

Л.Н. Сеница, Г.А. Вандышева

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДУЦИРОВАННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ПЕРЕХОДА 2—0 МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ

Индукцированный электрическим полем спектр поглощения перехода 2—0 молекулы водорода зарегистрирован в области 1 мкм с помощью высокочувствительного внутрирезонаторного лазерного спектрометра на основе лазера на стекле с неодимом. Определены значения энергии вращательных состояний $E_2(6) = 10261,14 \text{ см}^{-1}$ и $E_2(7) = 10955,50 \text{ см}^{-1}$ колебательного состояния с $V = 2$.

Детальное знание структуры колебательно-вращательных уровней молекулы водорода необходимо для понимания многих физических и химических свойств этой двухатомной молекулы, для контроля ее содержания в атмосфере и в технологических процессах. Наблюдения молекулярного водорода в астрофизических объектах требует знания точных частот переходов на высокие вращательные уровни нижних колебательных состояний [1, 2]. Поскольку H_2 является простейшей молекулой и для нее возможен расчет энергетической структуры *ab initio*, то молекула водорода является интересным объектом для проверки теоретических расчетов.

Молекула H_2 не имеет электрического дипольного момента вследствие симметричного распределения электрического заряда, поэтому она неактивна в инфракрасном спектре и не имеет разрешенных спектров поглощения в основном электронном состоянии. Энергетическая структура молекулы изучается с помощью спектров комбинационного рассеяния [3, 4], электронных спектров испускания водорода в электрическом разряде [5, 6] и квадрупольных спектров [7—9]. Наибольшую точность измерений энергетической структуры при этом обеспечивают регистрируемые в ИК-спектре очень слабые переходы, определяемые квадрупольным моментом молекулы (интенсивность наиболее сильной линии фундаментальной полосы $S_1(1)$ составляет $9 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$ [7]).

Из-за малой массы молекулы вращательная постоянная водорода очень велика $B_0 = 59 \text{ см}^{-1}$, вращательные уровни находятся на большом расстоянии друг от друга, и необходимую для регистрации заселенность имеют только 3—4 нижних вращательных уровня, поэтому исследовать высокие вращательные состояния H_2 очень сложно. В настоящее время фактически все исследования энергетической структуры колебательно-вращательных состояний молекулы водорода, проведенные в ИК-области, ограничиваются регистрацией переходов с нижнего уровня с $J \leq 3$.

Индукцированное электрическим полем поглощение H_2 .

Запрещенные правилами отбора для электрического дипольного момента переходы в инфракрасном спектре H_2 становятся разрешенными, благодаря возмущениям, понижающим симметрию электронной оболочки. Электрический дипольный момент в молекуле может быть индуцирован электрическим полем. Выражение для интегрального коэффициента поглощения A для света с электрическим вектором в направлении a относительно направления применяемого поля сформулировано Кондоном [10]:

$$A = \frac{8\pi^3 \nu N l}{hc} \left| \int \psi_n^* P_a \psi_{n'} d\tau \right|^2,$$

$P_a = \alpha_a E_a$ — компонента дипольного момента в направлении оптического вектора; E_a — компонента электрического поля в том же направлении; α_a — поляризуемость молекулы в аналогичном направлении; n, n' — набор квантовых чисел начального и конечного состояния; l — длина пути; h — постоянная Планка; c — скорость света; ν — частота перехода; N — число молекул в единице объема в начальном состоянии.

Индукцированный электрическим полем колебательно-вращательный спектр подобно спектру комбинационного рассеяния подчиняется правилам отбора $\Delta J = 0 \pm 2$ и состоит из $Q(\Delta J = 0)$, $S'(\Delta J = 2)$ и $O(\Delta J = -2)$ ветвей. В настоящее время зарегистрированы индуцированные электрическим полем чисто

вращательные линии $S_0(1)–S_0(3)$ [11], линии фундаментальной полосы $Q_1(0)–Q_1(5)$; $S_1(0)–S_1(3)$, $O_1(2)–O_1(4)$ [12, 13] и линии полосы $2–0$ $Q_2(0)–Q_2(2)$ [13].

Оценки индуцированного электрическим полем поглощения колебательно-вращательных линий, проведенные с учетом зависимости поляризуемости молекулы от межъядерного расстояния [14] показывают, что коэффициенты поглощения в центре линий поглощения $S_2(4)$ и $S_2(5)$, попадающих в область излучения неодимового лазера, будут составлять соответственно $2 \cdot 10^{-6}$ и $4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ при напряженности электрического поля 70000 В/см . Индуцированные электрическим полем спектры поглощения могут быть эффективно исследованы с помощью метода внутриврезонаторной (ВР) лазерной спектроскопии, который позволяет регистрировать слабые спектры поглощения газов в малых кюветах с исследуемым веществом. Низкая величина пробойного напряжения водорода требует использования высокого давления газа, поэтому важным фактором измерений является столкновительное уширение контура линии, поскольку ВР-спектрометр обладает высокой чувствительностью только к селективному поглощению. Как показывают эксперименты [12], полуширина линий H_2 из-за столкновительного сужения Дике при давлении до 20 атм остается меньше $0,2 \text{ см}^{-1}$, то есть требование на селективность поглощения выполняется.

Эксперимент

Индуцированный спектр поглощения молекулы водорода был исследован на ВР-спектрометре на основе лазера на стекле с неодимом, подробное описание которого приведено в [15]. Резонатор многододового лазера образован зеркалами 1, 6 и призмой 5 (рис. 1).

Для получения большой длительности квазинепрерывной генерации на краю люминесценции на частотах менее 9100 см^{-1} резонатор лазера включал две лазерные головки 2 и 4 с брьюстеровскими неодимовыми элементами длиной 160 мм с энергией накачки каждого элемента 4000 Дж. Изменением времени задержки между запусками лазерных головок обеспечивалась максимальная длительность генерации лазера, которая составляла на краю генерации 200 мкс, что соответствует пороговой чувствительности ВР-спектрометра $4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ при регистрации интегрального по времени ВР-спектра. Контроль формы импульса генерации осуществлялся с помощью фотоприемника 8 и осциллографа 9. Регистрация спектра излучения лазера проводилась полихроматором 7 со спектральным разрешением $0,08 \text{ см}^{-1}$ и погрешностью измерения положений центров линий $0,05 \text{ см}^{-1}$.

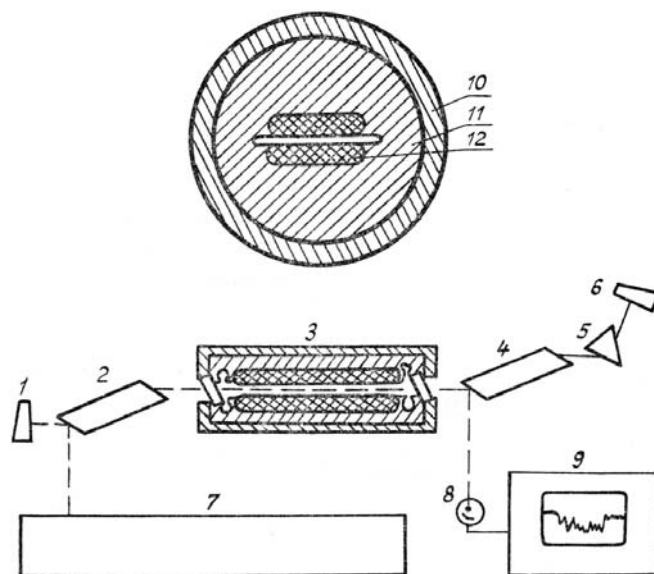


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1, 6 – зеркала резонатора; 2, 4 – активные элементы; 3 – кювета высокого давления с пластинами конденсатора 12; 5 – призма; 7 – спектрограф; 8 – фотоприемник; 9 – осциллограф; 10 – стальной корпус; 11 – изолятор

Для исследования индуцированных электрическим полем спектров поглощения водорода была создана специальная кювета высокого давления с пластинами конденсатора, расположенными внутри. Пластины 12 длиной 30, шириной 4 и толщиной 1 см изготовлены из стали, отполированной по 10 классу. Углы и края пластин, как и все металлические поверхности внутри кюветы, округлены для предотвращения пробоя, поверхности пластин покрыты хромом. Пластины помещены в держатель 11 из оргстекла специальной формы, который плотно вставляется в металлический корпус кюветы 10 толщиной 1 см. Поскольку напряжение пробоя по поверхности изоляционных материалов, помещенных между пластинами в газе высокого давления, меньше напряжения пробоя при отсутствии материала, в держателе были выточены фигурные полости, увеличивающие длину пути по поверхности

диэлектрика между пластинами до 3 см при расстоянии между пластинами 4 мм. Для устранения паразитной селекции окна кюветы толщиной 15 мм расположены под углом Брюстера к оптической оси.

Важным фактором получения высокой напряженности электрического поля является очистка поверхности. После очистки и сборки осуществлялась окончательная промывка внутренних поверхностей кюветы этиловым спиртом. Использовалось «старение» электродов путем повышения напряжения выше пробойного и осуществления на короткое время пробоев, после чего проводилась повторная очистка и промывка электродов, в результате чего существенно увеличивалось пробойное напряжение, а следовательно, и напряженность поля. Использование пробоев позволяет сжечь малые неоднородности и высокие точки на поверхности электродов. Конструкция кюветы предусматривает возможность поворота электродов на 90° и создания электрического поля, параллельного и перпендикулярного поляризации лазерного излучения. Разработанная кювета позволяет работать при давлении газа до 20 атм с напряжением на пластинах конденсатора до 50 кВ, что обеспечивает напряженность электрического поля 125000 В/см.

Результаты исследований

На ВР-спектрометре были зарегистрированы линии $S_2(4)$ и $S_2(5)$ при лазерном излучении, поляризованном параллельно приложенному электрическому полю $E = 125000$ В/см. Положения центров линий определены относительно линий водяного пара, присутствующих в спектре атмосферного воздуха, находящегося в резонаторе лазера в промежутках между кюветой с водородом и зеркалами резонатора. Частоты измеренных линий составили $S_2(4) = 9092,26$ и $S_2(5) = 9215,23$ см^{-1} при давлении $P = 20$ атм. Малая интенсивность зарегистрированных линий, коэффициенты поглощения которых лишь немного превышают пороговую чувствительность спектрометра, не позволяет провести исследования зарегистрированных линий в зависимости от изменения электрического поля и давления. Значения частот переходов, отнесенные к нулевому давлению, были определены с использованием коэффициента сдвига линий полосы $2-0$ H_2 $\delta = 0,004$ $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ [8]: $S_2(4) = 9092,34$ и $S_2(5) = 9215,31$ см^{-1} .

Используя значения энергий вращательных уровней нижнего колебательного состояния перехода, мы определили энергии верхних уровней перехода с $V = 2$: $E_2(6) = 10261,14$ и $E_2(7) = 10955,50$ см^{-1} , то есть уровни с наибольшей из измеренных вращательной энергией молекулы H_2 . Спектроскопические постоянные колебательного состояния $V = 2$, включая L -постоянную, были определены с помощью измеренных частот, а также энергий более низких вращательных уровней состояния $V = 2$ из [8] (таблица).

Спектроскопические постоянные колебательного состояния $V = 2$ молекулы водорода, см^{-1}

Спектроскопические постоянные	Данная работа	[8]	[7]
E_V	8087,000(5)*	8087,005(3)	8087,000(15)
B_V	53,4807(16)	53,482(2)	53,4823(40)
D_V	0,04278(13)	0,0428(2)	0,04272(20)
$H_V \cdot 10^5$	4,94(30)	4,9(6)	3,87
$L_V \cdot 10^8$	-1,34(32)	—	—

*В скобках приведены значения 68% доверительных интервалов, выраженных в последних значащих цифрах.

Почти все структурные молекулярные теории в настоящее время основываются на приближении Борна-Оппенгеймера. В этом приближении ядро остается фиксированным, а электроны движутся в комбинированном поле ядра и других электронов [16]. В приближении Борна-Оппенгеймера пренебрегается влиянием оператора ядерной кинетической энергии на электронные волновые функции. Последнее может учитываться на двух этапах. На первом этапе (названном адиабатическим приближением) используют теорию возмущения первого порядка и рассматривают только коррекции, возникающие из-за влияния оператора ядерной кинетической энергии внутри каждого электронного состояния. На втором этапе (неадиабатическое приближение) учитывают взаимодействие различных электронных состояний. Важным тестом корректности расчетов являются экспериментальные определения энергии уровней с высокими значениями вращательных квантовых чисел возбужденных колебательных состояний.

На рис. 2 приведены отличия экспериментально измеренных значений энергии колебательно-вращательных уровней состояний $V = 0$ и $V = 2$ от рассчитанных *ab initio* с учетом неадиабатических поправок [17] и без них [18]. Для основного колебательного состояния расчеты уровней энергии, выполненные с учетом неадиабатических поправок с погрешностью менее $0,005$ см^{-1} , совпадают с измерениями [9]. Расчеты энергетической структуры, проведенные без неадиабатических поправок, приводят к ошибкам, увеличивающимся с ростом вращательного квантового числа, и при $J = 7$ достигают $0,3$ см^{-1} .

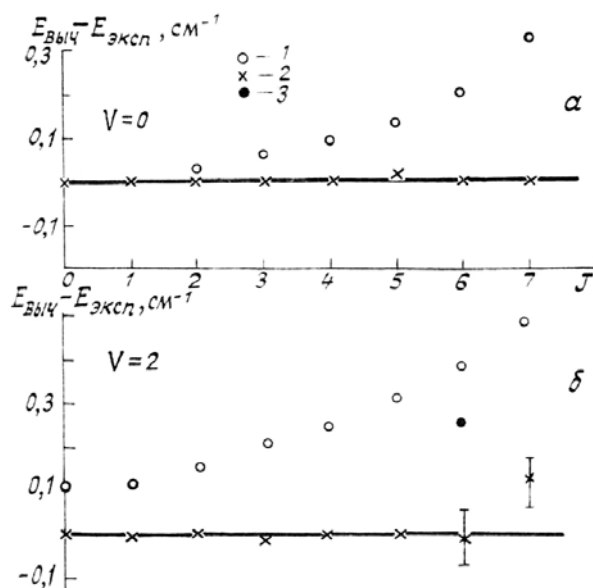


Рис. 2. Сравнение экспериментальных данных с расчетами энергетической структуры H_2 , выполненными без учета (1) и с учетом (2) неадиабатических поправок: а) для состояния $V = 0$ (эксперимент из [9]); б) для состояния $V = 2$ (эксперимент для $J = 0-5$ из работы [8]; $J = 6-7$ — данная работа), 3 — расчеты с вращательными постоянными [8]

Для состояния с $V = 2$ ошибки в расчетах энергетической структуры без учета неадиабатических поправок достигают $0,5 \text{ см}^{-1}$ при $J = 7$. Погрешность расчетов энергетической структуры, выполненных с учетом неадиабатических взаимодействий, при $J \leq 6$ не превышает погрешности измерений и только при $J = 7$ достигает $0,12 \text{ см}^{-1}$, что немного выходит за рамки ошибок измерений.

Необходимо отметить, что высокоточные измерения энергетической структуры молекулы водорода из-за большой величины центробежных постоянных высоких порядков не обладают надежной предсказательной способностью. Так, вращательные постоянные, полученные при измерениях спектра с погрешностью $-0,001 \text{ см}^{-1}$ [8], дают ошибку при расчетах энергии уровней $E_2(6)$ и $E_2(7)$ соответственно $0,26 \text{ см}^{-1}$ и $0,77 \text{ см}^{-1}$. Это еще раз подчеркивает важность проведения расчетов энергетической структуры молекулы водорода *ab initio* с учетом неадиабатических поправок.

В заключение авторы выражают благодарность В.Г. Катюрину за полезные обсуждения.

1. Rank D.H., Fink U., Wiggins T.A. // *Astrophys. J.* 1966. V. 143. P. 980–988.
2. Knacke R.F., Jong E.T. // *Astrophys. J.* 1980. V. 242. № 1. P. L183–L186.
3. Stoicheff B.P. // *Canad. J. Phys.* 1957. V. 35. P. 730–741.
4. Pealat M., Taran J-P.E., Bacal M., Hillon F. // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. № 11. P. 4943–4953.
5. Herzberg G., Home L.L. // *Canad. J. Phys.* 1959. V. 37. P. 636–659.
6. Dabrowski I. // *Canad. J. Phys.* 1984. V. 62. P. 1639–1664.
7. Fink U., Wiggins T.A., Rank D.A. // *J. Mol. Spectrosc.* 1965. V. 18. № 3. P. 384–385.
8. Bragg S.L., Brault J.W., Smith W.H. // *Astrophys. J.* 1982. V. 263. P. 999–1004.
9. Jennings D.E., Brault J.W. // *J. Mol. Spectrosc.* 1983. V. 102. № 2. P. 265–272.
10. Condon E.U. // *Phys. Rev.* 1932. V. 41. P. 759–762.
11. Boyd W.J., Brannon P.J., Bailar W.M. // *Appl. Phys. Lett.* 1970. V. 16. № 3. P. 135–137.
12. Buijs H.L., Gush H.P. // *Canad. J. Phys.* 1971. V. 49. P. 2366–2375.
13. Brannon P.J., Church C.H., Peters C.W. // *J. Mol. Spectrosc.* 1963. V. 27. № 1. P. 44–54.
14. Ishiguro E., Arai T., Wisushima M., Kotani M. // *The Proc. Phys. Soc.* 1952. V. A65. P. 178–187.
15. Синица Л.Н. // *Квантовая электроника.* 1977. Т. 4. № 1. С. 148–150.
16. Herman R.M., Asgharian A. // *J. Mol. Spectrosc.* 1966. V. 19. № 3. P. 305–324.
17. Schwartz C., Le Roy R.J. // *J. Mol. Spectrosc.* 1987. V. 121. № 2. P. 420–439.
18. Hunt J.I., Poll T.D., Wolniewicz L. // *Canad. J. Phys.* 1984 V. 62. P. 1719–1723.

Институт оптики атмосферы СО АН СССР,
Томск

Поступила в редакцию
21 августа 1989 г.

L.N. Sinitza, G.A. Vandysheva. Investigation of H_2 Absorption Spectrum for the 2–0 Transition Induced by Electric Field. I. Determination of the Vibration-Rotation Levels Energy.

Absorption spectrum of the H_2 molecule within the 2–0 transition near 1 (μm induced by electric field) was recorded using a highly sensitive intracavity neodymium glass laser spectrometer. Energies of the rotational states $E_2(6)$ and $E_2(7)$ of the vibrational state $V = 2$ are determined being 10261.14 and 10955.50 см^{-1} , respectively.