

УДК 535 41

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛИНИЙ ГЕНЕРАЦИИ СУБМИЛЛИМЕТРОВОГО ЛАЗЕРА НА МОЛЕКУЛАХ МЕТИЛБРОМИДА И АЦЕТОНИТРИЛА

М. В. Москиенко, С. Ф. Дюбко

Приведены результаты исследования субмиллиметрового вращательного спектра молекул метилбромида и ацетонитрила в основном и возбужденных (ν_6 — $^{12}\text{CH}_3\text{}^{79}\text{Br}$ и $^{12}\text{CH}_3\text{}^{81}\text{Br}$, ν_4 — CH_3CN) колебательных состояниях. Проанализирован спектр колебательно-вращательных полос указанных состояний. Идентифицированы 16 линий генерации субмиллиметрового лазера на молекулах метилбромида с оптической накачкой излучением CO_2 -лазера и семь линий поглощения, а также две линии генерации лазера на CH_3CN . Даны таблицы прогнозируемого спектра генерации лазера на CH_3Br .

С целью идентификации рабочих переходов субмиллиметровых лазеров с оптической накачкой на молекулах CH_3Br и CH_3CN нами проведено исследование вращательного спектра этих молекул в основном и возбужденных колебательных состояниях ν_6 (для $^{12}\text{CH}_3\text{}^{79}\text{Br}$ и $^{12}\text{CH}_3\text{}^{81}\text{Br}$) и ν_4 — для CH_3CN . Измерены и идентифицированы 656 линий поглощения. Кроме того, использовались значения частот 145 линий поглощения, приведенные в работах [1, 4, 5].

В эксперименте использовался радиоспектрометр, описанный в работе [6]. Поглощающая ячейка представляла собой стеклянную трубу с внутренним диаметром 36 мм и длиной 11 метров. В качестве видеодетектора сигнала поглощения применялся низкотемпературный приемник на сурьмянистом индии. Абсолютная погрешность измерения частот линий поглощения не более $\pm 0,2$ МГц.

Расчет молекулярных постоянных вращательных спектров проводился на ЭВМ М-222 с использованием метода наименьших квадратов. Для основного колебательного состояния использовалась формула (1), предложенная в работе [7]. Энергия ядерного квадрупольного взаимодействия для расчета сверхтонкой структуры спектра учитывалась в соответствии с теорией, изложенной в той же работе. В соответствии с этим

$$\begin{aligned} \nu = & 2B(J+1) - 4D_j(J+1)^3 - 2D_{jk}(J+1)K^2 + \\ & + H_{jjj}(J+1)^3[(J+2)^3 - J^3] + 4H_{jjk}(J+1)^3K^2 + \\ & + 2H_{jkk}(J+1)K^4. \end{aligned} \quad (1)$$

Были уточнены значения констант B_0 , D_j и D_{jk} и впервые получены постоянные четвертого порядка — H_{jjj} , H_{jjk} и H_{jkk} .

Анализ спектра молекулы ацетонитрила CH_3CN в возбужденном невырожденном состоянии ν_4 проводился с учетом выражений (2) и (3),

$$B_v = B_e - \sum_s \alpha_s \left(\nu_s + \frac{g_s}{2} \right) + \sum_{\substack{s's'' \\ s < s''}} \gamma_{ss'} \left(\nu_s + \frac{g_s}{2} \right) \left(\nu_{s'} + \frac{g_{s'}}{2} \right) +$$

$$+ \sum_{\substack{H' \\ t < t'}} \gamma_{tt'} l_t l_{t'} + \Delta B_e; \quad (2)$$

$$D_i^v = D_i^e + \sum_s \beta_s^l \left(v_s + \frac{g_s}{2} \right) \quad (i=J \text{ или } JK). \quad (3)$$

В первоначальных расчетах была обнаружена аномально большая дисперсия частот линий поглощения при $K=6, 7, 8$, значительно превышающая погрешность эксперимента. В связи с этим частоты указанных линий были изъяты из расчета молекулярных постоянных. В дальнейшем была проведена оценка отклонения наблюдавшихся в эксперименте частот относительно расчетного спектра, полученного

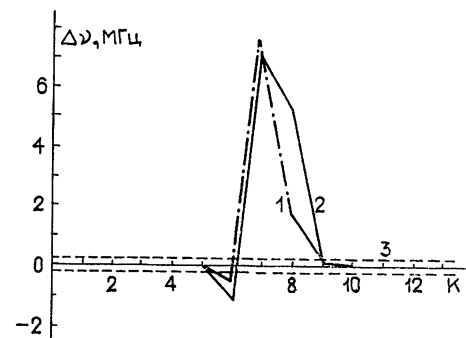


Рис. 1. Аномалия спектра ν_4 CH_3CN ; 1— $J = 17 \rightarrow 18$; 2— $J = 32 \rightarrow 33$; 3—интервал погрешности эксперимента.

с использованием вычисленных постоянных колебательного состояния ν_4 . Как видно из графиков рис. 1, максимум возмущения приходится на линии поглощения с модулем $K=7$. С ростом значения квантового числа возрастает и величина возмущения для линий спектра с модулем $K=8$. Эффект этот объясняется, по-видимому, колебательным резонансом близлежащих возбужденных состояний молекулы ацетонитрила $\nu_4 = 920 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_7 = 1041 \text{ см}^{-1}$. Наличие резонанса отмечалось и при анализе ИК-спектра Кондо и Персоном [8].

Для анализа спектра поглощения молекул метилбромида $^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ и $^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ в вырожденном колебательном состоянии ν_6 применялась формула (4) для частоты перехода при $\Delta J=1$, $\Delta K=\Delta l=0$, отличающаяся от приведенной в работе [9] введением констант центробежного возмущения H_{jjj} , H_{jjh} , H_{jkh} и $q^{(1)}$:

$$\begin{aligned} \nu = & 2B^*(J+1) - 4D_j(J+1)^3 - 2D_{jk}(J+1)(Kl-1)^2 + \\ & + H_{jjj}(J+1)^3[(J+2)^3 - J^3] + 4H_{jjh}(J+1)^3(Kl-1)^2 + \\ & + 2H_{jkh}(J+1)(Kl-1)^4 + 2\rho^*(J+1)(Kl-1) + eqQf(F, J, K) + \quad (4) \\ & + \begin{cases} \pm 4(q^{(0)}/4)(J+1) \mp 8(q^{(1)}/4)(J+1)^3 \pm 2eqQf(F, J, K) & (Kl=1) \\ + \frac{4(J+1)^3}{Kl-1} \frac{(q^{(0)}/4)^2}{A_v - A_v \xi - B_v} & (Kl \neq 1) \end{cases} \end{aligned}$$

Здесь

$$B^* = B_v - D_{jk} + \eta_{ij} - \frac{12r^2}{A_v + 2A_v \xi - B_v}; \quad (5)$$

$$\rho^* = \eta_{ij} - 2D_{jk} - \frac{2(q^{(0)}/4)^2}{A_v - A_v \xi - B_v} - \frac{8r^2}{A_v + 2A_v \xi - B_v}, \quad (6)$$

r (МГц) — константа l -резонанса «2—1», η_{ij} — коэффициент третьего порядка в уравнении при $KlJ(J+1)$.

В работе [2] приведены следующие значения молекулярных постоянных (в МГц) метилбромида: $\alpha_6^B = 34,39 \pm 0,1$ и $34,12 \pm 0,1$, $(eqQ)_6 =$

$= 579,8 \pm 1$ и $484,8 \pm 1$ (для молекул $^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ и $^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ соответственно). Молекулярные постоянные B_0 , D_j и D_{jk} метилбромида в основном колебательном состоянии были вычислены ранее авторами работы [1]. Там же приведено значение H_{jkk} для молекулы $^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ ($5,77 \cdot 10^{-6}$ МГц). Полученные авторами работ [3, 4] молекулярные постоянные ацетонитрила включены в табл. 4.

Значения вычисленных нами молекулярных постоянных, иллюстрируемые табл. 1, 2 и 4, позволили рассчитать вращательные спектры исследовавшихся колебательных состояний до частот не менее 700 ГГц с погрешностью не более $\pm 0,2$ МГц.

Таблица 1

Молекулярные постоянные метилбромида в основном колебательном состоянии (данной работы)

Постоянные	Молекула	
	$^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	$^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$
B_0 , МГц	9568,1940 $\pm 0,0020$	9531,8393 $\pm 0,0057$
D_j , κГц	9,87622 $\pm 0,0034$	9,81382 $\pm 0,0095$
D_{jk} , κГц	128,653 $\pm 0,014$	127,879 $\pm 0,012$
H_{jjj} , Гц	- 0,004727 $\pm 0,0013$	- 0,001085
H_{jjk} , Гц	0,1129 $\pm 0,0038$	0,1193 $\pm 0,0053$
H_{jkk} , Гц	5,916 $\pm 0,056$	6,073 $\pm 0,089$
eqQ , МГц	578,02 $\pm 0,79$	484,11 $\pm 1,84$

Примечание. В расчетах использовано: для молекулы $^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ — частоты 45 линий поглощения при J нижнего уровня = 12 [1] и 188 линий при $J_n = 17 \div 20, 36, 37$; для молекулы $^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ — 146 линий поглощения при $J_n = 17 \div 20, 36$. Стандартное отклонение = 0,11 МГц ($^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$) и 0,12 МГц ($^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$).

Таблица 2

Молекулярные постоянные вращательного спектра колебательного состояния $\nu_6 - \text{CH}_3 \text{ Br}$

Постоянные	Молекула	
	$^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	$^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$
B^* , МГц	9534,1932 $\pm 0,0071$	9497,9826 $\pm 0,0067$
D_j , κГц	9,91536 $\pm 0,00012$	9,88252 $\pm 0,00011$
D_{jk} , κГц	129,762 $\pm 0,059$	128,616 $\pm 0,047$
H_{jjj} , Гц	- 0,006875 $\pm 0,0025$	0,009399 $\pm 0,0039$
H_{jjk} , Гц	0,2129 $\pm 0,0104$	0,0037
H_{jkk} , Гц	1,065 $\pm 0,22$	6,543 $\pm 1,1$
eqQ , МГц	579,8 ^a	484,8 ^a
ρ^* , κГц	25,879 $\pm 0,13$	27,504 $\pm 0,060$
$q^{(0)}/4$, МГц	2,235795 $\pm 0,00072$	2,222155 $\pm 0,0062$
$q^{(1)}/4$, Гц	7,679 $\pm 0,34$	7,326 $\pm 1,9$
η , κГц	-433,9 $\pm 140,0$	335,6
$\frac{(q^{(0)}/4)^2}{A_v - A_v \xi - B_v}$, Гц	41,63 $\pm 0,50$	40,41 $\pm 0,62$

Примечание. «а» — значение eqQ взято из работы [5]. В расчетах использованы частоты 82 линий поглощения молекулы $^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ и 79 линий — $^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ для значений J нижнего уровня = 17 \div 20 и 37. Стандартное отклонение равно 0,11 МГц ($^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$) и 0,10 МГц ($^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$).

Для расчета молекулярных постоянных колебательно-вращательного спектра метилбромида нами проведено сличение расчетного вращательного спектра колебательного состояния ν_6 и частот генерации субмиллиметрового лазера с накачкой излучением CO_2 -лазера. Эксперимент по генерации осуществлен в нашей лаборатории. Относительная погрешность измерения частот генерации не хуже $\pm 2 \cdot 10^{-6}$, что позволило надежно идентифицировать четыре линии генерации на молекулах $^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ и три линии на молекулах метилбромида $^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$. Аналогичное сравнение расчетного вращательного спектра с частотами генерации и ИК-данными [10] позволило провести идентификацию двух линий, принадлежащих возбужденному колебательному состоянию ν_4 молекулы ацетонитрила CH_3CN (табл. 5).

Таблица 3

Молекулярные постоянные колебательно-вращательного спектра метилбромида в состоянии ν_6

Постоянные, МГц	Молекула	
	$^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	$^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$
$\nu_0 + A' - B' - 2A\xi - D'_k$	28703442 \pm 32	28701664 \pm 67
$A' - B' - A\xi - 2D'_k$	111961,61 \pm 5,50	112032,17 \pm 6,43
$A' - B' - A'' + B'' - 6D'_k$	915,51 \pm 6,46	913,20 \pm 3,27
B'	9534,8375	9497,8264
η_j	0,285487	0,284816
η_k	2,635 \pm 0,012	2,632 \pm 0,012
D'_k	2,6391 \pm 0,0003	2,7188 \pm 0,0003
D''_k	2,49	2,54

Примечание. Значения постоянных η_k , D'_k и D''_k заимствованы из работ [13, 14]

Знание частот генерации CO_2 -лазера [11], используемых для накачки, квантовых чисел идентифицированных нами линий генерации субмиллиметрового лазера (табл. 5), молекулярных постоянных вращательных спектров основного и возбужденного (ν_6) колебательных состояний метилбромида (табл. 1 и 2) и данных ИК-спектроскопии состояния ν_6 [12] дало возможность определить поглощающие (накачиваемые) переходы колебательно-вращательного спектра ν_6 в ИК-диапазоне и затем вычислить константы колебательно-вращательного спектра, сведенные в табл. 3. В этих расчетах применялась классическая формула для частот переходов колебательно-вращательного спектра (7), в которую были введены константы центробежного возмущения шестого (по вкладу в энергию) порядка H_{jjj} , H_{jjk} и H_{jkk} и учтено l -удвоение:

$$\begin{aligned}
 \nu = & \nu_{\text{sub}} + B'(J + \Delta J)(J + \Delta J + 1) - B''J(J + 1) - \\
 & - D'_j(J + \Delta J)^2(J + \Delta J + 1)^2 + D''_j J^2(J + 1)^2 - \\
 & - D'_{jk}(K + \Delta K)^2(J + \Delta J)(J + \Delta J + 1) + D''_{jk} K^2 J(J + 1) + \\
 & + H'_{jjj}(J + \Delta J)^3(J + \Delta J + 1)^3 - H''_{jjj} J^3(J + 1)^3 + \\
 & + H'_{jjk}(K + \Delta K)^2(J + \Delta J)^2(J + \Delta J + 1)^2 - H''_{jjk} K^2 J^2(J + 1)^2 + \\
 & + H'_{jkk}(K + \Delta K)^4(J + \Delta J)(J + \Delta J + 1) - H''_{jkk} K^4 J(J + 1) + \\
 & + \eta_j(J + \Delta J)(J + \Delta J + 1)(K + \Delta K)\Delta K + \eta_k(K + \Delta K)^3\Delta K + \Delta\nu,
 \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\nu_{\text{sub}} = (\nu_0 + A' - B' - 2A\xi - D'_k) + 2K\Delta K(A' - B' - A\xi - 2D'_k) + K^2(A' - B' - A'' + B'' - 6D'_k) - 4D'_k K^3 \Delta K + K^4(D''_k - D'_k); \quad (8)$$

$$\Delta\nu = \begin{cases} \pm 2(q^{(0)}/4)(J + \Delta J)(J + \Delta J + 1) & (K = 0) \\ + \frac{(J + \Delta J)^2(J + \Delta J + 1)^2}{K\Delta K} \frac{(q^{(0)}/4)^2}{A' - A\xi - B'} & (K \neq 0) \end{cases} \quad (9)$$

Кроме того, $B' = B_6$ и η_j определены из эффективных постоянных возбужденного состояния (B^* и ρ^*) табл. 2 по формулам (5) и (6), без учета последних слагаемых этих формул. В наших расчетах искомыми являлись комбинации констант, входящие в первые три члена уравнения (8). Из-за недостатка экспериментальных данных значения η_{jk} , D'_k и D''_k были взяты из работ [13, 14]. Вычисление молекулярных постоянных колебательно-вращательной полосы ν_6 метилбромида проведено с использованием метода наименьших квадратов одношаговой процедурой без итерационного уточнения. Стандартные отклонения равны 29 МГц для молекул $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ и 41 МГц — для $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$.

Таблица 4

Значения молекулярных постоянных ацетонитрила CH_3CN в основном и возбужденном ν_4 колебательных состояниях

Постоянные	Значения постоянных	
	Литературные [3, 4]	Данной работы
B_0 , МГц	9198,8970 ± 0,0064	9198,9009 ± 0,0015
D_1^0 , κГц	3,807 ± 0,75	3,80755 ± 0,0019
D_{jk}^0 , κГц	176,01 ± 0,19	177,338 ± 0,018
H_{jjj}^0 , Гц		− 0,00090 ± 0,00076
H_{ijk}^0 , Гц		0,9874 ± 0,0071
H_{jkk}^0 , Гц		5,756 ± 0,052
B_4 , МГц	9152,648	9152,6361 ± 0,0018
D_1^4 , κГц	3,84	3,79394 ± 0,0024
D_{jk}^4 , κГц	184	184,325 ± 0,046
H_{jjj}^4 , Гц		− 0,0039 ± 0,0010
H_{ijk}^4 , Гц		1,3284 ± 0,016
H_{jkk}^4 , Гц		− 11,60 ± 0,32

Примечание. В расчетах констант основного состояния использовались частоты 74 линий поглощения для J нижнего уровня = 4 ÷ 11, приведенные в работе [5], и 96 линий данного эксперимента для $J_{\text{н}} = 17 ÷ 19, 30 ÷ 32$ и 37. Для колебательного состояния ν_4 — 26 линий [4] для $J_{\text{н}} = 6 ÷ 9$ и 44 линии для $J_{\text{н}} = 17 ÷ 19, 30 ÷ 32$ и 37. Стандартное отклонение равно 0,11 МГц (о. с.) и 0,10 МГц (ν_4).

С помощью констант табл. 1, 2 и 3 был рассчитан спектр полосы ν_6 молекул метилбромида $^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ и $^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ и проведена идентификация некоторых экспериментальных линий генерации оптически накачиваемого субмиллиметрового лазера, приведенных в работе [15]. Оценка относительной погрешности измерений длин волн линий генерации в упомянутой работе (генерация осуществлялась в импульсном режиме) относительно наших частотных измерений дает величину

порядка $1 \cdot 10^{-4}$. Результаты сведены в табл. 5. В последней колонке этой таблицы содержатся величины отклонений расчетных значений частот колебательно-вращательного спектра от частот накачки CO_2 -лазера. Эти отклонения достигают значительной величины, обусловленной, в частности, отсутствием точных экспериментальных значений положений линий поглощения полосы ν_6 в ИК-диапазоне. Неопределенность эта, по-видимому, не исчезает даже при учете частотных расстройек, введенных относительно центральных частот накачки CO_2 -лазера для создания оптимальных условий генерации субмиллиметрового лазера [15].

Таблица 5

Идентификация линий генерации лазера на молекулах метилбромид (колебательное состояние ν_6) и ацетонитрила (колебательное состояние ν_4)

Молекула	Накачка (CO_2 -лазер)	Поглощение	Излучение			
			$\lambda_{\text{экср}},$ мк	J, K_l	$\nu_{\text{расч}},$ МГц	$\Delta,$ МГц
$\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	+P (28)	P_{P_2} (9)	1965,34	8,—1	152517,60 (152515,5)*	+26
	+P (14)	P_{Q_1} (21)	749,29	21,0	400060,57 (400058,7)*	+28
	+P (4)	R_{P_1} (11)	1572,64	10,2	190642,28	—28
	+R (2)	R_{Q_1} (38)	414,98	38,2	722420,40	—9
	+R (4)	R_{Q_1} (12)	1310,38	12,2	228749,88	—24
	+R (10)	P_{R_3} (59)	264,05	60,—2	1135344,4 419062,33 (419061,7)*	—24 +29
	+R (14)	R_{Q_2} (22)	715,40	22,3	(419061,7)*	+29
	+R (14) +R (46)	R_{Q_2} (22) R_{R_3} (16)	749,36 925,52	21,3 17,4	(400049,81) (400048,7)* 323930,89	КП +3
$\text{CH}_3^{81}\text{Br}$	+P (40)	P_{Q_4} (51)	311,20	51,—3	963343,70 549793,43 (549796,05)*	+38 —28
	+P (38)	P_{Q_4} (29)	545,21	29,—3	530898,04	КП
	+P (38)	P_{Q_4} (29)	564,68	28,—3	360645,30 (360645,1)*	—2
	+P (28)	P_{P_1} (20)	831,13	19,0	113913,93	—24
	+P (10)	P_{P_0} (7)	2650**	6,1	455210,06	+40
	—P (56)	R_{R_5} (23)	658,53	24,6	511785,20 (511785,8)*	—24
	—P (40)	R_{R_7} (26)	585,72	27,8		
CH_3CN	+P (20)	Q_{R_0} (43)		44,0	804135,39 (804134,8)*	
	+P (24)	$Q_{R_{14}}$ (38)	422,14	39,14	710212,35	

Примечание. $\Delta = \nu_{\text{расч}} - \nu_{\text{CO}_2}$ (с учетом расстройек CO_2 -лазера [16]), J и K_l соответствуют верхнему уровню СВЧ-перехода, КП — каскадный переход, индекс «*» соответствует измеренным значениям частот, а «**» означает, что линия наблюдалась в нашем эксперименте для случая стационарной генерации.

В табл. 6 приведены данные по идентификации линий поглощения, наблюдавшихся в экспериментах работ [16, 17].

В эксперименте по двойному ИК-СВЧ-резонансу [18] при накачке излучением CO_2 -лазера на $\lambda = 10,68$ мк отмечалось изменение интенсивностей линий поглощения молекул метилбромид в основном коле-

бательном состоянии с частотами 133929,8 и 133940,1 МГц. Эти вращательные переходы принадлежат молекулам $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ с квантовыми числами $J = 6 \rightarrow 7$, $K = 2$, $F = 9/2 \rightarrow 11/2$ и $11/2 \rightarrow 13/2$ соответственно. Наши расчеты позволяют сделать вывод о том, что в рассматриваемом случае происходила накачка линией $+P(28)$ CO_2 -лазера ($\nu_{\text{CO}_2} = 28084670$ МГц) с уровня $J = 9$ и $K = 2$ основного колебательного состояния в линию поглощения $P_2(9)$ ИК-полосы ν_6 молекул метилбромид $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ ($\nu_{\text{расч}} = 28084606$ МГц). Возмущение равновесия основного состояния, происходящее за счет обеднения энергетического уровня при $J = 9$ и $K = 2$, распространяется на уровни энергии с другими значениями J , но с неизменным K .

Таблица 6

Идентификация линии поглощения молекул метилбромид в колебательном состоянии ν_6

По данным других работ			Идентификация настоящей работы	
Линия генерации CO_2 -лазера	Линия поглощения	Источник	Молекула	Линия поглощения
$+P(22)$	P_{Q_2}	[16]	$\text{CH}_3^{81}\text{Br}$	$P_{Q_2}(12)$
$+P(16)$	$P_{P_1}(4)$	[17]		
$+P(18)$	$P_{P_1}(6)$	[17]	$\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	$R_{P_2}(39)$
$+P(20)$	$P_{P_1}(9)$	[17]	$\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	$P_{P_1}(9)$
$+P(22)$	P_{Q_2}	[17]	$\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	$P_{Q_2}(15)$
$+P(24)$	$P_{P_2}(4)$	[17]	$\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	$R_{P_1}(36)$
$+P(26)$	$P_{P_2}(6)$	[17]	$\text{CH}_3^{81}\text{Br}$	$P_{P_2}(6)$
$+P(28)$	$P_{P_2}(9)$	[17]	$\text{CH}_3^{81}\text{Br}$	$P_{P_1}(20)$
$+P(28)$	$P_{P_2}(9)$	[17]	$\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	$P_{P_2}(9)$

Таблица 7

Прогнозируемый спектр генерации лазера на молекулах метилбромид $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ при накачке излучением CO_2 -лазера

Накачка	Поглощение	Излучение (расчет)		
		J, K_l	$\nu, \text{МГц}$	$\lambda, \text{мк}$
$+P(56)$	$P_{P_0}(69)$	68,1	1283530,65	233,57
$+P(44)$	$P_{Q_5}(7)$	7,—4	133417,88	2247,02
$+P(44)$	$R_{P_7}(32)$	31,8	589556,37	508,51
$+P(44)$	$R_{P_8}(43)$	42,9	797254,14	376,03
$+P(42)$	$R_{P_1}(60)$	59,2	1116881,79	268,42
$+P(32)$	$P_{R_7}(44)$	45,—6	853868,94	351,10
$+P(28)$	$P_{R_6}(38)$	39,—5	740934,47	404,61
$+P(22)$	$R_{P_2}(44)$	43,3	816747,89	367,06
$+P(1)$	$P_{Q_0}(59)$	59,1	1116344,64	268,55
$+R(40)$	$R_{Q_4}(12)$	12,5	228704,85	1310,83
$+R(52)$	$R_{Q_5}(43)$	43,6	816517,73	367,16
$-P(46)$	$R_{P_{10}}(21)$	20,11	380542,85	787,80
$-P(42)$	$R_{P_{13}}(49)$	48,14	908833,09	329,87
$-P(24)$	$R_{P_{12}}(12)$	11,13	209295,87	1432,39
$-P(14)$	$R_{R_{11}}(14)$	15,12	285430,28	1050,32
$-R(26)$	$R_{R_{14}}(24)$	25,15	474840,83	631,35

Таблица 8

Прогнозируемый спектр генерации лазера на молекулах метилбромиды $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ при накачке излучением CO_2 -лазера

Накачка	Поглощение	Излучение (расчет)		
		J, K_l	$\nu, \text{МГц}$	$\lambda, \text{мк}$
+P (36)	$R P_1$ (52)	51,2	963581,11	311,12
+P (22)	$P Q_2$ (12)	12,—1	227869,48	1315,63
+P (20)	$P P_0$ (20)	19,1	360483,86	831,64
+R (4)	$R P_5$ (45)	44,6	832196,73	360,24
+R (14)	$R Q_3$ (21)	21,3	398530,87	752,24
+R (18)	$R P_4$ (20)	19,5	360578,67	831,42
+R (34)	$R R_0$ (45)	46,1	870381,50	344,44
+R (48)	$R R_2$ (31)	32,3	606550,71	494,26
+R (50)	$R P_7$ (28)	27,8	511785,20	585,78
-P (10)	$R Q_{13}$ (54)	54,14	1017297,10	294,70
-P (10)	$R R_9$ (49)	50,10	943864,28	317,62
-P (8)	$R Q_{13}$ (38)	38,14	718072,30	417,50
-R (12)	$R R_{10}$ (69)	70,11	1314506,62	228,06
-R (22)	$R R_{14}$ (20)	21,15	397517,51	754,16

Примечание. Индексы накачки «+» и «-» в табл. 7 и 8 обозначают полосы генерации CO_2 -лазера при 10,4 мк и 9,4 мк соответственно [1].

Генерация на прогнозируемых линиях возможна при использовании мощного импульсного источника накачки.

Таблица 9

Прогнозируемый спектр генерации лазера на молекулах метилбромиды $\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ при накачке излучением N_2O -лазера

Накачка	Поглощение	Излучение (расчет)		
		J, K_l	$\nu, \text{МГц}$	$\lambda, \text{мк}$
P (0)	$R P_0$ (28)	27,1	514305,44	582,91
P (0)	$R P_3$ (59)	58,4	1098086,78	273,01
P (0)	$P P_1$ (17)	16,0	304926,03	983,16
P (17)	$P P_4$ (6)	5,—3	953151,76	3145,28
P (18)	$P R_8$ (39)	40,—7	759514,46	394,72
P (21)	$P Q_5$ (15)	15,—4	285790,68	1048,99
P (23)	$P R_6$ (7)	8,—5	152449,58	1966,50
P (28)	$P R_7$ (11)	12,—6	228595,24	1311,46
P (37)	$P Q_7$ (29)	29,—6	551636,35	543,46
P (44)	$P R_{11}$ (32)	33,—10	626778,94	478,31
P (49)	$P Q_8$ (70)	70,—7	1319934,35	227,13
R (10)	$R P_3$ (47)	46,4	873182,65	343,33
R (10)	$P R_4$ (32)	33,—3	627684,97	477,62
R (25)	$R R_0$ (2)	3,1	57230,92	5238,30
R (28)	$P R_3$ (44)	45,—2	854339,18	350,91
R (36)	$R P_6$ (52)	51,7	966759,58	310,10
R (36)	$P R_0$ (15)	16,1	304788,85	983,61
R (45)	$P R_2$ (53)	54,—1	1023354,45	292,95
R (48)	$R P_8$ (62)	61,9	1153164,03	259,97

Приняв точность расчета частот колебательно-вращательного спектра на основании данных табл. 5 не хуже 100 МГц, мы провели оценку

возможного спектра генерации лазера на молекулах метилбромид в состоянии ν_6 с накачкой в ИК-диапазоне излучением лазера на CO_2 и N_2O . Прогнозируемый спектр приведен в табл. 7—10. Сверхтонкая структура СВЧ-переходов не проводится, так как лазер (накачиваемый) работает при давлении газа, не обеспечивающем ее разрешение. При пересчете приведенных в литературе данных, выраженных в единицах см^{-1} и в длинах волн, в единицы частоты использовалось значение скорости света $C = 299792458 \text{ м/с}$ [19].

Т а б л и ц а 10

Прогнозируемый спектр генерации лазера на молекулах метилбромид $\text{CH}_3^{81}\text{Br}$ при накачке излучением N_2O -лазера

Накачка	Поглощение	Излучение (расчет)		
		J, K_l	$\nu, \text{МГц}$	$\lambda, \text{мк}$
P (0)	P_{R_7} (56)	57, —6	1074740,50	278,94
P (1)	P_{R_8} (69)	70, —7	1315067,47	227,97
P (7)	P_{P_0} (36)	35, 1	662858,30	452,27
P (18)	$P_{R_{10}}$ (67)	68, —9	1277595,80	234,65
P (21)	P_{R_7} (22)	23, —6	436128,29	687,40
P (22)	P_{P_2} (34)	33, —1	625407,99	479,36
P (24)	$P_{R_{11}}$ (70)	71, —10	1332423,17	225,00
P (27)	$P_{R_{11}}$ (64)	65, —10	1221893,67	245,35
P (28)	P_{R_8} (23)	24, —7	454952,50	658,95
P (41)	P_{Q_7} (64)	64, —6	1204604,58	248,87
P (47)	P_{Q_8} (56)	56, —7	1055916,05	283,92
R (1)	P_{Q_2} (42)	42, —1	794855,40	377,17
R (17)	R_{Q_0} (64)	64, 1	1205993,28	248,59
R (19)	P_{P_0} (4)	3, 1	56960,16	5263,20
R (20)	P_{Q_0} (37)	37, 1	700526,39	427,95
R (21)	R_{Q_0} (32)	32, 1	606859,98	494,01
R (21)	P_{Q_0} (28)	28, 1	530772,63	564,82
R (24)	P_{R_1} (13)	14, 0	265830,26	1127,76
R (30)	R_{R_0} (8)	9, 1	171014,83	1753,02
R (32)	R_{Q_1} (19)	19, 2	360649,61	831,26
R (33)	R_{P_0} (55)	54, 7	1019106,45	294,17
R (36)	R_{P_2} (8)	7, 3	132951,80	2254,90
R (38)	P_{R_2} (44)	45, —1	851168,06	352,21
R (41)	P_{R_2} (48)	49, —1	926102,25	323,71
R (41)	R_{Q_2} (38)	38, 3	719651,58	416,58
R (43)	R_{Q_2} (16)	16, 3	303759,22	986,94

Предварительные результаты этой работы докладывались на III Всесоюзном симпозиуме по молекулярной спектроскопии [20, 21].

Авторы выражают признательность д-ру Масанобу Яманака (Япония) за любезно предоставленные в наше распоряжение таблицы длин волн генерации оптически накачиваемых газовых лазеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. E. Sullivan and L. Frenkel, J. Mol. Spectr., 39, 185 (1971).
2. Y. Morino and C. Hirose, J. Mol. Spectr., 24, 204 (1967).
3. A. Bauer and S. Maes, J. Phys., Paris, 30, 169 (1969).
4. A. Bauer and M. Godon, Can J. Phys., 53, № 12, 1154 (1975).
5. P. Venkateswarlu, J. G. Baker and W. Gordy, J. Mol. Spectr., 6, 215 (1961).

- 6 О И Баскаков, М. В Москвннко, С Ф. Дюбко, ЖПС, 23, вып. 4, 692 (1975).
7. J. E Wollrab, Rotational Spectra and Molecular Structure, Academic Press, N. Y., 1967.
- 8 S. Kondo and W. B. Person, J. Mol. Spectr., 52, 287 (1974).
9. M. L. Grenier-Besson and G Amat, J Mol. Spectr., 8, 22 (1962).
10. I. Nakagawa and T. Shimanouchi, Spectrochim. Acta, 18, 513 (1962).
11. K. M. Baird, H. D. Riccius and K. J. Siemsen, Opt. Comm., 6, № 2, 91 (1972).
- 12 E. W Jones, R. J. L Popplewel and H. W. Thomopson, Spectrochim. Acta, 22, 647 (1966).
13. C. Betrencourt-Stirneman and G. Graner, J. Mol. Spectr., 51, 216 (1974).
- 14 V. A. Parsegian, Mol Phys., 27, № 6, 1503 (1974).
15. T. Y. Chang and J. D. McGee, IEEE J. Quant. Electr., QE-12, 62 (1976); M. Yamanaка, Optically Pumped Gas Lasers—A Wavelength Table of Lasers Lines, The Laser Engineering Council, Japan, 1976.
16. J. M. Martin, V. J. Corcoran and W. T. Smith, IEEE J. Quant. Electr., QE-10, № 2, 191 (1974)
17. T. Shimizu, Bull. Am. Phys Soc, 14, № 4, 622 (1969).
18. H. Marantz, L. Frenkel and T. E. Sullivan, Proceeding of the Symposium on submillimeter waves Polytechnic Institute of Brooklyn, March 31, April 1 and 2, N. Y., 1970.
19. W. R. C. Rowley, Opt. and Quant. Electr, 8, № 1, 1 (1976).
20. С. Ф. Дюбко, Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума по молекулярной спектроскопии, Новосибирск, 1976, стр. 126
21. М. В. Москвннко, О. И. Баскаков, С. Ф. Дюбко, Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума по молекулярной спектроскопии, Новосибирск, 1976, стр. 202.

Харьковский государственный университет

Поступила в редакцию
7 марта 1977 г.

IDENTIFICATION OF GENERATION LINES OF SUBMILLIMETER METHYL BROMIDE AND ACETONITRILE MOLECULE LASER

M. V. Moskienko, S. F. Dyubko

The results of investigation of submillimeter rotation spectrum of methyl bromide and acetonitrile molecules in the ground and excited (ν_6 — $^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$ and $^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$, ν_4 — CH_3CN) vibrational states are given. The spectrum of vibration-rotation bands of the given states has been analysed. 16 lines of submillimeter generation of methyl bromide laser are identified with the optical CO_2 emission pump and 7 absorption lines as well as two lines of CH_3CN laser generation. The tables of the predicted CH_3Br laser generation spectrum are given.