NH}_3$, имеющих близкие совпадения с линиями генерации P (44) и P (24) перехода 9.4 мкм лазера на $^{12}\text{CO}_2$ соответственно. Измерения проводились при давлениях аммиака $10 \div 120 \text{ Тор}$ при нескольких температурах в интервале $290 \div 510 \text{ К}$.

Для нахождения параметров линии поглощения из зависимостей $\kappa = \kappa(P)$ необходимо знание величины отстройки $\tilde{\omega} = \nu_L - \nu_0$ от соответствующей лазерной линии. Значение $\nu_L [P(24)\text{CO}_2] - \nu_0 [saR(4, 3)] = 0.0158 \pm 0.0003 \text{ см}^{-1}$ было получено методом лазерной штарковской спектроскопии [5]. Для расчета частоты

Зависимость κ/P_0 от эффективной отстройки $\tilde{\omega} = \omega P_0/P$ ($P_0=1 \text{ атм}$) для линии saR (4, 3) перехода $2\nu_2 - \nu_2$ $^{14}\text{NH}_3$ при 294 К .

Точки — эксперимент, сплошная линия — аппроксимация лорентцовским контуром с учетом сдвига, штриховая линия — то же без учета сдвига.



линии $\nu_0 [saR(3, 1)] = 1023.2030 \pm 0.0004 \text{ см}^{-1}$, что соответствует величине отстройки от линии генерации P (44), $\omega = -0.0136 \pm 0.0004 \text{ см}^{-1}$, были использованы приведенные в [6] частоты линий переходов ν_2 , $2\nu_2$ и вращательно-инверсионных линий в состоянии $\nu_2=1$. При обработке экспериментальных зависимостей $\kappa = \kappa(P)$ учитывался вклад в поглощение от соседних линий перехода $\nu_2=1 \leftarrow 0$, достигающий нескольких процентов при наибольших давлениях и комнатной температуре. На рисунке показаны исправленные таким образом величины κ/P_0 в зависимости от эффективной отстройки $\tilde{\omega} = \omega P_0/P$ ($P_0=1 \text{ атм}$) для линии saR (4, 3) при 294 К . В [3] было показано, что такая зависимость соответствует контуру линии поглощения при давлении P_0 . Сплошной и штриховой линиями на рисунке показаны результаты аппроксимации по методу наименьших квадратов экспериментальной зависимости лорентцовским контуром с учетом и без учета сдвига линии соответственно. Видно, что линия испытывает значительный высокочастотный сдвиг с давлением, составляющий примерно пятую часть полуширины. Аналогичные результаты были получены ранее для линий основного тона ν_2 [3, 7].

Температурную зависимость коэффициентов уширения α и сдвига β давлением обычно описывают полуэмпирическими степенными функциями

$$\alpha(T) = \alpha(T_0) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\gamma_\alpha}, \quad \beta(T) = \beta(T_0) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\gamma_\beta}. \quad (1)$$

В таблице приведены величины α , β при $T_0=293 \text{ К}$, а также γ_α и γ_β , полученные путем аппроксимации формулами (1) зависимостей $\alpha(T)$ и $\beta(T)$, измеренных

Параметры колебательно-вращательных линий перехода $2\nu_2 - \nu_2$ $^{14}\text{NH}_3$ при 293 К

Линия NH_3	S , $\text{см}^{-2}/\text{атм}$	α , $\text{см}^{-1}/\text{атм}$	γ_α	β , $\text{см}^{-1}/\text{атм}$	γ_β
saR (3,1)	0.071 (3)	0.177 (5)	0.52 (2)	0.033 (3)	1.6 (2)
saR (4,3)	0.104 (2)	0.244 (5)	0.82 (2)	0.051 (2)	1.6 (1)

Примечание. В скобках указаны погрешности в последней значащей цифре.

при шести температурах на линии saR (3, 1) и одиннадцати — на линии saR (4, 3). Температурный ход найденных интегральных интенсивностей S хорошо описывается моделью жесткого ротатора, и в таблице даны значения S , приведенные к температуре 293 К. По этим значениям рассчитан колебательный матричный элемент дипольного момента $|\langle a(0200) | \mu | s(0100) \rangle| = 0.305 \pm 0.003 D$. Для сравнения можно привести величину $0.27 \pm 0.05 D$, полученную из измерения динамического штарковского сдвига в двухфотонном поглощении [2].

Необходимо отметить, что определенные нами величины α линий горячего перехода при комнатной температуре в два—три раза меньше, чем для линий с теми же значениями квантовых чисел J и K в полосе основного тона, которые были измерены на классическом спектрометре [8] и с помощью перестраиваемого диодного лазера [7]. Этот факт может быть качественно объяснен на основании простой неадиабатической модели (например, [2]), в которой коэффициент уширения линии пропорционален сумме обратных времен жизни начального и конечного состояний перехода τ_i и τ_f

$$\alpha \sim \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_f} \quad (2)$$

Величины τ_i и τ_f определяются вероятностями вызванных столкновениями переходов поглощающей молекулы на другие энергетические уровни. Вероятности таких переходов подчиняются обычным правилам отбора для дипольного излучения $\Delta J=0, \pm 1, \Delta K=0, a \leftrightarrow s$, и их величина тем больше, чем меньше суммарное изменение вращательной энергии двух сталкивающихся молекул ΔE . В основном колебательном состоянии на время жизни поглощающей молекулы влияют в первую очередь переходы между инверсионными подуровнями, относящимися к одним и тем же значениям J и K . При этом величина ΔE близка к нулю, и столкновения можно считать почти резонансными. Таким образом, когда начальный и конечный уровни относятся к основному колебательному состоянию (случай чисто инверсионного спектра), оба слагаемых в (2) будут велики. Для колебательно-вращательных переходов $\nu_2=1 \leftarrow 0, 2 \leftarrow 0, 3 \leftarrow 0$ второе слагаемое в (2) должно уменьшаться, поскольку при столкновении возбужденной молекулы с молекулой в основном состоянии ΔE велико, если нет случайных резонансов. Для горячего перехода $\nu_2=2 \leftarrow 1$ столкновения молекулы как в начальном, так и конечном состояниях будут нерезонансными, что приводит к дополнительному уменьшению полуширин. Кроме того, уменьшение величины α может быть связано также с уменьшением дипольного момента $^{14}\text{NH}_3$ от 1.471D в основном состоянии до 1.253D при $\nu_2=1$ и 1.02D при $\nu_2=2$ [5].

Литература

- [1] W. S. Benedict, E. K. Plyler, E. D. Tidwell. J. Chem. Phys., 29, 829, 1958.
- [2] W. K. Bischel, P. J. Kelly, C. K. Rhodes. Phys. Rev., A13, 1829, 1976.
- [3] М. О. Буланин, Ю. М. Ладвищенко, Э. Б. Ходос. Опт. и спектр., 53, 198, 1982.
- [4] М. О. Буланин, В. П. Булычев, Ю. М. Ладвищенко, Э. Б. Ходос. Опт. и спектр., 44, 444, 1978.
- [5] M. Takami, H. Jones, T. Oka. J. Chem. Phys., 70, 3557, 1979.
- [6] S. Urban, V. Spirko, D. Papousek, R. S. McDowell, N. G. Nereson, S. P. Belov, L. I. Gershstein, A. V. Maslovskij, A. F. Krupnov, J. Curtis, K. N. Rao. J. Mol. Spectr., 79, 455, 1980.
- [7] G. Baldacchini, S. Marchetti, V. Montelatici, G. Buffa, O. Tarini. J. Chem. Phys., 76, 5271, 1982.
- [8] P. Varanasi. J. Quant. Spectr. Rad. Transf., 12, 1283, 1972.

Поступило в Редакцию 30 сентября 1982 г.