

СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЕ УШИРЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ МОЛЕКУЛ В СОБСТВЕННОМ ГАЗЕ

С.Н.Андреев, В.Н.Очкин, С.Ю.Савинов, Н.В.Слобожанов

Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН
117924 Москва, Россия¹⁾

Поступила в редакцию 20 июля 1995 г.

Проанализировано столкновительное уширение ИК спектральных линий молекул в собственном газе. Установлено, что неразличимость частиц приводит к дополнительным столкновительным переходам, обусловленным обменными процессами. Это вызывает дополнительное уширение спектральных линий, соответствующих оптическим переходам из основного электронно-колебательного состояния.

Введение. Хорошо известно, что при увеличении плотности собственного газа резонансные линии атомов уширяются значительно сильнее, чем при добавлении постороннего газа [1-3] (эффект собственного давления). Это связано с тем, что при столкновении двух одинаковых атомов, один из которых возбужден, возможна резонансная передача энергии возбуждения. При этом происходит сбой когерентности излучения, поскольку фазы колебаний сталкивающихся осцилляторов различны (хотя бы из-за доплеровского смещения частоты, различного для разных атомов).

Столкновительное уширение линии, соответствующей колебательно-вращательному переходу $v_i J_i \rightarrow v_f J_f$ в оптически активной молекуле $A(v_i J_i - v_f J_f)$ (оптически активные частицы находятся в суперпозиционных квантовых состояниях, содержащих векторы $|v_i J_i m_i\rangle$ и $|v_f J_f m_f\rangle$: $|\Psi\rangle = C_i |v_i J_i m_i\rangle + C_f |v_f J_f m_f\rangle$), обусловленное взаимодействием с молекулой $B(v_b J_b)$ (v – совокупность колебательных квантовых чисел, J – вращательное квантовое число), связано с эффективным энергообменом между поступательными и вращательными степенями свободы, то есть RRT-процессами [4,5]:

$$A(v_i J_i m_i - v_f J_f m_f) + B(v_b J_b m_b) \Rightarrow \begin{cases} A(v_i J_i' m_i' - v_f J_f m_f) + B(v_b J_b' m_b) + \Delta E \\ A(v_i J_i m_i - v_f J_f' m_f') + B(v_b J_b' m_b) + \Delta E \\ A(v_i J_i m_i - v_f J_f m_f') + B(v_b J_b' m_b) + \Delta E \end{cases} \quad (1)$$

здесь ΔE -энергия, выделяющаяся в поступательные степени свободы. RRT-процессы практически не зависят от того, в каком колебательном состоянии находятся сталкивающиеся молекулы. Поэтому, на первый взгляд, в отличие от атомов здесь нет физических причин для дополнительного уширения спектральных линий, соответствующих переходам из основного колебательного состояния. Показательно в этом отношении сопоставление ширин спектральных линий на одном и том же колебательном переходе для молекул разных изотопических модификаций. Так, для хорошо изученных спектров молекул $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ и $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ [6,7] из-за малой концентрации (1%) $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ можно считать, что молекулы обеих модификаций сталкиваются только с молекулами $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$. Вращательная структура комбинирующих колебательных состояний

¹⁾e-mail: sn@oltp.fian.msk.su

на переходе $00^0 \rightarrow 00^1$ для этих молекул практически одинакова (вращательные постоянные B_v совпадают с точностью лучшей чем $4 \times 10^{-2}\%$), то есть ударные ширины соответствующих спектральных линий $\Delta\nu_{1/2}(^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2)$ и $\Delta\nu_{1/2}(^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2)$ должны совпадать. На рис.1 представлены экспериментальная и расчетная зависимости величины

$$\Delta(m) = \frac{\Delta\nu_{1/2}(^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2) - \Delta\nu_{1/2}(^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2)}{\Delta\nu_{1/2}(^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2)} \quad (2)$$

от m , где $m = J$ для линий P -ветви, $m = J + 1$ для линий R -ветви, значение газовой температуры $T = 300$ К. Видно, что экспериментальная зависимость идет выше расчетной - линии, соответствующие основной компоненте $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ уширены в области малых J сильнее, то есть наблюдается явление, в некотором смысле аналогичное эффекту собственного давления для атомов, но выраженное гораздо слабее. Все это означает, что для перехода $00^0 \rightarrow 00^1$ основной компоненты $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ действует некоторый механизм, обеспечивающий небольшое добавочное уширение в области малых J . Настоящая работа посвящена выявлению этого механизма.

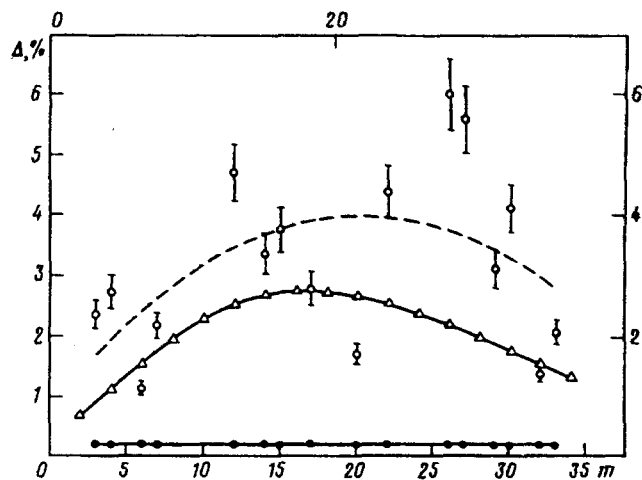


Рис.1. Зависимость величины Δ - (формула (2)) для изотопических модификаций молекулы CO_2 от m ($m = J$ для линий P -ветви, $m = J + 1$ для линий R -ветви). Переход $00^0 \rightarrow 00^1$, $T_2 = T_3 = 300$ К; \circ - эксперимент; \bullet , Δ - расчет без учета и с учетом обменных процессов, соответственно. Пунктирная линия - среднее значение по экспериментальным точкам

1. Столкновительное уширение молекулярных спектральных линий в ИК области спектра. По-видимому, первой публикацией, где проанализированы закономерности столкновительного уширения колебательно-вращательных молекулярных линий была работа Андерсона [4], развитая впоследствии Цао и Курнютте [5]. Исходные положения этого рассмотрения состояли в следующем:

- 1) относительное движение сталкивающихся частиц - квазиклассично, то есть происходит по траекториям;
- 2) столкновения бинарны, а характерное время столкновения много меньше среднего времени свободного пробега.

Столкновения формируют лоренцевский контур спектральной линии.

Полуширина линии на полувысоте $\Delta\nu_{1/2}$ связана со средней частотой оптически активных соударений z

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{z}{2\pi c} \quad [\text{см}^{-1}], \quad (3)$$

$$z = n_b \langle v \sigma \rangle. \quad (4)$$

Здесь c – скорость света, v – скорость относительного движения сталкивающихся частиц, σ – эффективное сечение уширения, n_b – плотность уширяющихся частиц.

Эффективное сечение уширения на переходе $i \rightarrow f$ определяется как сумма парциальных сечений $\sigma(i \rightarrow f; v, v_b J_b)$, где суммирование ведется по всем возможным состояниям уширяющих частиц ($v_b J_b$):

$$\sigma(i \rightarrow f) = \sum_{v_b J_b} \rho(v_b J_b) \sigma(i \rightarrow f; v; v_b J_b), \quad (5)$$

где $\rho(v_b J_b)$ – населенность состояния ($v_b J_b$) уширяющих частиц

$$\sigma(i \rightarrow f; v; v_b J_b) = \int_0^{\infty} S(b; i \rightarrow f; v; v_b J_b) \cdot 2\pi b db. \quad (6)$$

Здесь b – прицельный параметр, а функция $S(b; i \rightarrow f; v, v_b J_b)$ – определяет вероятность сбоя фазы или обрыва излучения молекулярного осциллятора при столкновении с прицельным параметром b . Сама функция $S(b; i \rightarrow f; v, v_b J_b)$ рассчитывается во втором приближении теории возмущений [4,5]. Вычисление конкретного вида $S_2(b)$ в приближении Андерсона–Цао–Курнутте (АЦК) производится при следующих упрощающих предположениях:

1) рассматривается движение частиц по прямолинейным траекториям с постоянной скоростью;

2) потенциал взаимодействия частиц – электростатический. Электростатические потенциалы $v \rightarrow \infty$ при $b \rightarrow 0$. Легко понять, что в этом случае при вычислении $\sigma(i \rightarrow f)$ возникает проблема расходимости. Для ее устранения Андерсон [4] предложил использовать следующий прием:

$$\sigma(i \rightarrow f; v; v_b J_b) = \pi b_0^2 \sigma_0(i \rightarrow f; v; v_b J_b) + \int_{b_0(i \rightarrow f; v; v_b J_b)}^{\infty} S_2(b, i \rightarrow f; v, v_b J_b) 2\pi b db, \quad (7)$$

где $b_0(i \rightarrow f; v; v_b J_b)$ определяется из условия

$$S_2(b_0; i \rightarrow f; v; v_b J_b) = 1. \quad (8)$$

При расчетах часто вводят понятие критического прицельного параметра b_m [5], который соответствует газокинетическому диаметру молекулы, и используют его вместо b_0 при $b_0 < b_m$. Процедура устранения расходимости [7,8] не вполне корректна, в особенности использование критического параметра (при расчетах b_m служит обычно свободным параметром и его варьируют для достижения наилучшего согласия с экспериментом). В настоящее время существуют работы, базирующиеся на более реалистичных предположениях, чем приближение АЦК (см., например, [9,10]). Тем не менее физический смысл процедуры [7,8] достаточно ясен и при $b_0 > b_m$ представляется вполне обоснованным. Действительно, столкновения с прицельными параметрами $b \leq b_0$ столь сильно действуют на оптически активную молекулу, что вероятность сбоя фазы или обрыва излучения практически равна 1. Отметим, что в области малых J

(для CO_2 $J < 30$) электростатическое взаимодействие играет основную роль и все приближения [4,5,8-10] дают одни и те же результаты. При расчетах не делается различий между уширением посторонним и собственным газом (см., например, [8,10]). С нашей точки зрения это не вполне правильно.

2. Столкновительное уширение молекулярных линий в собственном газе.

При расчете функции $S_2(b, i \rightarrow f; v; v_b J_b)$ в [4,5] используются матричные элементы оператора взаимодействия сталкивающихся молекул $H_c(t)$

$$\langle f|P|i \rangle = \frac{1}{\hbar} \int_0^{\infty} \exp(i\omega_{fi}t) \langle f|H_c(t)|i \rangle dt.$$

При этом предполагается, что до и после взаимодействия общая волновая функция системы сталкивающихся молекул записывается в виде произведения $\Psi_A(r_a; v_a J_a m_a) \Psi_B(r_b; v_b J_b m_b)$. При уширении в собственном газе мы имеем дело с системой, состоящей из одинаковых частиц. Для такой системы волновая функция должна обладать определенными свойствами симметрии относительно перестановки частиц. Волновая функция симметрична для бозонов и антисимметрична для фермионов. Молекула $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ представляет собой частицу с целочисленным собственным моментом импульса (ядерный спин $l = 0$; электронное состояние $^1\Sigma_g^-$ — то есть электронный спин равен нулю, проекция орбитального момента на межъядерную ось $\Lambda = 0$), то есть подчиняется статистике Бозе — Эйнштейна, соответственно волновая функция должна быть симметричной

$$|m \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi(r_A; v_A J_A m_A) \Psi(r_B; v_B J_B m_B) + \Psi(r_A; v_B J_B m_B) \Psi(r_B; v_A J_A m_A)]. \quad (9)$$

В этом случае при расчетах $S_2(b, i \rightarrow f; v; v_b J_b)$ вместо произведения $\Psi(r_A; v_A J_A m_A) \Psi(r_B; v_B J_B m_B)$ следует использовать волновую функцию (9). В соответствии с [4,5]

$$S_2(b; i \rightarrow f; v; v_b J_b) = S_2(b)_{outer} + S_2(b)_{middle}. \quad (10)$$

Подставляя в выражение для $S_2(b)_{outer}$ [5] волновую функцию (9), получим

$$S_2(b)_{outer} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{(2J_i + 1)(2J_b + 1)} \sum_{m_i, m_b} \sum_{\substack{J'_i m'_i \\ J'_b m'_b}} \{ \langle v_i J_i m_i; v_b J_b m_b | P | v'_i J'_i m'_i; v'_b J'_b m'_b \rangle \times \right. \\ \times \langle v'_i J'_i m'_i; v'_b J'_b m'_b | P | v_i J_i m_i; v_b J_b m_b \rangle + \langle v_i J_i m_i; v_b J_b m_b | P | v_i J'_i m'_i; v_b J'_b m'_b \rangle \times \\ \times \langle v_i J'_i m'_i; v_b J'_b m'_b | P | v_b J_b m_b; v_i J_i m_i \rangle + \text{К.С.} + v_i J_i m_i; v_b J_b m_b | P | v_b J'_b m'_b; v_i J'_i m'_i \rangle \times \\ \left. \times \langle v_b J'_b m'_b; v_i J'_i m'_i | P | v_i J_i m_i; v_b J_b m_b \rangle + \text{аналогичные члены для состояния } f \}. \quad (11)$$

Здесь первый и последний члены соответствуют прямому

$$\left(\begin{array}{l} v_i J_i m_i \rightarrow v_i J'_i m'_i \rightarrow v_i J_i m_i \\ v_b J_b m_b \rightarrow v_b J'_b m'_b \rightarrow v_b J_b m_b \end{array} \right)$$

и обменному

$$\left(\begin{array}{l} v_i J_i m_i \rightarrow v_b J'_b m'_b \rightarrow v_i J_i m_i \\ v_b J_b m_b \rightarrow v_i J'_i m'_i \rightarrow v_b J_b m_b \end{array} \right),$$

а второй и третий – перекрестному

$$\left(\begin{array}{l} v_i J_i m_i \rightarrow v_i J'_i m'_i \rightarrow v_b J_b m_b \\ v_b J_b m_b \rightarrow v_b J'_b m'_b \rightarrow v_i J_i m_i \end{array} \right), \text{ процессам.}$$

Обычно считается, что постоянный мультипольный момент молекулы не зависит от колебательного состояния. В этом случае, в силу ортогональности колебательных волновых функций выражения, содержащие обменные члены, будут отличны от нуля, если $v_b = v_i$ (либо $v_b = v_f$). Пусть для определенности $v_b = v_i$. Легко показать, что $\sum_{m_i, m_b} (\text{обменные процессы}) \gg \sum_{m_i, m_b} (\text{перекрестные процессы})$, поэтому при расчете $S_2(b)_{outer}$ их можно отбросить.

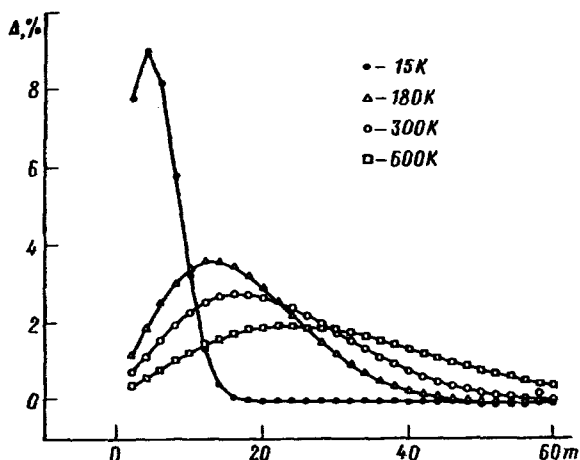


Рис.2. Зависимость величины Δ – (см. формулу (18)) от m при $T = 15\text{K}$ (●), 180K (Δ), 300K (○), и 600K (□)

Рассмотрим теперь $S_2(b)_{middle}$. Опять для определенности считаем $v_b = v_i$, тогда

$$S_2(b)_{middle} = - \sum_{\substack{m_i, m'_i, m_f, m'_f \\ m_b, m'_b, M}} \sum_{J'_b} \frac{(J_f l m_f M | J_i m_i)(J_f l m'_f M | J_i m'_i)}{(2J_i + 1)(2J_b + 1)} \times \\ \times (\langle J_f m_f J_b m_b | P | J_f m'_f J'_b m'_b \rangle \langle J'_i m'_i J_b m'_b | P | J_i m_i J_b m_b \rangle + \\ + \langle J_f m_f J_b m_b | P | J_f m'_f J'_b m'_b \rangle \langle J'_b m'_b J_i m'_i | P | J_i m_i J_b m_b \rangle). \quad (12)$$

Анализ выражения (12) показывает, что его часть, связанная с обменом обусловлена перекрестными $v_b J_b m_b \rightarrow v_i J'_i m'_i \rightarrow v_b J_b m_b$ процессами. Все члены, обусловленные такого рода процессами были уже отброшены при расчете $S_2(b)_{outer}$. Таким образом учет обменных процессов не сказывается на виде $S_2(b)_{middle}$.

С учетом вышесказанного, используя приближение АЦК [4,5] для квадратного взаимодействия, характерного для столкновений $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ (молекула CO_2 не имеет постоянного дипольного момента) можно получить следующее выражение для $S_2(b)$

$$S_2(b; v_i J_i - v_f J_f; v, v_b = v_i, J_b) =$$

$$\frac{1}{25} \left(\frac{q^2}{\hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^8} \left\{ \sum_{J'_i, J'_b} [Q^2(J_i, J'_i) Q^2(J_b, J'_b) + Q^2(J_i, J'_b) Q^2(J_b, J'_i)] f_3(k) + \sum_{J'_f, J'_b} [Q^2(J_f, J'_f) Q^2(J_b, J'_b) f_3(k)] + R(J_i, J_f) \sum_{J'_i} [Q^2(J_b, J'_b) f_3(k)] \right\}, \quad (13)$$

где q_A, q_B - квадрупольные моменты соударяющихся молекул, $Q(JJ') = (J2K_0|J'K)$ - коэффициент Клебша-Гордона, $R(J_i, J_f)$ выражается через коэффициенты Рака $W(J_i, J_f, J_i, J_f; 12)$ [11]:

$$R(J_i, J_f) = 2(-1)^{J_i+J_f} \sqrt{(2J_i+1)(2J_f+1)(J_i, 2K_k, 0|J_i, K_j)(J_f, 2K_f, 0|J_f, K_f)} \times W(J_i, J_f, J_i, J_f, 12), \quad (14)$$

Резонансный параметр k определяется следующим образом:

$$k = \frac{|\Delta E b|}{\hbar v}, \quad (15)$$

где ΔE - энергия, выделяющаяся при столкновениях (1)

$$\Delta E = \begin{cases} E(J_i) + E(J_b) - E(J'_i) - E(J'_b) \\ E(J_f) + E(J_b) - E(J'_f) - E(J'_b) \end{cases}. \quad (16)$$

Функция $f_3(k)$ - резонансный фактор, выражающийся через модифицированные функции Бесселя K_n [5]:

$$f_3(k) = \frac{1}{2304} k^8 [K_4^2 + 8K_3^2 + 28K_2^2 + 56K_1^2 + 35K_0^2], \quad (17)$$

$$f_3(0) = 1.$$

При уширении в собственном газе в выражении для расчета $S_2(b)$ появляются члены, обусловленные обменными процессами, которые должны вызывать дополнительное уширение. Обменные члены будут давать вклад, когда либо начальные $(J_i; J_b)$, либо конечные $(J'_i; J'_b)$ состояния совпадают. Это означает, что в обменных процессах принимает участие относительно небольшая часть молекул $B(v_b = v_i; J_b)$ со значениями J_b , мало отличающимися от J_i , то есть вклад обменных процессов в полное сечение уширения $\sigma(i \rightarrow f)$ (см. формулу (5)) не будет большим, причем его максимум достигается при J_i , соответствующему максимуму заселенности вращательных уровней молекул.

Мы рассчитали ширины спектральных линий для перехода $00^0 0 \rightarrow 00^0 1$ в молекуле CO_2 в равновесных условиях $T_g = T_1 = T_2 = T_3$ с учетом $\Delta\nu_{1/2}(1)$ и без учета $\Delta\nu_{1/2}(2)$ обменных процессов при $T = 15 \text{ K}, 180 \text{ K}, 300 \text{ K}$ и 600 K , b_m везде полагалось равным $b_m = 4,88 \text{ E}$ (так же как и в [8]). Результаты расчетов представлены на рис.2, где изображена зависимость величины

$$\Delta = \frac{\Delta\nu_{1/2}(1) - \Delta\nu_{1/2}(2)}{\Delta\nu_{1/2}(1)}, \quad (18)$$

от m . Из рисунка видно, что везде учет обменных процессов действительно приводит к дополнительному уширению спектральных линий с малыми J и,

в частности, заметно улучшает согласие результатов эксперимента и расчета для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ и $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (см. рис.1).

Величина Δ , как и следовало ожидать, достигает максимума при J , соответствующем максимуму заселенности вращательных уровней. С ростом температуры T дополнительное уширение, обусловленное обменными процессами, уменьшается. Так если при $T = 15\text{ K}$ (соответствует условиям газодинамического охлаждения) $\Delta \approx 10\%$, то при $T = 600\text{ K}$ - $\Delta \approx 2\%$. Нетрудно понять, что дополнительное уширение будет проявляться только для спектральных линий, соответствующих оптическим переходам из основного электронно-колебательного состояния, так как подавляющее большинство молекул - партнеров по соударениям, как правило, находится в основном колебательном состоянии.

Учет дополнительного уширения обусловленного обменными процессами может также снять еще одно противоречие. Теоретические расчеты без учета обменных процессов [8] показывают, что в области вращательных квантовых чисел $J (J < 30)$ линии, соответствующие колебательному переходу $00^0 0 \rightarrow 00^0 1$ должны быть несколько уже линий из перехода $01^1 0 \rightarrow 02^2 0$ [8]. Объясняется это тем, что в состояниях $01^1 0; 02^2 0$ присутствуют все вращательные уровни (как с четными J , так и с нечетными), а в состояниях $00^0 0; 00^0 1$ присутствуют лишь уровни с четными ($00^0 0$), либо с нечетными $J (00^0 1)$. Поэтому при столкновениях в состояниях $01^1 0; 02^2 0$ возможны переходы с $\Delta J = \pm 1$, в то время как для молекул, находящихся в состояниях $00^0 0; 00^0 1$, такие переходы запрещены (см. подробнее [8]). Ожидаемая разница в ширинах небольшая, она не превышает 5%, но достигнутая в настоящее время точность измерения ширин должна позволить ее зарегистрировать. Тем не менее анализ результатов по измерению ширин спектральных линий [6,7] не обнаруживает отличий в ширинах линий, соответствующих переходам из основного и колебательно-возбужденных состояний. Учет дополнительного уширения позволяет практически полностью согласовать результаты расчета и эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант MIA-300) и Российского фонда фундаментальных исследований.

-
1. В.Вейскопф, УФН **13**, 596 (1933).
 2. А.Власов, В.С.Фурсов, ЖЭТФ **10**, 378 (1936).
 3. И.И.Собельман, УФН **54**, 551 (1954).
 4. P.W.Anderson, Phys. Rev. **76**, 647 (1949)
 5. C.J.Tsao and B.Curnutte, JQSRT **2**, 41 (1962).
 6. L.S.Rothman, R.L.Hawkins, R.B.Wattson, and R.R.Gamache, JQSRT **48**, 537 (1992).
 7. J.W.C.Johns. J.Mol. Spectr. **125**, 442 (1987).
 8. D.Robert and J.Bonamy, J. Phys. **40**, 923 (1979).
 9. L.Rosenmann, J.M.Hartmann, M.Y.Perrin, and J.Taine, J. Chem. Phys. **88**, 2999 (1988).
 10. G.Yamamoto, M.Tanaka, and T.Aoki, JQSRT **9**, 371 (1969).
 11. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, М.: Наука, 1974, с.752.