

Г.А. Вандышева, В.Н. Савельев, Л.Н. Саница

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДУЦИРОВАННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ПЕРЕХОДА 2—0 МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТЕНЗОРА ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ

Проведено измерение индуцированного электрическим полем спектра поглощения молекулы водорода в области 1 мкм (колебательный переход 2—0) на внутрирезонаторном лазерном спектрометре. В результате измерений интегральных коэффициентов поглощения линий  $Q_2(0)$ ,  $Q_2(1)$ ,  $Q_2(2)$ , попадающих в область 1 мкм, удалось впервые определить значение матричного элемента средней поляризуемости  $\alpha_{20}$  перехода 2—0 молекулы  $H_2$ . Среднее значение  $\alpha_{20}$  из трех измерений составляет  $0,0176 \text{ \AA}^3$ .

Молекула водорода вследствие симметричного распределения электрического заряда не имеет электрического дипольного момента, в результате чего она неактивна в инфракрасной области спектра. Наличие у  $H_2$  поляризационной способности позволяет преодолеть эту трудность. Внешнее электрическое поле понижает симметрию электронной оболочки, индуцирует в молекуле дипольный момент, и в результате запрещенные ранее дипольные переходы становятся разрешенными. Поэтому знание поляризуемости — одной из фундаментальных количественных характеристик молекулы — необходимо для описания различных процессов, в которых участвует молекула.

Матричные элементы тензора поляризуемости молекулы  $H_2$  определены из индуцированных электрическим полем спектров поглощения только для основного колебательного перехода 1—0 [1, 2, 3]. Реализация внутрирезонаторных измерений индуцированного электрическим полем спектра поглощения молекулы  $H_2$  в области 1 мкм [4] открывает возможности определения поляризуемости перехода 2—0, что является целью настоящей статьи.

### Индукцированное электрическим полем поглощение $H_2$

Индукцированный электрическим полем дипольный момент является тензорной величиной. Обычно используют среднюю поляризуемость  $\alpha = \frac{1}{3}(2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel})$  и анизотропию поляризуемости  $\gamma = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ , выражаемые через поляризуемость, параллельную межъядерной оси  $\alpha_{\parallel}$  и поляризуемость, перпендикулярную межъядерной оси  $\alpha$ .

Интегральный коэффициент поглощения для колебательно-вращательной линии, индуцированной электрическим полем, направленным параллельно электрическому вектору линейно поляризованного оптического излучения, равна [5]:

В случае электрического поля, направленного перпендикулярно плоскости поляризации оптического излучения, интегральный коэффициент поглощения линии равен

$$A_z = \frac{8\pi^3\nu Nl}{hc} E^2 \left[ \langle V' | \alpha | V \rangle^2 \delta_{J'J} + \langle V' | \gamma | V \rangle^2 \frac{4}{45} (2J' + 1)(2J + 1) \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \right]. \quad (1)$$

где  $\langle V' | \alpha | V \rangle = \alpha_{V'V}$  — матричный элемент средней поляризуемости молекулы для перехода  $V' - V$ ;  $\langle V' | \gamma | V \rangle = \gamma_{V'V}$  — матричный элемент анизотропии поляризуемости перехода;  $\begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} - 3J$  — символы Винера;  $E$  — напряженность электрического поля;  $\nu$  — частота перехода;  $N$  — число молекул в единице объема в начальном состоянии;  $l$  — длина пути,  $h$  — постоянная Планка;  $c$  — скорость света. Правила отбора для индуцированного электрическим полем спектра поглощения:  $\Delta J = 0$  (Q-ветвь),  $\Delta J = 2$  (S-ветвь),  $\Delta J = -2$  (O-ветвь).

Как видно из выражений для интегрального коэффициента поглощения, вклад средней поляризуемости и анизотропии поляризуемости зависит как от типа ветви колебательно-вращательной полосы, так и от угла между приложенным электрическим полем и плоскостью поляризации оптического излучения. Вид соотношений (1, 2) показывает, что из экспериментальных значений коэффициентов поглощения Q-ветви можно определить матричные элементы средней поляризуемости, а из интегральных коэффициентов поглощения линий S-ветви только значение матричного элемента анизотропии поляризуемости перехода. Строго говоря, из значений интенсивности двух линий Q-ветви можно

определить матричные элементы как средней поляризуемости, так и анизотропии поляризуемости перехода. Но расчет показывает, что для надежной оценки матричного элемента анизотропии поляризуемости в этом случае погрешность определения интегрального коэффициента поглощения линий должна быть меньше 0,2%, что труднодостижимо в современном эксперименте.

## Эксперимент

Индукцированный электрическим полем спектр поглощения молекулы водорода был исследован на установке, описанной в [4]. В качестве внутриврезонаторного лазерного спектрометра использовался спектрометр на основе лазера на центрах окраски в кристалле LiF, подробное описание которого изложено в работе [6]. Спектральное разрешение спектрометра  $0,05 \text{ см}^{-1}$ , пороговая чувствительность к поглощению  $4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ .

В настоящей статье впервые проведена оценка матричного элемента средней поляризуемости перехода  $2-0$  молекулы водорода из измерений интегральных коэффициентов поглощения линий  $Q_2(0)$ ,  $Q_2(1)$  и  $Q_2(2)$ . Для уменьшения погрешности измерений интегральных коэффициентов поглощения молекулы  $\text{H}_2$  измерения производились относительно интегральных коэффициентов поглощения линий углекислого газа с известной интенсивностью [7]. При этом на внутриврезонаторном спектрометре одновременно регистрировались линии водорода и углекислого газа, который находился в дополнительной кювете внутри резонатора лазера. Расстояние между измеряемыми линиями  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  не превышало  $100 \text{ см}^{-1}$  при ширине линии генерации  $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ , поэтому можно считать, что условия генерации в окрестностях линий одинаковые. Измерения проводились при температуре  $T = 293^\circ\text{K}$ . При напряженности электрического поля до  $80000 \text{ В/см}$  зависимость интегрального коэффициента поглощения от  $E^2$  линейна. Для уменьшения погрешности измерений матричных элементов поляризуемости перехода электрическое поле подбиралось таким образом, чтобы интегральные коэффициенты поглощения линий  $\text{H}_2$  и реперных линий  $\text{CO}_2$  были близки. Погрешность измерений интегральных коэффициентов поглощения складывалась из погрешностей определения напряженности электрического поля, давления газа и погрешности определения коэффициентов поглощения методом внутриврезонаторной лазерной спектроскопии. Результирующая погрешность измерений не превышала 20%.

## Результаты измерений

Интегральный коэффициент поглощения углекислого газа

$$A_1 = S_1 \mu_1 \cdot L_{\text{эф}} \cdot N_1, \quad (3)$$

где  $S_1$  — интенсивность линии  $\text{CO}_2$ ;  $L_{\text{эф}}$  — эффективная длина поглощающего слоя в резонаторе лазера при данной длительности генерации;  $\mu_1$  — коэффициент заполнения резонатора кюветой с углекислым газом;  $N_1$  — концентрация молекул  $\text{CO}_2$ .

С одной стороны, измеряя в эксперименте отношение площадей провалов из-за линий поглощения  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$ , можно определить интегральный коэффициент  $A_2$  для линий водорода. С другой стороны, для  $A_2$  можно записать из соотношений (1, 2) для линий Q-ветви:

$$A_2(J) = \frac{8\pi^2 \nu N_J l}{hc} M_{20}^2(J) = \frac{8\pi^3 \nu N_J l}{hc} E^2 \left[ \alpha_{20}^2 + \gamma_{20}^2 \frac{4}{45} (2J' + 1)(2J + 1) \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \right]. \quad (4)$$

Заселенность нижнего состояния перехода с учетом больцмановского фактора равна

$$N_J = N_V \cdot \frac{1}{Q_R} (2J + 1) g_J \cdot \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right), \quad (5)$$

где  $N_V$  — заселенность нижнего колебательного состояния;  $Q_R$  — вращательная статистическая сумма;  $E_J$  — энергия нижнего уровня;  $g_J = 1$  для уровней с четными и  $g_J = 3$  для уровней с нечетными значениями  $J$ .

Конкретные выражения квадратов матричных элементов индуцированного дипольного момента для измеренных линий  $Q_2(0)$ ,  $Q_2(1)$ ,  $Q_2(2)$  теперь можно записать в следующем виде:

$$M_{20}^2(0) = E^2 \alpha_{20}^2; \quad (6)$$

$$M_{20}^2(1) = E^2 \left( \alpha_{20}^2 + \frac{8}{225} \gamma_{20}^2 \right); \quad (7)$$

$$M_{20}^2(2) = E^2 \left[ \alpha_{20}^2 + \frac{8}{315} \gamma_{20}^2 \right]. \quad (8)$$

Принимая во внимание тот факт, что по расчетам *ab initio* для колебательного перехода 2—0  $\gamma_{20} = \frac{1}{10} \alpha_{20}$ , из выражений (6—8) можно оценить матричный элемент  $\alpha_{20}$ . Результаты определения  $\alpha_{20}$  из трех измеренных линий вместе с условиями эксперимента приведены в таблице. Среднее значение, полученное из трех измерений, составляет  $\alpha_{20} = 0,0176 \text{ \AA}^3$ . Отклонение значений  $\alpha_{20}$  по конкретным измерениям от среднего значения находится в пределах ошибок измерений.

Надежную оценку величины матричного элемента анизотропии поляризуемости  $\gamma_{20}$  можно получить после измерения интегрального коэффициента поглощения линий S-ветви полосы 2—0. При этом с помощью выражений (6—8) можно будет уточнить численное значение  $\alpha_{20}$  и использовать его для предсказания интенсивностей и коэффициентов поглощения не измеренных экспериментально линий полосы 2—0, для оценки величины матричного элемента дипольного момента, получаемого в теоретических расчетах.

Значения матричного элемента тензора поляризуемости  
перехода 2—0 молекулы H<sub>2</sub>

$Q_2(J)$	$\nu_J, \text{ см}^{-1}$	$P, \text{ атм}$	$A_2 \cdot 10^4, \text{ см}^{-1}$	$l, \text{ см}$	$E^2 \cdot 10^{-8}, \text{ В}^2/\text{см}^2$	$\alpha_{20}, \text{ \AA}^3$
$Q_2(0)$	8087	17	7,58	30	135	0,0172
$Q_2(1)$	8075	14	9,12	30	38	0,0174
$Q_2(2)$	8052	17	7,57	30	135	0,0183

1. Buijs H. L., Gush H. P. // *Canad. J. Phys.* 1971. V. 49. P. 2366—2375.
2. Crafford W. F., MacDonald R. E. // *Canad. J. Phys.* 1958. V. 36. № 8. P. 1022—1039.
3. Folts J. V., Rank D. H., Wiggins T. A. // *J. Mol. Spectrosc.* 1966. V. 21. № 1. P. 203—216.
4. Вандышева Г. А., Синица Л. Н. // *Оптика атмосферы.* 1990. Т. 3. № 4. С. 354—359.
5. Буланин М. О. // *Труды государственного оптического института.* 1981. Т. 48. С. 22—37.
6. Сердюков В. И., Синица Л. Н. // *ЖПС.* 1987. Т. 46. С. 400—406.
7. Chedin A., Husson N. et. al. // *The GEISA data bank 1984 version.* Laboratoria de meteorologie duna-migue du C. N. R. S. Internal note L. M. D. 1986. № 127.

Институт оптики атмосферы СО АН СССР,  
Томск

Поступила в редакцию  
21 августа 1989 г.

G. A. Vandysheva, V. N. Savelijev, L. N. Sinitsa. **Investigation of H<sub>2</sub> Absorption Spectrum for the 2—0 Transition Induced by Electric Field. II. Determination of the Matrix Elements of the H<sub>2</sub> Polarizability Tensor.**

The absorption spectrum of H<sub>2</sub> molecule induced by electric field has been measured in the region near 1  $\mu\text{m}$  (2—0 transition) using an intracavity laser spectrometer. Measured values of the integral absorption coefficients at the lines  $Q_2(0)$ ,  $Q_2(1)$  and  $Q_2(2)$  near 1  $\mu\text{m}$  allowed the determination of matrix element of the mean H<sub>2</sub> polarizability  $\alpha_{20}$  for the transition 2—0 to be made for the first O time. The value of  $\alpha_{20}$  averaged over three measurements is 0.0176  $\text{\AA}^3$ .