

ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ КОМПОНЕНТОВ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ В ИК СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

И.И.Засавицкий, Ю.В.Косичкин, А.И.Надеждинский

Е.В.Степанов, А.П.Шотов

Столкновительное уширение спектров поглощения молекул SF_6 и CF_2Cl_2 исследовалось методами диодной лазерной спектроскопии в ранее недоступной области давлений. Обнаружено уменьшение сечения Вайскопфа с ростом частоты газокинетических столкновений. Обсуждается влияние на этот процесс структуры сталкивающихся молекул.

1. Высокая когерентность излучения и широкодиапазонная перестройка частоты диодных лазеров (ДЛ) среднего ИК диапазона дает возможность их использования для исследования уширения линий поглощения молекул. Корреляционные методы обработки спектров, получаемых с помощью ДЛ, позволяют проводить такие исследования и в случае многоатомных молекул, спектры которых характеризуются высокой плотностью узких частично перекрывающихся линий поглощения¹. Причем в исследованиях столкновительного уширения оказываются доступными такие области давлений, где перекрытие линий становится значительным. Это открывает возможность исследования явлений интерференции линий поглощения, происходящих при таком перекрытии. Подобные эффекты, проявляющиеся в нелинейно-

росте ширины линий с давлением, хорошо известны в ВКР-спектроскопии двухатомных молекул, например, N_2 и O_2 ^{2,3} и наблюдаются при высоких давлениях ~ 100 атм. В случае многоатомных молекул типа SF_6 и CF_2Cl_2 эффекты интерференции могут проявляться при существенно более низких давлениях $\sim 10 \div 100$ мм рт. ст., но до сих пор они не наблюдались в связи с трудностью измерения ширины линий в этих условиях.

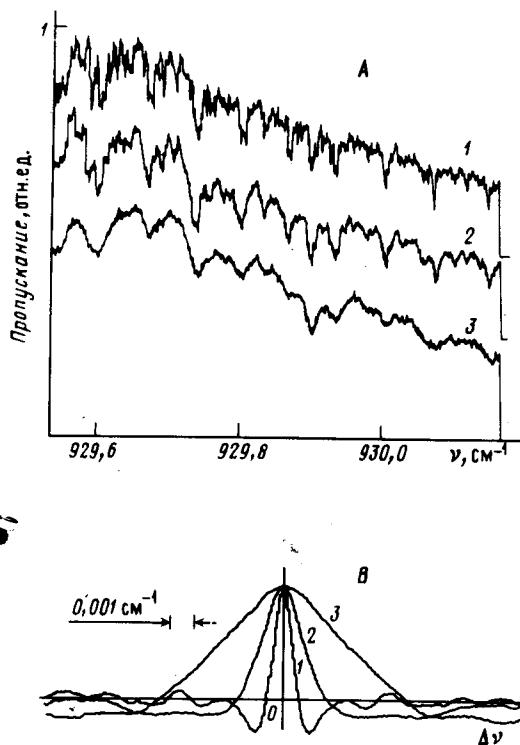


Рис. 1

Рис. 1. А – Спектры пропускания CF_2Cl_2 при разных давлениях воздуха: 1 – 0 мм рт. ст., 2 – 12 мм рт. ст., 3 – 55 мм рт. ст.; Б – корреляционные функции производных этих спектров

Рис. 2. Зависимость ширины линии от давления буферных газов

Рис. 3. Зависимость $\langle \sigma_B \rangle / \langle \sigma_{ГК} \rangle$ от частоты газокинетических столкновений, //// – данные из⁵

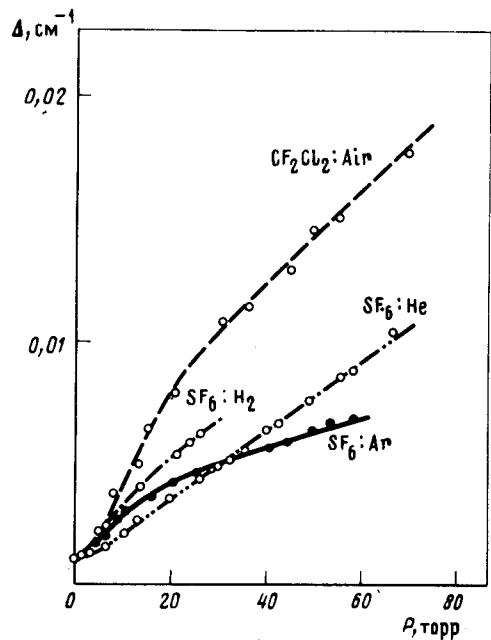


Рис. 2

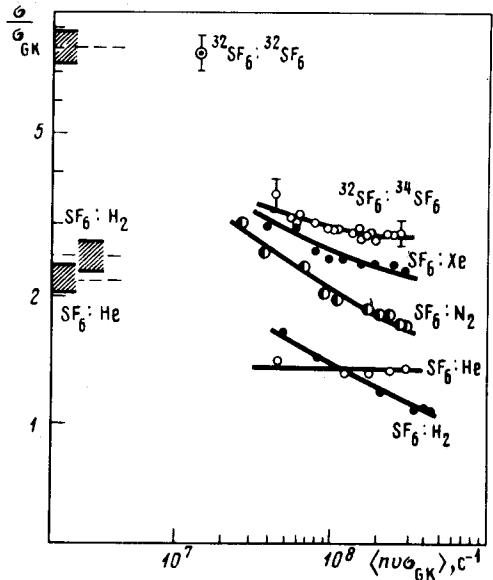


Рис. 3

2. С помощью ДЛ спектрометра проведено измерение усредненных коэффициентов столкновительного уширения линии поглощения молекул $^{32}SF_6$ и CF_2Cl_2 . В случае SF_6 исследовался диапазон $949,8 \div 950,4$ см⁻¹, куда попадают линии R -ветви колебательно-вращательного перехода ν_3 с $J \sim 40$. В качестве буферных использовались газы: H_2 , N_2 , CO, He, Ne, Ar, Kr, Xe, $^{32}SF_6$, $^{34}SF_6$. Уширение линий CF_2Cl_2 воздухом исследовалось на участке $\sim 929,6 \div 930,1$ см⁻¹, в R -ветви колебательно-вращательного перехода ν_6 , $J \sim 40$. Парциальное давление SF_6 и CF_2Cl_2 составляло $\sim 0,2$ мм рт. ст. На рис. 1, А показаны спектры пропускания

CF_2Cl_2 при различных давлениях воздуха, а на рис. 1, Б – автокорреляционные функции от их логарифмических производных. По ширине корреляционной функции на нулевом уровне определялась усредненная по спектру ширина линий поглощения, которую можно рассматривать как некую усредненную по всевозможным переходам характеристику матрицы столкновений⁴. Зависимости ширины линий от давления буферных газов приведены на рис. 2. Во всех случаях, за исключением системы SF_6 : He , коэффициент уширения $k = d\gamma/dp$ уменьшается с увеличением давления буферных газов. Изменение k происходит при тех давлениях, когда ширина отдельных спектральных компонент становится сравнимой со средней по спектру величиной тонкого расщепления. Такое поведение k с ростом давления буферных газов естественно связать с интерференционными эффектами.

3. На рис. 3 приведены наиболее типичные экспериментальные зависимости отношения сечения Вайскопфа процесса столкновительного уширения $\langle \sigma_B \rangle$ к газокинетическому сечению $\langle \sigma_{\text{гк}} \rangle$ от частоты газокинетических столкновений $\langle n\nu \sigma_{\text{гк}} \rangle$. $\langle \sigma_B \rangle$ определялось по лоренцевскому вкладу в ширину линии, $\langle \sigma_B \rangle = \gamma\pi/n\langle v \rangle$. Здесь γ – столкновительное уширение, измеренное на полувысоте линий, n – концентрация молекул, v – относительная скорость сталкивающихся частиц. Кривые для систем с Ne , Kr , Ar , CO подобны кривым для систем с N_2 , Xe и $^{34}\text{SF}_6$ и располагаются между ними.

При малых значениях частоты газокинетических столкновений $\langle \sigma_B \rangle / \langle \sigma_{\text{гк}} \rangle$ слабо зависит от структуры молекул. Соударения с более легкими частицами оказываются не столь эффективными, что можно объяснить недостаточным для переходов с изменением J моментом относительного движения устремляющихся молекул. Различие же в эффективности уширения, наблюдающееся в случае H_2 и He , можно приписать наличию у водорода дополнительного момента, связанного с внутренним вращением. Особо следует отметить увеличение эффективности уширения линий, связанное с резонансной передачей возбуждения при столкновениях между молекулами $^{32}\text{SF}_6$. Наши результаты в области малых давлений неплохо согласуются с данными экспериментов по фотонному эхо⁵.

С ростом частоты газокинетических столкновений сечение Вайскопфа начинает уменьшаться, что можно объяснить интерференцией спектральных линий, вследствие которой некоторые каналы релаксации перестают давать вклад в уширение. Поскольку при уширении в первую очередь перекрываются ближайшие компоненты спектра, то сначала "выключаются" процессы релаксации связанные, по-видимому, с изменением вращательного квантового числа и проекции вращения на ось молекулы. После того, как ближайшие соседи проинтерферировали, остаются каналы столкновительной релаксации, соответствующие перебросу в другие ветви спектра. Причем, наиболее вероятными, видимо, являются процессы с сохранением суммарного момента (для SF_6 эти переходы между кориолисовыми подуровнями). Экспериментально наблюдается монотонное возрастание сечения данных процессов с ростом массы буферной молекулы, что, предположительно, связано с обратно пропорциональной зависимостью сечения от скорости.

Авторы выражают свою благодарность С.С.Алимпиеву и Э.М.Хохлову за содействие, оказанное в проведении данной работы.

Литература

1. Косичкин Ю.В., Надеждинский А.И. Изв. АН СССР, сер. физическая, 1983, 47, 2037.
2. Бажулин П.А. УФН, 1968, 77, 639.
3. Алексеев В.А., Собельман И.И. ЖЭТФ, 1968, 55, 1874.
4. Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков К.А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. М.: Наука, 1979, с. 267.
5. Patel C.K.N., Slusher R.E. Phys. Rev. Lett., 1968, 20, 1087.