

## КОГЕРЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ МЕТАНА

М.Р.Алиев, Д.Н.Козлов, В.В.Смирнов

Впервые получен разрешенный спектр  $Q$ -ветви полосы  $\nu_1$  метана методом когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) и предложена ее интерпретация. Рассмотрена возможность наблюдения запрещенных чисто вращательных спектров молекул типа сферического волчка методом КАРС.

Для большинства молекул расщепление  $Q$ -ветви полос полносимметричных колебаний составляет величины порядка  $10^{-2} \div 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  и в спектрах спонтанного комбинационного рассеяния вследствие известных экспериментальных трудностей не разрешается. Кроме того для молекул типа сферического волчка полоса  $\nu_1$  строго запрещена в ИК-спектре, и поэтому наблюдение ее структур классическими методами практически невозможно. В то же время новый метод КАРС позволяет получать спектры газов с разрешением, определяемым шириной излучения применяемых лазеров. Этим методом недавно был получен спектр  $Q$  ветви полосы  $\nu_2$  ацетилена с полностью разрешенной структурой [1], а в работе [2] была предпринята попытка разрешить структуру полосы  $\nu_1$  (2916  $\text{см}^{-1}$ ) метана, однако цель не была достигнута. В настоящей работе впервые разрешена структура этой полосы и дана ее теоретическая интерпретация. Указано также на возможность наблюдения чисто вращательных спектров сферических волчков методом КАРС.

1. Основными элементами спектрометра КАРС являются одностотные аргоновый лазер и лазер на красителе, работающие в непрерывном режиме. Ширины линий излучения лазеров составляют  $\approx 40 \text{ Мгц}$ . Используется коллинеарная схема взаимодействия. Регистрация антистоксова сигнала производится фотоумножителем в режиме счета фотонов. Отношение сигнала к шуму составляет  $10^4$  при давлениях выше  $10 \text{ атм}$  и  $5$  при давлении  $20 \text{ тор}$ .

Полученный спектр приведен на рисунке. В отличие от  $Q$ -ветви полосы  $\nu_2$  ацетилена [1], структура которой описывается простой формулой  $\nu_J = \nu_0 - a_2 J(J+1)$ , структура  $Q$ -ветви полосы  $\nu_1$  метана, как видно из рисунка, является нерегулярной. Однако разности частот наиболее резких линий, интенсивности которых удовлетворяют ожидаемой закономерности, достаточно хорошо описываются формулой

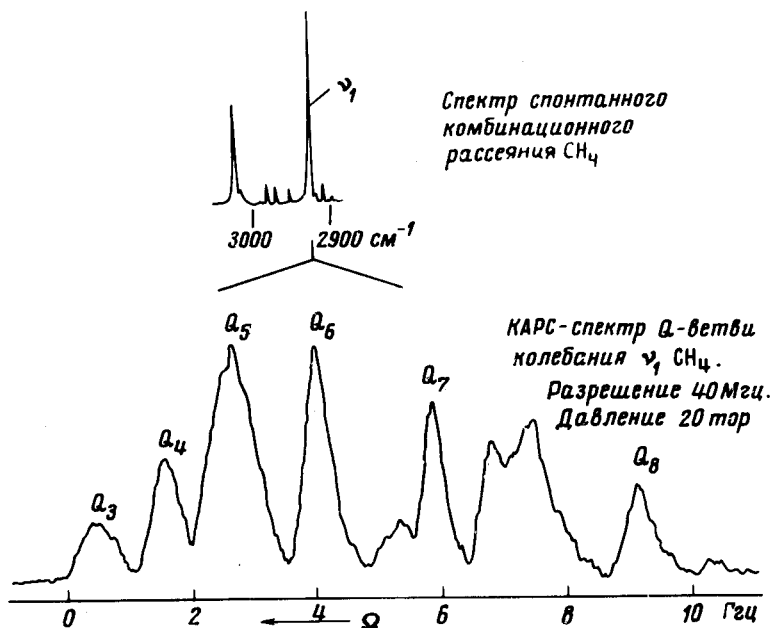
$$\nu_J = \nu_0 - a_1 J(J+1) - b_1 J^2(J+1)^2 \quad (1)$$

с  $J = 3 \div 8$  и с  $a_1 = (3,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-2} \text{ Ггц}$ ,  $b_1 = (9,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-4} \text{ Ггц}$ . Так как обычно для гидридов  $a_1 \sim 1 \text{ Ггц}$  и  $b_1 \sim 100 \text{ Ггц}$  ( $b_1 \sim B^4/\omega^3$ ), для интерпретации спектра метана требуется предположить наличие аномального (резонансного) эффекта. Резонанс Кориолиса между  $\nu_1$  и  $\nu_3$  ( $3020 \text{ см}^{-1}$ ) строго запрещен по симметрии, поэтому единственно воз-

можным источником аномалии в  $\nu_1$  остается резонанс Ферми между  $\nu_1$  и  $2\nu_2^0$ . С учетом этого резонанса и правил отбора  $J' = J, k' = k$  (число  $k$  различает центробежные компоненты  $J$ -уровня) для частот  $Q$ -ветви получим формулу вида (1), в которой коэффициенты  $a_1$  и  $b_1$  равны

$$a_1 = \frac{1}{2} [(a_1 + 2a_2) + \frac{\Delta_0}{\Delta} (a_1 - 2a_2)]; \quad b_1 = (a_1 - 2a_2)^2 \frac{(\Delta^2 - \Delta_0^2)}{4|\Delta|^3}, \quad (2)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  — невозмущенные резонансом значения  $a$ -постоянных для колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , а  $\Delta_0$  и  $\Delta$  — значения разности  $2\nu_2^0 - \nu_1$  без учета и с учетом резонанса, соответственно. При достаточно разумных значениях  $a_2 \approx 0,08$  [3],  $a_1 \approx -0,03$ ,  $\Delta_0 \approx 100$  и  $\Delta \approx 150 \text{ см}^{-1}$ , получаем значения  $a_1 \approx 0,04$  и  $b_1 \approx 8 \cdot 10^{-4} \text{ Гц}$ , по порядку величины согласующиеся с их значениями, полученными по спектру рисунка. Таким образом нерегулярность структуры  $\nu_1 \text{ CH}_4$  можно объяснить резонансом Ферми. В пользу наличия такого резонанса свидетельствует также появление полосы  $2\nu_2^0$  в спектре КАРС низкого разрешения и в спонтанном КР [4] с достаточно высокой интенсивностью (см. рисунок). Широкий триплет между линиями  $Q(7)$  и  $Q(8)$  и другие слабые линии (рисунок) мы склонны отнести к "тетраэдрическим" компонентам линий  $P^+(10)$  и  $P^-(9)$  полосы  $\nu_3 \text{ CH}_4$ , которые согласно оценкам [4] совпадают с  $\nu_1$  и могут быть усилены за счет интерференции  $\nu_1$  с  $\nu_3$ .



2. Тензор поляризуемости жесткого сферического волчка изотропен, и поэтому чисто вращательный спектр спонтанного КР запрещен. Центробежное искажение молекулы создает небольшую анизотропию, однако интенсивность разрешаемого при этом спектра КР на 4 – 6 порядков меньше, чем интенсивность разрешенных спектров спонтанного КР [5, 6]. В то же время интенсивность КАРС определяется тензором ку-

бической восприимчивости  $\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + \chi_{NR}^{(3)}$ , который, вообще говоря, не изотропен. Однако анизотропия  $\chi^{(3)}$  для газа жестких сферических волчков обусловлена только анизотропией  $\chi_{NR}^{(3)}$  (нерезонансной части  $\chi^{(3)}$ ), которая в большинстве случаев на несколько порядков меньше  $\chi_R^{(3)}$  (резонансной части  $\chi^{(3)}$ ). Поэтому практически важное значение имеет анизотропия  $\chi_R^{(3)}$ , возникающая за счет центробежного искажения. Для  $\chi_R^{(3)}$  сферического волчка, соответствующей вращательным и колебательно-вращательным спектрам КАРС, с учетом центробежного искажения первого порядка можно записать

$$\chi_{R,abcd}^{(3)} = N \frac{6}{h} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \lambda_{\alpha\alpha} \lambda_{\beta\beta} \lambda_{\gamma\gamma} \lambda_{\delta\delta} \left\{ \sum_{\epsilon} \sum_{\eta} \sum_{\iota} (-B^{\epsilon\eta} / \omega_{\iota}) \times \right. \\ \times J_{\epsilon} J_{\eta} [a_{\alpha\beta} (\partial a_{\gamma\delta} / \partial q_{\iota}) + a_{\gamma\delta} (\partial a_{\alpha\beta} / \partial q_{\iota})] [\omega_r - (\omega_1 - \omega_2) - i\Gamma_r]^{-1} + \\ \left. + \sum_s (\partial a_{\alpha\beta} / \partial q_s) (\partial a_{\gamma\delta} / \partial q_s) [\omega_s - (\omega_1 - \omega_3) - i\Gamma_s]^{-1} \right\}, \quad (3)$$

где  $a, b, c, d = X, Y, Z$  — неподвижные, а  $\alpha, \beta, \dots, \eta$  — подвижные координатные оси,  $\lambda_{\alpha\alpha}$  — направляющие косинусы,  $a_{\gamma\delta}$  — тензор поляризуемости,  $\partial a_{\gamma\delta} / \partial q_{\iota}$  — производная  $a_{\gamma\delta}$  по безразмерной нормальной координате  $q_{\iota}$ ,  $B^{\epsilon\eta}$  — "вращательные производные" [6],  $J_{\eta}$  — компоненты углового момента,  $\omega_{\iota}, \omega_s$  — частоты колебаний,  $\omega_r$  — частоты вращательных переходов,  $\Gamma_r$  и  $\Gamma_s$  — ширины линий,  $\omega_1, \omega_2$  и  $\omega_3$  — частоты и излучения лазеров,  $N$  — плотность числа молекул. Если  $\omega_3$  отсутствует, то мы получаем чисто вращательное КАРС, интенсивность которого на  $4 \div 6$  порядков меньше интенсивности разрешенного КАРС, а если используются все три частоты  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ , причем  $\omega_1$  и  $\omega_3$  фиксированы при условии  $\omega_1 - \omega_3 = \omega_s$ , то сканируя  $\omega_2$ , мы получим чисто вращательное интерференционное КАРС, интенсивность которого определяется произведением обоих членов в (3) и всего на 2 — 3 порядка меньше интенсивности разрешенного КАРС. Вследствие высокой эффективности метода КАРС наблюдение таких спектров не вызывает трудностей. Таким образом, имеется принципиальное различие между центробежным механизмом появления спонтанного КР и КАРС, делающее метод КАРС очень перспективным методом исследования запрещенных вращательных переходов.

Физический институт  
им. П.Н.Лебедева  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
27 мая 1977 г.

### Литература

- [1] V.I.Fabelinsky, B.B.Krynetsky, L.A.Kulevsky, V.A.Mishin, A.M.Prokhorov, A.D.Savel'ev, V.V.Smirnov. Opt. Commun., **20**, 389, 1977.  
[2] M.A.Henesian, L.A.Kulevsky, R.L.Byer., J.Chem. Phys., **65**, 5530, 1976.

- [3] J.Herranz, J.Morcillo, A.Gomez., J. Mol. Spectr. 19, 266, 1966.
- [4] J.Herranz, B.P.Stoicheff, J.Mol. Spectr., 10, 488, 1963.
- [5] Э.М.Вэрлан. Опт. и спектр., 35, 1074, 1973; A.Rosenberg, K.M.Chen,  
J.Chem. Phys., 64, 5304, 1976.
- [6] М.Р.Алиев. УФН, 119, 557, 1976.
-