

О ПРОЯВЛЕНИЯХ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ИЗОТРОПНЫХ СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ CO И N₂

Н.С.Голубев, Н.Д.Орлова, Л.А.Платонова

Впервые предпринята прямая экспериментальная проверка предсказанных теорией соотношений между шириной полосы изотропного КР и временем корреляции углового момента, измеренным методом ЯМР. Исследовались CO и N₂ в различных газовых смесях. Для CO в CO₂ наблюдается колебательное уширение, механизм которого неясен.

Основным механизмом формирования контуров полос изотропного рассеяния сжатых газов принято считать "сужение из-за столкновений", обусловленное интерференцией колебательно-вращательных линий под влиянием вращательно неупругих столкновений. Это явление неоднократно наблюдалось на опыте [1 – 3] и обсуждалось теоретически [4 – 6]. Была предсказана связь между полушириной и временем корреляции углового момента молекулы [5]. Однако, как будет видно из дальнейшего, эти представления могут оказаться недостаточными для объяснения экспериментальных результатов.

В настоящей работе были исследованы контуры изотропных полос CO и N₂ чистых газов (295К) и смесей с CF₄ (273К) и с CO₂ (323К) при общем изменении плотности $\sim 7 \div 380$ амага. Экспериментальная установка описана в [7]. Кроме того, были получены спектры ЯМР ¹³C и ¹⁵N тех же систем, содержащих молекулы ¹³CO и ¹⁵N₂. Техника эксперимента описана в [8]. Ширины линий ЯМР, обусловленные в данном случае спин-вращательной релаксацией в условиях сильного сужения, равны [9]

$$T_2^{-1} = \frac{4}{3} (IkT/\hbar^2)(2\pi C)^2 \tau_J ,$$

где I – момент инерции, C – константа спин-вращательного взаимодействия [10, 11], τ_J – время корреляции углового момента. Измерения были проведены для плотностей до ~ 100 амага. Во всех случаях τ_J^{-1} менялось линейно с плотностью, т. е. справедливо соотношение $\tau_J^{-1} = n\nu\sigma_J$, где n – плотность газа, ν – средняя относительная скорость молекул, σ_J – сечение вращательно неупругих столкновений. Измеренные сечения приведены в следующей таблице.

Система	CO	CO в CF ₄	CO в CO ₂	N ₂	N ₂ в CO ₂
$\sigma_J, \text{Å}^2$	46 ± 2	45 ± 2	25 ± 2	31 ± 2	14 ± 2

Пользуясь этими сечениями, мы экстраполировали τ_J^{-1} в область более высоких плотностей, где конечное разрешение спектрометра (Bruker HX-90) не позволяло измерить ширину линий ЯМР.

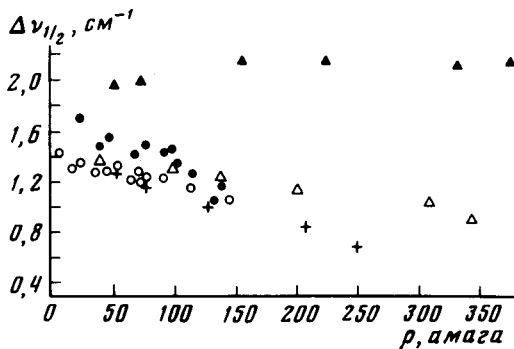


Рис. 1. Зависимость полуширины изотропных полос от плотности: ● – CO, 295К; + – CO в CF₄, 273К; ▲ – CO в CO₂, 323К; ○ – N₂, 295К; △ – N₂ в CO₂, 323К. Погрешность в измерении полуширины составляет $\pm 0,2 \text{ см}^{-1}$

Колебательные полосы CO и N₂ в условиях нашего эксперимента при низких плотностях имеют обычный для полос изотропного рассеяния асимметричный контур с оттенением в сторону низких частот. Из-за сравнительно низкого разрешения (полуширина аппаратной функции прибора составляла $0,3 - 0,8 \text{ см}^{-1}$) дискретной вращательной структуры не наблюдалось.

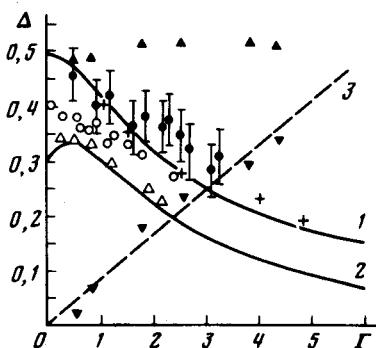


Рис. 2. Зависимость полуширины полосы от экспериментальных значений τ_J^{-1} : (1) и (2) – теоретические кривые, соответственно для сильных и слабых столкновений [5]. Обозначения экспериментальных точек те же, что и на рис. 1. ▲ – разность между значениями Δ для CO в CO₂ и кривой (1). Погрешность для всех приблизительно совпадает с приведенной для CO

На рис. 1 изображена зависимость полуширины полосы $\Delta\nu_{1/2}$ от плотности газа. Значения $\Delta\nu_{1/2}$ исправлены на конечное разрешение прибора. При повышении плотности во всех системах, кроме CO + CO₂, полуширина уменьшается, а для CO + CO₂ – практически не меняется. Влияние давления на контуры изотропных полос CO и N₂ при комнатной температуре изучалось Мэйем с сотрудниками [1] при плотностях до ~ 600 амага, но для CO в интервале 1 – 123 амага, где находятся точки, исследованные в настоящей работе, данные отсутствуют. Наши результаты по спектру N₂ при плотностях до ~ 145 амага согласуются с данными [1]. На рис. 2 изобра-

жена зависимость полуширины полосы от экспериментальных значений τ_J^{-1} при тех же плотностях. По осям координат отложены безразмерные величины Δ и Γ , представляющие собой $\Delta v_{1/2}$ и τ_J^{-1} , выраженные в единицах $\bar{\omega}_a = \rho_e T/T^*$. $\bar{\omega}_a$ — частота центра тяжести полосы, ρ_e — постоянная колебательно-вращательного взаимодействия, $T^* = \hbar^2/2cl$. Сплошные кривые отвечают предсказаниям теории [5] для случаев сильных (1) и слабых (2) столкновений. Если единственным механизмом формирования контура является интерференция линий, то экспериментальные точки должны попадать в „коридор”, образованный кривыми. Действительно, для всех систем, кроме CO с CO₂, это выполняется в пределах погрешности эксперимента. Точки для CO располагаются ближе к кривой для сильных столкновений, чем точки для N₂. Это кажется понятным, поскольку в полосе азота взаимодействуют линии, расположенные через одну, а не соседние, как в случае CO. Таким образом, для всех исследованных систем, кроме CO + CO₂, теория в общих чертах правильно описывает трансформацию контура полосы изотропного рассеяния при повышении плотности газа. Остается, однако, неопределенной картина при малых плотностях, где теория предсказывает существенно разную величину Δ для моделей сильных и слабых столкновений: кривые (1) и (2) при $\Gamma \approx 0$. С физической точки зрения этот результат кажется неоправданным. Эксперимент настоящей работы не может внести ясности из-за сравнительно большой погрешности в определении полуширины.

В спектре смеси с CO₂ полоса CO не меняет ширины вплоть до ~ 380 амага. Однако контур полосы, первоначально сильно асимметричный, становится симметричным. Естественно предположить, что в этой системе одновременно с коллапсом вращательной структуры происходит уширение полосы, вызванное колебательной дефазировкой. Если предположить аддитивность вкладов этих механизмов в полуширину полосы, то, пользуясь теоретическими зависимостями рис. 2, можно найти величину колебательного уширения. По аналогии с поведением спектра CO в других системах, мы полагаем, что влияние вращательной релаксации описывается кривой (1), и вычли соответствующие значения из экспериментальных величин Δ . Получившийся колебательный вклад оказался линейно зависящим от плотности, с коэффициентом уширения $\sim 0,45 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} \cdot \text{амага}^{-1}$. Ранее колебательное уширение в спектрах газов было измерено в двух системах: на полосе ν_1 метана [12] и на полосе ν_3 N₂O [7]. В первом случае оно было объяснено внутримолекулярным переносом энергии между ν_1 и ν_3 [13], во втором — резонансными диполь-дипольными взаимодействиями [7]. Для системы CO + CO₂ нам не удалось найти механизма, объясняющего столь значительное колебательное уширение. Следует отметить, что полоса азота при тех же условиях, несмотря на близость свойств молекул N₂ и CO, обнаруживает только влияние вращательной релаксации. В поисках механизма, ответственного за наблюдаемый эффект, мы обращались к теориям колебательной дефазировки, развитым для жидкой фазы [14], поскольку теории колебательного уширения полос газа не существует. Несомненно, однако, что такая теория должна отличаться от жидкостной, учитывая наличие слабо возмущенного вращения и возможную неаддитивность вращательного и колебательного вкладов в форму контура полосы.

Литература

1. May A.D., Stryland J.C., Varghese G. Can. J. Phys., 1970, **48**, 2331.
2. Witkowitz T., May A.D. Can. J. Phys. 1976, **54**, 575.
3. Смирнов В.В., Фабелинский В.И. Письма в ЖЭТФ, 1978, **27**, 131.
4. Алексеев В.А., Соболев И.И. ЖЭТФ, 1968, **55**, 1874.
5. Темкин С.И., Бурштейн А.И. Письма в ЖЭТФ, 1978, **24**, 99; Chem. Phys. Lett., 1979, **66**, 52.
6. Коузов А.П. Оптика и спектроскопия, 1980, **49**, 10.
7. Орлова Н.Д., Платонова Л.А. Оптика и спектроскопия, 1981, **51**, 746.
8. Golubev N.S., Burhtein A.I., Temkin S.I. Chem. Phys. Lett., to be published.
9. Gordon R.G. J. Chem. Phys., 1966, **44**, 228.
10. Ozier I., Crapo Y., Ramsey N.F. J. Chem. Phys., 1968, **49**, 231.
11. Ishol L.M., Scott T.A., Goldblatt M. J. Magn. Res., 1976, **23**, 313.

12. Орлова Н.Д., Платонова Л.А. Письма в ЖЭТФ, 1980, 31, 10.
13. Орлова Н.Д., Платонова Л.А. Оптика и спектроскопия, 1981, 51, 15.
14. Oxtoby. D.W. Adv. in Chem. Phys., 1979, 40, 1.

Научно-исследовательский институт физики
Ленинградского университета
им. А.А.Жданова

Поступила в редакцию
2 декабря 1981 г

