

Проявления столкновений при лазерной (ВКР – КАРС) диагностике водорода в разреженных газовых смесях

Ген.М.Михеев*, Георг.М.Михеев**, Т.Н.Могилева*, Д.Г.Калужный*

Показано, что на диагностику водорода в разреженных газовых смесях, проводимую методом КАРС с применением генератора бигармонической лазерной накачки на основе ВКР на колебательном переходе водорода, существенное влияние оказывают столкновения, приводящие к изменению ширины линии и частоты комбинационно-активного перехода. Это влияние заметно проявляется при давлениях более 0.05 атм и зависит от состава буферной газовой смеси.

Ключевые слова: вынужденное комбинационное рассеяние, спектроскопия когерентного антистоксова рассеяния света, уширение и сдвиг линий, газовые смеси.

1. Введение

Разработка методов диагностики водорода в веществе с применением достижений квантовой электроники представляет интерес с точки зрения как научных исследований, так и практического использования. В настоящее время многие исследователи при изучении влияния водорода на свойства металлических сплавов судят о его содержании в исследуемых образцах только по косвенным параметрам, например по времени и току (в случае их электролитического наводороживания [1]), или же применяют высоковакуумные масс-спектрометрические установки [2]. Кроме того, часто возникает практическая необходимость в экспресс-анализе содержания водорода в диэлектрических жидкостях с целью раннего обнаружения электрических и тепловых повреждений в высоковольтных маслонаполненных системах. Все это свидетельствует об актуальности дальнейшего совершенствования хорошо известного метода КАРС с применением ВКР [3] для лазерной диагностики водорода в газовых смесях. Целью настоящей работы является исследование влияния давления буферного газа на сигнал ВКР – КАРС при постоянной плотности водорода в разреженных газовых смесях.

2. Особенности ВКР – КАРС-диагностики водорода

КАРС – это четырехфотонный параметрический процесс, при котором в среде, обладающей кубической нелинейной восприимчивостью $\chi^{(3)}$, в результате смешения двух лазерных пучков на частотах ω_p и ω_s генерируется когерентное направленное излучение на антистоксовой частоте $\omega_a = 2\omega_p - \omega_s$ [4]. Сущность этого метода применительно к диагностике H_2 в газовой смеси сводится к следующему. Среда зондируется бигармонической ла-

зерной накачкой (БЛН) на частотах ω_p и ω_s , удовлетворяющих следующему условию приближенного резонанса:

$$\omega_p - \omega_s \approx \Omega_\rho, \quad (1)$$

где Ω_ρ – частота комбинационного перехода $Q_{01}(1)$ водорода, находящегося в газовой смеси с плотностью ρ (рис.1). При этом интенсивность излучения I_a на частоте ω_a определяется соотношением

$$I_a \sim |\chi_r^{(3)} + \chi_{nr}^{(3)}|^2 I_p^2 I_s, \quad (2)$$

где I_p, I_s – интенсивности излучения на частотах ω_p и ω_s ; $\chi_r^{(3)}$ – кубическая резонансная восприимчивость молекул исследуемого газа; $\chi_{nr}^{(3)} = n_{bg}\gamma_{nr}$ – кубическая нерезонансная восприимчивость, обусловленная электронным вкладом и связанная, главным образом, с участием в акте рассеяния молекул буферного газа; $\chi_r^{(3)} = n_{H_2}\gamma_r$; γ_r, γ_{nr} – кубическая гиперполяризуемость молекул исследуемого и буферного газов соответственно; n_{H_2}, n_{bg} – плотность числа молекул водорода и буферного газа.

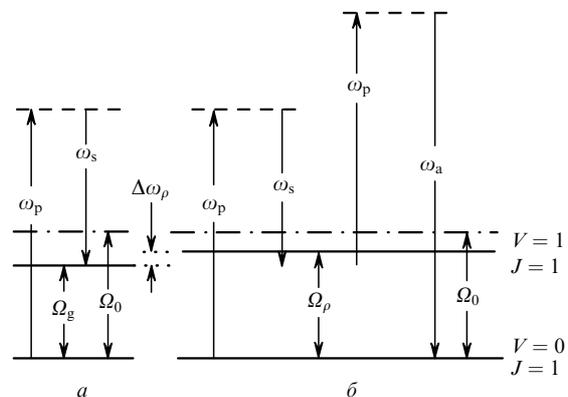


Рис.1. Схема энергетических уровней колебательного перехода $Q_{01}(1)$ водорода, находящегося в ВКР-генераторе (а) и в разреженной газовой смеси (б), а также диаграммы, иллюстрирующие методы ВКР (а) и КАРС (б).

*Институт прикладной механики УрО РАН, Россия, 426000 Ижевск, ул. М.Горького, 222; e-mail: mikheev@udmnet.ru

**АО «Чуваэнерго», Россия, 428000 Чебоксары, просп. Ленина, 40

Кубическая резонансная восприимчивость $\chi_r^{(3)}$ определяется следующим выражением [5]:

$$\chi_r^{(3)} = \frac{1}{3} A_k^n \frac{2\pi n_{H_2} c^4}{hG\omega_s^4} \frac{d\sigma}{d\omega} \frac{\Gamma}{\Omega_\rho - (\omega_p - \omega_s) - i\Gamma}, \quad (3)$$

где Γ – полуширина линии комбинационно-активного перехода на полувывоте; A_k^n – разность населенностей уровней; $d\sigma/d\omega$ – молекулярное сечение спонтанного комбинационного рассеяния света на указанном переходе. Из выражения (3) следует, что $|\chi_r^{(3)}|$ существенно уменьшается при $|\Omega_\rho - (\omega_p - \omega_s)| \gg \Gamma$. Это означает, что при условии (1) I_a в основном определяется рассеянием на молекулах детектируемой примеси.

Рассмотрим задачу определения концентрации водорода n_{H_2} методом КАРС в газовых смесях низкой плотности, когда выполняется условие

$$\rho \ll 1 \text{ Амага}, \quad (4)$$

где ρ – плотность газовой смеси [18]. В этом случае при выполнении условия (1) в выражении (2) вкладом $\chi_{nr}^{(3)}$ можно пренебречь и привести формулу (2) к следующему виду:

$$\left(\frac{I_a}{I_p^2 I_s} \right)^{1/2} = \frac{b_a n_{H_2}}{[\Gamma_\rho^2 + \Delta\omega_\rho^2]^{1/2}}, \quad (5)$$

где b_a – коэффициент пропорциональности; Γ_ρ – полуширина линии перехода H_2 при плотности ρ буферного газа; $\Delta\omega_\rho = (\omega_p - \omega_s) - \Omega_\rho = \Omega_g - \Omega_\rho$ (рис.1).

Из (5) следует выражение для n_{H_2} :

$$n_{H_2} = \frac{1}{b_a} \left(\frac{I_a}{I_p^2 I_s} \right)^{1/2} (\Gamma_\rho^2 + \Delta\omega_\rho^2)^{1/2}. \quad (6)$$

В газовых смесях низкой плотности, когда выполняется условие (4), полуширина линии Γ_ρ определяется только доплеровским уширением, зависящим от температуры T [6]. Таким образом, при постоянных T и $\Delta\omega_\rho$, а также при выполнении условия (4) концентрацию n_{H_2} можно определить, измеряя интенсивность излучения на частотах ω_a , ω_p и ω_s . БЛН, одновременно удовлетворяющую условиям (1) и $\Delta\omega_\rho = \text{const}$, можно получить методом ВКР в сжатом водороде, например на колебательном переходе $Q_{01}(1)$ (рис.1,а) [3, 7–9]. При этом существенно упрощается лазерная часть установки.

Теперь рассмотрим случай, когда плотность газовой смеси удовлетворяет условию

$$\rho \leq 1 \text{ Амага}. \quad (7)$$

В этом случае при детектировании очень малых (фоновых) концентраций водорода вклад нерезонансной восприимчивости $\chi_{nr}^{(3)}$ в сигнал КАРС может быть существенным. Одним из путей уменьшения этого нерезонансного фона в стационарной спектроскопии КАРС является применение сложной поляризационной техники [4]. В не менее сложном методе нестационарной (пикосекундной) спектроскопии КАРС нерезонансный сигнал автоматически устраняется из-за различия времен дефазировки молекулярных колебаний и электронной нелинейности [10, 11].

Однако во многих задачах при детектировании H_2 с концентрацией, значительно превышающей фоновую, необходимость применения этих сложных методик от-

сутствует, т.к. эксперименты показывают, что нерезонансный фон в полной мере проявляется только при $n_{H_2}/n_{bg} < 10^{-5}$. Это означает, что и при ВКР–КАРС-диагностике газовых смесей, удовлетворяющих условию (7) и содержащих водород с концентрацией, значительно превышающей фоновую, можно применять формулы (5) и (6). При этом измеряемый сигнал ВКР–КАРС может существенно и нелинейным образом зависеть от общей плотности ρ . Рассмотрим эту особенность, которая не наблюдалась и не рассматривалась в более ранних работах [3, 7–9, 12] при ВКР–КАРС-диагностике газовых смесей.

3. Влияние столкновений на сигнал ВКР–КАРС

Хорошо известно, что частота и ширина линии комбинационного перехода $Q_{01}(1)$ молекулы водорода зависят от давления газа [13, 14]. Они также зависят от давления буферного газа (см., напр., [15]). Для чистого H_2 при комнатной температуре ширина линии $Q_{01}(1)$ начинает изменяться уже при давлениях выше 0.2 атм [6], поэтому если измерение малых концентраций H_2 проводится в газовой смеси при общем давлении порядка атмосферного, то сигнал ВКР–КАРС может зависеть от плотности газовой смеси и при неизменной концентрации водорода. Это может быть обусловлено двумя механизмами – столкновительным сужением Дике и изменением частоты комбинационного перехода H_2 при увеличении общего давления газовой смеси [13, 16–18], – приводящими к изменению Γ_ρ и $\Delta\omega_\rho$ в (5).

Известно, что эффект Доплера является одной из основных причин уширения спектральных линий. Однако любая причина, ограничивающая или замедляющая перемещение осцилляторов, должна приводить к сужению контура доплеровской линии $\Delta\omega_D$ [16]. В связи с этим столкновения, увеличивающие среднее время, необходимое для смещения частиц на расстояние порядка длины волны излучения, приводят к уменьшению ширины спектра излучения по сравнению с $\Delta\omega_D$.

Подобный эффект особенно существен при выполнении следующего соотношения: $l \ll 1/k_c$, где l – длина свободного пробега частиц, k_c – эффективное волновое число. Физическая сущность эффекта сужения Дике состоит в том, что столкновения частиц в среде, обладающей фазовой памятью, не вызывают ударного уширения линии, но ограничивают перемещение частиц; тем самым устраняется неоднородное доплеровское уширение. Таким образом, с увеличением плотности газа доплеровская ширина уменьшается, достигая определенного минимума (сужение Дике). Далее ширина линии линейно возрастает с увеличением плотности газа из-за ударного уширения.

Эти закономерности экспериментально наблюдались в чистом H_2 при исследовании ширины линий колебательных [17–20] и вращательных [21, 22] комбинационных переходов. Сужение Дике продемонстрировано для достаточно больших концентраций водорода в смеси с CH_4 [23] и He , Ar [24]. В работе [25] исследовано уширение линий вращательных переходов H_2 и D_2 в различных (He , Ar , O_2 , N_2 , CO , HCl) газовых смесях высокого давления. Характер изменения частоты колебательного перехода водорода в газовых смесях при увеличении давления изучался в работах [26–28].

Согласно диффузионной модели, описывающей столкновительное сужение Дике, полуширина линии на половине максимума Γ_ρ для чистого газа описывается следующим выражением [6, 29]:

$$\Gamma_\rho = \frac{A}{\rho} + B\rho, \quad (8)$$

где $A = 4\pi^2 D_0 / \lambda^2$; D_0 – коэффициент диффузии газа при нормальных условиях; λ – длина волны излучения исследуемого перехода; B – коэффициент ударного уширения для Γ_ρ . Необходимо отметить, что эта формула при $\rho \rightarrow 0$ несправедлива. Тем не менее из (8) следует, что ширина линии минимальна при оптимальной плотности газа

$$\rho_{\text{opt}} = \left(\frac{A}{B}\right)^{1/2}. \quad (9)$$

Для спонтанного комбинационного рассеяния в H_2 на колебательном переходе $Q_{01}(1)$ в направлении вперед при температуре 298 К ($D_{0\text{H}_2-\text{H}_2} = 1.35 \text{ см}^2 \cdot \text{Амага} \cdot \text{с}^{-1}$, $B = 8.4 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{Амага}^{-1}$ [19]) рассчитанная оптимальная плотность составляет 2.5 Амага, что хорошо совпадает с экспериментально найденным значением ρ_{opt} [6].

Очевидно, что полуширина линии перехода $Q_{01}(1)$ молекул водорода, находящихся в смеси с буферным газом, с увеличением плотности последнего описывается той же формулой (8). Однако необходимо иметь в виду, что коэффициент диффузии водорода, например, в углекислом газе в несколько раз меньше и, согласно [30], составляет $0.58 \text{ см}^2 \cdot \text{Амага} \cdot \text{с}^{-1}$. Кроме того, коэффициент ударного уширения B тем больше, чем тяжелее частицы буферного газа [26, 28]. Все это приводит к тому, что сужение Дике в газовых смесях водород–буферный газ при увеличении плотности последнего будет проявляться при более низких ρ , чем в случае чистого водорода. Следовательно, сигнал ВКР–КАРС в разреженных газовых смесях при неизменной концентрации водорода в измерительной кювете будет зависеть от состава и давления буферного газа. Помимо этого сигнал ВКР–КАРС, определяемый по формуле (5), будет изменяться при уменьшении или возрастании частотной расстройке $\Delta\omega_\rho$, обусловленной столкновениями и зависящей от плотности ρ и состава буферного газа:

$$\Delta\omega_\rho = \Delta\omega_0 - \alpha_{\text{bg}}\rho - \beta_{\text{bg}}\rho^2, \quad (10)$$

где

$$\Delta\omega_0 = \Omega_g - \Omega_0 = \alpha_{\text{H}_2}\rho_{\text{H}_2} + \beta_{\text{H}_2}\rho_{\text{H}_2}^2; \quad (11)$$

Ω_0 и Ω_g – частоты комбинационно-активного перехода водорода при нулевой плотности и в ВКР-генераторе соответственно; α_{H_2} , β_{H_2} и α_{bg} , β_{bg} – коэффициенты, определяющие изменение частоты перехода Ω_0 при увеличении плотности в чистом водороде и в смеси с буферным газом соответственно; ρ_{H_2} – плотность водорода в ВКР-генераторе.

Необходимо отметить, что сигнал КАРС в измерительной кювете может зависеть и от фазового рассогласования взаимодействующих волн из-за изменения длины когерентного взаимодействия l_{coh} при изменении плотности буферного газа. В соответствии с [4] при па-

раллельном распространении пучков длина l_{coh} обратно пропорциональна волновой расстройке Δk : $l_{\text{coh}} = \pi / \Delta k$, где $\Delta k = k_a - 2k_p + k_s$; k_p , k_s , k_a – волновые числа частотных компонент ω_p , ω_s , ω_a соответственно.

Известно, что Δk пропорционально $\rho^{1/2}$. Оценки показывают, что при атмосферном давлении буферного газа, например аргона, длина когерентного взаимодействия составляет несколько десятков сантиметров, что значительно больше длины взаимодействия фокусированных пучков. Следовательно, в разреженных газовых смесях ($\rho < 1 \text{ Амага}$) изменение сигнала КАРС из-за фазового рассогласования взаимодействующих волн, вызванного изменением плотности буферного газа, проявляться не будет.

4. Техника эксперимента

Оптическая схема эксперимента в упрощенном виде показана на рис.2. Генератором накачки 1 служил одномодовый YAG:Nd³⁺-лазер с пассивной модуляцией добротности на кристалле LiF:F₂⁻ и преобразованием частоты во вторую гармонику с помощью кристалла КТР [31]. При этом максимальная энергия в импульсе на длине волны 532 нм составляла 40 мДж, длительность импульса по полувысоте $\tau_p = 7$ нс, а расходимость – около 0.6 мрад. Выходное излучение лазера с помощью поворотного зеркала 2 и линзы 3 ($F_1 = 0.66$ м) фокусировалось в ВКР-кювету 4 ($L_1 = 0.86$ м) со сжатым молекулярным водородом при плотности 2.8 Амага. БЛН, возникающая в кювете 4 в результате ВКР на колебательном переходе $Q_{01}(1)$, после коллимирования линзой 5 отделялась от других компонент ВКР с помощью набора фильтров 6 и фокусировалась в измерительную кювету 10 ($L_2 = 0.21$ м) объективом 9 ($F_2 = 0.1$ м). Антистоксова компонента, возникающая в кювете 10 в результате КАРС, с помощью линзы 11 и призмы 12 направлялась на вход монохроматора 13.

Далее сигнал регистрировался с помощью ФЭУ 14 и многоканальной системы регистрации энергии лазерных импульсов 15, сопряженной с микроЭВМ 16. После расщепления пластиной 7 часть БЛН фокусировалась линзой 17 в центр опорной кюветы 18 с фиксированной плотностью 2.8 Амага. Антистоксова компонента рассеяния, возникающая в опорной кювете 18, линзой 19 направлялась на фотодиод 21, а набор фильтров 20 осуществлял ее частотную селекцию. Эта дополнительная оптическая ветвь, состоящая из элементов 17–21, позволяла нормировать сигнал, возникающий в измерительной кювете 10, и исключить влияние флуктуации интенсивности возбуждающего ВКР-лазера.

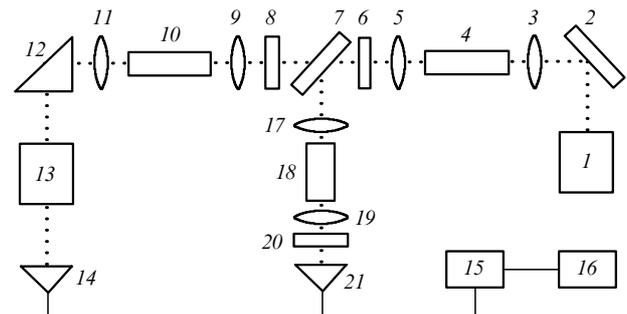


Рис.2. Схема эксперимента.

Необходимо отметить, что применение опорной оптической ветви 17–21 позволяло, по существу, измерять в измерительной кювете сигнал ВКР–КАРС, пропорциональный $(I_a/I_p^2 I_s)^{1/2}$, без соответствующего измерения интенсивностей компонент БЛН. Для устранения возможного эффекта насыщения [8], приводящего к искажению спектральной формы сигнала КАРС, интенсивность бигармонической накачки на входе измерительной кюветы ослаблялась с помощью нейтральных фильтров 8.

Перед началом экспериментов из измерительной кюветы откачивался воздух примерно до давления 0.1 кПа. После этого в нее вводилась порция водорода, плотность которого составляла $\sim 4 \times 10^{-3}$ Амага. Далее в ту же кювету вводился буферный газ, в качестве которого использовались обычный воздух, а также гелий, аргон, кислород, азот, углекислый газ, этан и пропан. Специальные меры по очистке этих газов от возможного примесного содержания H_2 не принимались. Давление указанных газов в измерительной кювете плавно поднималось с помощью специальной системы напуска. При этом измерения проводились не менее чем через 15 мин после напуска каждой порции буферного газа. За это время имеющийся в измерительной кювете водород и введенный буферный газ успевали равномерно перемешаться. Все эксперименты проводились при комнатной температуре, которая учитывалась при расчете плотности газовой смеси в измерительной кювете.

5. Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис.3 представлены экспериментальные зависимости, иллюстрирующие влияние плотности газообразного пропана на сигнал ВКР–КАРС. Зависимость 1 получена при следующих условиях: в измерительную кювету, воздух в которой откачан до давления менее 0.1 кПа, в ходе эксперимента постепенно вводился газообразный пропан до атмосферного давления. Таким образом, из хода зависимости 1, представленной на рис.3,а, следует, что в отсутствие водорода увеличение давления пропана до атмосферного приводит лишь к незначительному увеличению сигнала.

Экспериментальная кривая 2 на рис.3,а получена при тех же условиях с той лишь разницей, что после откачки воздуха в измерительную кювету вводилась порция молекулярного водорода до давления 0.4 кПа. При этом в измерительной кювете сразу же возникал сигнал значительной интенсивности, которая принималась за единицу. Далее в измерительную кювету постепенно вводился пропан (см. выше). Видно, что увеличение плотности пропана в кювете при постоянной концентрации водорода приводит к значительному возрастанию сигнала. При некоторой оптимальной плотности буферного газа пропана $\rho_{opt}(C_3H_8) \approx 0.2 - 0.25$ Амага сигнал ВКР–КАРС становится максимальным и с дальнейшим увеличением ρ монотонно уменьшается.

Аналогичные исследования были проведены и с другими газами, такими как He, Ar, CO_2 , C_2H_6 , O_2 и воздух. Результаты этих экспериментов представлены на рис.4. Необходимо отметить, что для перечисленных газов зависимости $(I_a/I_p^2 I_s)^{1/2}(\rho)$, полученные без введения водорода ($\rho_{H_2} = 0$), в представленном масштабе практически совпадают с осью абсцисс и поэтому не показаны.

Примечательно, что экспериментальные зависимости

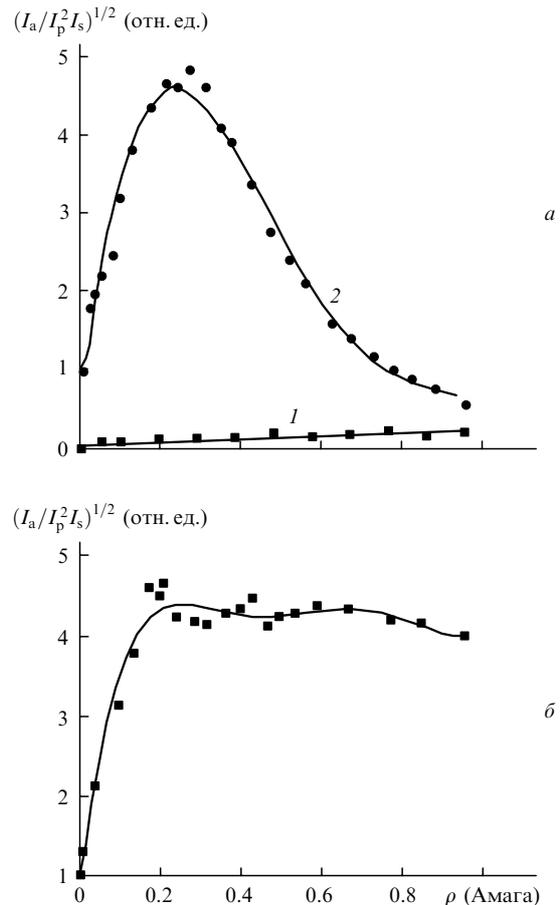


Рис.3. Зависимости нормированного сигнала $(I_a/I_p^2 I_s)^{1/2}$ при нулевой (1) и некоторой фиксированной (2) концентрациях водорода в измерительной кювете от плотностей ρ буферного газа пропана (а) и газовой смеси пропан–гелий ($\rho < 0.2$ Амага – пропан, $\rho > 0.2$ Амага – 0.2 Амага пропана + гелий) (б).

ти, приведенные на рис.3,а и 4, имеют схожий характер. Сначала с увеличением плотности буферного газа сигнал возрастает, затем становится максимальным, а далее с увеличением ρ измеряемая величина $(I_a/I_p^2 I_s)^{1/2}$ проявляет тенденцию к снижению. В то же время эти же зависимости заметно отличаются друг от друга по амплитуде пика и плотности газа ρ_{opt} , при которой наблюдается этот пик.

Видно, что из рассмотренных газов менее всего на сигнал влияет гелий (рис.4, кривая 2), а наиболее существенно – пропан (рис.3,а, кривая 2). Для аргона $\rho_{opt}(Ar) = 0.4$ Амага (рис.4, кривая 3), а для углекислого газа $\rho_{opt}(CO_2) = 0.2$ Амага (рис.4, кривая 1). Наиболее близки между собой зависимости $(I_a/I_p^2 I_s)^{1/2}(\rho)$, полученные для воздуха (рис.4, кривая 6) и кислорода (рис.4, кривая 5). Кроме того, экспериментальные зависимости $(I_a/I_p^2 I_s)^{1/2}(\rho)$, полученные для различных газов при фиксированной концентрации водорода, отличаются друг от друга при $\rho \approx 1$ Амага. Действительно, при атмосферном давлении углекислого газа (рис.4, кривая 1), пропана (рис.3,а, кривая 2) и этана (рис.4, кривая 4) нормированный сигнал ВКР–КАРС заметно меньше единицы, в то же время для газовых смесей водорода с воздухом, кислородом, гелием и аргоном он остается больше единицы.

Представляет определенный интерес получение высокого ВКР–КАРС-сигнала при атмосферном давлении

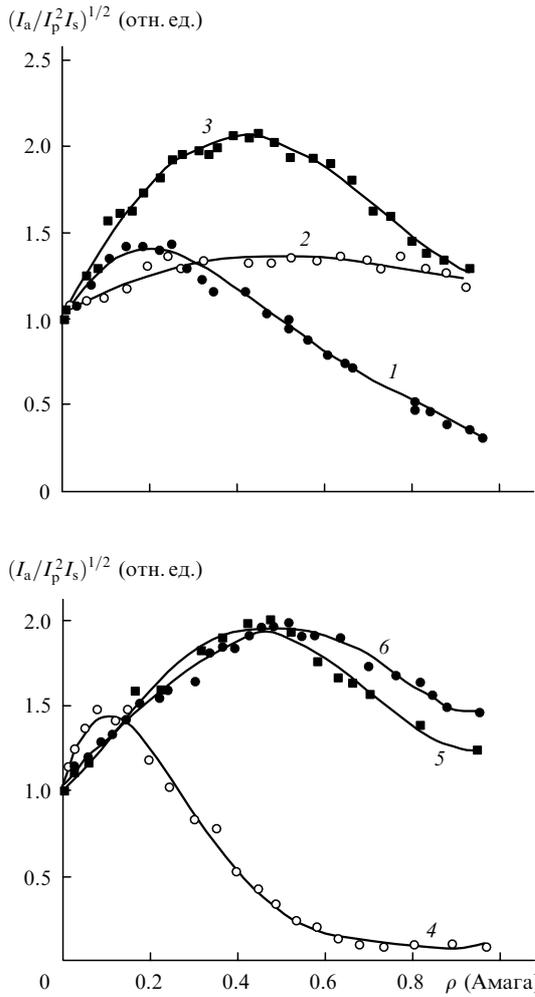


Рис.4. Зависимости нормированного сигнала $(I_a/I_p^2 I_s)^{1/2}$ при фиксированной концентрации водорода в измерительной кювете от плотности ρ различных буферных газов: углекислого газа (1), гелия (2), аргона (3), этана (4), кислорода (5) и воздуха (6).

нии. Из анализа хода зависимостей, представленных на рис.3,а (кривая 2) и рис.4 (кривая 2), следует, что применение пропана до плотностей 0.2–0.25 Амага позволит получить высокий сигнал, который может сохраниться и при больших плотностях газовой смеси, создаваемой за счет добавления гелия, слабо влияющего на изменение сигнала. Это подтверждается экспериментальной кривой, представленной на рис.3,б. Она получена в тех же условиях, что и кривая 2 на рис.3,а. Разница заключалась лишь в том, что после введения в измерительную кювету пропана до плотности 0.2 Амага, дальнейшее увеличение плотности газа достигалось за счет гелия. При этом, как видно из рис.3,б, высокий ВКР–КАРС-сигнал практически сохраняется вплоть до атмосферного давления. Все это свидетельствует о том, что сигнал ВКР–КАРС может существенно зависеть не только от плотности и вида буферного газа, но и от его компонентов.

Представленные на рис.3 и 4 экспериментальные результаты находятся в качественном согласии с выводами, вытекающими из формул (5), (8) и (10). Действительно, в соответствии с (5) экспериментальную зависимость, полученную, например, для газовой смеси H_2 –Ar (рис.4, кривая 3), можно отобразить в другой системе координат X , Y , где

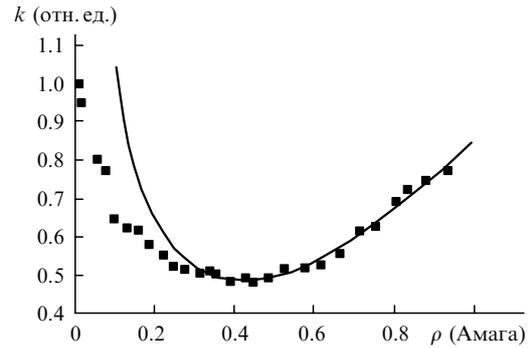


Рис.5. Экспериментальная зависимость нормированного коэффициента k от плотности ρ аргона (точки) и подгоночная кривая $k(\rho)$ (сплошная линия).

$$X = \rho; Y = k = \frac{(I_a/I_p^2 I_s)_{\rho=0}^{1/2}}{(I_a/I_p^2 I_s)_{\rho}^{1/2}} = \left(\frac{\Gamma_{\rho}^2 + \Delta\omega_{\rho}^2}{\Delta\omega_D^2 + \Delta\omega_0^2} \right)^{1/2}; \quad (12)$$

Γ_{ρ} , $\Delta\omega_{\rho}$ – полуширина линии и частотная расстройка при плотности ρ аргона (рис.5).

Далее найдем три подгоночных коэффициента для расчетной кривой $k(\rho)$. Для этого с целью упрощения предположим, что полуширина линии Γ_{ρ} выражается через ρ по формуле (8) и при этом пренебрежем экспериментальными данными, полученными при $\rho < 0.3$ Амага. Кроме того, учтем только два первых члена в выражении (10) для $\Delta\omega_{\rho}$. При $T = 298$ К определим $\Delta\omega_D$ ($18.15 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$), а из данных работы [6] вычислим $\Delta\omega_0$ ($-8.9 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$), соответствующее плотности газа в ВКР-генераторе при $\rho_{H_2} = 2.8$ Амага. В результате найдем коэффициент диффузии D_{H_2-Ar} , коэффициент ударного уширения полуширины линии B_{H_2-Ar} , а также линейный коэффициент частотного сдвига комбинационного перехода α_{H_2-Ar} водорода в аргоне, которые составили $0.53 \text{ см}^2 \cdot \text{Амага} \cdot \text{с}^{-1}$, $12.3 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Амага}^{-1}$ и $-18.5 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Амага}^{-1}$ соответственно. Найденные коэффициенты D_{H_2-Ar} , B_{H_2-Ar} и α_{H_2-Ar} по порядку величины находятся в согласии с полученными в [24, 25] и составляющими $0.8 \text{ см}^2 \cdot \text{Амага} \cdot \text{с}^{-1}$, $4.42 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Амага}^{-1}$, $-11.82 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Амага}^{-1}$ соответственно. Возможно, что более точное определение указанных коэффициентов по нашим результатам потребует применения не простой формулы диффузионной модели (8), а использования модели сильных столкновений [6, 16], лучше описывающей зависимость $\Gamma_{\rho}(\rho)$ при низких плотностях газа.

6. Заключение

Таким образом, представленные результаты приводят к выводу, что при фиксированной концентрации водорода в разреженной газовой смеси в условиях слабого нерезонансного фона сигнал ВКР–КАРС может существенно зависеть от состава и плотности буферного газа, что экспериментально показано на примере He, Ar, CO₂, O₂, воздуха, C₂H₆, C₃H₈. Эта зависимость обусловлена влиянием столкновений на ширину линии и частотный сдвиг комбинационно-активного перехода водорода и существенно проявляется при давлениях более 0.05 атм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 01-02-96461).

1. Спивак Л.В., Хоник В.А., Скрыбина Н.Е. *Письма в ЖТФ*, **19**, № 7, 40 (1993).

2. Залужный А.Г., Калинин Б.А., Копытин В.П., Козодаев М.А., Суворов А.Л. *ЖТФ*, **71**, 31 (2001).
3. Regnier P.R., Taran J.P.E. *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 240 (1973).
4. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света* (М.: Наука, 1981).
5. Бункин А.Ф., Иванов С.Г. *Квантовая электроника*, **9**, 1821 (1982).
6. Bischel W.K., Dyer M.J. *Phys. Rev. A*, **33**, 3113 (1986).
7. Иванов А.А., Поляков Г.А., Воронин В.Б. *Изв. РАН*, **57**, № 2, 165 (1993).
8. Иванов А.А. *Оптика и спектроскопия*, **80**, 362 (1996).
9. Михеев Г.М., Могилева Т.Н. *Квантовая электроника*, **23**, 943 (1996).
10. Джиджоев М.С., Магницкий С.А., Салтиел С.М., Тарасевич А.П., Тункин В.Г., Холодных А.И. *Квантовая электроника*, **8**, 1136 (1981).
11. Тункин В.Г. *Докт. дис.* (М., МГУ, 1995).
12. Венкин Г.В., Кулюк Л.Л., Малеев Д.И. *Квантовая электроника*, **3**, 928 (1976).
13. May A.D., Degen V., Stryland J.C., Welsh U.L. *Can. J. Phys.*, **39**, 1769 (1961).
14. Murray J.R., Javan A. *J. Mol. Spectr.*, **29**, 502 (1969).
15. Forsman J.W., Bonamy J., Robert D., Berger J.Ph., Saint-Loup R., Berger H. *Phys. Rev.*, **52**, 2652 (1995).
16. Раутиан С.Г., Собельман И.И. *УФН*, **90**, 209 (1966).
17. Owyong A. *Opt. Lett.*, **2**, № 4, 91 (1983).
18. Murray J.R., Javan A. *J. Mol. Spectr.*, **42**, 1 (1972).
19. Toich A.M., Melton D.W., Roh W.B. *Opt. Commun.*, **55**, 406 (1985).
20. Rahn L.A., Farrow R.L., Rosasco G.J. *Phys. Rev. A*, **43**, 6075 (1991).
21. Cooper V.G., May A.D., Hara E.H., Knapp H.F.P. *Can. J. Phys.*, **46**, 2019 (1968).
22. Kononov I.G., Morozov V.B., Tunkin V.G., Mikheev V.G. *J. Molec. Structure*, **348**, 41 (1995).
23. Магницкий С.А. *Канд. дис.* (М., МГУ, 1983).
24. Cooper V.G., May A.D., Gupta B.K. *Can. J. Phys.*, **48**, 725 (1970).
25. Edwards H.G.M., Long D.A., Sherwood G. *J. Raman Spectr.*, **22**, 607 (1991).
26. Berger J.Ph., Saint-Loup R., Berger H., Bonamy J., Robert D. *Phys. Rev.*, **49**, 3396 (1994).
27. Forsman J.W., Bonamy J., Robert D., Berger J.Ph., Saint-Loup R., Berger H. *Phys. Rev.*, **52**, 2652 (1995).
28. Sinclair P.M., Berger J.Ph., Michaut X., Saint-Loup R., Chauv R., Berger H. *Phys. Rev. A*, **54**, 402 (1996).
29. Galatry L. *Phys. Rev. A*, **122**, 1218 (1961).
30. Суетин П.Е., Щеголов Г.Т., Клестов Р.А. *ЖТФ*, **29**, 1058 (1959).
31. Михеев Г.М., Малеев Д.И., Могилева Т.Н. *Квантовая электроника*, **19**, 45 (1992).