

ИЗМЕНЕНИЕ ДАВЛЕНИЕМ ФОРМЫ И ШИРИНЫ Q-ВЕТВИ КАРС-СПЕКТРА КОЛЕБАНИЯ ν_2 АЦЕТИЛЕНА

В.В.Смирнов, В.И.Фабелинский

В области давлений 10 – 120 атм исследовалась ширина и форма Q-ветви колебания ν_2 ацетилена, растворенного в газообразном азоте. Наблюдалось сужение Q-ветви с ростом плотности. Измерения проводились методом когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС).

В области высоких плотностей газа основной вклад в ширину контура изотропной Q-полосы КР- спектра молекул дают процессы резонансного столкновительного обмена энергией, столкновения, меняющие характер колебательного движения и вращательно-неупругие столкновения. При исследовании газов, растворенных в малых концентрациях в стороннем газе, процессами резонансного обмена можно пренебречь и при $\hbar\Omega_j \gg kT$ (T – температура газа, Ω_j – частота колебательно-вращательного перехода) основной вклад в трансформацию Q-полосы вносят вращательно-неупругие столкновения. В работе [1] было впервые показано, что при плотностях газа, при которых ширина отдель-

ных J -компонент становится больше расстояния между ними, вращательно-неупругие столкновения приводят к сужению Q -полосы. Это явление (motional narrowing) экспериментально наблюдалось в спектрах КР газов CO , N_2 , HD и N_2O [2 – 4], а в [5] были получены аналитические выражения, описывающие трансформацию изотропной и анизотропной Q -полосы КР спектров линейных молекул в зависимости от плотности.

В настоящей работе исследовались форма, ширина и сдвиг Q -полосы колебания $\nu_2 = 1974 \text{ см}^{-1}$ ацетилена (C_2H_2), растворенного в газообразном азоте. Для этого использовался метод КАРС высокого разрешения ($\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$) с применением одночастотных непрерывных лазеров.

Экспериментальная установка КАРС спектрометра высокого разрешения подробно описана в [6]. Использовалось коллинеарное взаимодействие пучков. Частотный сдвиг положения максимума исследуемой линии калибровался с точностью 500 Мгц по одновременно регистрируемому спектру поглощения паров молекулярного иода. Поляризации взаимодействующих волн были одинаковы и так как для Q -полосы $\nu_2 \text{ C}_2\text{H}_2$ степень деполаризации $\rho = 0,03$ [7] вклад анизотропной компоненты в регистрируемое излучение не превышал 4% максимальной интенсивности.

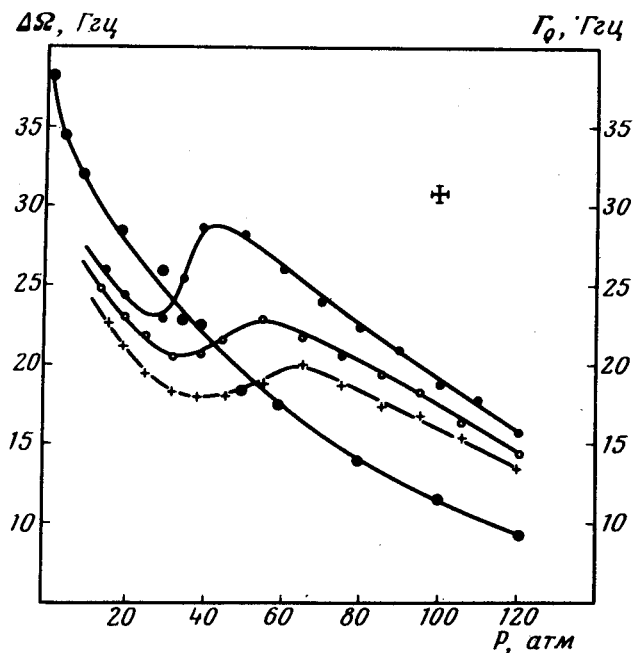


Рис. 1. Полная ширина Γ_Q : + – $0,55 \text{ атм C}_2\text{H}_2$, o – $1,7 \text{ атм C}_2\text{H}_2$, • – $3,7 \text{ атм C}_2\text{H}_2$ и ● – сдвиг Q -ветви, относительно частотного репера

На рис. 1 приведена зависимость ширины (полная ширина по полувысоте) линии КАРС спектра Q -полосы от давления газовой смеси. При давлениях $\sim 10 \text{ атм}$ наблюдается сужение линии, связанное с тем что, начиная с некоторого значения плотности, при котором частота

столкновений становится сравнимой и превышает величину частотного расщепления $2aJ$ (где a — константа колебательно-вращательного взаимодействия, J — вращательное квантовое число), дальнейшее увеличение плотности изменяет характер колебательно-вращательного взаимодействия. Следуя результатам работы [5] и принимая $a = 5,91 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ для $\nu_2 \text{ C}_2\text{H}_2$ [8] расчет показывает, что сужение линии должно начинаться в области давлений 20 атм , что хорошо согласуется с экспериментом.

В области давлений $10 - 60 \text{ атм}$ заметно немонотонное изменение ширины линии, связанное с наличием сглаженных "ступенек" (рис. 2, кривая b) на контуре линии, частотное положение которых не совпадает с положением J компонент и при изменении давления не изменяется, в то время, как положение максимума монотонно смещается. При давлении выше 60 атм контур полностью сглаживается, симметризуется и при давлении 120 атм практически не отличается от лоренцевского (точки на кривой d рис. 2).

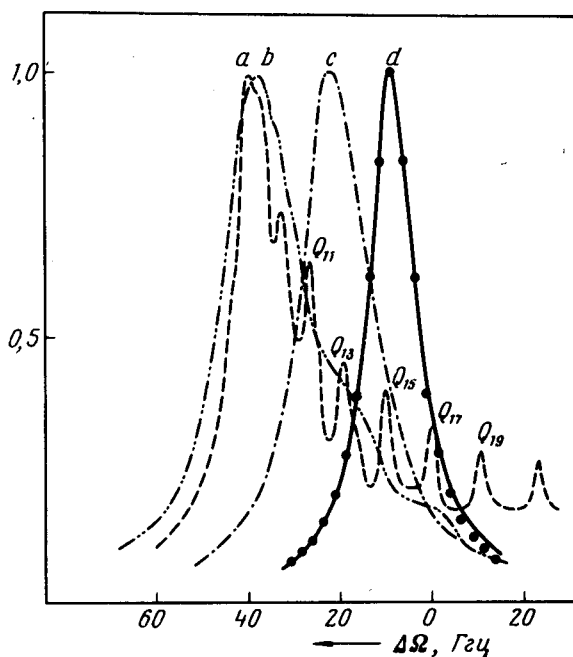


Рис. 2. $a - 0,55 \text{ атм C}_2\text{H}_2$; $b - 1,7 \text{ атм C}_2\text{H}_2$; $\bullet - 1,7 \text{ атм C}_2\text{H}_2 + 40 \text{ атм N}_2$; $d - 1,7 \text{ атм C}_2\text{H}_2 + 120 \text{ атм N}_2$

Используя выражения, полученные в [5], было вычислено сечение $\sigma_J = \pi r_J^2$ неупругих столкновений $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{N}_2$, которое оказалось равным $\sigma_J = 6,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^2$ ($r_J = 1,4 \text{ \AA}$), что заметно меньше как газокинетических сечений $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{C}_2\text{H}_2$ ($\rho_0 = 2,52 \text{ \AA}$) и $\text{N}_2 - \text{N}_2$ ($\rho_0 = 1,85 \text{ \AA}$) вычисленных из данных по вязкости [9], так и сечения столкновений уширяющих линию Q_9 в разрешенном спектре Q -полосы C_2H_2 ($\rho_0 = 2,32 \text{ \AA}$) [8]. Поскольку на эффект столкновительного сужения наклад-

дывается эффект уширения линии резонансными столкновениями $C_2H_2 - C_2H_2$, вычисления проводились для случая минимальной молярной концентрации C_2H_2 в N_2 равной 1:200. На наличие резонансного уширения указывает тот факт, что кривые $\Gamma(P)$ для больших парциальных давлений C_2H_2 лежат заметно выше кривых для меньших парциальных давлений (см. рис. 1).

На рис. 1 и рис. 2 приведен сдвиг положения максимума Q -полосы в зависимости от плотности газа, который, как видно из рисунков, заметно превышает следуемый из теории [5]. (В соответствии с [5] полоса должна стягиваться к центру тяжести разрешенного спектра, лежащему на расстоянии 21 $Гц$ от положения частотного репера). Это, по-видимому, связано с уже заметным влиянием окружающих молекул на колебательное движение.

В заключение следует отметить, что применение метода КАРС для исследования молекулярного взаимодействия в газах высокого давления сочетает в себе такие достоинства, как высокое спектральное разрешение (до 40 $Мгц$) при высоких отношениях сигнал/шум (до 10^3 в настоящих экспериментах) и позволяет существенно расширить экспериментальные возможности при исследовании механизмов уширения линий КР спектров.

Авторы благодарят В.Н.Жиганова за помощь при проведении экспериментов.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
15 декабря 1977 г.

Литература

- [1] В.А.Алексеев, И.И.Собельман. ЖЭТФ, 55, 1874, 1968.
- [2] A.D.May, J.C.Stryland, G.Varguese. Can. J. Phys., 48, 2331, 1970.
- [3] P.Dion, A.D.May. Can. J. Phys., 51, 36, 1973.
- [4] R. Ouillon. Chem. Phys. Lett., 35, 63, 1975.
- [5] С.Н.Темкин, А.И.Бурштейн. Письма в ЖЭТФ, 24, 99, 1976.
- [6] В.В.Крынetsky, Л.А.Кulevsky, V.A.Mishin, А.М.Прокоhorov, А.Р.Са-vel'ev, V.V.Smirnov. Opt. Comm., 21, 225, 1977.
- [7] W.F.Murphy, W.Holzer, H.J.Bernstein. Appl. Spectroscopy, 23, 211, 1969.
- [8] V.I.Fabelinsky, В.В.Крынetsky, Л.А.Кulevsky, V.A.Mishin, А.М.Прокоhorov, А.Д.Савел'ev, V.V.Smirnov. Opt. Comm., 20, 389, 1977.
- [9] Handbook of Chemistry and Physics, 44-th edition, Chemical Rubber Publ. CC., 1962-63, p.2264.