

ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ЛИНИЙ В ИК ПОЛОСЕ ν_3 N₂O. ПРИБЛИЖЕНИЕ СИЛЬНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ

А. Б. Докучаев, М. В. Тонков и Н. Н. Филиппов

С помощью вакуумного спектрометра высокого разрешения измерено поглощение между линиями ветви R -полосы ν_3 N₂O в газовых смесях N₂O+N₂ и N₂O+He при температурах 214 и 297 К. Обнаружены отклонения контура полосы в исследованных точках от суммы лорентцовских кривых, продолженных от центров линий. Показано, что эти отклонения не могут быть приписаны проявлению конечной длительности молекулярных столкновений и должны быть связаны с интерференцией линий. Для количественной оценки эффекта интерференции получено выражение для контура полосы в приближении сильных столкновений. Расчет по полученным формулам приводит к правильному описанию характера наблюдаемых отклонений, в том числе и их температурной зависимости.

Возмущение вращательных состояний молекул при столкновениях приводит к своеобразному эффекту интерференции колебательно-вращательных линий в молекулярных спектрах [1-4]. В ИК поглощении этот эффект должен наиболее отчетливо проявляться в области перекрывания крыльев линий [3, 5, 6]. В настоящей работе мы рассмотрим влияние интерференции на форму полосы ν_3 молекулы N₂O, измеряя поглощение в интервалах между колебательно-вращательными линиями (в микроокнах прозрачности), т. е. в области ближних крыльев линий. Для анализа экспериментальных результатов будет получено выражение для контура полосы в приближении сильных столкновений.

Спектры газовых смесей закиси азота с гелием и азотом получены на вакуумном спектрометре высокого разрешения. Главный монохроматор прибора собран по схеме Пфунда с осевым параболоидом ($f=135$ см) диаметром 45 см и эшелеттом 50 штр/мм размером 300×300 мм с углом блеска 30°. Регистрация спектров производилась в IV порядке эшелетта. Для выделения рабочего порядка дифракции и снижения уровня рассеянного света в приборе использован предварительный монохроматор, собранный по схеме Черни—Тернера с призмой CaF₂. Источником излучения служил платиново-керамический стержень, а приемником — фотоспротивление InSb при 77 К. Спектрометр работает в режиме накопления сигнала с выводом информации на цифровой вольтметр и последующим ее вводом в мини-ЭВМ ДЗ-28.

Исследуемая газовая смесь помещалась в многоходовую кювету, собранную по схеме Уайта с базой 50 см. Регулировка числа прохождений излучения через образец давала возможность менять толщину оптического слоя во время опыта от 2 до 20 м. Кювета снабжена системой термостатирования, позволяющей производить съемки спектров в диапазоне температур от 80 до 400 К. Ширина аппаратной функции при съемках не превышала 0.08 см^{-1} , ее контроль осуществлялся по линиям поглощения газа CO при давлении не более 10 мм рт. ст.

Для исследования формы полосы применена описанная ранее [7] методика излучения микроокон прозрачности. Измерения велись в области $2225-2264 \text{ см}^{-1}$ в центрах окон прозрачности между линиями R -ветви полосы ν_3 ¹⁴N₂¹⁶O от $R(0)$ до $R(70)$ при температурах газовых смесей 214 и 297 К. Расстояние от центра микроокна до соседних линий всегда значительно превышало полуширины линий, при этом коэффициент поглощения $A(\omega)$ в исследованных

точках спектра линейно зависел от плотности возмущающего газа. Предварительным расчетом для измерений на указанном участке были выделены те микроокна, в которых полосы горячих переходов и изотопозамещенных молекул N_2O дают пренебрежимо малый вклад в наблюдаемое поглощение.

При определении пропускания в необходимых случаях учитывалось влияние аппаратной функции прибора, исследованное на модельных спектрах. Исправленные значения пропускания (величина поправок не превышала 2%) использованы для нахождения $A(\omega)$.

Найденные экспериментальные величины $A^{\text{эксп}}(\omega)$ были сопоставлены со значениями $A^{\text{теор}}(\omega)$, рассчитанными в предположении о лорентцовой форме линий. Необходимые для расчета $A_{\text{лор}}$ молекулярные постоянные, интенсивность полосы и коэффициенты уширения γ взяты из работ [8-10]. Ввиду отсутствия в литературе данных о температурной зависимости γ для закиси азота мы, опираясь на близость строения молекул CO_2 и NO_2 , использовали для нахождения значений γ при температурах опыта установленную в [11] для CO_2 закономерность

$$\gamma(T) = \gamma(T_0) (T/T_0)^{0.2}.$$

Полученные отношения $A^{\text{эксп}}/A^{\text{теор}}$ в логарифмическом масштабе представлены на рисунке. Из рисунка видно, что, как и в случае CO_2 [7], существует область превышения наблюдаемого поглощения над расчетным и область, в которой $A^{\text{эксп}}$ оказывается значительно меньше $A^{\text{теор}}$. При комнатной температуре смена знака величины $\lg(A^{\text{эксп}}/A^{\text{теор}})$, как и в CO_2 , происходит вблизи линии R (60). При понижении температуры эта точка смещается в сторону центра полосы, причем характер отклонения $A^{\text{эксп}}$ от $A^{\text{теор}}$ и при комнатной и при низкой температурах не зависит от вида возмущающего газа.

Причинами подобных отклонений могут служить интерференция крыльев линий, а также конечная длительность молекулярных столкновений. Влияние конечной длительности столкновений описывается домножением контура Лорентца на поправочную функцию с асимптотикой вида $\exp(-b|\Delta\omega_\alpha|)$, где $\Delta\omega_\alpha = \omega - \omega_\alpha$, ω_α — частота центра линии, b — параметр, пропорциональный средней длительности столкновения [12, 13]. Предположив указанную асимптотику крыльев линий и определив значения b из данных эксперимента, мы нашли, что величина параметра b , а значит, и длительности столкновения, в случае N_2O не зависят от партнера по столкновению (N_2 или He), что совершенно нереально. Кроме того, при изменении температуры от 214 до 297 К величина b меняется в два раза, в то время как относительные скорости молекул изменяются всего на 18%. Указанные противоречия позволяют заключить, что конечная длительность столкновений не может играть определяющей роли в формировании контура рассматриваемой полосы в промежутках между линиями. Таким образом, наблюдаемые в этой области отклонения контура от суммы лорентцовских кривых должны быть в основном обусловлены интерференцией линий.

Опираясь на результаты работ [5, 6], получим выражение для контура полосы вдали от центров линий и используем это выражение для количественной оценки эффекта интерференции. Время вращательной релаксации молекул N_2O близко к времени их свободного пробега в газе [14], поэтому для решения поставленной задачи можно привлечь модель сильных столкновений, аналогичную известной модели Бхатнагара—Гросса—Крука [15].

При расчете контура удобно перейти от коэффициента поглощения к спектральной функции

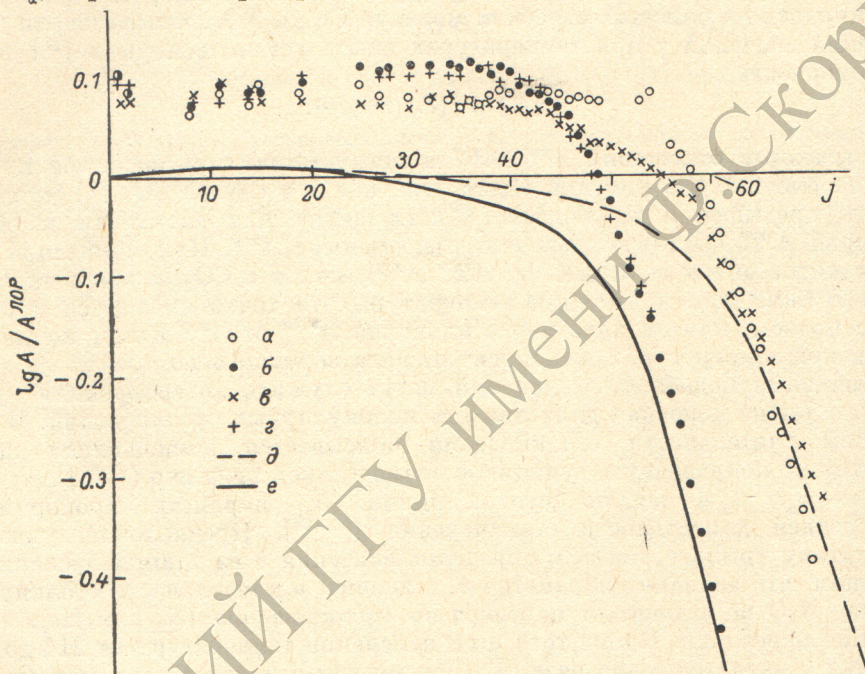
$$I(\omega) = \frac{3\hbar c}{4\pi^2 w} \left(1 - e^{-\frac{\hbar w}{kT}}\right)^{-1} A(\omega).$$

В марковском приближении, сохраняющем все основные особенности эффекта интерференции, в области крыльев линий эта функция имеет вид [6]

$$I(\omega) = \sum_{\alpha\alpha'} \frac{Re \langle M_\alpha | \hat{\Gamma} | M_{\alpha'} \rangle}{\pi \Delta\omega_\alpha \Delta\omega_{\alpha'}}, \quad (1)$$

где $\hat{\Gamma}$ — релаксационный оператор, $\langle\langle M_\alpha | = M_\alpha^* \langle\langle \alpha |$ — составляющие вектора $\langle\langle M |$, $\langle\langle \alpha |$ — базисные векторы в пространстве линий. Вектор $\langle\langle M |$ соответствует динамической переменной дипольного момента поглощающей молекулы.

Из (1) видно, что задача определения контура полосы сводится к расчету матричных элементов оператора $\hat{\Gamma}$. Прежде чем сформулировать предположения, приводящие к явному виду этого оператора, остановимся на свойствах векторов $\langle\langle M_\alpha |$ и $\langle\langle M |$. Вектор $\langle\langle M_\alpha |$ характеризует спектральную линию, связанную с радиационным переходом $i_\alpha \rightarrow f_\alpha$. Величина $\langle\langle M_\alpha | M_\alpha \rangle\rangle = |M_\alpha|^2$ равна вероятности такого перехода, умноженной на заселенность состояния i_α . Ориентация вектора $\langle\langle M | = \sum_\alpha \langle\langle M_\alpha |$, задаваемая набором чисел M_α^* , определяется распределением молекул по начальным состояниям i_α .



Логарифм отношения A/A^0 для смесей N_2O+N_2 (а — 297, б — 214 К) и N_2O+He (в — 297, г — 214 К).

Кривые — расчет по модели сильных столкновений (d — 297, e — 214 К). j — индекс окна прозрачности, расположенного между линиями $R(j-1)$ и $R(j)$.

и служит характеристикой относительных интенсивностей линий при данной температуре. Предположим, что для полной релаксации вращательного движения молекулы достаточно, чтобы каждая из них испытала по одному столкновению. Полная релаксация вращательного движения в подансамбле молекул, находящихся в состоянии i_α , будет означать, что вектор $\langle\langle M_\alpha |$ перейдет в вектор $\text{const} \langle\langle M |$. Таким образом, скорость изменения вектора $\langle\langle M_\alpha |$ в результате столкновений, равная $-\langle\langle M_\alpha | \hat{\Gamma} [^5]$, оказывается пропорциональна разности $\text{const} \langle\langle M | - \langle\langle M_\alpha |$

$$\langle\langle M_\alpha | \hat{\Gamma} = \tau^{-1} (\langle\langle M | - B_\alpha \langle\langle M |), \quad (2)$$

где τ^{-1} — эффективная частота сильных столкновений. Следует отметить, что в формуле (2) не учитывается сбой фазы колебательно-вращательного движения молекулы, который при сильных неадиабатических столкновениях играет второстепенную роль.

Чтобы определить величину постоянной B_α , воспользуемся найденным в [5] свойством релаксационного оператора: $\hat{\Gamma} | M \rangle\rangle = 0$.

Применив это соотношение, находим $B_\alpha = |M_\alpha|^2 / \sum_{\alpha'} |M_{\alpha'}|^2$. В частности, для колебательных полос типа Σ линейных молекул постоянная B_α равна

$$B_\alpha = \rho(j_{i_\alpha}) (l_{i_\alpha} 100 | j_{f_\alpha} 0)^2,$$

где $\rho(j)$ — относительная заселенность вращательного уровня j .

Из (2) следует, что матричные элементы релаксационного оператора в приближении сильных столкновений имеют вид

$$\langle M_\alpha | \hat{\Gamma} | M_{\alpha'} \rangle = \tau^{-1} (\delta_{\alpha\alpha'} - B_{\alpha'}) |M_\alpha|^2, \quad (3)$$

а $\hat{\Gamma}$ связан с проекционным оператором $\hat{P} = \langle M | M \rangle^{-1} | M \rangle \langle M |$
 $\hat{\Gamma} = \tau^{-1} (\hat{I} - \hat{P})$,

где \hat{I} — единичный оператор. Подставив (3) в (1), приходим к искомому выражению для спектральной функции полосы

$$I(\omega) = \frac{\langle M | M \rangle}{\pi\tau} \sum_{\alpha} \frac{B_\alpha}{\Delta\omega_\alpha} \left(\frac{1}{\Delta\omega_\alpha} - \sum_{\alpha'} \frac{B_{\alpha'}}{\Delta\omega_{\alpha'}} \right). \quad (4)$$

Чтобы использовать это выражение для анализа контура полосы, вычислим с его помощью вызванное интерференцией отклонение контура полосы от суммы лорентцовских кривых. Формулу для спектральной функции без учета интерференции линии можно получить, пренебрегая в (4) членами с $\alpha' \neq \alpha$

$$I^{\text{лор}}(\omega) = \frac{\langle M | M \rangle}{\pi\tau} \sum_{\alpha} \frac{B_\alpha (1 - B_\alpha)}{(\Delta\omega_\alpha)^2}$$

Отношение

$$\frac{I(\omega)}{I^{\text{лор}}(\omega)} = \frac{A(\omega)}{A^{\text{лор}}(\omega)} = \left[\sum_{\alpha} \frac{B_\alpha (1 - B_\alpha)}{(\Delta\omega_\alpha)^2} \right]^{-1} \sum_{\alpha} \frac{B_\alpha}{\Delta\omega_\alpha} \left(\frac{1}{\Delta\omega_\alpha} - \sum_{\alpha'} \frac{B_{\alpha'}}{\Delta\omega_{\alpha'}} \right) \quad (5)$$

является количественной характеристикой эффекта интерференции линий в области их крыльев.

Величина ожидаемого отклонения в центрах микрокон прозрачности полосы ν_3 N_2O , рассчитанная по формуле (5), приведена на рисунке. Для наглядности рассчитанные точки соединены плавными кривыми. Из рисунка видно, что модель сильных столкновений приводит к правильному описанию характера наблюдаемых отклонений, в том числе и их температурной зависимости. Полученный результат подтверждает предположение об определяющей роли интерференции в формировании контура полосы в области крыльев линий и позволяет сделать ряд выводов, объясняющих наблюдаемые в опытах закономерности.

Как следует из (5), отклонения в контуре, связанные с проявлением интерференции, целиком определяются структурой полосы, т. е. положением и относительными интенсивностями линий. Это объясняет слабую зависимость от типа возмущающего газа для наблюдаемых отклонений в N_2O и отмеченную выше близость характера отклонений в сходных по структуре полосах ν_3 N_2O и ν_3 CO_2 . Интерференция, как видно из рисунка, приводит к столь резкому падению поглощения между линиями в периферийной части полосы, что влияние конечной длительности столкновений на интенсивность спектра по сравнению с интерференционными эффектами оказывается весьма мало. Это затрудняет изучение динамики молекулярных столкновений по форме полосы вдали от центров линий, облегчая в то же время расчеты пропускания в указанной области, необходимые для атмосферных приложений.

Отметим, что имеющиеся количественные расхождения между теоретическими и экспериментальными значениями величины $A/A^{\text{лор}}$ могут быть обусловлены двумя причинами. Во-первых, неточностями в определении интенсивности полосы и коэффициентов уширения линий, влияющими на отношение $A^{\text{экс}}/A^{\text{лор}}$. Во-вторых, несовершенством теоретической модели, учитывающей

только сильные столкновения. Модель сильных столкновений является простейшей моделью для описания вращательной релаксации [16]. Можно надеяться, что использование более гибких и реалистичных моделей позволит глубже продвинуться в анализе формы колебательно-вращательных полос.

В заключение укажем, что заменяя в развитой выше модели дипольный момент на тензор поляризуемости молекулы, можно получить формулы для описания эффекта интерференции линий в спектрах комбинационного рассеяния. Приведенные в [4] соотношения между матричными элементами релаксационного оператора и заселенностями вращательных уровней, справедливые для изотропного комбинационного рассеяния, оказываются при этом частным случаем соотношения (3).

Литература

- [1] В. А. Алексеев, И. И. Соболев. ЖЭТФ, 55, 1874, 1968.
- [2] А. И. Бурштейн, М. Л. Стрекалов, С. И. Темкин. ЖЭТФ, 66, 894, 1974.
- [3] М. В. Тонков, Н. Н. Филиппов. Опт. и спектр., 50, 273, 1981.
- [4] В. А. Алексеев, А. В. Малюгин. ЖЭТФ, 80, 897, 1981.
- [5] М. В. Тонков, Н. Н. Филиппов. Опт. и спектр., 54, вып. 6, 1983.
- [6] М. В. Тонков, Н. Н. Филиппов. Опт. и спектр., 54, 801, 1983.
- [7] А. Б. Докучаев, М. В. Тонков. Опт. и спектр., 48, 738, 1980.
- [8] J. P. Boissy, A. Walentin, Ph. Cardinet, M. Cladde, A. Henry. J. Mol. Spectr., 57, 391, 1975.
- [9] C. Amiot, G. Guelachvili. J. Mol. Spectr., 59, 171, 1976.
- [10] М. О. Буланин, В. П. Булычев, Э. Б. Ходос. Опт. и спектр., 52, 989, 1982.
- [11] М. О. Буланин, В. П. Булычев, Э. Б. Ходос. Опт. и спектр., 48, 732, 1980.
- [12] М. В. Тонков, Н. Н. Филиппов. Опт. и спектр., 46, 249, 1979.
- [13] G. Birnbaum. JQSRT, 21, 597, 1979.
- [14] A. Lescur. J. Phys., 36, 617, 1975.
- [15] К. Черчиньяни. Математические методы в кинетической теории газов, 100. Мир, М., 1973.
- [16] Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Л. А. Шелепин. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры, 29. Наука, М., 1980.

Поступило в Редакцию 6 ноября 1981 г.