

## **О СПЕКТРАЛЬНЫХ ПРОЯВЛЕНИЯХ РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМОВ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ПЛОТНЫХ СРЕДАХ**

*С.И.Темкин, А.И.Бурштейн*

Рассчитана трансформация давлением контура  $Q$ -ветви КАРС спектра в случае сильных и слабых столкновений. Продемонстрировано наличие этапа первоначального уширения, предшествующего сужению спектра. В области больших плотностей предлагаются способы экспериментального определения силы столкновений.

Межмолекулярные взаимодействия между спектроскопически активной частицей и растворителем индуцируют вращательную релаксацию, приводящую к интерференции перекрывающихся  $J$ -компонент  $Q$ -ветви (переходы с  $\Delta J = 0$ ) колебательно-вращательного спектра комбинационного рассеяния и вследствие этого к специфическому характеру изменения формы ее контура в зависимости от плотности или при замене растворителя [1 – 3]. Основные экспериментальные черты этого явления допускают простую качественную интерпретацию в рамках теории ударного уширения линий [4,5]. В связи с появившимися недавно новыми экспериментальными возможностями исследования спектров при помощи активной спектроскопии комбинационного рассеяния (АСКР или "КАРС") [6 – 8] представляет интерес детально исследовать, в какой мере изменения формы и ширины линии КАРС и ее сдвиг чувствительны к различным моделям вращательной релаксации. Это тем более важно, что метод обладает очень высоким спектральным разрешением ( $0,001 \text{ см}^{-1}$ ). В отличие от обычных спектров комбинационного рассеяния КАРС спектр нелинейно выражается через кубичную восприимчивость и согласно [9, 10] пропорционален квадрату ее модуля

$$F_{\text{КАРС}}(\omega) \sim |F(\omega)|^2, \quad (1)$$

которая в свою очередь известным образом [5]

$$F(\omega) = \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} dt \int_0^{\infty} d_Q(t, J) dJ \quad (2)$$

выражается через функцию корреляции  $d_Q(t, J)$ . Эволюция  $d_Q(t, J)$  во времени зависит от того, насколько сильно изменяется  $J$  при столкновениях. В литературе обычно рассматриваются две предельные модели – слабых столкновений, которые индуцируют переходы лишь между соседними  $J$ -термами [4], и сильных столкновений [5], после которых вероятность найти молекулу, имеющую данный угловой момент  $J$ , совпадает с больцмановским распределением по угловым моментам линейного волчка  $\phi(J) = 2\beta J \exp\{-\beta J^2\}$ ,  $\beta = T^*/T$ , где  $T^* = \hbar^2/2Ik$  – характеристическая температура для молекулы с моментом инерции  $I$ . В квазиклассическом приближении возможно единообразное описание ориентационной релаксации при столкновениях любой силы [11]. Проведенный нами ранее в [5] расчет модели сильных столкновений достаточен для вычисления в этом приближении КАРС спектра. В другом предельном случае слабых столкновений – в рамках этой теории получаем следующее релаксационное уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} d_Q(t, J) = i\alpha_e J^2 d_Q(t, J) + \frac{1}{\tau_J} \left[ 1 + \frac{1}{2\beta J^2} \right] d_Q(t, J) + \frac{1}{\tau} \hat{L} d_Q(t, J),$$

$$L = J \left[ 1 - \frac{1}{2\beta J^2} \right] \frac{\partial}{\partial J} + \frac{1}{2\beta} \frac{\partial^2}{\partial J^2} \quad (3)$$

$a_e$  — молекулярная постоянная,  $\tau_J$  — время вращательной релаксации. С соответствующими начальными условиями, указанными в [5], (3) допускает точное решение, которое после подстановки в (2) дает

$$F(\omega) = \frac{2}{\bar{\omega}_Q(1+a)^2\Gamma} \frac{\Gamma(p)}{\Gamma(p+1)} {}_2F_1(p, 1, p+1, \left(\frac{1-a}{1+a}\right)^2), \quad (4)$$

где приняты следующие обозначения:  $\bar{\omega}_Q = a_e \frac{T}{T^*}$  — средняя частота  $Q$ -ветви,  $\hat{\Gamma} = (\bar{\omega}_Q \tau_J)^{-1}$ ,  $a = \sqrt{1 - \frac{2i}{\Gamma}}$ ,  $x = \omega / \bar{\omega}_Q$ ,  $p = [ix - (1-a)\Gamma] / 2a\Gamma$ ,  ${}_2F_1$  и  $\Gamma(p)$ , соответственно, гипергеометрическая и гамма-функция [12].

При больших плотностях  $\Gamma \gg 1$  и упрощая (4) получаем простую лоренцовскую линию

$$F^{\text{карс}}(\omega) \sim \frac{1}{(\omega - \bar{\omega}_Q)^2 + (\Delta\omega_{1/2})^2} \quad (5)$$

с полушириной

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{1}{2} \bar{\omega}_Q^2 \tau_J. \quad (6)$$

Сравнивая (6) с известным результатом теории возмущений [13, 14] получаем, что время корреляции шума  $\tau_c = \tau_J / 2$ , если вращательная релаксация осуществляется слабыми столкновениями, в то время как в случае сильных столкновений  $\tau_c = \tau_J$  (см. [5]). Так как время вращательной релаксации допускает независимое измерение либо по уширению отдельной  $J$ -компоненты  $O$ - или  $S$ -ветви, либо из ЯМР данных по спин-вращательной релаксации [15], то сочетание таких экспериментов может, в принципе, позволить в каждом конкретном случае сказать, какая из двух моделей ближе к реальности.

В противоположном предельном случае низких плотностей  $\sqrt{\Gamma} \ll 1$  величина  $\left(\frac{1-a}{1+a}\right)^2 \sim 1$  и ряд можем заменить интегралом, что дает для формы спектра приближенное выражение

$$F^{\text{карс}}(\omega) \sim e^{-2(x-\sqrt{\Gamma})} |Ei[x - \sqrt{\Gamma} - i\sqrt{\Gamma}(1-\sqrt{\Gamma})]|^2 \quad (7)$$

$Ei$  — интегральная показательная функция.

При  $\Gamma \rightarrow 0$

$$F^{\text{карс}}(\omega) \rightarrow e^{-2x} Ei^2(x) \quad (8)$$

и бесконечен в нуле частот, так что эффективно его полуширина при  $\Gamma = 0$  обращается в нуль. Это приводит к наличию обязательного этапа первоначального уширения спектра, который четко виден в зависимости полуширины спектра от плотности (см. рис. 1) и недавно экспериментально наблюдался методом активной спектроскопии как в газовой [7], так и в жидкой [8] фазах.

Трансформация контура при промежуточных плотностях показана в обеих моделях на рис.2. Как видно из рисунка увеличение плотности приводит к смещению пика спектра по направлению к средней частоте  $Q$ -ветви  $\bar{\omega}_Q$  и одновременной симметризации первоначального статического контура.

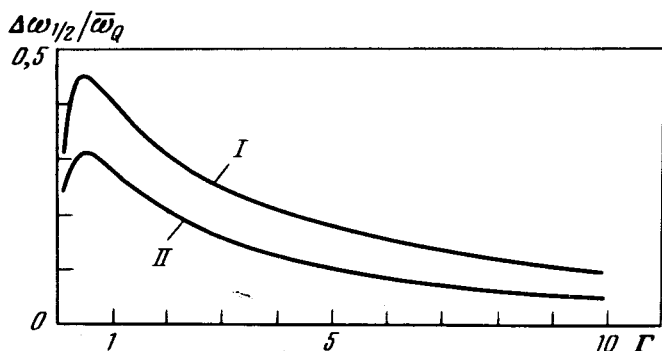


Рис.1. Зависимость полуширины КАРС спектра от плотности: I – сильные столкновения, II – слабые столкновения

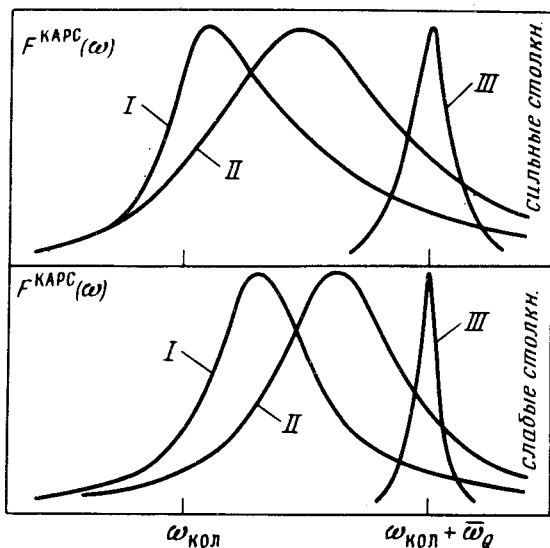


Рис.2. Изменение формы контура КАРС спектра с ростом плотности: I –  $\Gamma = 0, 1$ ; II –  $\Gamma = 0, 5$ ; III –  $\Gamma = 10^7$

Отметим, что для обычных спектров комбинационного рассеяния при низких плотностях смещение линии происходит без изменения ее полуширины [16]. Этот давно замеченный [1] эффект "неуширения"  $Q$ -ветви подтвержден к настоящему времени на большом количестве систем.

Возможность в рамках одной и той же сравнительно простой модели получить качественное согласие с различными экспериментами в какой-то мере свидетельствует в пользу ее адекватности.

Зная давление, при котором полуширина линии КАРС проходит через максимум [7], отождествляемый нами с изображенным на рис. 1, находим соответствующее сечение столкновений  $\sigma = 2,02 \text{ \AA}^2$ .

Институт химии  
кинетики и горения  
Академии наук СССР  
Сибирское отделение

Поступила в редакцию  
18 сентября 1975 г.

### Литература

- [1] Г.В.Михайлов. ЖЭТФ, **37**, 1570, 1959.
- [2] E.J.Allin, A.D.May, B.P.Stoicheff, J.C.Stryland, H.L.Welsh. Appl.Opt., **6**, 1597, 1967.
- [3] K.Altmann, W.Holzer, Y.Leduff. Chem. Phys. Lett., **36**, 259, 1975.
- [4] В.А.Алексеев И.И.Собельман. ЖЭТФ, **55**, 1874, 1968.
- [5] С.И.Темкин, А.И.Бурштейн. Письма в ЖЭТФ, **24**, 99, 1976.
- [6] V.I.Fabelinsky, B.B.Krynetsky, L.A.Kulevsky, V.A.Mishin, A.M.Prokhorov, A.D.Savel'ev, V.V.Smirnov. Opt. Comm., **20**, 389, 1977.
- [7] В.В.Смирнов, В.И.Фабелинский. Письма в ЖЭТФ, **27**, 131, 1978.
- [8] С.А.Ахманов, Ф.И.Гаджиев, Н.И.Коротеев, Р.Ю.Орлов, И.Л.Шумай. Письма в ЖЭТФ, **27** 260, 1978.
- [9] А.С.Ахманов, Н.И.Коротеев. ЖЭТФ, **67**, 1306, 1974.
- [10] F.Moya, S.A.J.Druet, J.P.E.Taran. Opt. Comm., **13**, 169, 1978.
- [11] А.И.Бурштейн, С.И.Темкин. ЖЭТФ, **71**, 938, 1976.
- [12] Г.Бейтмен, А.Эрдейи. Высшие трансцендентные функции, М., 1973, т.1.
- [13] А.И.Бурштейн. Лекции по курсу "Квантовая кинетика", Изд. НГУ, 1968, Новосибирск.
- [14] А.Абрагам. Ядерный магнетизм. М., ИИЛ, 1963.
- [15] A.A.Maryott, M.S.Malmberg. Chem, Phys. Lett., **25**, 169, 1974.
- [16] С.И.Темкин, А.И.Бурштейн. Тезисы докладов III Симпозиума "Молекулярная спектроскопия высокого и сверхвысокого разрешения", Томск, 161, 1976.