

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Крылов Игорь Ратмирович

**Сателлиты кластеров супертонкой структуры
спектра насыщения поглощения симметричной молекулы.**

Специальность 01.04.05 – оптика

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук**

Санкт-Петербург

2012

Работа выполнена на кафедре общей физики 1
Санкт-Петербургского государственного университета

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор
Машек Игорь Чеславович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Баранов Александр Васильевич

доктор физико-математических наук, профессор
Ключарев Андрей Николаевич

доктор физико-математических наук, профессор
Котликов Евгений Николаевич

Ведущая организация: Институт автоматизации и электрометрии,
СО РАН Новосибирск, Россия.

Защита состоится _____ 2011 г. в _____ часов на заседании
Совета Д 212. 232. 45 по защите докторских и кандидатских диссертаций
при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу:
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб. дом 7/9, СПбГУ

С диссертацией можно ознакомиться
в научной библиотеке им. М. Горького СПбГУ

Автореферат разослан _____ 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Ионих Ю.З.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа посвящена расширению возможностей получения спектроскопической информации методом насыщения поглощения лазерного излучения. В качестве объекта исследования выбран четырехфтористый кремний (SiF_4), но ряд результатов справедлив для любых молекул сферических волчков типа XY_4 , XY_6 , XY_8 , в качестве источника излучения выбран CO_2 -лазер низкого давления. Исследования выполнены по трем основным направлениям: спектр насыщения поглощения; сателлиты спектральных кластеров насыщения поглощения; форма резонансов, их столкновительные уширения и сдвиги.

Актуальность темы диссертации

Актуальность диссертации определяется возможностью применения ее результатов для исследования спектров сверхвысокого разрешения свободного от доплеровского уширения спектральных линий с целью развития спектрального анализа, построения квантовых моделей строения вещества, для исследования молекулярных столкновений по ширине и форме резонансов насыщения поглощения и изучения потенциалов взаимодействия молекул.

Цель работы и задачи исследования

Цель работы — регистрация спектра насыщения поглощения SiF_4 с возможно большими чувствительностью, разрешением и точностью; анализ спектра с целью выявления особенностей, характерных для высокой симметрии молекулы; разработка и опробование экспериментальных методик, позволяющих получить дополнительную информацию, облегчающую интерпретацию молекулярных спектров насыщения поглощения. Среди этих методик: температурные исследования, метод встречных световых волн с фиксированной разностью частот, резонансы насыщения поглощения однонаправленных световых волн.

Методы исследования

Общим методом исследования является основной метод нелинейной лазерной спектроскопии — метод насыщения поглощения, позволяющий исследовать структуру спектра с разрешением, не лимитированным доплеровским уширением.

Научная новизна

1. Предложена идея эксперимента по определению зависимости ширины спектральной линии от модуля скорости молекул без усреднения по разным значениям модуля. Этот эксперимент является развитием традиционного варианта метода насыщения поглощения встречных световых волн с разными частотами, но без обычного для этого метода усреднения ширины резонанса по разным значениям модуля скорости при фиксированной проекции скорости молекул на луч.

2. Впервые в спектроскопии насыщения поглощения проведено исследование температурной зависимости амплитуд резонансов. По результатам эксперимента определены значения энергии нижних уровней и возможные квантовые числа семи поглощающих переходов молекулы SiF_4 .

3. Впервые резонансы насыщения поглощения однонаправленных световых волн используются для интерпретации невозмущенного внешними полями спектра, а не для определения ядра интеграла столкновений при известном спектре.

4. Впервые обнаружены сателлиты кластеров супертонкой структуры спектра насыщения поглощения, связанной с туннельными переходами между состояниями вращения молекулы вокруг ее эквивалентных осей. Дана интерпретация формирования сателлитов (многофотонные переходы, неупругие столкновения молекул, перекрестные резонансы с запрещенными переходами).

Практическая ценность работы

Разработанные методики эксперимента могут быть использованы для интерпретации спектров сверхвысокого разрешения свободного от доплеровского уширения спектральных линий, для исследования столкновений атомов и молекул по ширине и форме резонансов насыщения поглощения и определения потенциала взаимодействия частиц.

Положения, выносимые на защиту.

1. Спектр насыщения поглощения SiF_4 в частотной области перестройки CO_2 -лазера низкого давления содержит более 600 резонансов (25 в работах других авторов) с отношением амплитуд до 5000. Девять мультиплетов спектра интерпретированы, как кластеры супертонкой структуры, связанной с туннельными переходами между состояниями вращения молекулы вокруг ее эквивалентных осей.

2. Температурная зависимость отношения амплитуд резонансов насыщения поглощения позволяет определять квантовые числа нижних уровней энергии соответствующих колебательно-вращательных переходов.

3. Спектр биений однонаправленных световых волн при наблюдении насыщения поглощения молекулы SiF_4 в частотной области перестройки CO_2 -лазера низкого давления содержит 32 (впервые обнаруженных) резонанса с амплитудами в диапазоне $2 \cdot 10^{-5}$ — $1.5 \cdot 10^{-3}$ от амплитуды резонанса на нулевой частоте биений. Эти резонансы являются ключом к определению переходов с общим уровнем энергии и переходов с уровнями, связанными молекулярными столкновениями.

4. Кластеры супертонкой структуры спектра насыщения поглощения молекул сферических волчков имеют (впервые обнаруженные) сателлиты. Механизмы формирования сателлитов различны — это многофотонные процессы, перенос провалов и пиков Беннетта столкновениями молекул,

перекрестные резонансы с запрещенными переходами. Частотное расположение некоторых сателлитов позволяет определять расщепление уровней энергии спектрального кластера.

5. Неупругие столкновения молекул SiF_4 превалируют над столкновениями со сбоем фазы осциллирующих диполей и упругим угловым рассеянием, что следует из лоренцевской формы резонансов насыщения поглощения, линейной зависимости ширины резонансов от давления и малой величины отношения столкновительного сдвига к уширению.

6. Молекулы SiF_4 имеют диполь–дипольный потенциал взаимодействия, что следует из сравнения результатов эксперимента и расчета зависимости ширины резонансов насыщения поглощения от проекции скорости молекул на луч.

Апробация работы

Основные материалы диссертации докладывались на следующих конференциях:

2-е Всесоюзное совещание "Квантовая метрология и фундаментальные физические константы", Ленинград, 1985.

LOYS 2003 - Second international conference "Laser Optics for Young Scientists" St. Petersburg, Russia, June 30 - July 4, 2003.

Thirteenth international school on quantum electronics "Laser physics and applications", 20-25 September, 2004, Bourgas, Bulgaria.

5-я Международная научно-техническая конференция, Минск, 22-25 ноября 2004 года.

Публикации и личный вклад

Результаты работы опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных изданиях, таких как Оптика и спектроскопия, Вестник СПбГУ, SPIE The International Society for Optical Engineering, — всего в 23 работах, 17 из которых

входят в перечень ВАК. Список основных работ приведен в конце автореферата. Автор диссертации внес основной вклад в результаты исследований, отраженные в защищаемых положениях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, трех приложений и списка литературы. Диссертация содержит 235 страниц, включая 65 рисунков, 14 таблиц и список литературы из 139-и наименований.

Основное содержание работы

Введение

Введение содержит постановку задачи и обсуждение ее актуальности.

Глава 1. Обзор литературы и обоснование темы исследований

Первая глава посвящена изложению вопросов связанных с методом насыщения поглощения встречных световых волн, формой резонансов насыщения поглощения, их столкновительным уширениям и сдвигам, сателлитам кластеров в спектрах насыщения поглощения, структуре спектра молекулы SiF₄.

Спектроскопия насыщения поглощения является наиболее традиционным методом нелинейной лазерной спектроскопии [1, 2]. Этот метод наряду с экспериментами над атомными и молекулярными пучками [3] позволяет регистрировать спектры свободные от доплеровского уширения спектральных линий. В простейшем варианте метода насыщения поглощения световая лазерная волна проходит кювету с газом низкого давления, отражается зеркалом в обратном направлении и после вторичного прохода кюветы попадает на приемник излучения. В эксперименте регистрируется зависимость мощности света на приемнике, как функция частоты генерации лазера. При точном совпадении частоты лазера с частотой поглощающего перехода встречные световые волны поглощаются одним и тем же набором молекул с

нулевой проекцией скорости на луч и просветляют среду друг для друга. Мощность света на приемнике при этом испытывает резонансное увеличение. Это и есть резонанс насыщения поглощения. При изменении частоты лазерного излучения каждая линия поглощения среды формирует свой резонанс. Интересная возможность исследования сверхтонкой структуры спектра открывается при сканировании магнитного (или электрического) поля вместо сканирования частоты света. В этом случае две однонаправленные световые волны с фиксированной разностью частот пропускают через газ низкого давления. Сверхтонкая структура даже скрытая однородным уширением линии при сканировании магнитного поля вызывает изменения в пропускании и поляризации проходящих через среду световых волн [4, 5].

Ширина резонанса насыщения поглощения совпадает с однородной шириной линии, а форма резонанса имеет простой лоренцевский вид $y = 1/(1 + x^2)$ в том случае, когда можно пренебречь упругим угловым рассеянием молекул [6] и когда условия эксперимента далеки от пролетных условий [7], в которых время пролета частицы поперек луча меньше обратной однородной ширины линии поглощения.

На ширину и форму резонансов насыщения поглощения оказывают влияние молекулярные столкновения. Столкновительный сдвиг для исследованной нами молекулы SiF₄ оказался мал, а столкновительное уширение определяется зависимостью потенциала взаимодействия молекул от расстояния между молекулами. В простейшем случае при степенной зависимости потенциала $\hat{V} \sim 1/r^n$ сечение уширения имеет степенную зависимость от скорости $\sigma \sim V^\alpha$, где $\alpha = -2/(n-1)$ [8], а ширина спектральной линии, как и резонанса насыщения поглощения, $\Delta\omega$ находится через сечение уширения σ , как результат усреднения по всем возможным относительным скоростям

партнеров по столкновению $\Delta\omega = 2\Gamma = 2n\langle\sigma(V)\cdot V\rangle_{\vec{V}}$, где n — концентрация частиц второго партнера по столкновению.

Этот результат определяет зависимость столкновительных уширений и сдвигов от температуры и скорости частиц.

Объектом исследований в работе является молекула тетрафторсилана SiF_4 (четырёхфтористого кремния). Молекула является правильным тетраэдром и относится к шаровым волчкам, то есть момент инерции молекулы не зависит от направления оси вращения. Молекула имеет 4-е собственные колебания, одно из которых ν_3 попадает в область перестройки CO_2 -лазера низкого давления и позволяет наблюдать ряд резонансов насыщения поглощения SiF_4 в пределах генерации лазера на линиях $P(28) — P(40)$ полосы 9.4 мкм колебательного перехода $00^0_1-02^0_0$. В этой области спектра наблюдается богатая структура резонансов насыщения поглощения. Подавляющее большинство резонансов относится к переходам горячих полос колебания ν_3 с поглощением света из возбужденных колебательных состояний молекулы. Богатая структура спектра SiF_4 определяется тем, что каждый колебательно-вращательный уровень энергии молекулы SiF_4 имеет кроме кориолисовой структуры еще и тонкую [9] и супертонкую [10] структуры уровней. Тонкая структура определяется тем, что молекула по-разному растягивается при вращении вокруг разных осей. Супертонкая структура уровней вызвана туннельными переходами между состояниями вращения молекулы вокруг ее эквивалентных осей.

Наряду с резонансами, которые соответствуют спектральным линиям, в спектре насыщения поглощения наблюдаются лишние резонансы — сателлиты. Такими сателлитами могут быть так называемые перекрестные резонансы. Они образуются, когда два перехода имеют общий уровень энергии. Перекрестный резонанс расположен в спектре насыщения поглощения ровно посередине между двумя родительскими резонансами рассматриваемых связанных переходов. Перекрестные резонансы могут быть и в том случае, если два

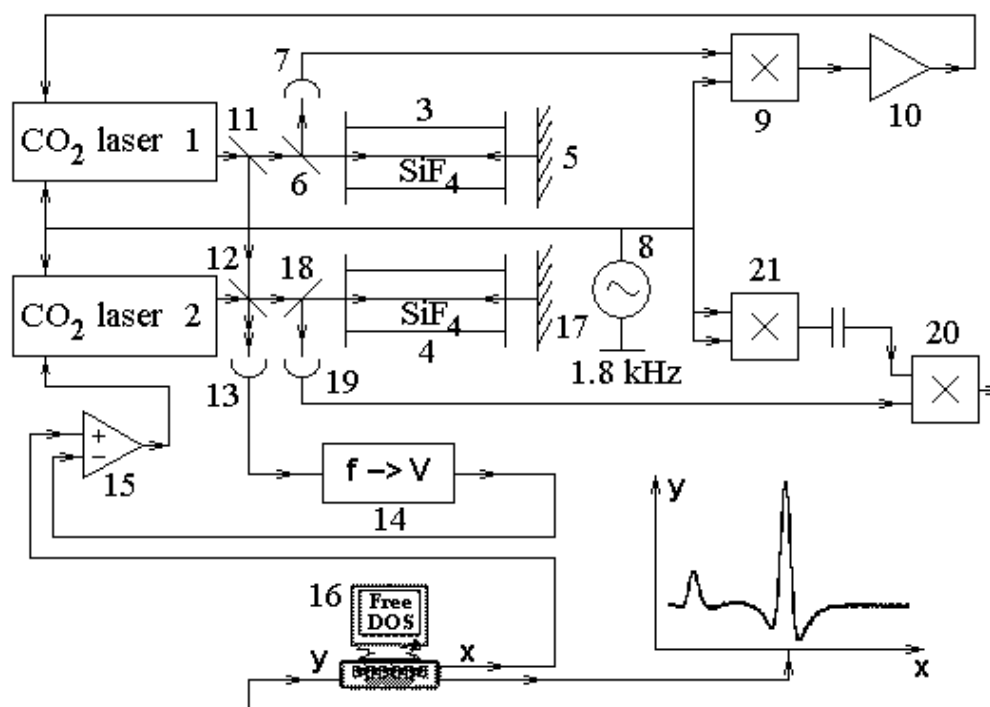
перехода не имеют общего уровня энергии, но их уровни связаны неупругими молекулярными столкновениями [11] (NH_3). В спектре насыщения поглощения возможны такие перекрестные резонансы, для которых один из родительских переходов запрещен и его резонанс имеет очень малую ненаблюдаемую амплитуду [12] (SF_6). Кроме того, двухфотонные переходы с поглощением фотона из одной световой волны и излучением во встречную световую волну тоже могут приводить к появлению резонансов [13] (Ne), которым не соответствуют линии поглощения. Многофотонные переходы представляют самостоятельный интерес в микрофизике твердого тела [14, 15] и нелинейной поляризационной оптике, например, при генерации суммарной частоты при отражении света [16].

Исследование формы резонансов насыщения поглощения, их уширений и сдвигов представляет интерес для достижения рекордных параметров стабилизации частоты генерации лазеров по резонансам насыщения поглощения. Это является основным обоснованием темы диссертационной работы. Стабилизированные по резонансам лазеры создают линейку промежуточных эталонов частоты и длины удобную для прецизионных измерений [17]. Интересные особенности для стабилизации лазеров по резонансам насыщения поглощения имеет использование активного интерферометра Фабри-Перо [18]. Компенсация потерь интерферометра усиливающей ячейкой позволяет увеличить отношение сигнал/шум резонансов, наблюдаемых в поглощающей ячейке. Совершенно новые возможности сравнения оптических частот с частотами радиодиапазона открываются в связи с использованием спектра оптической гребенки фемтосекундных стабилизированных лазеров [19, 20].

Глава 2. Экспериментальная установка

Во второй главе описывается экспериментальная установка для исследования резонансов насыщения поглощения.

Схема экспериментальной установки представлена на рисунке. Экспериментальная установка состоит из трех частей.



Первая часть — это опорный CO₂-лазер 1 и система его стабилизации. Излучение опорного лазера является частотным репером для контроля частоты перестраиваемого CO₂-лазера 2.

Вторая часть установки — это перестраиваемый по частоте генерации CO₂-лазер, излучение которого активно стабилизировано по частоте с регулируемой частотной отстройкой относительно частоты опорного лазера.

Третья часть установки — автоматизированная система регистрации резонансов насыщения поглощения в SiF₄ наблюдаемых в излучении перестраиваемого лазера.

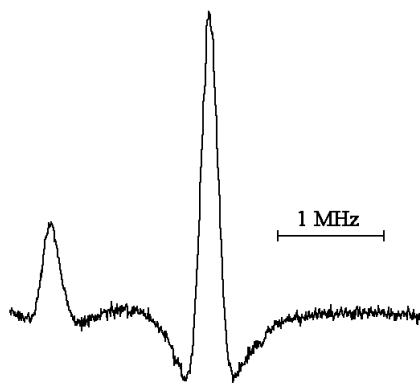
Стабилизация опорного CO₂-лазера 1 происходит по нулю первой производной зависимости мощности света на приемнике 7 от частоты генерации лазера. Сигнал с приемника синхронно детектируется на частоте модуляции частоты генерации лазера. После синхронного детектора на множителе 9, напряжение, сглаженное и усиленное усилителем 10, поступает на пьезокерамику лазера 1 для управления частотой его генерации.

Знак напряжения после синхронного детектирования зависит от того, на каком склоне резонанса находится частота генерации лазера. Система стабилизации удерживает частоту генерации опорного лазера на значении, которое соответствует нулю напряжения с синхронного детектора и соответствует вершине резонанса.

Источником сигнала для системы активной частотной привязки перестраиваемого CO₂-лазера 2 является приемник биений 13, на котором интерферирует излучение двух CO₂-лазеров. Частота биений двух лазеров с приемника 13 преобразуется в напряжение. Напряжение с выхода преобразователя 14 сравнивается на дифференциальном усилителе 15 с управляющим напряжением с компьютера 16 и после усиления подается на пьезокерамику CO₂-лазера 2 для управления частотой его генерации.

Система стабилизации частоты перестраиваемого лазера 2 автоматически удерживает частоту лазера 2 такой, чтобы разность напряжений на входах усилителя 15 оставалась равной нулю. При этом изменение напряжения с компьютера изменяет стабилизированную частоту лазера 2, что позволяет перестраивать его частоту с помощью компьютера.

Система регистрации резонансов использует сигнал с приемника 19, на который излучение перестраиваемого лазера 2 попадает после двукратного прохождения кюветы 4 с исследуемым газом SiF₄. Электрический сигнал с приемника 19 синхронно детектируется перемножителем 20 на удвоенной частоте модуляции обоих CO₂-лазеров. Пример экспериментальной кривой с двумя резонансами насыщения поглощения представлен на рисунке.



При синхронном детектировании на удвоенной частоте модуляции сигнал на выходе перемножителя 20 пропорционален второй производной зависимости мощности света на приемнике 19 от частоты генерации CO₂-лазера 2.

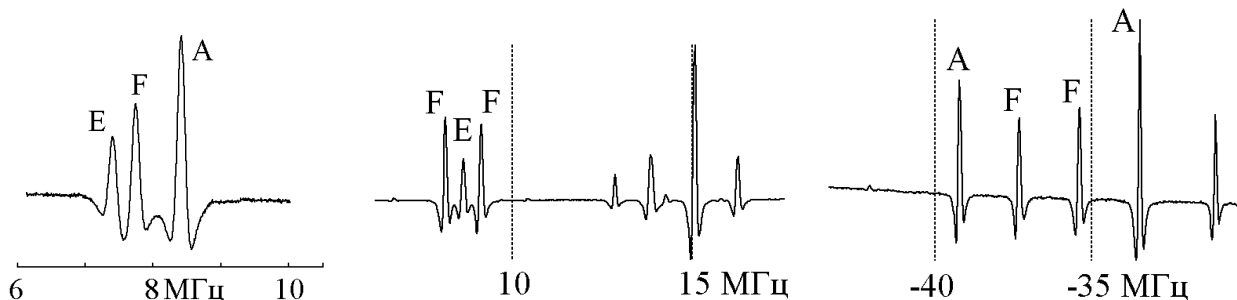
Глава 3. Результаты измерения спектра насыщения поглощения SiF₄ во встречных и однонаправленных световых волнах, анализ результатов

В третьей главе излагаются результаты экспериментов по регистрации спектра насыщения поглощения встречных световых волн и экспериментов, направленных на интерпретацию этого спектра: наблюдение температурных изменений амплитуд резонансов, наблюдение резонансов насыщения поглощения в однонаправленных световых волнах.

Мы получили [10'] (штрихом ' будем обозначать цитаты из списка наших работ опубликованных по теме диссертации) спектр насыщения поглощения SiF₄ в частотной области генерации CO₂-лазера низкого давления на линиях $P(28) — P(40)$ полосы 9.4 мкм колебательного перехода $00^0_1-02^0_0$. Наблюдаемые нами резонансы в основном расположены в интервале ± 40 МГц с центром на каждой линии усиления CO₂-лазера, что определяется диапазоном частотной перестройки CO₂-лазера низкого давления. В общей сложности мы зарегистрировали 631 резонанс насыщения поглощения с отношением сигнал / шум до 5000 и спектральным разрешением 150 кГц. В спектре насыщения поглощения нами обнаружены кластеры супертонкой структуры [10], связанной с туннельными переходами между состояниями вращения молекулы

SiF_4 вокруг эквивалентных осей симметрии. Среди обнаруженных кластеров пять триплетов идентифицированы, как кластеры типа AFE , два триплета — как кластеры типа FEF , один мультиплет — как кластер типа $AFFA$ и один дублет — как кластер типа FF .

Примеры экспериментальных кривых представлены на рисунках. Здесь по горизонтали отложена частота биений двух CO_2 -лазеров.



В работах других авторов [10, 21-23] для молекулы SiF_4 в этом же диапазоне частот приведены данные меньше, чем о 25-и резонансах SiF_4 . Напомним, что мы наблюдаем 631 резонанс. Результаты других авторов в пределах погрешности совпадают с нашими результатами.

Сравнивая наши результаты с результатами других авторов, нужно отметить, что, регистрируя спектр насыщения поглощения SiF_4 , мы стремились к получению максимальной чувствительности экспериментальной установки, то есть к максимальному отношению сигнал / шум, в то время как другие авторы, как правило, стремятся максимально расширить спектральный диапазон и получить максимальное спектральное разрешение.

Так в работе [21] частотный диапазон измерения спектра насыщения поглощения SiF_4 расширен примерно в пять раз (до $\pm 200 \text{ МГц}$) за счет сдвига частоты света при дифракции на бегущей ультразвуковой волне и еще в несколько раз расширен за счет применения CO_2 -лазеров с четырьмя различными изотопами CO_2 . В работе [24] с помощью CO_2 -лазера в газе SF_6 удалось получить резонансы с шириной 1.5 кГц, в работе [25] с помощью CO_2 -лазера в газе OsO_4 получены резонансы с шириной 80 Гц, а в работе [7] в

излучении He-Ne лазера и кювете с газом CH_4 , охлажденным до 77 К, получены резонансы с шириной 50 Гц. В наших спектрах минимальная ширина резонансов составила 150 кГц, что многократно хуже работ [24, 25, 7], правда для другого объекта исследования (SiF_4).

Что касается отношения сигнал / шум, то авторы других работ не любят приводить достигнутые значения и не всегда демонстрируют экспериментальные кривые, что крайне затрудняет сравнение результатов их работ и наших результатов. Пожалуй, единственным исключением среди работ по SiF_4 является работа [10], в которой приведена экспериментальная кривая с кластером *AFFA*. Этот кластер единственный из идентифицированных нами кластеров SiF_4 указан в работах других авторов. В наших работах отношение сигнал / шум примерно в 20 раз лучше, чем в работе [10].

На сегодняшний день из 631 наблюдаемых нами резонансов насыщения поглощения SiF_4 идентифицированы только два резонанса [21], относящиеся к переходам поглощения из невозбужденного колебательного состояния молекулы. Мы надеемся, что со временем наши данные будут полезны для дальнейшего развития квантовых методов расчета молекулярных уровней энергии настолько, чтобы идентифицировать все наблюдаемые нами резонансы горячих полос колебания ν_3 .

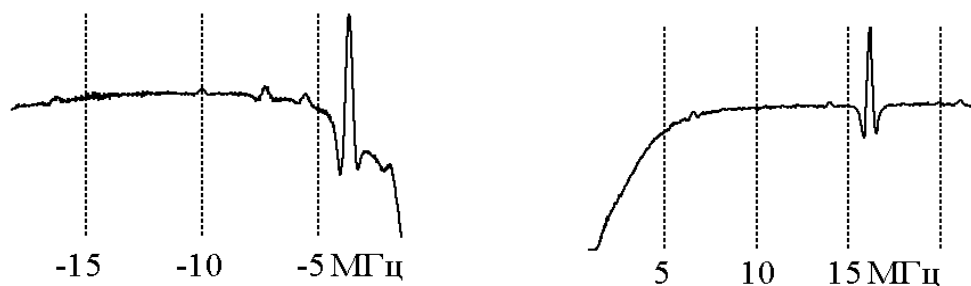
Для определения того, насколько горячие колебательные полосы относятся к тому или иному резонансу насыщения поглощения, мы исследовали температурное изменение отношения амплитуд резонансов.

При различных температурах в диапазоне ($-80^0 \text{ C} — +25^0 \text{ C}$) нами измерены [11] амплитуды семи наибольших резонансов SiF_4 на линии $P(30)$ полосы 9.4 мкм CO_2 -лазера. По зависимости отношения амплитуд резонансов от температуры определены энергии нижних уровней соответствующих переходов. Определены возможные значения колебательных и вращательных квантовых чисел соответствующих переходов.

Мы не нашли работ других авторов по измерению температурных изменений амплитуд резонансов насыщения поглощения не только для молекулы SiF_4 , но и для любых других газов. Причина отсутствия подобных работ видимо состоит в том, что изменение температуры неразрывно связано с температурными деформациями оптической схемы, которые затрудняют качественную юстировку. Вероятно, наиболее близкими к нашей работе являются работы [26, 7]. В работе [26] исследуется температурный сдвиг резонанса насыщения поглощения в ячейке CH_4 по величине сдвига частоты стабилизированного по этому резонансу He-Ne лазера (3.39 мкм). Сдвиг интерпретируется, как результат квадратичного эффекта Доплера. В работе [7] получены предельно узкие (50 Гц) резонансы насыщения поглощения в CH_4 (He-Ne лазер, 3.39 мкм) при охлаждении газа до температуры 77 К.

Некоторым резонансам насыщения поглощения не соответствуют никакие поглощающие переходы. Для определения таких резонансов в спектре насыщения поглощения встречных световых волн мы получили резонансы насыщения поглощения SiF_4 в однонаправленных световых волнах [12'], когда обе волны относятся к одной и той же линии генерации CO_2 -лазера. Каждый резонанс в однонаправленных световых волнах является двойным ИК-ИК резонансом с селекцией по лучевой скорости молекул. Всего на линиях $P(28)$ — $P(38)$ полосы 9.4 мкм CO_2 -лазера мы обнаружили 32 резонанса в однонаправленных световых волнах.

На рисунках приведены примеры экспериментальных кривых с излучением CO_2 -лазера на линиях $P(32)$ и $P(36)$.



Каждый резонанс в однонаправленных световых волнах соответствует либо обычному перекрестному резонансу в спектрах насыщения поглощения встречных световых волн, либо перекрестному резонансу, который образуется при переносе молекулярными столкновениями провалов и пиков Беннетта с одного уровня энергии на другой уровень. В обоих случаях частота резонанса в однонаправленных световых волнах равна разности частот двух резонансов связанных переходов во встречных световых волнах. Нами проведено соответствующее сравнение резонансов в однонаправленных волнах и во встречных световых волнах. В результате сравнения 5-и резонансам, наблюдаемым в однонаправленных световых волнах, мы однозначно сопоставили перекрестный и пару родительских резонансов в спектре насыщения поглощения встречных световых волн и еще 7-и резонансам сопоставление выполнено почти однозначно.

Сравнивая наши результаты с работами других авторов, нужно заметить, что другие авторы обычно интересуются двойным ИК-ИК резонансом, когда два инфракрасных перехода имеют заметно разные частоты. Часть этих работ ближе к нашей работе в том случае, когда двойной ИК-ИК резонанс наблюдается с одновременной селекцией по лучевой скорости молекул. Так в каждой из двух работ [27, 28] исследованы двойные ИК-ИК резонансы на двух разных колебательно-вращательных переходах CO_2 , в работе [29] исследовалась молекула NH_3 , в работе [30] — молекула CH_3F . В этих четырех работах исследовалось ядро интеграла столкновений по изменению ширины и формы провалов и пиков Беннетта при их переносе молекулярными столкновениями с одного уровня энергии на другой уровень. Мы же в отличие от цитированных работ исследовали структуру спектра и положение уровней энергии, а не ядро интеграла столкновений.

Наиболее близкая к нашей работе по результатам является работа [31], в которой с помощью CO_2 -лазера исследовались резонансы насыщения

поглощения в газе CH_3F в присутствии постоянного электрического поля. Электрическое поле использовалось для снятия вырождения по проекции дипольного момента на лабораторную ось (эффект Штарка). В спектре насыщения поглощения встречных световых волн кроме резонансов, соответствующих линиям поглощения, наблюдались сателлиты перекрестных резонансов и столкновительных перекрестных резонансов. Для определения природы сателлитов в этой работе был получен спектр насыщения поглощения однонаправленных световых волн. Каждому сателлиту в спектре встречных волн соответствует резонанс в спектре однонаправленных волн.

Глава 4. Наблюдение и интерпретация сателлитов кластеров супертонкой структуры спектра насыщения поглощения

В главе 4 приведены результаты регистрации сателлитов кластеров супертонкой структуры спектра насыщения поглощения молекулы SiF_4 , дана интерпретация наблюдаемых сателлитов.

Наиболее очевидное соответствие резонансов насыщения поглощения в однонаправленных световых волнах резонансам во встречных световых волнах оказывается в случае перекрестных резонансов, которые являются сателлитами кластеров супертонкой структуры спектра.

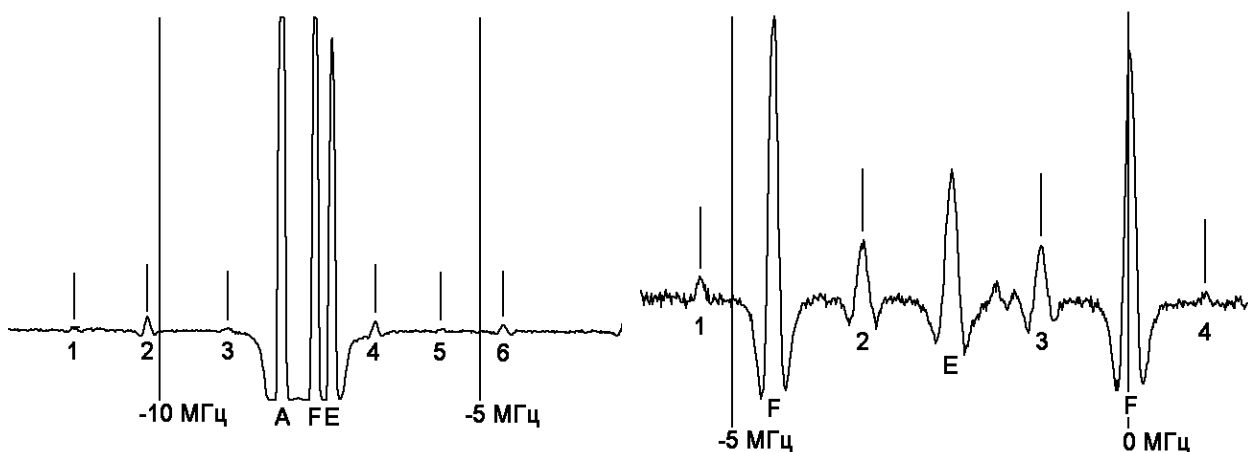
Мы впервые обнаружили сателлиты кластеров супертонкой структуры спектра. Сателлиты обнаружены в спектре насыщения поглощения SiF_4 [13], но предложенная нами интерпретация сателлитов означает, что аналогичные сателлиты должны быть в спектрах насыщения поглощения любых молекул шаровых волчков типа XY_4 , XY_6 , XY_8 .

Часть сателлитов мы интерпретировали, как перекрестные резонансы, другую часть, как многофотонные сателлиты кластеров.

Шесть сателлитов мы интерпретировали, как перекрестные резонансы между разрешенными и запрещенными переходами, и еще шесть сателлитов — как столкновительные перекрестные резонансы, связанные с переносом

провала и пика Беннетта молекулярными столкновениями с одного уровня энергии на другой уровень. На рисунке приведены примеры экспериментальных кривых с сателлитами обоих типов.

На левом рисунке цифрами обозначены сателлиты, которые являются перекрестными резонансами между разрешенными и запрещенными переходами, на правом рисунке цифрами 2 и 3 отмечены сателлиты, в формировании которых участвуют молекулярные столкновения с переносом провалов и пиков Беннетта. Цифрами 1 и 4 на правом рисунке обозначены сателлиты, которые, возможно, формируются с участием обсуждаемых ниже двухфотонных переходов.



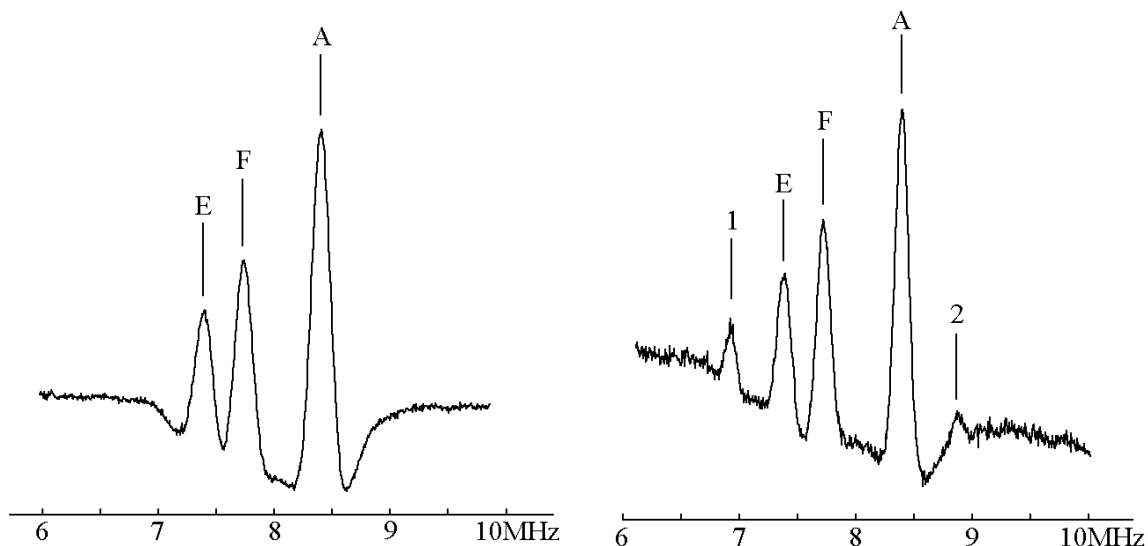
Перекрестные резонансы между разрешенными и запрещенными переходами кластера супертонкой структуры спектра позволяют определить не только расщепление спектральных линий кластера, но и расщепление супертонкой структуры нижнего уровня энергии.

Для сравнения наших результатов с результатами других авторов заметим, что сателлиты кластеров супертонкой структуры спектра авторами других работ не обнаружены не только для молекулы SiF_4 , но и ни для какой другой молекулы. Следующие работы имеют результаты наиболее близкие к нашим результатам. В работе [12] наблюдались перекрестные резонансы насыщения поглощения между разрешенными и запрещенными переходами сверхтонкой (не путать с супертонкой) структуры спектра молекулы SF_6 .

Столкновительные перекрестные резонансы в спектрах насыщения поглощения наблюдались в работах [11] для молекулы NH_3 и в [27] для молекулы CO_2 . В работе [31] для молекулы CH_3F наблюдались и столкновительные перекрестные резонансы и перекрестные резонансы между разрешенными и запрещенными переходами структуры уровней возникающей в постоянном электрическом поле в результате эффекта Штарка.

Наряду с перекрестными сателлитами кластеров супертонкой структуры спектра мы обнаружили сателлиты, в образовании которых участвуют многофотонные переходы.

Нами подробно исследованы [19'] сателлиты кластера *AFE* супертонкой структуры спектра насыщения поглощения газа SiF_4 , расположенные в частотной области генерации CO_2 -лазера на линии *P(30)* полосы 9.4 мкм. На рисунках приведены экспериментальные кривые с одним и тем же *AFE* кластером, полученные при разной мощности световой волны. Правый рисунок соответствует большей мощности света и на нем видны двухфотонные сателлиты, обозначенные цифрами 1 и 2.



Мы экспериментально измерили зависимость относительной амплитуды сателлитов от мощности лазерного луча. По результатам измерений сделан вывод об участии двухфотонных переходов в процессе формирования двух из трех наблюдаемых сателлитов.

Нами предложен механизм формирования сателлитов в духе работы [13], в которой наблюдались двухфотонные сателлиты в спектре насыщения поглощения Ne в магнитном поле. По результатам измерений и согласно интерпретации сателлитов мы получили, что меньшее расщепление подуровней энергии A и E составляет (правда неизвестно для нижнего или для верхнего уровня энергии) (75 ± 15) кГц, а большее расщепление составляет (935 ± 15) кГц. Относительно природы третьего наблюдаемого сателлита нами сделано и обосновано предположение об участии в его формировании четырехфотонных переходов.

Сравнение наших результатов наблюдения многофотонных сателлитов в спектре насыщения поглощения SiF₄ возможно только с результатами работы [13], в которой наблюдались двухфотонные сателлиты в спектре насыщения поглощения Ne в магнитном поле.

Глава 5. Результаты измерений столкновительных уширений и сдвигов резонансов насыщения поглощения SiF₄, расчеты зависимости уширения резонансов от скорости молекул

В главе 5 изложены результаты измерений столкновительных уширений и сдвигов резонансов насыщения поглощения SiF₄ в зависимости от давления газов и скорости молекул; представлены результаты теоретических расчетов необходимых для интерпретации экспериментов; изложена идея эксперимента, который позволяет определить зависимость ширины резонанса насыщения поглощения от модуля скорости молекул без обычного усреднения ширины резонанса по разным значениям модуля скорости при фиксированной лучевой проекции скорости молекул; рассмотрены результаты экспериментального исследования формы резонансов.

Нами измерены столкновительные уширения 12-и резонансов насыщения поглощения SiF₄, расположенных в области частотной перестройки CO₂-лазера на линии $P(30)$ полосы 9.4 мкм колебательного перехода $00^0_1-02^0_0$.

Полученные нами значения находятся в диапазоне (12 ± 2) кГц/мТорр и в пределах погрешности почти не различаются. Из рассмотренных резонансов только переход $F_1^{(9)} R(53) \nu_3$ SiF₄ соответствует поглощению света из нижнего колебательного состояния [21]. Остальные переходы соответствуют поглощению света из возбужденных колебательных состояний. Следовательно, столкновительные уширения примерно одинаковы для переходов основной колебательной полосы ν_3 и соответствующих горячих полос колебания ν_3 .

Нами впервые измерен столкновительный сдвиг резонансов для молекулы SiF₄. Сдвиг по нашим данным не превышает 1 кГц/мТорр и в пределах погрешности измерений почти отсутствует. Таким образом, отношение сдвига к уширению не превышает 10%, что является экспериментальным подтверждением предположения ряда авторов [8] о малой роли дефазирующих молекулярных столкновений. В работе [32] для молекулы CH₄ (He-Ne лазер, 3.39 мкм) получено отношение сдвига к уширению 5%, что близко к нашим результатам.

Нами получена линейная зависимость ширины резонансов насыщения поглощения от давления газа. Этот результат в сочетании с малой величиной столкновительного сдвига позволяет сделать вывод, что дефазирующие столкновения молекул и столкновения с упругим угловым рассеянием молекул происходят редко по сравнению с тушащими столкновениями, которые переводят молекулу с одного уровня энергии на другой. Частота тушащих столкновений почти одинаковая для инфракрасных переходов с разных нижних уровней энергии молекулы, заселенных при комнатной температуре.

Сравнивая наши результаты с результатами работ других авторов, повторим, что столкновительный сдвиг резонансов насыщения поглощения в SiF₄ нами измерялся впервые, а столкновительное уширение ранее экспериментально определялось только для наибольшего резонанса, соответствующего переходу $F_1^{(9)} R(53) \nu_3$. По результатам работы [22]

уширение составляет 6 кГц/мТорр и приведено без погрешности. Согласно работе [23] уширение составляет (8 ± 3) кГц/мТорр, в нашей ранней работе [3'] получено значение (9.0 ± 1.5) кГц/мТорр и более поздний [9'] наш результат (11 ± 1) кГц/мТорр.

Данные разных работ представлены здесь в хронологическом порядке. Откуда следует, что величина столкновительного уширения со временем "возрастает". Этот эффект имеет простое объяснение. Со временем возрастает чувствительность экспериментальных установок, что позволяет наблюдать резонансы при меньшей мощности светового поля и позволяет точнее провести экстраполяцию к нулевому полевому уширению резонансов.

Кроме измерения уширения давлением собственного газа (SiF_4) мы измерили уширение буферными газами (Xe [4'], He [5']) наибольшего резонанса $F_1^{(9)} R(53) \nu_3 \text{SiF}_4$.

$$\text{Полученные радиусы сечений} \quad \begin{cases} r_{\text{SiF}_4-\text{SiF}_4} = (0.89 \pm 0.08)_{\text{нм}} \\ r_{\text{SiF}_4-\text{Xe}} = (0.84 \pm 0.08)_{\text{нм}} \\ r_{\text{SiF}_4-\text{He}} = (0.39 \pm 0.04)_{\text{нм}} \end{cases} \quad \text{можно}$$

сравнить со слейтеровскими радиусами атомов и сечениями рассчитанными

$$\text{через них:} \quad \begin{cases} r_{\text{SiF}_4-\text{SiF}_4} = (r_{\text{Si}} + r_{\text{F}} + r_{\text{F}}) + (r_{\text{Si}} + r_{\text{F}} + r_{\text{F}}) = 0.42_{\text{нм}} \\ r_{\text{SiF}_4-\text{Xe}} = (r_{\text{Si}} + r_{\text{F}} + r_{\text{F}}) + r_{\text{Xe}} = 0.43_{\text{нм}} \\ r_{\text{SiF}_4-\text{He}} = (r_{\text{Si}} + r_{\text{F}} + r_{\text{F}}) + r_{\text{He}} = 0.33_{\text{нм}} \end{cases} \quad . \text{ Слейтеровские}$$

радиусы атомов приняты [33] в результате усреднения радиусов, полученных как половина расстояния между атомами в твердом теле при плотной упаковке атомов, и радиусов, полученных как часть расстояния между атомами разных элементов в молекулярных соединениях.

В нашем случае очень слабые столкновения должны переводить молекулу SiF_4 с одного уровня энергии на другой уровень, так как расщепление уровней гораздо меньше энергии $k_B T$ теплового движения при комнатной

температуре. Плотность электронного облака атомов плавно спадает с расстоянием, поэтому не удивительно, что полученные нами сечения оказались больше сечений рассчитанных в модели твердых шаров.

Скорее наоборот удивительно, что взаимодействия оказались не слишком дальнедействующими. Реальный радиус сечения всего лишь вдвое превышает радиус модели твердых шаров для взаимодействий $\text{SiF}_4\text{-SiF}_4$ и $\text{SiF}_4\text{-Xe}$, а для взаимодействия $\text{SiF}_4\text{-He}$ модель твердых шаров почти адекватна, то есть потенциал взаимодействия очень близкodayствующий.

В модели твердых шаров радиус взаимодействия $\text{SiF}_4\text{-Xe}$ чуть больше, чем радиус взаимодействия $\text{SiF}_4\text{-SiF}_4$. В нашем эксперименте — наоборот, но разница радиусов этих двух взаимодействий невелика. Чуть больший радиус взаимодействия $\text{SiF}_4\text{-SiF}_4$ в нашем эксперименте объясняется влиянием диполь-дипольного взаимодействия молекул.

Дело в том, что молекула SiF_4 имеет очень богатую структуру уровней энергии. В таком случае естественно предположить, что молекула обычно находится в суперпозиционном состоянии, одновременно присутствуя на многих уровнях энергии. Если переход между уровнями разрешен в дипольном приближении, то в суперпозиционном состоянии возникает осциллирующий с частотой перехода дипольный момент. Характерное время столкновения молекул $\tau \approx r/V_0 \approx 3 \cdot 10^{-12} \text{ c}$ гораздо меньше обратной частоты вращательного и более тонких расщеплений уровней молекулы, следовательно, фаза осциллирующих диполей остается почти постоянной во время столкновения. Тогда сталкивающиеся молекулы должны взаимодействовать, как постоянные диполи.

Наряду с измерениями столкновительных уширений резонансов насыщения поглощения мы провели и теоретическое рассмотрение этого вопроса.

Традиционно [34], рассматривая столкновительное уширение линии ансамбля частиц с разными скоростями, уширение $2\Gamma(V)$ просто усредняют по скоростям ансамбля частиц. Более корректный подход реализован в нашем расчете и более поздней работе [7]. Мы сначала складываем лоренцевские контуры резонансов (или спектральных линий), соответствующие различным модулям скорости, а затем находим эффективную ширину суммарного контура. Аналогичный анализ формы резонанса насыщения поглощения в случае пролетных условий, когда время пролета частицы поперек лазерного луча меньше обратной однородной ширины линии поглощения, проведен в работе [7].

Согласно нашим расчетам уширение резонанса в результате сдвига, зависящего от скорости, не превышает 1% и может не учитываться.

В степенной модели зависимости сечения от скорости $\sigma \sim V^\alpha$ традиционный расчет по отношению к нашему расчету дает ошибку в определении величины $1+\alpha$ порядка $(5 \div 15)\%$. На сегодняшний день эксперименты [3', 4', 35, 36] по определению величины $1+\alpha$ имеют погрешность $(20 \div 50)\%$ и, следовательно, традиционный расчет имеет достаточную точность. Наш расчет более сложен, но принципиально более правилен.

Мы провели расчеты ширины резонанса насыщения поглощения как для уширения давлением собственного газа, так и для уширения давлением буферных газов.

Проведя расчет уширения резонансов, мы предложили идею эксперимента, который позволяет определять однородную ширину линии $2\Gamma(V)$, не усредненную по разным модулям скоростей, как это происходит при формировании резонанса с шириной $2\Gamma_{эфф}(V_z)$ молекулами с одной лучевой скоростью V_z .

Пусть через газовую среду проходят две встречные световые волны с частотами ω_1 и ω_2 . Если фиксировать разность частот $\Omega = \omega_1 - \omega_2$ и сканировать их полусумму $\omega = (\omega_1 + \omega_2)/2$, то получим резонанс насыщения поглощения с шириной $2\Gamma_{эфф}(V_z)$. Именно так и поступают в экспериментальных работах [3', 4', 36, 38].

Мы предлагаем несколько модифицировать этот метод.

Пусть частота $\omega = (\omega_1 + \omega_2)/2$ сканируется достаточно медленно. Введем модуляцию разности частот встречных волн $\Omega = \Omega_0 + \Omega_1 \sin(\Omega_2 t)$, и будем синхронно детектировать сигнал с приемника света на частоте частотной модуляции Ω_2 . При этом форма сигнала синхронного детектирования будет совпадать с первой производной по частоте Ω от кривой резонанса, который формируется частицами с заданной лучевой скоростью V_z . Резонанс представляет собой интеграл по частицам с разными модулями скоростей V и фиксированной лучевой скоростью V_z . Производная от этого интеграла с переменным нижним пределом равна минус подынтегральному выражению.

В результате синхронного детектирования на частоте Ω_2 формируется сигнал пропорциональный лоренцевской кривой, как функции от ω с шириной и сдвигом, характерными для частиц, движущихся с одним модулем скорости $V = |\Omega_0/2k|$.

Такой эксперимент позволяет измерять зависимость $\Gamma(V)$ непосредственно, вместо усредненной зависимости $\Gamma_{эфф}(V_z)$.

Наряду с идеей этого сложного эксперимента мы провели более простой эксперимент по измерению зависимости ширины резонанса от лучевой скорости [3', 4']. Результаты нашего эксперимента свидетельствуют об обратной пропорциональной зависимости сечения столкновительного уширения от

относительной скорости партнеров по столкновению ($\sigma \sim V^\alpha$, где $\alpha \approx -1$). Этот результат относится как к столкновениям $\text{SiF}_4\text{-SiF}_4$ ($\alpha = -1.1 \pm 0.3$), так и к столкновениям $\text{SiF}_4\text{-Xe}$ ($\alpha = -0.9 \pm 0.4$).

В соответствии с нашими расчетами в качестве механизма столкновений $\text{SiF}_4\text{-SiF}_4$ может быть предложен квазирезонансный обмен возбуждением с вращательной и более тонкой релаксацией при диполь–дипольном потенциале взаимодействия $\hat{V} \sim 1/r^3$, которому соответствует $\alpha = -1$. Эти результаты вполне согласуются с результатами других авторов для других частиц [35-38].

Результаты эксперимента по столкновениям $\text{SiF}_4\text{-Xe}$ являются неожиданными, поскольку в этом случае следует ожидать более близкоедействующий потенциал взаимодействия вида $\hat{V} \sim 1/r^6$ (дисперсионное взаимодействие и взаимодействие диполь — наведенный диполь) и более медленный спад сечения от скорости $\alpha = -0.4$. Как показал наш расчет, одно из объяснений экспериментального результата может дать учет более близкоедействующих сил отталкивания, так как взаимная компенсация притяжения и отталкивания в некоторой области расстояний приводит к появлению такой области скоростей столкновения, в которой сечение, как функция скорости, спадает заметно быстрее, чем при учете только притяжения с потенциалом $\hat{V} \sim 1/r^6$.

Наряду с измерением ширины резонанса насыщения поглощения мы исследовали и его форму. Мы аппроксимировали возможное отклонение формы резонанса от лоренцевской кривой с помощью слагаемого пропорционального второй производной от лоренцевского контура и исследовали форму резонанса при разных давлениях SiF_4 . Согласно нашим экспериментальным результатам относительная величина отклонения формы не превышает 3 процентов, что свидетельствует о малой роли молекулярных столкновений с упругим угловым рассеянием молекул.

Основные выводы и результаты работы

1. Методом насыщения поглощения получен спектр сверхвысокого разрешения газа SiF_4 в области частот генерации CO_2 -лазера низкого давления на линиях $P(28) - P(40)$ полосы 9.4 мкм. Достигнуто спектральное разрешение 150 кГц и отношение амплитуды резонансов к шуму до 5000.

2. Определены относительные частоты и амплитуды 631 резонанса насыщения поглощения SiF_4 . В спектре насыщения поглощения обнаружены 8 новых кластеров супертонкой структуры, связанной с туннельными переходами между состояниями вращения молекулы SiF_4 вокруг эквивалентных осей симметрии. Среди обнаруженных кластеров пять триплетов идентифицированы, как кластеры типа AFE , два триплета — как кластеры типа FEF и один дублет — как кластер типа FF .

3. Впервые проведены измерения относительных амплитуд резонансов насыщения поглощения при изменении температуры газа ($-80^\circ\text{C} - +25^\circ\text{C}$). По результатам эксперимента определены значения энергии нижних уровней и возможные квантовые числа семи поглощающих переходов SiF_4 .

4. Получены 32 резонанса насыщения поглощения SiF_4 в однонаправленных световых волнах. По результатам эксперимента определены связанные поглощающие переходы спектра сверхвысокого разрешения SiF_4 .

5. Впервые обнаружены сателлиты кластеров супертонкой структуры спектра насыщения поглощения. Сателлиты интерпретированы как резонансы 4-х разных видов: перекрестные резонансы с переносом провалов и пиков Беннетта молекулярными столкновениями, перекрестные резонансы между разрешенными и запрещенными переходами, резонансы с участием двухфотонных переходов, резонансы с участием четырехфотонных переходов.

6. В диапазоне давлений (3 – 30) мТорр измерены столкновительные уширения и сдвиги 12-и резонансов насыщения поглощения SiF_4 давлением собственного газа. Линейная зависимость ширины резонансов от давления газа

и малая величина отношения сдвига к уширению (меньше 1/10) свидетельствуют о том, что в столкновительном уширении резонансов процессы тушения доминируют над процессами упругого углового рассеяния молекул и дефазировки молекулярных диполей.

7. Экспериментально определено уширение перехода $F_1^{(9)} R(53) \nu_3$ SiF₄ давлением буферных газов (He и Xe) в диапазонах давлений (0 – 110) и (0 – 60) мТорр соответственно. Обнаружено слабое различие сечений уширения давлением собственного газа и давлением Xe. Для взаимодействия SiF₄-He сделан вывод о близкодействующем потенциале.

8. Проведен эксперимент по измерению зависимости ширины резонанса насыщения поглощения от лучевой проекции скорости молекул, участвующих в формировании резонанса. Эксперимент проведен при уширении давлением собственного (SiF₄) и буферного (Xe) газов. Результаты эксперимента показали слабую зависимость ширины резонанса от лучевой скорости молекул.

9. Проведены расчеты зависимости ширины резонанса насыщения поглощения от лучевой скорости молекул, участвующих в формировании резонанса. В качестве параметра расчета рассматривалось значение показателя степени зависимости потенциала взаимодействия молекул от расстояния между молекулами.

10. Проведено сравнение результатов эксперимента и расчета зависимости ширины резонанса от лучевой скорости молекул. Результаты сравнения соответствуют диполь–дипольному потенциалу взаимодействия SiF₄-SiF₄. Показана возможность интерпретации результатов по взаимодействию SiF₄-Xe при учете влияния близкодействующих сил отталкивания.

11. Предложена идея дифференциального метода насыщения поглощения встречных световых волн. Предложенный вариант метода позволяет определять зависимость ширины резонанса насыщения поглощения от модуля скорости

молекул формирующих резонанс без обычного усреднения ширины резонанса по разным значениям модуля скорости при фиксированной лучевой проекции скорости молекул. Проведены расчеты, позволяющие сравнить предложенный метод и его более традиционный аналог.

12. Экспериментально исследовано отклонение формы резонансов насыщения поглощения SiF_4 от кривой лоренцевской формы. Хорошее совпадение формы резонанса с лоренцевской зависимостью интерпретировано, как пренебрежимо малое влияние столкновений с упругим угловым рассеянием молекул.

Цитированная литература

1. Летохов В. С., Чеботаев В. П. Нелинейная лазерная спектроскопия сверхвысокого разрешения. / М.: Наука, 1990. 512с.

2. Раутиан С.Г., Смирнов Г.И., Шалагин А.М. Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул. / Новосибирск, 1979. 310 с.

3. Безуглов Н.Н., Захаров М.Ю., Ключарев А.Н., Матвеев А.А., Мичулис К., Сакс Э., Сыдорук И., Экерс А. Приведенный доплеровский контур поглощения в атомарных и молекулярных пучках. // Опт. и спектр. 2007. Т. 102. N. 6. С. 893-898.

4. Гуськов К.И., Ковалевский В.И., Раутиан С.Г., Рудавец А.Г., Сапрыкин Э. Г. Проявление сверхтонкого взаимодействия в нелинейно-оптических резонансах с магнитным сканированием. — Докл. на IX Вавиловской конференции по нелинейной оптике. / Новосибирск. 1987. С. 14.

5. Gus'kov K.I., Kovalevskya V.I., Rudavets A.G., Saprykin E.G. Sub-collision hyperfine structure of nonlinear-optical resonance with field scanning. // J. Mol. Spectr. 2004. V. 228. N. 1. P. 160-186.

6. Кочанов В.П., Раутиан С.Г., Шалагин А.М. Уширение нелинейных резонансов вследствие столкновений с изменением скорости. // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. Вып. 4. С. 1358-1374.

7. Bagayev S.N., Chebotayev V.P., Dmitriyev A.K., Om A.E., Nekrasov Yu. V., Skvortsov B.N. Second-order Doppler-free spectroscopy. // *Appl. Phys. B*. 1991. V. 52. N. 1. P. 63-66.
8. Murphy J.S., Boggs J.E. Collision broadening of rotational absorption lines. I. Theoretical formulation. // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 47. N. 2. P. 691-702.
9. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. // М: ИЛ. 1949. 648 с.
10. Harter W.G., Layer H.P., Petersen F.R. Evidence of tumbling multiplets in saturation absorption spectra of SiF₄. // *Opt. Lett.* 1979. V. 4. N. 3. P. 90-92.
11. Freund S.M., Johns J.W., Mc Kellar A.R.W., Oka T. Infrared-infrared double resonance experiments using a two-photon technique. // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. N. 7. P. 3445-3453.
12. Chardonnet C., Borde C.J. Strong-field saturation spectroscopy of weak hyperfine crossover resonances. // *EPL. (Europhys. Lett.)* 1989. V. 9. N. 6. P. 527-532.
13. Himbert M., Reynaud S., Dupont-Roc J., Cohen-Tannoudji C. A new type of resonances in saturated absorption spectroscopy of 3-level system. // *Opt. Commun.* 1979. V. 30. N. 2. P. 184-188.
14. Баранов А.В., Бобович Я.С., Гребенщикова Н.И., Петров В.И., Ценгер М.Я. Обнаружение резонансных двух- и трехфотонных рассеяний субмикроскопическими кристаллами полупроводников. // *Опт. и спектр.* 1986. Т. 60. Вып. 6. С. 1108-1111.
15. Орлова А.О., Маслов В.Г., Скалецкая И.Е., Баранов А.В. Перенос энергии в ассоциатах полупроводниковых квантовых точек с молекулами тетрапиридинопорфирина. // *Опт. и спектр.* 2006. Т. 101. N. 4. С. 616-623.
16. Волков С.Н., Коротеев Н.И., Макаров В.А. Генерация суммарной частоты при отражении света от поверхности непоглощающей изотропной гиротропной среды. // *Квант. электрон.* 1995. Т. 22. N. 12. С. 1220-1224.

17. Багаев С.Н., Чеботаев В.П. Лазерные стандарты частоты. // УФН. 1986. Т. 148. Вып. 1. С. 143-178.

18. Примаков Д.Ю., Покасов П.В., Багаев С.Н. Повышение амплитуды резонанса насыщенного поглощения в активном интерферометре. // Квант. электр. 2005. Т. 35. N. 2. С. 153-156.

19. Bagayev S.N., Denisov V.I., Klementyev V.M., Korel I.I., Kuznetsov S.A., Pivtsov V.S., Zakharyash V.F. Femtosecond combs for precision metrology. // Laser Physics. 2004. V. 14. N. 11. P. 1367-1374.

20. Benedick A., Tyurikov D., Gubin M., Shewmon R., Chuang I., Kartner F.X. Compact, Ti:sapphire-based, methane-stabilized optical molecular frequency comb and clock. // Optics Letters. 2009. V. 34. N. 14. P. 2168-2170.

21. McDowell R.S., Patterson C.W., Nereson N.G., Petersen F.R., Wells J.S. CO₂ laser coincidences with ν_3 of SiF₄ near 9.7 μ m. // Opt. Lett. 1981. V. 6. N. 9. P. 422-424.

22. Nella J. Saturated resonance spectroscopy of SiF₄. // Appl. Phys. Lett. 1973. V. 23, N. 10. P. 568-570.

23. Бетеров И.М., Василенко Л. С., Гангардт В.А., Чеботаев В. П. Исследование узких резонансов при насыщении поглощения в четырехфтористом кремнии на переходах $00^0_1 - 02^0_0$ лазера на двуокиси углерода. // Квант. электр. 1974. Т. 1, N. 4. С. 970-973.

24. Salomon C., Breant Ch., Van Lerberghe A., Camy G., Borde C.J. A phase-locked waveguide CO₂ laser for broad saturation spectroscopy with kHz resolution and absolute frequency accuracy. First observation of superhyperfine structure in the ν_3 band of SF₆. // Appl. Phys. B. 1982. V. 29. N. 3. P. 153-155.

25. Chardonnet Ch., Guernet F., Charton G., Borde Ch..J. Ultrahigh-resolution saturation spectroscopy using slow molecules in an external cell. // Appl. Phys. B. 1994. V. 59. N. 3. P. 333-343.

- 26.** Багаев С.Н., Чеботаев В.П. Температурный сдвиг лэмбовского провала в метане на $\lambda=3.39$ мкм. // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 16. Вып. 11. С. 614-617.
- 27.** Meyer T.W., Rhodes Ch.K. Observation of momentum transfer in rotationally inelastic molecular collisions of CO₂ with H₂, He, CO₂, and Kr. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. N. 12. P. 637-640.
- 28.** Bischel W.K., Rhodes C.K. Study of momentum-transfer distributions in rotationally inelastic collisions of CO₂ with foreign gas perturbers. // Phys. Rev. A. 1976. V. 14. N. 1. P. 176-188.
- 29.** Matsuo Y., Lee S.K., Schwendeman R.H. Observation of collisionally transferred spikes in NH₃ by infrared-infrared double resonance. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. N. 7. P. 3948-3965.
- 30.** Matsuo Y., Schwendeman R.H. Observation of collisionally transferred spikes in ¹³CH₃F by infrared-infrared double resonance. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. N. 7. P. 3966-3975.
- 31.** Shoemaker R.L., Stenholm S., Brewer R.G. Collision-induced optical double resonance. // Phys. Rev. A. 1974. V. 10. N. 6. P. 2037-2050.
- 32.** Bagayev S.N., Dmitriyev A.K., Lugovoy A.A. Influence of collision on the shape and frequency position of resonance in methane. // Laser Physics. 2005. V. 15. N. 7. С. 1062-1067.
- 33.** CSDS: Cambridge Structural Database System, Version 5.22, Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, UK, 2001.
- 34.** Раутиан С.Г., Собельман И.И. Влияние столкновений на доплеровское уширение спектральных линий // УФН. 1966. Т. 90. Вып. 10. С. 209-236.
- 35.** Котликов Е.Н., Перчук О.В. Исследование зависимости однородного уширения линии неона 1.15 мкм от скорости сталкивающихся атомов по сигналам Ханле. // Опт. и спектр. 1985. Т. 59. Вып. 4. С. 923-926.

36. Mattick A.T., Kurnit N.A., Javan A. Velocity dependence of collision broadening cross sections in NH_3 . // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 38. N. 1. P. 176-180.

37. Василенко Л.С., Рубцова Н.Н., Чеботаев В.П. Изучение столкновительной релаксации в зависимости от скорости методом фотонного эхо. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. Вып. 8. С. 391-393.

38. Котликов Е.Н., Токарев В.И. Уширение линии 6328 А неона при различных скоростях сталкивающихся частиц. // Опт. и спектр. 1982. Т. 53. Вып. 4. С. 606-609.

По теме диссертации опубликованы работы:

1'. Иванов Э.И., Крылов И.Р. Некоторые детали спектра насыщенного поглощения CO_2 лазера молекулой SiF_4 . // Опт. и спектр. 1978. Т. 46. Вып. 6. С. 1214-1215.

2'. Иванов Э.И., Крылов И.Р., Савельев Ю.М. Дифференциальный вариант метода насыщения поглощения слабой встречной волны. // Опт. и спектр. 1982. Т. 52. Вып. 2. С. 340-344.

3'. Балабас М.В., Иванов Э. И., Крылов И.Р. Уширение нелинейных резонансов насыщенного поглощения в SiF_4 давлением собственного газа. // Опт. и спектр. 1982. Т. 52. Вып. 6. С. 963-965.

4'. Иванов Э.И., Крылов И.Р. Уширение резонансов насыщения поглощения в SiF_4 столкновениями с Xe . // Опт. и спектр. 1985. Т. 58. Вып. 5. С. 1192-1193.

5'. Иванов Э.И., Крылов И.Р. Уширение резонансов насыщения поглощения в SiF_4 столкновениями с He . // Опт. и спектр. 1985. Т. 59. Вып. 3. С. 710-711.

6'. Иванов Э.И., Крылов И.Р. Спектр насыщенного поглощения SiF_4 вблизи линий генерации $P(28) - P(38)$ 9.4 мкм CO_2 -лазера. // Опт. и спектр. 1985. В. 4, Т. 59. С. 911-913.

7'. Вершовский А.К., Иванов Э. И., Крылов И.Р., Филимонов Н.А. Высокора разрешающий спектрометр насыщенного поглощения. // Вестник ЛГУ. 1985. N. 25. С. 81-85.

8'. Вершовский А.К., Иванов Э. И., Крылов И.Р., Филимонов Н.А. Столкновительные уширение и сдвиг резонансов насыщения в SiF_4 . — Тез. докл. 2-е Всесоюзное совещание "Квантовая метрология и фундаментальные физические константы". / Л. 1985. С. 241-242.

9'. Крылов И.Р. Исследование столкновительных уширений и сдвигов линий колебательно-вращательного спектра четырехфтористого кремния методом насыщения поглощения: дисс. канд. физ.-мат. наук / науч. рук.: Калитеевский Н.И., Иванов Э.И.; НИИ Физики ЛГУ – Ленинград, 1986. – 206 с.

10'. Вершовский А.К., Иванов Э.И., Крылов И.Р., Филимонов Н.А. Спектр насыщения SiF_4 на линии $P(30)$ полосы 9.4 мкм CO_2 -лазера. // Опт. и спектр. 1986. Т. 60 Вып. 3. С. 639-641.

11'. Иванов Э.И., Имхесин Х.Х., Крылов И.Р., Пазгалев А.С. Спектр насыщенного поглощения SiF_4 в частотной области генерации CO_2 -лазера низкого давления. // Опт. и спектр. 1991. Т. 71. Вып. 5. С. 754-757.

12'. Иванов Э.И., Имхесин Х.Х., Крылов И.Р. Температурное изменение относительных интенсивностей резонансов насыщения поглощения в SiF_4 . // Опт. и спектр. 1991, Т. 71. Вып. 6. С. 953-957.

13'. Иванов Э.И., Имхесин Х.Х., Крылов И.Р. Спектр насыщенного поглощения попутных световых волн в тетрафториде кремния. // Опт. и спектр. 1992, Т. 73. Вып. 1. С. 123-129.

14'. Иванов Э.И., Крылов И.Р. Сателлиты мультиплетов супертонкой структуры спектра насыщенного поглощения молекулы SiF_4 . // Опт. и спектр. 2000. Т. 88. N. 4. С. 568-580.

15'. Krylov I.R., Tsygankov M.A. Satellites of the Superfine Structure Multiplets in the Spectrum of the SiF_4 . — Brief outline report. LOYS 2003 - Second

international conference "Laser Optics for Young Scientists" St. Petersburg, Russia, June 30 - July 4, 2003.

16' Krylov I.R., Polischuk V.A., Tsygankov M.A. Collisional cross satellites of the superfine structure multiplets in the spectrum of the SiF₄. — Thirteenth international school on quantum electronics "Laser physics and applications", 20-25 September, 2004, Bourgas, Bulgaria, P. 55-55.

17' Крылов И.Р., Цыганков М.А. Перекрестные сателлиты мультиплетов супертонкой структуры спектра SiF₄. — Тез. докл. 5-я Международная научно-техническая конференция, Минск, 22-25 ноября 2004 года. С. 132-132.

18' Krylov I.R., Polischuk V.A., Tsygankov M.A. Collisional cross satellites of the superfine structure multiplets in the spectrum of the SiF₄. // SPIE The International Society for Optical Engineering. 2004. V. 5830. P. 291-295.

19' Андреев К. А., Крылов И.Р., Метелькова М. Б., Цыганков М. А. Слабые спутники спектральных кластеров насыщенного поглощения четырехфтористого кремния. // Сб. статей "Лазерные исследования в Санкт-Петербургском государственном университете". 2005. Вып. 4. С. 68-76.

20' Крылов И.Р. Многофотонные сателлиты в спектре насыщенного поглощения газа SiF₄. // Опт. и спектр. 2009. Т. 106. N. 2. С. 222-230.

21' Крылов И.Р. Спектрометр насыщенного поглощения на основе CO₂-лазера низкого давления. // Вестник СПбГУ. 2009. Сер. 4. Вып. 1. С. 38-46.

22' Крылов И.Р. Форма резонансов насыщения поглощения в четырехфтористом кремнии. // Вестник СПбГУ. 2009. Сер. 4. Вып. 4. С. 114-117.

23' Крылов И.Р. Столкновительные уширения и сдвиги резонансов насыщения поглощения в тетрафториде кремния. // Опт. и спектр. 2010. Т. 108. N. 4. С. 560-564.

Основной вклад в опубликованные работы сделан автором диссертации.

Отпечатано копировально-множительным участком отдела
обслуживания учебного процесса физического факультета СПбГУ.

Приказ № 571/1 от 14.05.03.

Подписано в печать с оригинал-макета заказчика.

Ф-т 30х42/4, Усл. печ. л. 2. Тираж 100 экз., Заказ № /с
198504, СПб, Ст. Петергоф, ул. Ульяновская, д. 3, тел. 428-43-00.