Письма в ЖЭТФ, том 24, вып. 2, стр. 99 – 103 *20 июля 1976 г.*

ТРАНСФОРМАЦИЯ ДАВЛЕНИЕМ Q-ПОЛОСЫ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО КР-СПЕКТРА

С.И.Темкин, А.И.Бурштейн

В модели сильных столкновений рассчитана трансформация давлением контура неразрешенной вращательной структуры Q-ветви КР спектра линейных молекул, в процессе которой спектр становится однородным, его анизотропная компонента уширяется, а изотропная — претерпевает сужение.

Тонкая вращательная структура формы Q-полосы на колебательном переходе, возникающая из-за взаимодействия колебаний с вращением

[1], наблюдается как при анизотропном комбинационном рассеянии (КР) света, так и при изотропном, когда переходы без изменения вращательного квантового числа ($\Delta J = 0$) являются единственно возможными. Экспериментально обнаруженное [2] "неуширение" Q-ветви с ростом давления (в противовес пропорциональному плотности увеличению ширины каждой вращательной компоненты O- и S-ветвей) дало основание впервые предположить [3], что основным механизмом, определяющим форму контура Q-ветви является спектральный обмен, который при определенных условиях [4] приводит к сужению спектра с ростом плотности. Там же [3] для случая слабых столкновений численным расчетом была получена форма контура Q-полосы и ее изменение с ростом частоты столкновений. Повышение точности и применение поляризационной [5] методики КР эксперимента показало, что дальнейший рост плотности приводит к сужению линии изотропного и уширению анизотропного рассеяния [6 – 8]. В настоящей работе благодаря классическому (непрерывному в частотной шкале) описанию формы Q-полосы удалось свести задачу к интегродифференциальным уравнениям теории внезапной модуляции [9], точно решаемым в приближении сильных столкновений. Это позволило аналитически проследить трансформацию с давлением как изотропной, так и анизотропной Q-полосы КР спектра линейных молекул и установить происхождение существующего между ними различия.

Индуцируя $J' - J$ переходы между вращательными термами столкновения изменяют частоту высвечиваемой на свободном пробеге линии $\omega_Q = a_e J(J+1)$ (a_e – известная постоянная [1]). Если столкновения достаточно сильны, то вероятность изменения частоты не зависит от значения J' до столкновения и совпадает с равновесным больцмановским распределением $\phi(J)$. Ограничившись рассмотрением неразрешенной структуры, можно считать J изменяющимся непрерывно, так что

$$\phi(J) = \beta(2J+1)\exp\{-\beta J(J+1)\}; \quad \beta = T^*/T,$$

где $T^* = \hbar^2/2Ik$ – характеристическая температура.

Воспользовавшись корреляционной теорией формы линии [9], запишем спектр

$$G(\omega) = \frac{1}{\pi}\,\mathrm{Re}\int_0^\infty d_Q(t)\exp\left[-i\omega\left(t + \frac{i\hbar}{2kT}\right)\right]dt = F(\omega)\exp\left[\frac{\hbar\omega}{2kT}\right], \tag{1}$$

где $d_Q(t)$ – функция корреляции либо скалярной (изотропное рассеяние), либо анизотропной (анизотропное рассеяние) части тензора поляризуемости. Если представить $d_Q(t)$ в виде

$$d_Q(t) = \int_0^\infty d_Q(t, J)\,dJ,$$

то для его J – составляющей можно обычным [9] способом получить кинетическое уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} d_Q(t, J) = i a_e J(J+1) d_Q(t, J) - \frac{1}{\tau_J} d_Q(t, J) + \frac{a}{\tau_J}\phi(J) d_Q(t) \tag{2}$$

одинаково справедливое и для изотропной, и для анизотропной компонент, только

$$a = \begin{cases} 1 & \text{при изотропном рассеянии} \\ \int\limits_0^{\pi} P_2(\cos a)\dfrac{da}{\pi} = \dfrac{1}{4} & \text{при анизотропном (см. [10])} \end{cases},$$

где a – угол поворота плоскости вращения молекулы в результате столкновения. Влияние ориентационной релаксации на форму анизотропной Q-полосы связано с существованием спектрального обмена между компонентами O; Q- и S-ветвей с одинаковыми J [10]. При не слишком больших давлениях перекрытие Q-ветви с O- и S-ветвями незначительно, ударный оператор, осуществляющий обмен, диагонализуется и роль обмена сводится лишь к уменьшению члена "прихода" в (2). Начальным условием для (2) является

$$d_Q(0, J) = d_Q(0)\phi(J),$$

где $d_Q(0) = 1$ при изотропном рассеянии и $d_Q(0) = 1/4$ при анизотропном, в соответствии с тем, что $3/4$ интенсивности отнормированного к 1 анизотропного O-Q-S-спектра приходится на долю O- и S-полос [11].

Формально разрешив (2) относительно $d_Q(t, J)$ с последующим интегрированием по J придем к интегральному уравнению

$$d_Q(t) = \frac{e^{-(t/\tau_J)}}{1 - i\bar{\omega}_Q t} + \frac{a}{\tau_J}\int\limits_0^t \frac{d_Q(t')e^{-(t-t')/\tau_J}\,dt'}{1 - i\bar{\omega}_Q(t - t')},$$

которое легко разрешается применением преобразования Лапласа, после чего с учетом (1) получим

$$F(\omega) = \frac{d_Q(0)}{\pi\bar{\omega}_Q}\,\mathrm{Im}\left\{\frac{\exp(-z)Ei(z)}{1 + ia\Gamma\exp(-z)Ei(z)}\right\}, \tag{3}$$

где $\bar{\omega}_Q = \int\limits_0^{\infty}\omega_Q\phi(J)dJ = a_e(T/T^*)$; $z = x - i\Gamma$; $x = \omega/\bar{\omega}_Q$; $\Gamma = 1/\bar{\omega}_Q\tau_J$,

а $Ei(z)$ – интегральная показательная функция (см. [12]). Формула (3) аналитически задает зависимость спектрального контура от плотности газа n через $\tau_J = (n\sigma_J v)^{-1}$ (v – средняя тепловая скорость, σ_J – сечение рассеяния с изменением вращательного состояния).

При $\Gamma \to 0$ (3) редуцирует к функции

$$F_0(\omega) = \lim_{\Gamma\to 0} F(\omega) = \frac{d_Q(0)}{\bar{\omega}_Q}\exp\left(-\frac{\omega}{\omega_Q}\right) \qquad (\omega > 0)$$

представляющей собой распределение интенсивности в Q-полосе свободного классического ротатора [13]. В обратном предельном случае

($\Gamma >> 1$) выражение (3) опять упрощается, так что

$$F(\omega) = \frac{d_Q(0)}{\pi \bar{\omega}_Q} \frac{(1-a)\Gamma + \dfrac{\Gamma}{x^2+\Gamma^2}}{\left[x - 1 - \dfrac{x}{x^2+\Gamma^2}\right]^2 + \left[(1-a)\Gamma + \dfrac{\Gamma}{x^2+\Gamma^2}\right]^2},$$

откуда видно, что полуширина изотропной полосы $(\Delta\nu_{1/2}^{\text{из}} \approx \bar{\omega}_Q^2 \tau_J)$ умень-

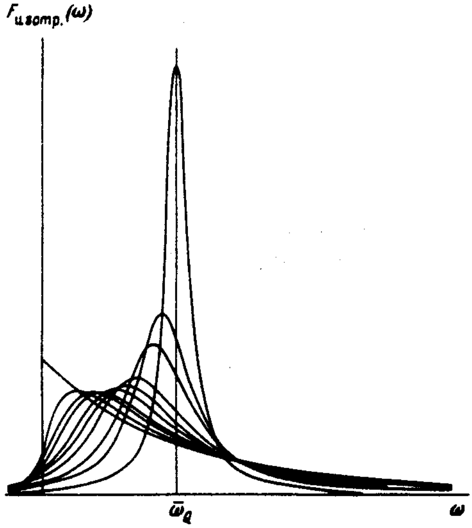

Рис. 1. $\Gamma = 0;\ 0,1;\ 0,2;\ 0,4;\ 1;\ 3$

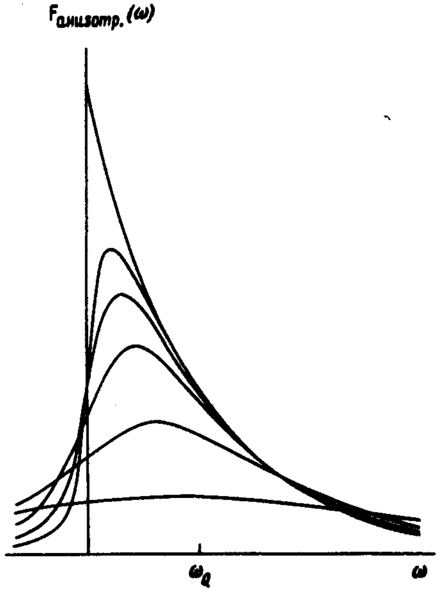

Рис. 2. $\Gamma = 0;\ 0,1;\ 0,2;\ 0,3;\ 0,5;\ 0,7;\ 1;\ 2;\ 3;\ 10$

шается обратно пропорционально плотности, а полуширина анизотропной Q-ветви растет прямо пропорционально плотности $(\Delta\nu_{1/2}^{\text{аниз}} \approx \frac{3}{4}\tau_J^{-1})$ до тех пор, пока перекрытие Q-ветви с O- и S-ветвями не станет существенным. Дальнейшее поведение контура колебательно-вращательной полосы анизотропного рассеяния целиком определяется эффектом O-Q-S-обмена [10].

Спектральные контуры обеих компонент в промежуточной области давлений приведены на рис. 1 и 2.

В заключение следует отметить, что уравнение типа (2) описывает не только КР спектр линейных молекул, но и Q-ветви ИК поглощения и КР спектров сферических волчков (симметрия молекулы влияет только на величину параметра a и вид распределения $\phi(J)$). Возможность аналитического решения (2) полезна в тех случаях, когда знание формы Q-полосы необходимо для определения коэффициента усиления, а также для различных резонансных эффектов [14].

Институт химической кинетики
и горения
Академии наук СССР
Сибирское отделение

Поступила в редакцию
21 июня 1976 г.

Литература

[1] Л.Д.Ландау, Е.М.Лившиц. Квантовая механика. М., ГИФМЛ, 1963.

[2] Г.В.Михайлов. ЖЭТФ, 36, 1368, 1959.

[3] В.А.Алексеев, И.И.Собельман. ЖЭТФ, 55, 1874, 1968.

[4] А.И.Бурштейн, Ю.И.Наберухин. ЖЭТФ, 52, 1202, 1967.

[5] S.Bratos, E.Marechal. Phys. Rev., 4A, 1078, 1971.

[6] E.J.Allin, A.D.May, B.P.Stoicheff, J.C.Stryland, H.L.Welsh. Appl. Opt., 6, 1597, 1967.

[7] Y.Le Duff. J.Chem. Phys., 59, 1984, 1973.

[8] J.P.Perchard, W.F.Murphy, H.J.Bernstein. Mol. Phys., 23, 535, 1972.

[9] А.И.Бурштейн. Лекции по курсу "Квантовая кинетика". НГУ, 1968.

[10] А.И.Бурштейн, С.И.Темкин. ЖЭТФ, 71, вып. 9, стр. 1976.

[11] Г.Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, 1949.

[12] Таблицы интегральной показательной функции в комплексной области. ВЦ АН СССР, М., 1965.

[13] S.Bratos, J.P.Chestier. Phys. Rev., 9A, 2136, 1974.

[14] Р.В.Амбарцумян, Ю.А.Горохов, В.С.Летохов, Г.Н.Макаров, А.А.Пурецкий. Письма в ЖЭТФ, 23, 26, 1976.