

ПОЛОЖЕНИЕ И ШИРИНА Q-ПОЛОСЫ МОЛЕКУЛ АЗОТА В КРИОГЕННЫХ СМЕСЯХ

С.А.Ахманов, Ф.Н.Гаджиев, Н.И.Коротеев,

Р.Ю.Орлов, И.Л.Шумай

Измерено уширение и смещение центра колебательного резонанса $\nu = 2326,5 \text{ см}^{-1}$ жидкого азота при добавлении сжиженных аргона и кислорода. В смеси $\text{N}_2 - \text{Ar}$ ширина линии монотонно возрастает от 2 Ггц в чистом N_2 до 4 Ггц при 60% Ar и далее, а в смеси $\text{N}_2 - \text{O}_2$ максимальная ширина $\sim 2,4 \text{ Ггц}$ достигается при 40%-й концентрации O_2 и затем происходит сужение линии. Сдвиг, индуцированный Ar , почти вдвое превышает сдвиг, вызываемый O_2 и при 70%-й концентрации Ar составляет 15 Ггц . Интерпретация данных эксперимента проводится в рамках теории ударного уширения линий в жидкости с привлечением концепции "схлопывания" Q-полосы за счет участвовавших в жидкой фазе столкновений.

1. В настоящем сообщении излагаются результаты эксперимента по измерению ширины и положения сверхузкой (ширина $\Delta\nu = 0,066 \pm 0,002 \text{ см}^{-1}$) линии комбинационного рассеяния (КР) молекул азота (N_2) с частотой $\nu \approx 2326,5 \text{ см}^{-1}$ в чистом сжиженном N_2 и в различных растворителях.

Измерения выполнены впервые при высоком спектральном разрешении ($0,002 \text{ см}^{-1}$) по методу активной спектроскопии комбинационного рассеяния (АСКР) света. Результаты показывают, что поведение параметров линии КР молекул N_2 при растворении в одноатомной (жидкий аргон, Ar) и двухатомной молекулярной (жидкий кислород, O_2) жидкостях существенно различно. Если при растворении N_2 в Ar ширина линии N_2 монотонно возрастает от 2 Ггц в чистом N_2 до 4 Ггц при 60%-й концентрации Ar и далее, то в жидком кислороде ширина линии N_2 изменяется немонотонно с ростом концентрации O_2 и максимальное уширение не превышает 20%.

Поскольку атомы Ar и молекулы O_2 совершенно по-разному влияют на процесс вращательной релаксации молекул N_2 , полученные данные могут рассматриваться как экспериментальное подтверждение представления о "схлопывании" вращательной структуры Q-полосы молекул азота в жидкой фазе.

2. Чисто колебательный переход жидкого азота $\nu \approx 2326,5 \text{ см}^{-1}$ является одним из наиболее узких в конденсированных средах [1 – 3].

Существует мнение, что это обусловлено интерференционными явлениями при наложении отдельных J-компонент Q-полосы, уширившихся из-за участвовавших в жидкой фазе столкновений с изменением вращательного момента ("motional narrowing") [2, 4].

Этот эффект на примере газообразного N_2 был впервые рассмотрен в [5] и экспериментально наблюдался в [4]. Полная классическая теория эффекта дана недавно в [6]¹⁾.

Однако сам по себе факт сильного "обужения" линии КР жидкого N_2 еще не может считаться однозначным доказательством проявления указанного эффекта в жидкой фазе.

С этой точки зрения особый интерес представляют эксперименты с растворами N_2 в жидкостях, существенно изменяющих характер вращательной релаксации N_2 .

Именно такой путь изучения природы сверхобужения Q -полосы молекул N_2 был избран нами.

3. В эксперименте измерялась ширина и положение максимума линии КР молекул N_2 при добавлении в дьюар с жидким азотом инертных растворителей (жидкие аргон и кислород). Как сам азот, так и используемые растворители характеризуются малой удельной теплотой испарения и представляют собой простые неассоциированные жидкости. Газокинетические диаметры их молекул близки и составляют величину $\sim 3,5 \text{ \AA}$.

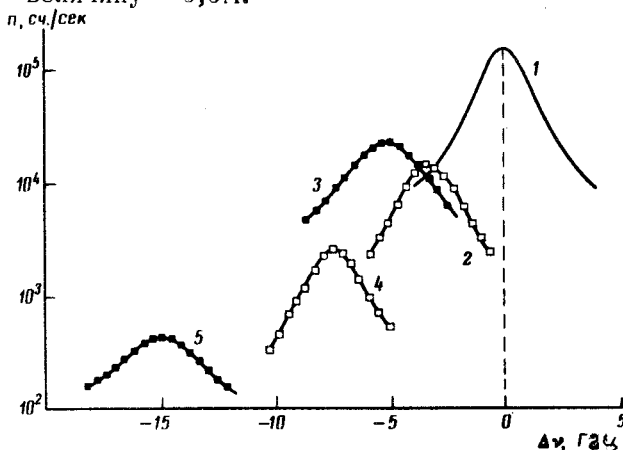


Рис. 1. Деформация контура и смещение центра линии КР молекул азота в жидкой фазе при добавлении сжиженных аргона и кислорода. Используется схема АСКР с регистрацией цией сигнала в антистоксовой области ($\lambda_a \approx 4595 \text{ \AA}$) и счет фотонов. Уровень шумовых отсчетов менее 40 сч/сек: 1 — чистый сжиженный N_2 , непрерывное сканирование частоты лазера на красителе, 2, 4 — раствор N_2 в O_2 , молярные концентрации N_2 соответственно 75 и 35% и 3, 5 — раствор N_2 в Ar , молярные концентрации N_2 соответственно 75 и 35%, \blacksquare , \square — экспериментальные точки. Смещение центральной частоты линии КР в обоих случаях происходит в сторону уменьшения частоты

Измерения проводились по схеме АСКР с помощью стабилизированных узкополосных лазеров непрерывного действия (схема установки описана в [7], см. также [8]). Спектральное разрешение, определяемое ширинами линий излучения лазеров, составляло величину $\sim 60 \text{ МГц}$ ($\sim 0,002 \text{ см}^{-1}$). Сканирование частоты осуществлялось дискретно с шагом 390 МГц .

Измерения проводились по схеме АСКР с помощью стабилизированных узкополосных лазеров непрерывного действия (схема установки описана в [7], см. также [8]). Спектральное разрешение, определяемое ширинами линий излучения лазеров, составляло величину $\sim 60 \text{ МГц}$ ($\sim 0,002 \text{ см}^{-1}$). Сканирование частоты осуществлялось дискретно с шагом 390 МГц .

Характер изменения параметров линии КР азота при добавлении сжиженных Ar и O_2 показан на рис. 1. Сводка экспериментальных дан-

¹⁾ Аналог теории [6] развивается в недавней работе [12], где с ее помощью делается попытка количественно описать результаты экспериментов [2].

ных о ширине и положении линии в зависимости от концентрации растворителя представлена на рис. 2. Наиболее интересным результатом является отчетливо проявляющийся различный характер уширения линии КР азота при добавлении одноатомного (Ar) и двухатомного (O_2) растворителей: в первом случае наблюдается монотонное увеличение ширины до 4 Гц при 60% Ar и далее, а во втором случае максимальная ширина ($\sim 2,4 \text{ Гц}$) достигается при 40%-й концентрации O_2 , а при ее дальнейшем увеличении линия начинает сужаться. Сдвиг центра линии КР N_2 , вызываемый кислородом, почти вдвое меньше сдвига, индуцированного атомами аргона.

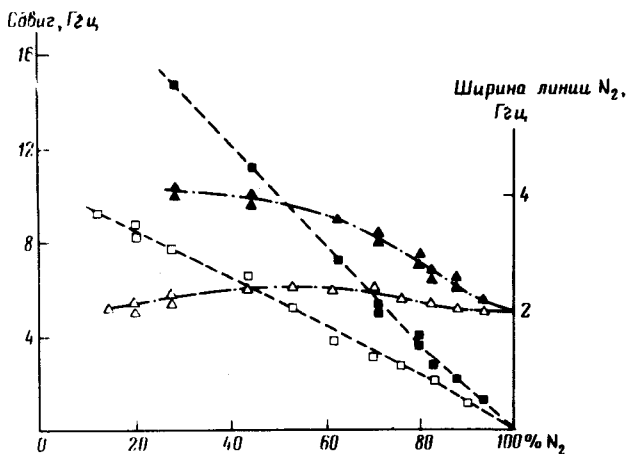


Рис. 2. Сводка экспериментальных данных: \blacktriangle — \blacktriangle — изменение ширины линии $\nu = 2326,5 \text{ см}^{-1}$ при его разбавлении жидким аргоном; \blacksquare — \blacksquare — смещение центра линии для этого случая; \triangle — \triangle — изменение ширины линии N_2 при разбавлении жидким кислородом; \square — \square — смещение центральной частоты в этом случае

Хотя растворы находились при нормальном давлении и, соответственно, их температура изменялась от 77K в чистом N_2 до 87K при максимальной концентрации Ar и до $\sim 90\text{K}$ при максимальной концентрации O_2 . влиянием температуры на ширину линии можно пренебречь, так как согласно [2] вплоть до температуры $\sim 100\text{K}$ ширина линии в чистом N_2 остается постоянной и равной $\sim 2 \text{ Гц}$.

4. Несмотря на сравнительную простоту и изученность использованных в эксперименте жидкостей, полной интерпретации полученных результатов провести не удастся. Однако качественно их можно попытаться объяснить в рамках концепции ударного уширения линий КР, которая предполагает "газоподобность" движения молекул в жидкости [4–6, 12]. В самом деле, добавление атомарной жидкости (Ar) к жидкому N_2 практически не изменяет частоты соударений молекул N_2 с соседними молекулами, однако характер столкновений $N_2 - N_2$ и $N_2 - \text{Ar}$ совершенно различен: в первом случае вращательный момент легко передается от одной молекулы к другой за время $\tau_j \approx 0,19 \text{ псек}$ [9], т. е. в среднем за 2,3 столкновения, а в столкновениях $N_2 - \text{Ar}$ эта передача затруднена: в модели жестких "шероховатых" (rough) сфер [11] одноатомная молекула Ar, не обладающая собственным вращательным моментом, вообще должна рассматриваться как идеально гладкий шарик. Поэтому, хотя молекула N_2 и не является идеально сферической (отношение "ширины" к "длине" составляет для нее величину 1:1,3 [11]),

добавление аргона к жидкому N_2 должно вести по-видимому к увеличению времени релаксации вращательного момента τ_J молекул N_2 .

(Заметим, что эффект замедления вращательной релаксации в молекулярных газах при добавлении тяжелых атомов благородных газов хорошо известен [10]). Последнее в свою очередь, согласно теории схлопывания Q -полосы [5, 6], должно уширять линию КР.

С другой стороны, столкновения N_2-N_2 и N_2-O_2 не отличаются столь резко. Хотя данные ЯМР о степени "шероховатости" парамагнитных молекул O_2 отсутствуют, можно предположить, что она немногим отличается в этом отношении от N_2 , массы же, объемы и параметры плотности упаковки этих молекул весьма близки. Поэтому не следует ожидать значительного уширения линии КР N_2 при замене части молекул N_2 на эквивалентное число молекул O_2 .

Заметим, наконец, что в пользу развиваемой интерпретации говорят и полученные нами данные по форме линии КР и степени ее деполяризации в чистом сжиженном N_2 [3]: форма этой линии хорошо описывается лоренцевой кривой в динамическом диапазоне по сигналу до 10^4 , а степень деполяризации $\rho \leq 0,02$.

Следует подчеркнуть, однако, что количественное описание полученных экспериментальных данных в рамках существующих теорий [5, 6] затруднительно. Оценки показывают, что для получения количественного согласия данных по смеси N_2-Ar с расчетом [6], необходимо предположить, что при 60%-й концентрации Ar время релаксации вращательного момента τ_J молекул N_2 должно возрасти почти в пять раз.

При строгом описании возникающей здесь ситуации необходимо наряду с учетом вращательной релаксации принимать во внимание и неоднородное уширение колебательного перехода N_2 за счет флуктуаций потенциала межмолекулярного взаимодействия в жидкости и другие механизмы чисто "колебательной" релаксации (чем, по-видимому, определяется в обоих случаях сдвиг центра линии), а также квантовый характер молекулярного ротатора N_2 при $T = 77K$.

Авторы признательны О.П.Ревокатову и М.Г.Гангардту за дискуссии и обсуждение результатов и А.И.Бурштейну за обсуждение механизма "схлопывания" Q -полосы.

Московский

государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
5 января 1978 г.

Литература

- [1] W.R.L.Clements, B.P.Stoicheff. Appl. Phys. Lett., 12, 246, 1968.
- [2] M.J.C louter, H.Kieft. J.Chem. Phys., 66, 1736, 1977.
- [3] Ф.Н.Гаджиев, Н.И.Коротеев, Р.Ю.Орлов, И.Л.Шумай. Доклад на Совещании по резонансным нелинейным преобразованиям частоты лазерного излучения. Красноярск, сентябрь 1977 г. Тезисы. Изд. ин-та Физики СО АН СССР, 1977, стр. 99.
- [4] A.D.Moy, J.C.Stryland, G.Varghese. Can. J. Phys., 48, 2331, 1970.
- [5] В.А.Алексеев, И.И.Собельман. ЖЭТФ, 55, 1874, 1968.

- [6] С.И.Темкин, А.И.Бурштейн. Письма в ЖЭТФ, 24, 99, 1976.
- [7] С.А.Ахманов, Н.И.Коротеев, Р. Ю. Орлов, И.Л.Шумай. Письма в ЖЭТФ, 23, 276, 1976.
- [8] С.А.Ахманов, Н.И.Коротеев. УФН, 123, 405, 1977.
- [9] L.M.Ishol, T.A.Scott, M.Goldblatt. J. Magn. Resonance, 23, 313, 1976.
- [10] P.G.Kistemaker, M.M.Hanna, A.Tom, A.E.de Vries. Physica, 60, 459, 1972.
- [11] D.Chandler. J.Chem. Phys., 60, 3500, 3508, 1974.
- [12] S.R.J. Brueck. Chem., Phys. Lett., 50, 516, 1977.
-