

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.33

Ю.Н. Пономарев, А.Д. Быков, В.Н. Савельев

Измерения уширения и сдвига линий поглощения молекул столкновениями с селективно возбужденными молекулами буферного газа. II. Оценки изменения величины сдвига

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 27.01.2005 г.

Приведены оценки влияния колебательного возбуждения молекул газа SF₆ на сдвиг линий молекулы метана в бинарной смеси CH₄–SF₆. Показано, что при переходе 10–30% молекул буферного газа SF₆ в возбужденное колебательное состояние изменение коэффициента сдвига может составить 12%, что может быть зарегистрировано при имеющемся разрешении спектрометра ~10⁻³ см⁻¹.

Введение

Спектроскопия высокого разрешения позволяет детально исследовать зависимость формы контура линии поглощения и его характеристик — коэффициентов уширения и сдвига от давления постороннего газа. Совокупность данных о форме контура спектральной линии и ее параметрах дает возможность определения констант потенциала межмолекулярного взаимодействия, электрооптических характеристик (например, поляризуемости [1]) поглощающей молекулы в возбужденных колебательных состояниях.

В настоящее время практически все эксперименты по исследованию влияния столкновений на уширение и сдвиг спектральных линий проводятся для случая, когда молекулы постороннего газа находятся в основном колебательном состоянии. В [2] предложена схема эксперимента по исследованию уширения и сдвига колебательно-вращательных линий поглощения столкновениями с селективно-возбужденными молекулами буферного газа и описана конструкция соответствующего лазерного оптико-акустического спектрометра. Спектрометр включает мощный CO₂-лазер для селективного возбуждения молекул буферного газа, таких как SF₆ и C₂H₄, и перестраиваемый по частоте диодный лазер, генерирующий излучение в диапазоне от 1,6 до 1,65 мкм с шириной линии излучения в режиме одномодовой генерации ~10⁻⁴ см⁻¹. В этот спектральный диапазон попадает несколько линий поглощения CH₄, для которых типичная величина сдвига при давлении буферного газа, например Ar, равном 400 торр составляет ~5 · 10⁻³ см⁻¹ [3]. Такой сдвиг уверенно регистрируется при разрешении спектрометра ~10⁻³ см⁻¹.

В предлагаемом эксперименте [2] необходимо регистрировать разницу в величине сдвига линии поглощения метана, обусловленную столкновениями

ми только с невозбужденными молекулами буферного газа и столкновениями с невозбужденными и возбужденными (~20% от общего числа) молекулами буферного газа.

Такой уровень возбуждения для молекул SF₆ и C₂H₄ может быть получен при умеренной мощности излучения CO₂-лазера [4], и это может привести к изменению величины сдвига. Для определения требований к спектральному разрешению оптико-акустического спектрометра и отработки методики необходимо проведение количественных оценок сдвига спектральных линий поглощающей молекулы при появлении в бинарной газовой смеси поглощающего и буферного газа заметной (~20%) концентрации возбужденных молекул буферного газа. Получение таких оценок для бинарной смеси CH₄ (поглощающий газ) и SF₆ (буферный газ) для анализа возможностей экспериментальной методики является целью настоящей статьи.

1. Основные факторы изменения коэффициента сдвига линий при колебательном возбуждении молекул буферного газа

Оценку сдвигов спектральных линий проведем в рамках полуклассической ударной теории Андерсона–Тсао–Карнатта (АТС) [5], по которой столкновения считаются бинарными, время столкновения является малым по сравнению со временами между столкновениями, а траектории частиц прямолинейны. Сдвиг спектральной линии (δ) для перехода $i \rightarrow f$, где i и f являются квантовыми числами начального и конечного состояний основной молекулы, дается выражением

$$\delta_{if} = \frac{nv}{2\pi c} \sum_{j_2} \rho_{j_2} \text{Im} \sigma_{j_2}, \quad (1)$$

где $\text{Im}\sigma_{j_2}$ — мнимая часть комплексного сечения столкновений; n — плотность молекул буферного газа; v — скорость молекул; c — скорость света; ρ_{j_2} — заселенность уровня j_2 буферного газа;

$$\sigma_{j_2} = 2\pi \int_0^{\infty} b db S(b); \quad (2)$$

$$S(b) = iS_1(b) + S_2(b). \quad (3)$$

Здесь b — прицельный параметр; $S_1(b)$, $S_2(b)$ — хорошо известные функции прерывания теории Андерсона. Квантовые индексы i , f активной молекулы и j_2 буферной молекулы включают как колебательные, так и вращательные квантовые числа. Функции прерывания содержат матричные элементы межмолекулярного потенциала, вычисленные с колебательно-вращательными волновыми функциями и поэтому зависят от колебательных квантовых чисел.

Например, для наиболее сильного диполь-дипольного взаимодействия функция прерывания $S_2(b)$ определяется в виде

$$S_2(b) = \frac{4}{9\hbar^2 v^2 b^4} \sum_{j_2} D^2(j_2 j_2') \times \left\{ \sum_{i'} D^2(ii') \varphi(k_{ii'j_2 j_2'}) + \sum_{f'} D^2(ff') \varphi^*(k_{ff'j_2 j_2'}) \right\}, \quad (4)$$

где $D(jj')$, $D(ii')$, $D(ff')$ — «обобщенные силы линий», т.е. поделенные на $2j+1$ квадраты приведенных матричных элементов для дипольных переходов в молекуле буферного газа и поглощающей молекуле соответственно. В методе эффективных операторов полная волновая функция представляется в виде произведения $\psi_v \psi_r^{[v]}$ колебательной (ψ_v , v обозначает совокупность колебательных квантовых чисел) и вращательной ($\psi_r^{[v]}$, r — совокупность вращательных квантовых чисел) волновых функций. Поэтому главные части обобщенных сил линий, соответствующих дипольным переходам в уширяющей молекуле в (4), факторизуются:

$$D^2(j_2 j_2') = |\langle \psi_v | \mu_z | \psi_v \rangle|^2 |\langle \psi_r^{[v]} | K_{zz} | \psi_r^{[v]} \rangle|^2. \quad (5)$$

Здесь μ_z — компонента дипольного момента уширяющей молекулы (предполагается, что ось z молекулярной системы координат направлена вдоль вектора дипольного момента); K_{zz} — направляющий косинус. Каждый из этих сомножителей зависит от колебательных квантовых чисел, первый учитывает изменение среднего дипольного момента при колебательном возбуждении, второй — изменение вращательных волновых функций вследствие изменения эффективных моментов инерции. Обычно оба эти эффекта считаются малыми, поскольку они

определяются первыми и вторыми производными дипольного момента по нормальным координатам в первом случае и колебательно-вращательным взаимодействием — во втором. Однако необходимо отметить, что для ряда молекул, например H_2S , CO , H_2O , поправки, обусловленные указанными выше внутримолекулярными эффектами, могут быть значительными.

Комплексные резонансные функции

$$\varphi(k) = f_1(k) + iI f_1(k) \quad (6)$$

зависят от параметра

$$k_{ii'pp'} = \frac{2\pi c b}{v} (E_i - E_{i'} + E_{j_2} - E_{j_2'}), \quad (7)$$

который, в свою очередь, зависит от КВ-уровней энергии уширяющей молекулы. Как следствие, изменение вращательного энергетического спектра из-за колебательного возбуждения молекул буферного газа также может вызывать изменение полуширин и сдвигов линий.

Аналогичные факторы проявляются и при других типах взаимодействия, квадрупольных, октупольных и т.д.

Если смесь газов находится при комнатной температуре, доля колебательно возбужденных молекул буферного газа мала. При этом операция усреднения по состояниям в (1) проводится только по вращательным уровням нижнего колебательного состояния и $S(b)$ зависит только от характеристик буферной молекулы в основном колебательном состоянии. Когда на смесь газов воздействует лазерное излучение, поглощаемое молекулами буферного газа, это приводит к их возбуждению. Следствием этого является изменение потенциала межмолекулярного взаимодействия вследствие изменения мультипольных моментов, изменения распределения буферных молекул по вращательным уровням энергии, изменения частот и вероятностей переходов в буферной молекуле в возбужденном колебательном состоянии. При этом изменение сдвига линии будет тем значительнее, чем выше энергия колебательного возбуждения буферных молекул [6–8].

2. Оценки влияния колебательного возбуждения на сдвиг линий CH_4

Рассмотрим сдвиги линий метана в неполярном буферном газе (например, C_2H_6 , SF_6). Будем учитывать только вклады изотропной части потенциала в функцию $S_1(b)$ и основное октуполь-квадрупольное взаимодействие в $S_2(b)$, так как первый ненулевой мультипольный момент метана в основном колебательном состоянии — октупольный.

В этом случае слагаемые функции прерывания принимают вид [9–11]:

$$S_1(b) = i\Delta_{1,i} - i\Delta_{1,f}, \quad (8)$$

$$S_1(b) = -\frac{3\pi}{8\hbar v b^5} \alpha_2 \left\{ \frac{3U_1 U_2}{2(U_1 + U_2)} [\alpha_1^{ii} - \alpha_1^{ff}] \right\}, \quad (9)$$

$$S_2(b) = {}^{32}S_2(b)_i - {}^{32}S_2(b)_f = \frac{1024}{875} \left(\frac{\Omega_1 \Theta_2}{\hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^{10}} \times$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \left(1 + \delta_{0K_i} \right)^{-1} \sum_{j_2 j_1 K_i} \left(1 + \delta_{0K_i} \right)^{-1} \times \\ & \times \left[C_{j_1 K_i 32}^{j_2 K_i}{}^2 + C_{j_1 K_i 3-2}^{j_2 K_i}{}^2 + C_{j_1 K_i 3-2}^{j_2 -K_i}{}^2 \right] \times \\ & \times C_{j_1 K_i 20}^{j_2 K_i}{}^2 \times f_4(k) - (i \rightarrow f) \end{aligned} \right\}. \quad (10)$$

В формулах (9) и (10) $\alpha_1^{ii} = \langle v_i | \alpha_1 | v_i \rangle$ — средняя поляризуемость основной молекулы в колебательном состоянии i ; α_2 — средняя поляризуемость буферной молекулы в основном или возбужденном колебательном состоянии; U_1 , U_2 — потенциалы ионизации молекул; Ω_1 , Θ_2 — октупольный и квадрупольный моменты; $C_{jKmn}^{j'K'}$ — коэффициенты Клебша—Гордона, определяющие силы линий безызлучательных переходов в молекулах; $f_4(k)$ — резонансные функции для октуполь-квадрупольного взаимодействия.

При проведении оценок примем во внимание следующее.

1. В рассматриваемых неполярных молекулах вращательное взаимодействие невелико, колебательно-вращательная постоянная по крайней мере на три порядка меньше вращательной постоянной, поэтому изменением вращательного спектра при возбуждении нескольких колебательных квантов можно пренебречь.

2. Оценки также показывают, что можно пренебречь различием в силах линий $(C_{jKmn}^{j'K'})^2$ для основного и возбужденного состояний, поскольку оно определяется эффектами, обусловленными отклонениями от приближения Борна—Оппенгеймера. Для колебательных уровней основного электронного состояния буферной молекулы, энергия которых значительно ниже диссоционного предела, этими эффектами можно пренебречь.

3. Как показывают расчеты [12], изменение квадрупольного момента при возбуждении нескольких колебательных квантов составляет 7–10%. Таким образом, при оценках сдвигов линий метана с $v = 2$ при столкновении с возбужденными неполярными молекулами можно пренебречь.

4. Прямой расчет уширения и сдвига линий метана (проведенный для других неполярных буферных молекул — N_2 и O_2) показал [13, 14], что общий вклад всех мультипольных и дисперсных взаимодействий ($S_2(b)$) относительно вкладов изотропной части потенциала ($S_1(b)$), приведенный в таблице, не превышает 13–16%. В таблице также

показан вклад различных мультипольных взаимодействий в $S_2(b)$.

Исходя из вышесказанного, в оценке изменения сдвига спектральной линии метана при возбуждении буферного газа можно ограничиться вкладом $S_1(b)$ и пренебречь вкладом $S_2(b)$.

Уширяющий газ	N_2 , %	O_2 , %
Общий вклад мультипольных взаимодействий относительно вклада изотропной части потенциала ($S_1(b)$)	13,2	16,5
В том числе		
октуполь-квадрупольное	65,7	12,0
октуполь-гексадекапольное	28,18	73,3
дисперсные вклады	5,7	14,02
гексадекаполь-квадрупольное	0,24	0,05
гексадекаполь-гексадекапольное	0,18	0,63

Учитывая формулы (1)–(3) и (8)–(10), запишем выражение для сдвига спектральной линии метана:

$$\delta_{if} = -\frac{9\pi n \alpha_2}{16\hbar c} \frac{U_1 U_2}{(U_1 + U_2)} (\alpha_1^{ii} - \alpha_1^{ff}) \int_0^\infty \frac{b db}{b^5}. \quad (11)$$

Если обозначить через D не зависящую от колебательных характеристик буферной молекулы часть формулы (11)

$$D = -\frac{9\pi}{16\hbar c} \frac{U_1 U_2}{(U_1 + U_2)} (\alpha_1^{ii} - \alpha_1^{ff}) \int_0^\infty \frac{b db}{b^5},$$

то сдвиг линии можно записать как

$$\delta_{if} = n \alpha_2 D. \quad (12)$$

Если n^* — концентрация возбужденных молекул буферного газа, то сдвиг спектральной линии поглощающей молекулы представляется в виде

$$\delta_{if}^* = (n - n^*) \alpha_2 D + n^* \alpha_2^* D. \quad (13)$$

Здесь α_2^* — средняя поляризуемость буферной молекулы в возбужденном колебательном состоянии. Относительное изменение сдвига спектральной линии при колебательном возбуждении части молекул буферного газа выражается соотношением

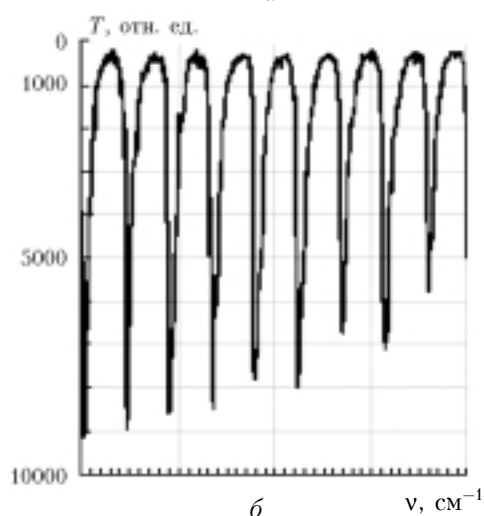
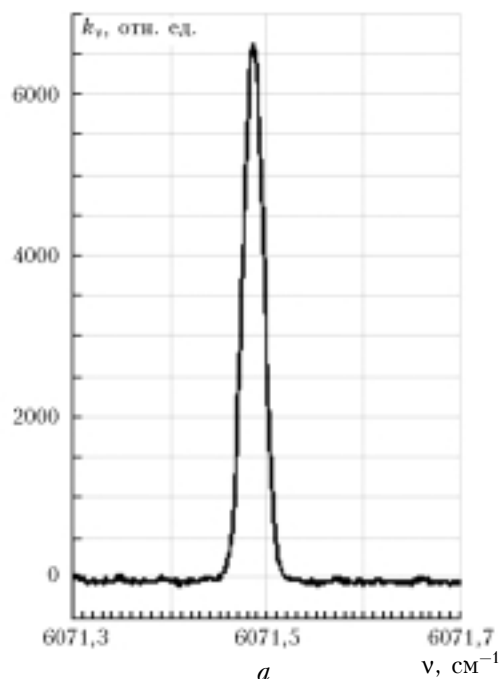
$$\frac{\delta_{if}^* - \delta_{if}}{\delta_{if}} = \frac{n^*}{n} \frac{\alpha_2^* - \alpha_2}{\alpha_2}. \quad (14)$$

Таким образом, наибольший эффект можно ожидать из-за изменения поляризуемости при колебательном возбуждении. Оценки, проведенные для рассматриваемых молекул буферного газа [7, 8], дают увеличение поляризуемости при

колебательном возбуждении в несколько десятков процентов.

Например, если 30% молекул буферного газа будут колебательно возбуждены и при этом $\alpha_2^* \approx 1,4\alpha_2$, тогда относительное изменение сдвига $(\delta_{if}^* - \delta_{if})/\delta_{if} \approx 0,12$.

Из эксперимента известно, что для различных линий в колебательно-вращательных полосах метана сдвиги (по модулю) могут достигать величины $0,015 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ [14, 15]. Поэтому при заданных условиях можно ожидать изменение в абсолютном сдвиге линии $(\delta_{if}^* - \delta_{if}) \sim 0,002 \text{ см}^{-1}$. Такое изменение реально регистрируемо на разработанном для таких исследований спектрометре [2].



Спектр поглощения метана при давлении 8 торр (а) и спектр пропускания интерферометра – измерителя длины волны (б). Расстояние между соседними пиками интерферометра равно $0,05 \text{ см}^{-1}$

На рисунке приведена запись спектра метана совместно с записью спектра пропускания интерферометрического измерителя длины волны. Расстояние между пиками интерферометра составляет $0,05 \text{ см}^{-1}$, ширина пика (определяется остротой интерферометра ~ 20) равна $0,0025 \text{ см}^{-1}$ и определяет спектральное разрешение спектрометра в целом, так как ширина линии излучения, используемая для записи спектра поглощения метана (Sacher Laser technik ТЕС-100), на порядок меньше $\sim 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Достигнутого разрешения вполне достаточно для регистрации малых значений сдвига $\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, как это продемонстрировано в [3] при исследовании сдвига линий поглощения CH_4 гелием и неоном.

Авторы статьи выражают благодарность И.С. Тырышкину и Н.П. Кривоуцкому за предоставленные данные, иллюстрирующие спектральное разрешение аппаратуры.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 04-03-32627) и программой РАН «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты».

1. Броуэлл Э.В., Гроссман Б.Э., Быков А.Д., Капитанов В.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Синица Л.Н., Коротченко Е.А., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А. Исследование сдвигов линий поглощения H_2O в видимой области спектра давлением воздуха // Оптика атмосф. 1990. Т. 3. № 7. С. 675–690.
2. Пономарев Ю.Н., Капитанов В.А., Карапузиков А.И., Шерстов И.В. Измерения уширения и сдвига линий поглощения молекул столкновениями с селективно возбужденными молекулами буферного газа. I. Экспериментальный стенд // Оптика атмосф. и океана. 2004. Т. 17. № 10. С. 865–868.
3. Zenin V., Parvite V., Courtois D., Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N. Measurements of air and noble-gas broadening and shift coefficients of the methane R3 triplet of the $2\nu_3$ band // Appl. Phys. B. 2001. V. 72. P. 953–959.
4. Поцуровский В.Ф. Насыщение в молекулярных системах // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 37. Вып. 2. С. 246–249.
5. Tsao C.J., Curmutte B. Line-widths of pressure-broadened spectral lines // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1962. V. 2. P. 41–91.
6. Буланин М.О., Буцев А.П., Третьяков Г.Ю. Влияние колебательного и вращательного возбуждения на поляризуемость и рефракцию молекулярных газов // Химическая физика. 1988. Т. 7. № 12. С. 1615–1619.
7. Gough K.M. Theoretical analysis of molecular polarizabilities and polarizability derivatives in hydrocarbons // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. N 4. P. 2424–2432.
8. Spackman M.A. Time-dependent Hartree –Fock second-order molecular properties with a moderately sized basis set. I. The frequency dependence of the dipole polarizability // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. N 2. P. 1288–1294.
9. Varanasi P. Collision-broadened line widths of tetrahedral molecules; I. Theoretical formulation // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1974. V. 14. N 10. P. 995–1008.
10. Tejwani G.D.T., Varanasi P., Fox K. Collision-broadened linewidths of tetrahedral molecules; II. Computations for CH_4 lines broadened by N_2 , O_2 , He, Ne and Ar

1975. V. 15. N 3. P. 205–281.
11. *Saveliev V.N., Lavrentieva N.N.* Theoretical estimation of shifts of methane lines in the ν_4 bands // Proc. SPIE. 1993. V. 2205. P. 367–369.
12. *Савельев В.Н., Лаврентьева Н.Н.* Особенности расчета уширения линий тетраэдрических молекул. Вращательные переходы типа А и Е // Оптика атмосф. и океана. 1994. Т. 7. № 1. С. 29–37.
13. *Cartwright D.C., Dunning T.H.* Vibrational matrix elements of the quadrupole moment of $N_2(x^1\Sigma_g^+)$ // J. Phys. B. 1974. V. 7. N 13. P. 1776–1781.
14. *Devi V.M., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Benner D.C.* Air-broadened Lorentz halfwidths and pressure-induced line shifts in the ν_4 band of $^{13}CH_4$ // Appl. Opt. 1988. V. 27. N 11. P. 2296–2308.
15. *Fox K., Jennings D.E.* Spectral shifts of methane lines in collisions with hydrogen, helium, nitrogen, and argon // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1989. V. 42. N 3. P. 201–206.

Yu.N. Ponomarev, A.D. Bykov, V.N. Savel'ev. **Measurements of molecular absorption line broadening and shift induced by collisions with selectively excited buffer gas molecules. II. Estimated change in line shift.**

The estimations of the CH_4 absorption line shift under collisions with vibrationally excited molecules of the buffer gas SF_6 were made. It is shown that if 10–30% of buffer gas molecules are excited, the change of the line shift value of 12% could be achieved and detected with a spectral resolution equal to 10^{-3} cm^{-1} .