

ОБ "АНОМАЛЬНОМ" ПОВЕДЕНИИ КОНТУРА ПОЛОСЫ $\nu_1 \text{CH}_4$
ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ПЛОТНОСТИ ГАЗА*Н.Д.Орлова, Л.А.Платонова*

Впервые исследовано поведение полосы изотропного рассеяния многоатомной молекулы (метана) при изменении давления. Обнаружено, что трансформация полосы не согласуется с предсказаниями теорий, правильно описывающих эффекты для всех до настоящего времени исследованных систем.

В последние годы в связи с развитием техники КР стали доступными исследования контуров полос и линий в спектрах газов и были обнаружены и изучены новые эффекты. Так на полосах изотропного рассеяния молекул N_2 , CO [1], HF [4], HD [3, 4], N_2O [5] при повышении давления от нескольких атмосфер до $\sim 100 \div 650$ атм наблюдалось сужение ветви Q . Теория явления, развитая в [6 – 8], объяснила эти экспериментальные факты как "сужение из-за столкновений", показав, что причиной являются неадиабатические взаимодействия, приводящие к интерференции перекрывающихся линий. Было предсказано аналогичное поведение контура полос полносимметричных колебаний тетраэдрических молекул, таких как CH_4 и т.д. [7].

В настоящей работе исследовано строение полосы $\nu_1(A_1)$ метана (CH_4), чистого и в смесях с N_2 и Ar при давлениях до 125 атм при комнатной температуре. Парциальное давление CH_4 в смесях составляло 14 атм. Использовалась кювета высокого давления [9]. Спектры регистрировались спектрометром Спекс Рамалог-8, использовался Ar^+ лазер Спектра-Физикс 165-08 с мощностью в линии 5145 Å около 0,5 Вт. Ширина аппаратной функции в разных опытах составляла 0,16 – 1,0 см⁻¹, измерялась по контуру линии тиндалевского рассеяния. Приведенные ниже полуширины исправлены на влияние прибора.

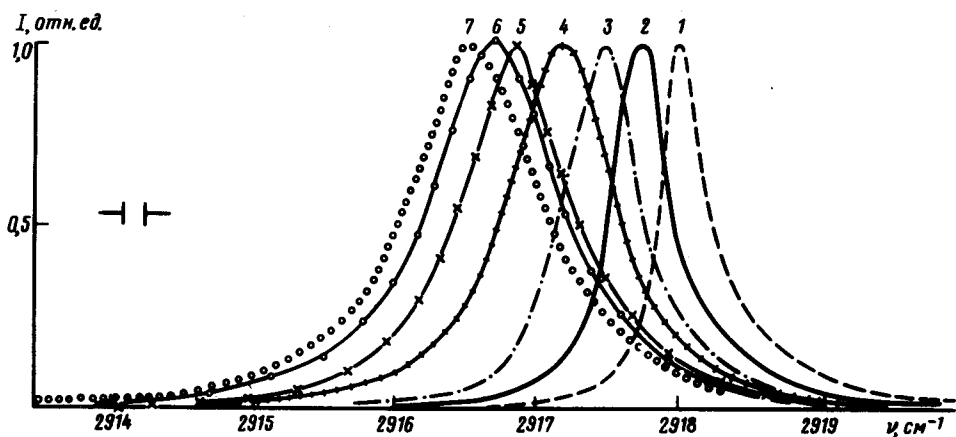


Рис. 1. Спектр Q в области полосы ν_1 метана при различных давлениях. Чистый газ 1 – 1 атм, 2 – 7 атм, 3 – 14 атм; смесь 14 атм CH_4 с N_2 4 – 45 атм, 5 – 65 атм, 6 – 90 атм, 7 – 110 атм

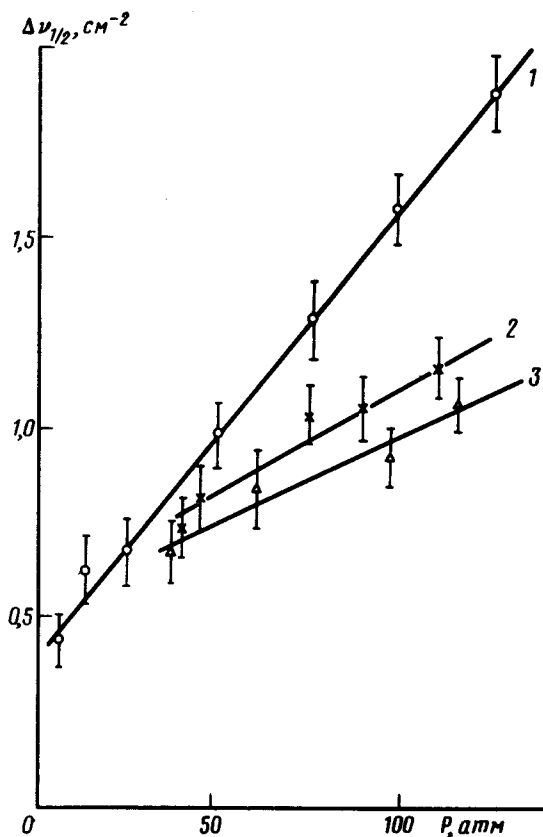


Рис. 2. Зависимость полуширины полосы ν_1 CH_4 от давления газа: 1 – CH_4 , 2 – $\text{CH}_4 + \text{N}_2$, 3 – $\text{CH}_4 + \text{Ar}$. Парциальное давление CH_4 в смесях 14 атм

При всех условиях мы наблюдали полосу, лишенную тонкой структуры, ширина которой менялась от $\sim 0,26$ до ~ 2 cm^{-1} в исследованном интервале давлений. Рис. 1 иллюстрирует трансформацию полосы при изменении плотности газа. При наиболее низких давлениях полоса имеет обычный вид огибающей Q -ветви полосы изотропного рассеяния. Она асимметрична с оттенением в высокочастотную сторону.

При повышении давления ширина ее возрастает. Начиная приблизительно с 20 атм (в чистом газе) полоса становится практически симметричной. Ее форма близка к дисперсионной. При этом максимум полосы сдвигается к низким частотам. На рис. 2 представлена зависимость полуширины полосы от давления для исследованных систем. Эта зависимость в пределах точности нашего эксперимента оказалась линейной с коэффициентами уширения $0,012 \pm 0,002$; $0,006 \pm 0,001$; $0,005 \pm 0,001$ см⁻¹/атм соответственно для чистого метана, смесей с азотом и аргоном. Сдвиг полосы определялся в нашей работе очень неточно. Он составил около $0,02$ см⁻¹/атм для чистого газа и $\sim 0,01$ см⁻¹/атм для смесей. Значение для чистого метана согласуется с величиной $0,017$ см⁻¹/атм, которую можно получить из результатов изучения ν_1 метана в более широком интервале изменения плотностей [10]. Таким образом, в отличие от наблюдаемого в спектрах двухатомных молекул, полоса изотропного рассеяния метана при повышении давления от 1 до 125 атм все время уширяется и сдвигается не к центру полосы [7], а в сторону низких частот.

Существенным отличием полосы ν_1 метана от полос двухатомных молекул, для которых наблюдался эффект сужения, является ее значительно большая сложность. В спектрах N₂, CO и других, полоса состоит из совокупности линий, частоты которых определяются разницей вращательных постоянных в двух колебательных состояниях α_e , $\nu = \alpha_e J(J + 1)$, и расстояния между линиями сравнительно велики. Для N₂ $\alpha_e = 0,017$ см⁻¹ для HD $\alpha_e = 1,99$ см⁻¹. Выражение для частоты линий полосы ν_1 метана значительно сложнее благодаря расщеплению вращательных термов из-за понижения симметрии молекулы под действием центробежного растяжения. В результате расстояния между линиями не определяются только α_e . Как видно из спектра КАРС высокого разрешения, они значительно меньше [11]. Поэтому можно было бы предположить, что "коллапс" вращательной структуры в спектре метана происходит в области меньших давлений, чем для полос двухатомных молекул. Однако из приведенных в [12] спектров КАРС ν_1 метана при давлениях от 200 Тор до 4,3 атм видно, что по мере повышения давления происходит замывание некоторых деталей полосы (из-за сравнительно низкого разрешения отдельных колебательно-вращательных линий в этой работе не наблюдалось), а затем постепенное ее уширение. Кроме того, уже отмечалось, что в условиях нашего эксперимента наблюдается изменение формы полосы: из асимметричной с отклонением на высокочастотном крыле при повышении давления она становится симметричной, при этом происходит ее расширение. Очевидно, поведение контура полосы изотропного рассеяния метана не описывается теорией трансформации спектра под влиянием столкновений в ее простой форме, развитой для двухатомных молекул.

Контуров полос изотропного рассеяния многоатомных газов в области сравнительно высоких давлений, когда происходит перекрытие линий, исследованы только для ν_1 и ν_3 полос N₂O в смеси с Ar [5]. Структура этих полос в спектре разреженного газа и поведение при увеличении давления качественно не отличаются от эффектов в спектрах двухатомных молекул. Поэтому сейчас трудно сказать, насколько отклонения от такого поведения, наблюдаемые в настоящей

работе, являются общими для сложных молекул, или они связаны лишь с особенностями молекулярной динамики метана. В принципе для многоатомной молекулы со сложным спектром, отвечающим взаимодействующим между собой ангармоническим колебаниям, естественно ожидать, что сужение полосы из-за неадиабатических вращательных столкновений происходит одновременно с уширением колебательно-вращательных термов, вызванным колебательной релаксацией (фазовой и энергетической), условия для которой могут меняться при изменении плотности. В работе [13] показано, что на строение полосы ν_1 метана влияет резонанс Ферми с компонентами типа A_1 уровней $2\nu_2$ и $2\nu_4$, а также слабое Кориолисово взаимодействие с подуровнями типа F_1 колебания $\nu_2 + \nu_4$. Не существует теории, которая предсказывала бы влияние этих факторов на деформацию контура колебательно-вращательных полос под влиянием межмолекулярных взаимодействий. На полосе колебания ν_1 N_2O , находящегося в резонансе Ферми с $2\nu_2$, при повышении давления коллапс вращательной структуры происходит.

Таким образом, несомненно, что при создании теории, описывающей поведение полос изотропного рассеяния многоатомных молекул при изменении плотности следует, не ограничиваясь учетом только вращательной энергетической релаксации, включить в рассмотрение дополнительные механизмы возмущения спектра, в том числе отражающие специфику сложной молекулы как совокупности взаимодействующих осцилляторов.

Институт физики

Ленинградского

государственного университета

им. А.А.Жданова

Поступила в редакцию

19 октября 1979 г.

Литература

- [1] A.D.May, J.C.Strayland. *Can. J. Phys.*, **48**, 2331, 1970.
- [2] J. Le Duff, W.Holzer. *Chem. Phys. Lett.*, **24**, 219, 1974.
- [3] P.Dion, A.D.May. *Can. J. Phys.*, **51**, 36, 1973.
- [4] T.Witkowitz, A.D.May. *Can J. Phys.*, **54**, 575, 1976.
- [5] R.Ouillon. *Chem. Phys. Lett.*, **35**, 63, 1975.
- [6] А.Д.Алексеев, И.И.Собельман. *ЖЭТФ*, **55**, 1874, 1968.
- [7] С.И.Темкин, А.И.Бурштейн. *Письма в ЖЭТФ*, **24**, 99, 1976.
- [8] С.И.Темкин, А.И.Бурштейн. *Письма в ЖЭТФ*, **28**, 583, 1978.
- [9] Н.Д.Орлова. Л. А.Позднякова, Э.Б.Ходос. *Сб. Молекулярная спектроскопия*, Изд. ЛГУ, Ленинград, 1975.
- [10] A.D.May, J.C.Strayland, H.L.Welsh. *J. Chem. Phys.*, **30**, 109, 1959.
- [11] A.Owyong, C.W.Patterson, R.S.McDowel. *Chem. Phys. Lett.*, **59**, 156, 1978.
- [12] A.D.May, M.H.Hensian. R.L.Byer. *Can. J. Phys.*, **56**, 248, 1978.
- [13] J.E.Lock. A.G.Robiette. *Chem. Phys. Lett.*, **64**, 195, 1979.