

# 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  $\omega_p$  и  $\omega_s$  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  $\omega_p$  и  $\omega_s$ , удовлетворяющих следующему условию приближенного резонанса:

$$\omega_p - \omega_s \approx \Omega_\rho, \tag{1}$$

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

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

где  $I_p, I_s$  – интенсивности излучения на частотах  $\omega_p$  и  $\omega_s$ ;  $\chi_r^{(3)}$  – 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;  $\chi_r^{(3)} = n_{H_2}\gamma_r$ ;  $\gamma_r, \gamma_{nr}$  – кубическая гиперполяризуемость молекул исследуемого и буферного газов соответственно;  $n_{H_2}, n_{bg}$  – плотность числа молекул водорода и буферного газа.

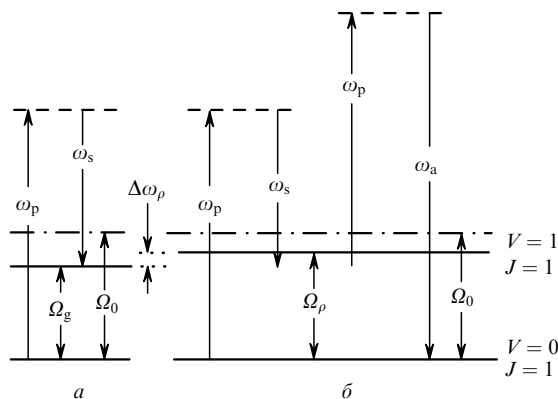


Рис.1. Схема энергетических уровней колебательного перехода  $Q_{01}(1)$  водорода, находящегося в ВКР-генераторе (а) и в разреженной газовой смеси (б), а также диаграммы, иллюстрирующие методы ВКР (а) и КАРС (б).

\*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  $\Gamma$  – полуширина линии комбинационно-активного перехода на полувысоте;  $A_k^n$  – 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  $\rho$  – 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;  $\Gamma_\rho$  – полуширина линии перехода  $H_2$  при плотности  $\rho$  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  $\Gamma_\rho$  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  $\omega_a$ ,  $\omega_p$  и  $\omega_s$ . 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 уменьшается 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  $\rho$ . 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  $\Gamma_\rho$  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  $\Gamma_\rho$  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;  $\lambda$  – длина волны излучения исследуемого перехода;  $B$  – коэффициент ударного уширения для  $\Gamma_\rho$ . 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  $\text{H}_2$  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  $\rho_{\text{opt}}$  [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  $\rho$ , 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  $\rho$  и состава буферного газа:

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

где

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

$\Omega_0$  и  $\Omega_g$  – частоты комбинационно-активного перехода водорода при нулевой плотности и в ВКР-генераторе соответственно;  $\alpha_{\text{H}_2}$ ,  $\beta_{\text{H}_2}$  и  $\alpha_{\text{bg}}$ ,  $\beta_{\text{bg}}$  – коэффициенты, определяющие изменение частоты перехода  $\Omega_0$  при увеличении плотности в чистом водороде и в смеси с буферным газом соответственно;  $\rho_{\text{H}_2}$  – 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  $l_{\text{coh}}$  при изменении плотности буферного газа. В соответствии с [4] при па-

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

Известно, что  $\Delta k$  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:Nd<sup>3+</sup>-лазер с пассивной модуляцией добротности на кристалле LiF:F<sub>2</sub><sup>-</sup> 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.

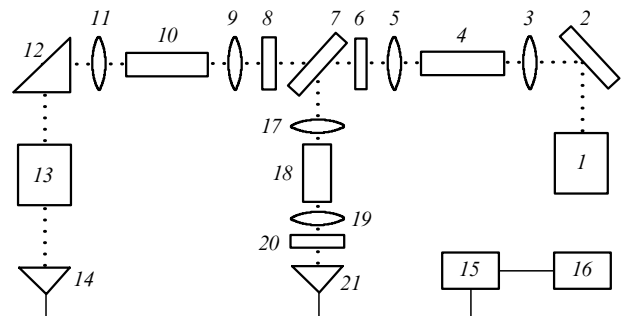


Рис.2. Схема эксперимента.

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  $\rho$  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

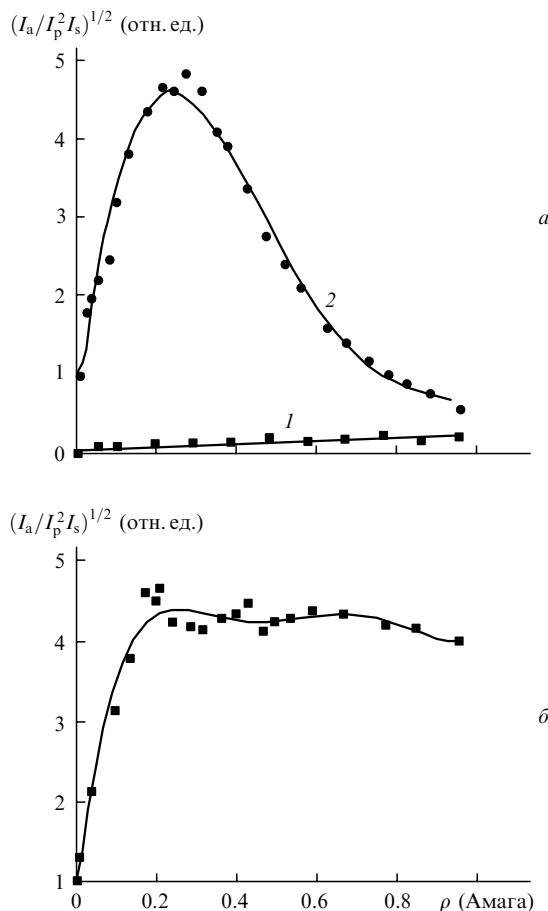


Рис.3. Зависимости нормированного сигнала  $(I_a/I_p^2 I_s)^{1/2}$  при нулевой (1) и некоторой фиксированной (2) концентрациях водорода в измерительной кювете от плотностей  $\rho$  буферного газа пропана (а) и газовой смеси пропан–гелий ( $\rho < 0.2$  Амага – пропан,  $\rho > 0.2$  Амага – 0.2 Амага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

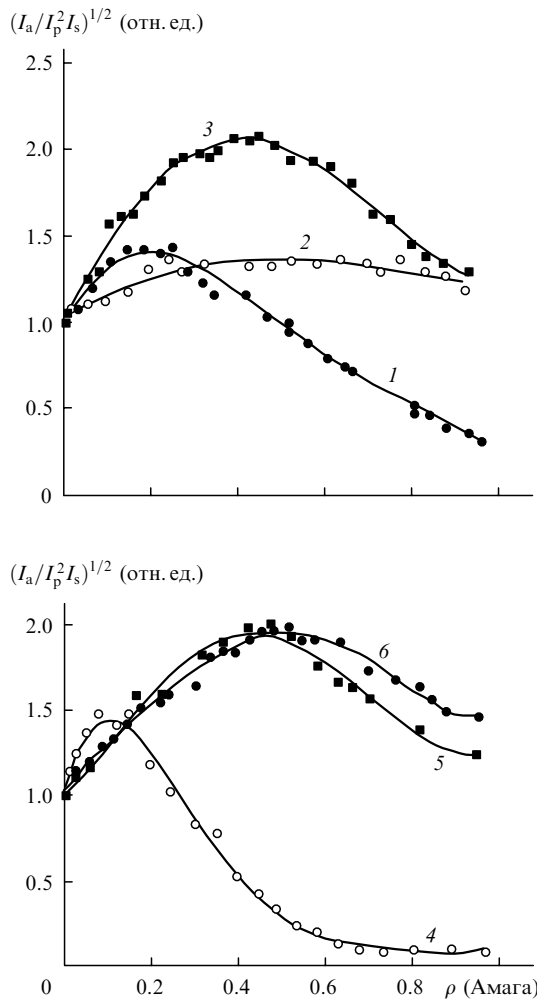


Рис.4. Зависимости нормированного сигнала  $(I_a/I_p^2 I_s)^{1/2}$  при фиксированной концентрации водорода в измерительной кювете от плотности  $\rho$  различных буферных газов: углекислого газа (1), гелия (2), аргона (3), этана (4), кислорода (5) и воздуха (6).

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

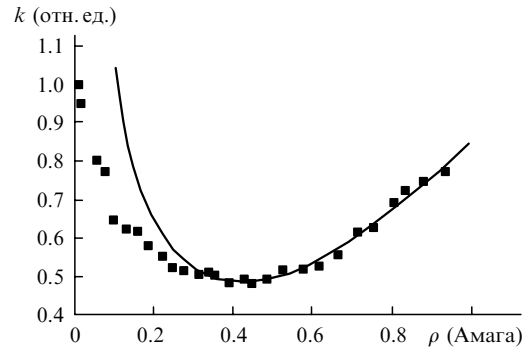


Рис.5. Экспериментальная зависимость нормированного коэффициента  $k$  от плотности  $\rho$  аргона (точки) и подгоночная кривая  $k(\rho)$  (сплошная линия).

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

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

Далее найдем три подгоночных коэффициента для расчетной кривой  $k(\rho)$ . Для этого с целью упрощения предположим, что полуширина линии  $\Gamma_{\rho}$  выражается через  $\rho$  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  $\Delta\omega_{\text{D}}$  ( $18.15 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ ), 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  $\alpha_{H_2-Ar}$  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  $\alpha_{H_2-Ar}$  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,  $CO_2$ ,  $O_2$ , воздуха,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ . 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).