

Исследование контура оберточной спектральной линии HF методом диодной лазерной спектроскопии ближнего ИК-диапазона. II. Теоретический анализ

Ш.Ш. Набиев¹, С.В. Иванов², Я.Я. Понуровский^{3*}

¹ *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1*

² *Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН
142092, г. Троицк, Московской обл., ул. Пионерская, 2*

³ *Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН
119991, г. Москва, ГСП-1, ул. Вавилова, 38*

Поступила в редакцию 4.02.2011 г.

Представлены результаты теоретического исследования спектрального контура оберточной колебательно-вращательной линии поглощения молекулы HF (переход $0-2 R(0)$), уширенной аргонном (смесь HF : Ar = 1 : 150, $T = 295$ К, $P = 10 \pm 300$ мм рт. ст.). В рамках обобщенной модели формы линии Цюрило–Пайна–Шуди проведен анализ различных факторов, влияющих на контур. Выявлены недостатки указанной модели путем проверки корректности ее предположений методом классических траекторий. Особое внимание уделено выяснению природы аномальной асимметрии контура линии HF.

Ключевые слова: столкновительное уширение, обобщенная модель формы линии, метод классических траекторий, асимметрия контура, параметры корреляции; collisional broadening, generalized model of spectral line profile, classical trajectory method, line profile asymmetry, correlations parameters.

Введение

Как уже отмечалось во введении к экспериментальной части нашей работы [1], в задачах детектирования молекул HF методами диодной лазерной спектроскопии остается ряд нерешенных проблем, связанных с точностью модели контура линии HF, используемой при определении концентраций. Лишь в последние 10–15 лет при измерениях столкновительного уширения и сдвига линий стали использоваться более тонкие, чем традиционный контур Фойгта, спектроскопические модели. К их числу относятся контуры Galatry [2] и Раутиана–Собельмана [3], которые учитывают эффект Дике [4] уменьшения доплеровского уширения из-за столкновительного ограничения свободного движения спектроскопически активных (например, поглощающих излучение) молекул.

Предпринятая нами [1] попытка определения коэффициентов сужения в рамках контуров Раутиана–Собельмана и Galatry наглядно показывает, что даже неадекватная модель может дать удовлетворительные результаты, если интересоваться только уширением и сдвигом линии и при этом не учитывать ее асимметрию. В этой связи становится очевидным,

насколько важен физически обоснованный выбор модели спектральной формы линии, чтобы не маскировать физическую картину ее формирования. Именно поэтому у нас возник интерес к обобщенным моделям, позволяющим учесть разнообразные эффекты, влияющие на контур.

Известно, что альтернативным механизмом, также приводящим к сужению линии, является зависимость столкновительной ширины от абсолютной скорости активной молекулы («эффект ветра»). Соответствующие формы линии называются зависящими от скорости контурами Фойгта [5, 6], Раутиана [7] и Галатри [8, 9]. Существуют и другие факторы, влияющие на форму линии: конечность длительности соударений [10], интерференция линий [11, 12], образование стабильных комплексов (димеров, тримеров и др.) [13].

Современная классификация [14] насчитывает уже 16 видов моделей контуров, учитывающих (или не учитывающих) тот или иной фактор. В такой ситуации становится ясным, что точная и физически обоснованная процедура спектроскопической обработки измеряемого спектра (подгонки методом наименьших квадратов) нуждается в надежной модели контура линии, т.е. применимой для широкого диапазона условий (спектрального диапазона, давлений и температур смеси, различных уширяющих газов). Очевидно, что адекватная теория контура должна удовлетворять следующим требованиям:

* Шавкат Шарифович Набиев (nabiev@imp.kiae.ru); Сергей Викторович Иванов (serg.ivanov.home@mail.ru); Яков Яковлевич Понуровский (jak@nscgpi.ru).

1) включать в себя все вышеперечисленные эффекты,

2) быть верной для произвольного соотношения масс активной и буферной частиц,

3) отражать статистическую корреляцию, которая, естественно, существует между поступательным и вращательным движением молекул в столкновениях (другими словами, между столкновениями с изменением скорости и дефазирующими столкновениями).

Все упомянутые требования удовлетворены в модели Ciurylo, Pine, Szudy (CPS) контура линии, зависящего от скорости [15, 16]. Именно эта модель — предмет исследования в настоящей статье, являющейся продолжением [1]. Обоснуем более подробно выбор именно этой модели.

Во-первых, она является наиболее общей из существующих в настоящее время, включая все известные эффекты, влияющие на контур спектральной линии, путем введения подгоночных параметров или функций скорости. Эта «эвристика», понятная экспериментаторам, и является, на наш взгляд, достоинством модели CPS на данный момент.

Во-вторых, модель CPS хорошо известна в мировой научной литературе, имеет долгую предысторию постепенного совершенствования, многочисленны публикации ее авторов в известных зарубежных журналах (JQSRT, JMS, JCP, Phys. Rev.).

В-третьих, в отечественной литературе модель CPS никогда серьезно не обсуждалась.

В-четвертых, именно эта модель и ее менее общие версии уже использовались при обработке контуров колебательно-вращательных линий основной полосы 1–0 HF в аргоне [15–18].

Конечно, простота учета различных физических эффектов в модели иногда ведет к плохим результатам. Однако все это надо доказывать. Поэтому наша задача состоит в том, чтобы продемонстрировать не только достоинства, но и недостатки модели CPS на уровне практического ее приложения и вычисления методом классических траекторий введенных там подгоночных параметров и функций.

Среди работ, в которых предложены альтернативные модели контуров, следует упомянуть [19] и [20]. Серьезным преимуществом контура [19] в сравнении с моделью CPS является учет влияния зависимости частоты столкновений от скорости, проведенный в рамках модифицированной модели сильных столкновений (модель «кенгуру»). Однако этот контур никогда не применялся в лабораторной молекулярной спектроскопии ИК-диапазона и к тому же он не является универсальным. Что касается простого, практически удобного универсального асимптотического контура Раутиана [20], то он по своему определению имеет ограниченную область применимости по давлению: ударная ширина линии должна быть много больше доплеровской. Это условие не реализуется в наших кюветных экспериментах с HF. Таким образом, на данном этапе работы предпочтительной для нас является модель CPS.

В данной статье представлены результаты теоретического исследования спектрального контура обер-

тонной колебательно-вращательной линии молекулы HF, уширенной аргонном. В рамках обобщенной модели формы линии Ciurylo–Pine–Szudy проведен анализ различных факторов, влияющих на контур. Выявлены недостатки указанной модели путем проверки корректности ее предположений методом классических траекторий. Особое внимание уделялось выяснению природы аномальной асимметрии контура линии HF.

1. Основные соотношения обобщенной теории контура линии CPS

Согласно [15] спектральное распределение интенсивности линии дается формулой

$$I(\omega) = \text{Re} \left\{ \frac{G(\omega)}{1 - \pi H(\omega)} \right\}, \quad (1)$$

где

$$G(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dt \int d^3 \mathbf{v} \int d^3 \mathbf{r} W_{\zeta(v)}(\mathbf{r}, t; \mathbf{v}) W_M(\mathbf{v}) \times \\ \times \exp \{ -\xi(v) - i\chi(v) - \beta(v)t - \Gamma(v)t + \\ + i[\omega - \omega_0 - \Delta(v)]t - i\mathbf{k}\mathbf{r} \}; \quad (2)$$

$$H(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dt \int d^3 \mathbf{v} \int d^3 \mathbf{r} W_{\zeta(v)}(\mathbf{r}, t; \mathbf{v}) W_M(\mathbf{v}) \times \\ \times \beta(v) \exp \{ -\beta(v)t - \Gamma(v)t + i[\omega - \omega_0 - \Delta(v)]t - i\mathbf{k}\mathbf{r} \}. \quad (3)$$

Здесь ω — циклическая частота излучения; ω_0 — центр перехода; $k = \omega/c$ — волновое число; c — скорость света; v — абсолютная скорость активной частицы; $\Gamma(v)$ — ударная полуширина (полуширина по высоте, HWHM); $\Delta(v)$ — ударный сдвиг линии при скорости v . Вспомогательные функции $\chi(v)$ и $\xi(v)$ учитывают эффекты конечной длительности столкновений (неударные эффекты) и/или интерференции спектральных линий; $W_M(\mathbf{v})$ — распределение Максвелла активных молекул по скоростям при газовой температуре T :

$$W_M(\mathbf{v}) = \left(\frac{m_a}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_a v^2}{2k_B T} \right), \quad (4)$$

где m_a — масса активной молекулы; k_B — постоянная Больцмана;

$$W_{\zeta(v)}(\mathbf{r}, t; \mathbf{v}) = \left(\frac{A(v)}{\pi} \right)^{3/2} \exp \left\{ -A(v) \left[\mathbf{r} - \frac{\mathbf{v}(1 - e^{-\zeta(v)t})}{\zeta(v)} \right]^2 \right\} \quad (5)$$

— распределение Chandrasekhar [21] (вероятность найти активную частицу в момент времени t в положении \mathbf{r} при ее случайных блужданиях в стохастической среде, если ее начальное положение было $\mathbf{r} = 0$, а скорость \mathbf{v});

$$A(v) = \frac{m_a \zeta^2(v) / (2k_B T)}{2\zeta(v)t - 3 + 4e^{-\zeta(v)t} - e^{-2\zeta(v)t}}.$$

Сужение Дике и корреляция между внутренним движением молекулы (вращение HF) и изменением скорости в столкновениях описываются двумя зависящими от скорости параметрами $\zeta(v)$ и $\beta(v)$, которые соответствуют эффективным частотам «слабых» и «сильных» столкновений. Эффективная частота «слабых» столкновений есть

$$\zeta(v) = (1 - \varepsilon) \{v_{diff} - \eta[\Gamma(v) + i\Delta(v)]\}, \quad (6)$$

а «сильных»

$$\beta(v) = \varepsilon \{v_{diff} - \eta[\Gamma(v) + i\Delta(v)]\}. \quad (7)$$

Параметр ε ($0 \leq \varepsilon \leq 1$) характеризует степень «силы» (другими словами, «жесткости») столкновений, в которых меняется скорость v , т.е. ε — это доля «сильных» столкновений с изменением скорости (заметное изменение вектора скорости в столкновении), тогда как $(1 - \varepsilon)$ — это доля «слабых» столкновений (малое изменение вектора скорости в каждом столкновении). Параметр η ($0 \leq \eta \leq 1$) описывает статистическую корреляцию между поступательным и внутренним (вращательным) движением молекулы, т.е. между изменением скорости и дефазировкой в столкновении ($\eta = 0$ — нет корреляции, $\eta = 1$ — полная корреляция).

Эффективная частота столкновений с изменением скорости v_{diff} («диффузионная» частота, или постоянная силы трения в уравнении Ланжевена [22]) связывается с коэффициентом диффузии D следующим соотношением:

$$v_{diff} = k_B T / (2\pi m_a D). \quad (8)$$

Обобщенная теория [15] имеет несколько очевидных ограничений: 1) параметр корреляции η принят одинаковым для уширения и сдвига, т.е. $\eta_s = \eta_w$; 2) параметры η , ε и «диффузионная» частота v_{diff} приняты не зависящими от скорости v ; 3) распределение Чандрасекара и соотношение (8) справедливы, строго говоря, только для поступательного движения, имеющего диффузионный характер (т.е. для «слабых» столкновений) [17, 22]; 4) не совсем ясен способ учета интерференции линий и конечности длительности столкновений (смысл функций $\xi(v)$ и $\chi(v)$).

Тем не менее несомненное достоинство обобщенной модели контура линии CPS [15] состоит в том, что она включает в себя как частные случаи все известные более простые формы линии (примеры см. в [14–16]). Следует сказать, что различие параметров корреляции η для уширения и сдвига отмечалось и самими авторами модели в [16, 18]. Также в работе [12] они подчеркивают, что надо проводить различие между двумя типами асимметрии контура (за счет конечности длительности столкновений и интерференции линий) и корректно моделировать влияние этих эффектов.

В настоящей статье нами выполнена проверка базовых приближений модели CPS методом классических траекторий.

2. Информация, необходимая для применения обобщенного профиля линии

Для практического использования обобщенной теории CPS [15] при обработке экспериментальных контуров необходимо, чтобы были известны: 1) зависимость ударной полуширины $\Gamma(v)$ и сдвига $\Delta(v)$ спектральной линии от абсолютной скорости v активных молекул; 2) параметр ε «силы» столкновений; 3) «диффузионная» частота столкновений v_{diff} ; 4) коэффициенты корреляции между изменением скорости в столкновениях и уширением (η_w)/сдвигом (η_s) рассматриваемой линии; 5) функции $\chi(v)$ и $\xi(v)$, моделирующие эффекты конечной длительности столкновений и/или интерференции спектральных линий.

2.1. Зависимость уширения и сдвига линии от абсолютной скорости молекулы

Зависимости полуширины $\Gamma(v)$ и сдвига $\Delta(v)$ от абсолютной скорости активной молекулы рассчитываются простой сверткой по формулам [18, 23, 24]:

$$\begin{aligned} \Gamma(v) &= \int_0^\infty f(v_{rel}|v) \Gamma(v_{rel}) dv_{rel}; \\ \Delta(v) &= \int_0^\infty f(v_{rel}|v) \Delta(v_{rel}) dv_{rel}; \\ f(v_{rel}|v) &= \frac{4v_{rel}}{\pi v \bar{v}_2} \sinh\left(\frac{8v v_{rel}}{\pi \bar{v}_2^2}\right) \exp\left(-\frac{4(v^2 + v_{rel}^2)}{\pi \bar{v}_2^2}\right); \\ \bar{v}_2 &= \sqrt{\frac{8k_B T}{m_B}}, \end{aligned} \quad (9)$$

где $f(v_{rel}|v)$ — условное распределение Максвелла; v_{rel} — относительная скорость сталкивающейся пары; \bar{v}_2 — среднеарифметическая тепловая скорость буферной частицы (в рассматриваемом нами случае — атома Ar). Зависимости уширения и сдвига от относительной скорости $\Gamma(v_{rel})$ и $\Delta(v_{rel})$ были нами взяты из работы Green S., Hutson J. [25], где получены реперные данные об уширении и сдвиге линий HF с помощью квантово-механических расчетов методом сильной связи с использованием точного *ab initio* потенциала взаимодействия HF–Ar [26].

2.2. Параметр «силы» столкновений ε

Для оценки параметра ε столкновений двух частиц в данной работе использована модель Keilson–Störer [27, 28]:

$$\varepsilon = 1 - \alpha_{KS} = 1 - \frac{m_a}{m_a + m_6} + \frac{1}{2} \left[\frac{m_6}{m_a + m_6} \right] \times$$

$$\times \left[\theta^{-3} (1 - 2\theta^2) \operatorname{erf}(\theta) - \theta^{-2} \operatorname{erf}(-\theta^2) \right] \times$$

$$\times \left[\operatorname{erf}(-\theta^2) + (2\theta + \theta^{-1}) \operatorname{erf}(-\theta^2) \right]^{-1},$$

$$\theta = (m_6/m_a)^{1/2}, \quad \operatorname{erf}(\theta) = \int_0^\theta \exp(-y^2) dy, \quad (10)$$

где m_a и m_6 – массы активной и буферной молекул. Для HF–Ar эта формула дает $\varepsilon = 0,77$.

Такой параметр, естественно, является результатом усреднения по скоростям. Проведенные нами траекторные расчеты (см. ниже) показали, что неусредненный по скоростям параметр ε (который приближенно можно связать с зависящим от скорости транспортным сечением), сильно зависит от относительной скорости сталкивающейся пары HF–Ar. Это повлечет за собой и зависимость этого параметра от абсолютной скорости HF (по формулам, аналогичным (9)).

Информация о транспортном сечении, v_{diff} , η_w , η_s извлекалась нами из моделирования столкновений HF–Ar методом классических траекторий. Детали вычислительной схемы приведены, например, в [29]. Максимальный прицельный параметр соответствовал $b_{max} = 10 \text{ \AA}$. Использованы трехмерная классическая траекторная схема Pattengill [30] и классическая ударная теория уширения и сдвига спектральных линий [31, 32]. Для описания взаимодействий HF–Ar мы использовали *ab initio* поверхность потенциальной энергии J. Hutson H6 (4, 3, 2) [26] в разложении по полиномам Лежандра $P_l(\theta)$, $l = 0, 1, 2, \dots, 8$.

2.3. «Диффузионная» частота столкновений v_{diff}

Эта величина вычислялась из траекторных расчетов по формуле (см., например, [33]):

$$v_{diff} = \frac{4\pi}{3} \frac{\mu}{m_a} \frac{n_6}{v_p^2} \langle v_{rel}^3 (1 - \cos\chi) \rangle_{b, v_{rel}, \mathbf{O}};$$

$$\mu = \frac{m_a m_6}{m_a + m_6}; \quad v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{\mu}}, \quad (11)$$

где μ – приведенная масса сталкивающихся частиц Ar–HF; n_6 – числовая плотность буферных атомов Ar; χ – угол отклонения вектора относительной скорости v_{rel} в столкновении; b – прицельный параметр; \mathbf{O} – начальные ориентации оси молекулы HF и вектора ее угловой скорости. Угловые скобки обозначают статистическое усреднение по указанным параметрам (в траекторных расчетах использовалась процедура Монте-Карло).

Траекторные расчеты показали, что неусредненная по v_{rel} «диффузионная» частота v_{diff} сильно зависит от величины относительной скорости (а значит, в соответствии с (9), и от абсолютной скорости HF).

2.4. Параметр η корреляции между изменением скорости и дефазировкой в столкновениях

Эта величина может быть рассчитана как коэффициент корреляции между двумя случайными процессами X и Y [34]:

$$\eta \equiv r_{XY} = \frac{C_{XY}}{\sigma_X \sigma_Y}, \quad C_{XY} \approx (N \gg 1) \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i y_i - \bar{x} \bar{y},$$

$$\sigma_X^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2, \quad \sigma_Y^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2,$$

$$-1 \leq r_{XY} \leq +1. \quad (12)$$

Здесь $X = x_i$ есть изменение абсолютной скорости активной молекулы в серии столкновений $i = 1, \dots, N$, а $Y = y_i$ есть соответствующее уширение (или сдвиг) линии. Следует отметить, что изменение вектора абсолютной скорости активной молекулы прямо пропорционально изменению вектора относительной скорости [35]. В этой связи нет разницы в использовании $\Delta \mathbf{v}_{abs}$ или $\Delta \mathbf{v}_{rel}$ в выражении (12).

Отметим, что из траекторных расчетов можно извлечь сразу два различных коэффициента корреляции: η_w для уширения/изменения скорости и η_s для сдвига/изменения скорости. Весьма важно и интересно сравнить η_w и η_s с позиций обоснования базовых предположений [15]. Напомним, что в этой модели было принято предположение $\eta_w = \eta_s$. Нами были проведены расчеты η_w и η_s для $J = 0 \div 8$ в полосе 0–2 HF. Оказалось, что параметр корреляции η_s отрицателен ($-0,6 < \eta_s < -0,02$), сильно зависит от J и абсолютно не совпадает с η_w ($0,6 < \eta_w < 0,7$). Обнаружено также, что параметры корреляции η_w и η_s сильно зависят от вращательного квантового числа J линии HF и от относительной скорости v_{rel} сталкивающейся пары HF–Ar (а также, принимая во внимание (9), от абсолютной скорости HF).

Таким образом, результаты траекторных расчетов говорят о недоработанности обобщенной модели CPS.

2.5. Функции $\chi(v)$ и $\xi(v)$, моделирующие эффекты конечной длительности столкновений и/или интерференции линий

Эти функции на данном этапе работы нами не рассматривались из-за недоработанности модели (см. выше), а также малости экспериментальных давлений.

3. Результаты расчетов

Скоростные зависимости полуширины и сдвига линии HF показаны на рис. 1.

Отметим, что теоретические расчеты Green and Hutson [25] не охватывают всех значений относительных кинетических энергий столкновений от нуля до бесконечности. Поэтому для выполнения правильной

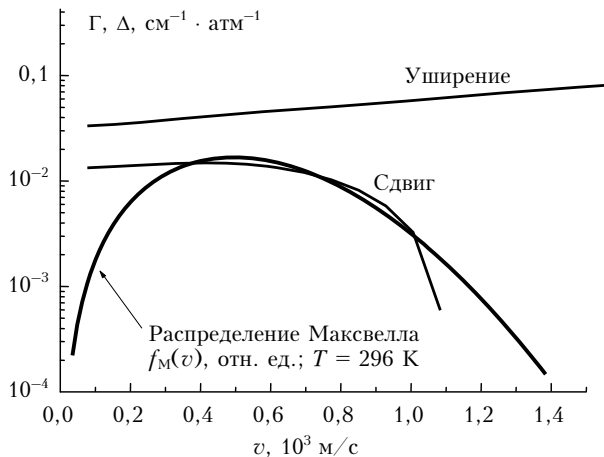


Рис. 1. Зависимость столкновительной полуширины и сдвига линии 0–2 $R(0)$ HF от абсолютной скорости молекул HF

свертки в (9) необходима экстраполяции имеющихся данных на случай малых и больших скоростей.

Для этой цели часто используется простой степенной закон (см., например, [22]). Функции $\Gamma(v)$ и $\Delta(v)$, показанные на рис. 1, были получены путем аппроксимации табличных данных Green and Hutson [25] формулами

$$\Gamma(v_{rel}) = a_w(v_{rel})^{b_w} \text{ и } \Delta(v_{rel}) = a_s(v_{rel})^{b_s}$$

с последующим применением свертки (9).

Из рис. 1 видно, что ширина и сдвиг спектральной линии HF 0–2 $R(0)$ практически не зависят от скорости молекул HF в довольно большой области около вершины максвелловского распределения при $T = 296$ К. Поэтому при интегрировании в выражениях (2) и (3) учет зависимостей $\Gamma(v)$ и $\Delta(v)$ при $T = 296$ К не должен оказывать сильного влияния на контур. Это подтверждают прямые расчеты формы линии по обобщенной модели при $\epsilon = 0,77$ (HF–Ar) и $\eta = 0$, приведенные на рис. 2, а.

Видно, что наибольшее влияние на спектральный контур зависимость $\Gamma(v)$ и $\Delta(v)$ от скорости

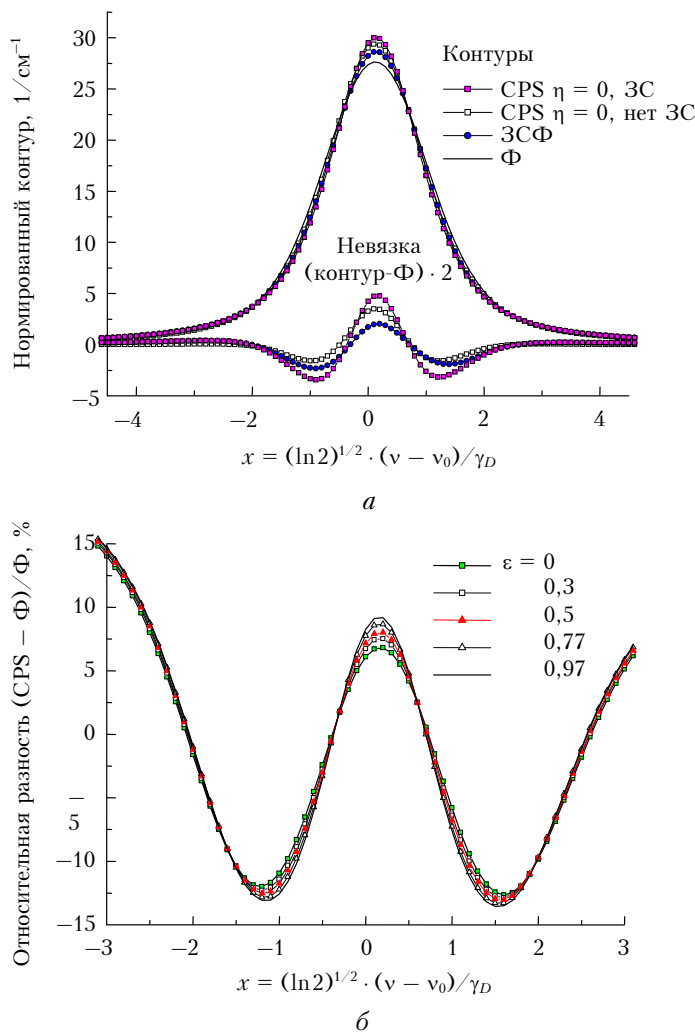


Рис. 2. Влияние зависимости от скорости уширения $\Gamma(v)$ и сдвига $\Delta(v)$ на расчетный контур линии 0–2 $R(0)$ HF (а) и расчетная зависимость обобщенного контура CPS от параметра «жесткости» столкновений ϵ (б) ($P = 100$ мм рт. ст., $T = 296$ К). Обозначения: ЗС – зависимость от скорости; Φ – контур Фойгта; ЗСФ – зависящий от скорости контур Фойгта; CPS – обобщенный контур Ciurylo–Pine–Szudy при $\epsilon = 0,77$ и $\eta = 0$

оказывает в центральной части линии, и различия между случаями ее учета и неучета составляют 2–4%. Эти различия, хотя и небольшие, все же важны для прецизионной спектроскопии. Видно также, что нет сколько-нибудь заметных дисперсионных структур в невязке, т.е. расчетный контур (при данных условиях $\varepsilon = 0,77$ и $\eta = 0$) не обладает заметной асимметрией.

На рис. 2, б приведена расчетная зависимость обобщенного контура CPS от параметра «силы» столкновений ε . Видно, что контур зависит от ε , особенно в центральной части. При этом предельные случаи «слабых» ($\varepsilon = 0$) и «сильных» ($\varepsilon = 1$) столкновений различаются примерно на 2,4%.

Рассмотрим возможные причины асимметрии формы линии HF, которая проявляется в спектральной зависимости невязки в виде структуры дисперсионного типа.

Первой причиной является зависимость сдвига $\Delta(\nu)$ от абсолютной скорости молекул HF [5, 6, 24]. Особо подчеркнем, что зависимость уширения линии $\Gamma(\nu)$ от абсолютной скорости не влияет на асимметрию контура. На рис. 3 приведены расчетные контуры в модели CPS (а) и их производные – дисперсионные кривые (б).

Ответить на вопрос о причинах асимметрии может помочь прямой расчет некоторого параметра, который ее характеризует. Параметр асимметрии рассчитывался исходя из кривой дисперсии (рис. 3, б) по формуле

$$\alpha = \frac{A_+ - |A_-|}{A_+ + |A_-|},$$

предложенной Pine [18], где A_+ и A_- – значения максимума и минимума кривой дисперсии. Аналогичные расчеты были проведены для серии экспериментальных контуров, приведенных в нашей работе [1, рис. 3].

На рис. 4 показаны экспериментальный и расчетные параметры асимметрии контура в зависимости от давления газа.

Видно, что обобщенная модель CPS при $\varepsilon = 0,77$ и $\eta = 0$ и зависящий от скорости контур Фойгта (частный случай модели CPS при $\eta = 0$ и $\nu_{diff} = 0$) дают близкие результаты, причем параметр асимметрии оказывается весьма малым. Экспериментальные же контуры обнаруживают существенно большую асимметрию. Отсюда следует, что зависимость сдвига от абсолютной скорости молекул HF не является основным механизмом, который обуславливает аномальную асимметрию линии 0–2 $R(0)$ HF.

Второй причиной асимметрии являются корреляции η_w и η_s между дефазировкой (уширением и сдвигом) и изменением скорости в столкновениях. Этот эффект впервые обсуждался в работе [3], а экспериментально исследовался в [17, 18]. Именно этот эффект считается сейчас ответственным за асимметрию линий HF в смеси с Ag при давлениях ниже атмосферного [16, 17].

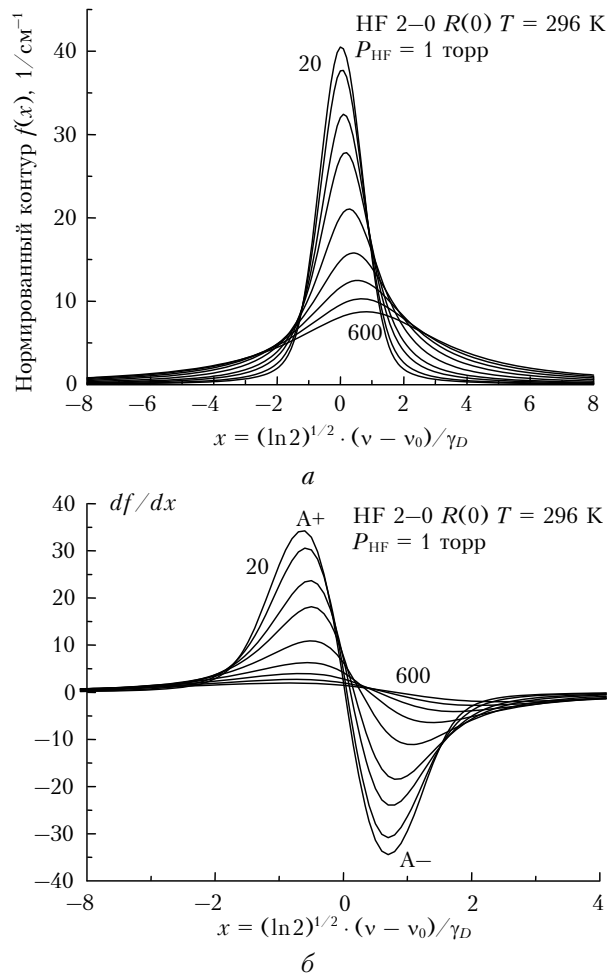


Рис. 3. Расчетные контуры CPS линии поглощения 0–2 $R(0)$ HF при различных полных давлениях смеси HF–Ag. Парциальное давление HF 1 мм рт. ст.; а – контур линии; б – производная контура линии по частоте (кривая дисперсии); $P = 20, 40, 80, 120, 200, 300, 400, 500, 600$ мм рт. ст. Параметры модели CPS $\varepsilon = 0,77$ и $\eta = 0$

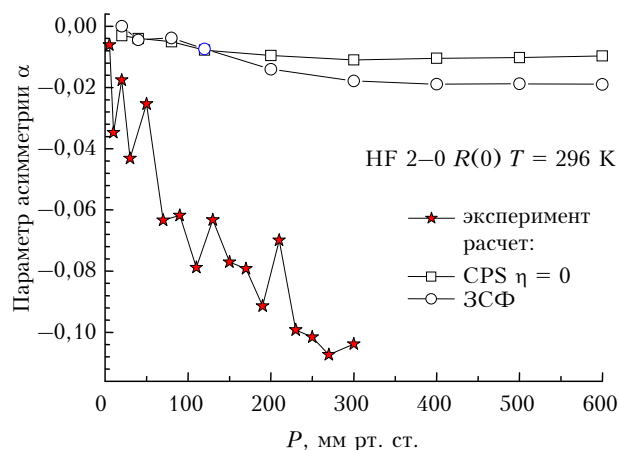


Рис. 4. Экспериментальный и расчетные параметры асимметрии контура линии поглощения 0–2 $R(0)$ HF при различных полных давлениях смеси HF–Ag. Парциальное давление HF 1 мм рт. ст. Параметр асимметрии рассчитан из кривой дисперсии (см. рис. 3, б). Обозначения те же, что и на рис. 2

Третьей причиной асимметрии контура линии могут быть эффекты неударности (т.е. конечности длительности столкновений) [10] и интерференции линий [11, 12]. Однако в исследуемом нами случае влияние интерференции мало из-за очень большого расстояния до соседних спектральных линий HF (79,1773 и 34,965 см⁻¹) в сравнении с полушириной в рассматриваемом интервале давлений смеси ($\gamma \leq 0,02$ см⁻¹). В наших условиях роль неударности, скорее всего, мала, так как среднее время столкновения при рассматриваемых давлениях меньше времени свободного пробега молекул (см. также [16], где делается аналогичный вывод: неударность доминирует лишь при давлениях больше атмосферного). Тем не менее сильная «склонность» молекул HF к образованию комплексов (см. ниже) может, на наш взгляд, повлиять (через образование нестабильных столкновительных комплексов) и на нарушение ударного приближения. Поэтому, строго говоря, вопрос о влиянии эффектов неударности в системе HF–Ar в наших условиях остается открытым и нуждается в отдельном рассмотрении.

Итак вопрос в том, какой из двух механизмов (корреляции η_w и η_s или неударность) является основным для HF–Ar, требует дополнительного исследования.

Четвертой причиной асимметрии контура может оказаться высокая химическая активность фтористого водорода [36], обычно приводящая в результате взаимодействия молекул HF между собой и с малыми газовыми составляющими атмосферы к образованию достаточно устойчивых газофазных комплексов различного состава [13, 37, 38]. Спектры ИК-поглощения таких комплексов могут формироваться не только в диапазоне основного колебания HF ($\lambda = 2,2\text{--}3,0$ мкм) [37, 39], но и в области 7000–8000 см⁻¹ [40], т.е. в диапазоне рассматриваемой нами обертоновой линии HF. Поэтому в смеси с аргоном следует ожидать присутствия комплексов Ar–HF, димеров HF–HF, а также цепочечных и циклических олигомеров HF различного состава [1].

В заключение следует отметить, что рассмотренные выше недостатки обобщенной модели CPS (неучет зависимости от скорости параметров v_{diff} , ϵ , η и др.), также могут повлиять на асимметрию линии.

Заключение

Основные результаты настоящей статьи заключаются в следующем.

1. Использование традиционных симметричных модельных контуров Раутиана и Галатри в рассмотренном нами случае асимметричной линии HF является неадекватной процедурой. Полученный «коэффициент сужения Дике», который содержат эти модели, в нашем случае не имеет никакого физического смысла. Отметим также, что неадекватность использованных при обработке эксперимента модельных контуров может вносить ошибку в коэффициент уширения линии.

2. Контур линии в рамках обобщенной модели Ciurylo–Pine–Szudy зависит от параметра «силы»

столкновений ϵ , особенно в центре линии. При этом предельные случаи «слабых» ($\epsilon = 0$) и «сильных» ($\epsilon = 1$) столкновений для HF 0–2 R(0) различаются примерно на 2%.

3. Наибольшее влияние на контур линии HF 0–2 R(0) зависимости уширения $\Gamma(\nu)$ и сдвига $\Delta(\nu)$ от абсолютной скорости молекул HF имеет место в центральной части. Различия между случаями учета и неучета этой зависимости достигают 2–4%.

4. Зависимость уширения линии $\Gamma(\nu)$ от абсолютной скорости молекул HF не влияет на асимметрию контура. Зависимость сдвига центра линии от скорости молекул HF не является основным механизмом, который обуславливает аномальную асимметрию линии 0–2 R(0) HF. Влияние интерференции в рассматриваемых условиях, по-видимому, незначительно. Вопрос о влиянии двух оставшихся механизмов – корреляции изменения скорости HF и уширения/сдвига (параметры η_w и η_s) и нарушения ударного приближения – является основным и требует дополнительного исследования. Следует также детально проанализировать спектр различных газофазных стабильных комплексов с участием HF (димеров, тримеров и др.) в области 7300–8000 см⁻¹.

5. Модель CPS в настоящем ее варианте является эклектичной, внутренне противоречивой и, по-видимому, не имеет перспектив для развития. При фитировании экспериментальных контуров с вариацией многочисленных параметров по методу наименьших квадратов ее использование обременительно из-за медленности вычислений и риска получения нереальных значений подгоняемых параметров. Необходимы другие, более простые и одновременно более строгие, модели контуров. Понятно, что эти два требования обычно несовместимы. В качестве альтернативы можно, в принципе, рассматривать более простые, чем CPS, модели контура [19] и [20] в пределах диапазона их применимости. С точки зрения строгости, перспективным, на наш взгляд, является построение полностью самосогласованных вычислительных схем, где процессы движения частиц в столкновениях и формирование спектрального контура рассматриваются с единых позиций (см., например, [41–43]).

Авторы благодарят F. Rohart, R. Ciurylo и A. Pine за полезные обсуждения и критические замечания, а также J. Hutson за любезное предоставление потенциала H6 (4, 3, 2) в форме фортрановской программы.

Работа выполнена при поддержке Роснауки (ГК № 16.515.11.5030).

1. *Набиев Ш.Ш., Иванов С.В., Понуровский Я.Я.* Исследование контура обертоновой спектральной линии HF методом диодной лазерной спектроскопии ближнего ИК-диапазона. I. Результаты эксперимента // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 24, № 10. С. 864–871.
2. *Galatry L.* Simultaneous effect of Doppler and foreign gas broadening on spectral lines // Phys. Rev. 1961. V. 122, N 4. P. 1218–1223.
3. *Раутиан С.Г., Собельман И.И.* Влияние столкновений на доплеровское уширение спектральных линий // Успехи физ. наук. 1966. Т. 90, вып. 2. С. 209–236.

4. *Dicke R.H.* The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines // *Phys. Rev.* 1953. V. 89, N 2. P. 472–473.
5. *Berman P.R.* Speed-dependent collisional width and shift parameters in spectral profiles // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1972. V. 12, N 9. P. 1331–1342.
6. *Ward J., Cooper J., Smith E.W.* Correlation effects in the theory of combined Doppler and pressure broadening. I. Classical theory // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1974. V. 14, N 7. P. 555–590.
7. *Lance B., Blanquet G., Walrand J., Bouanich J.-P.* On the speed-dependent hard collision lineshape models: Application to C_2H_2 perturbed by Xe // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 185, N 2. P. 262–271.
8. *Ciurylo R., Szudy J.* Speed-dependent pressure broadening and shift in the soft collision approximation // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1997. V. 57, N 3. P. 411–423.
9. *Ciurylo R., Jaworski R., Jurkowski J., Pine A.S., Szudy J.* Spectral line shapes modeled by a quadratic speed-dependent Galatry profile // *Phys. Rev. A.* 2001. V. 63, N 3. P. 032507-1–032507-7.
10. *Marteau Ph., Boulet C., Robert D.* Finite duration of collisions and vibrational dephasing effects on the Ar broadened HF infrared lineshapes: asymmetric profiles // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 80, N 6. P. 3632–3639.
11. *Pine A.S.* N_2 and Ar broadening line mixing in the P - and R -branches of the ν_3 band of CH_4 // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1997. V. 57, N 2. P. 157–176.
12. *Ciurylo R., Szudy J.* Line-mixing and collision-time asymmetry of spectral line shapes // *Phys. Rev. A.* 2001. V. 63, N 4. P. 042714-1–042714-6.
13. *Fraser G.T., Pine A.S.* Van der Waals potentials from the infrared spectra of rare gas–HF complexes // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 85, N 5. P. 2502–2515.
14. *Ciurylo R.* Shape of pressure and Doppler-broadened spectral lines in the core and near wings // *Phys. Rev. A.* 1998. V. 58, N 2. P. 1029–1039.
15. *Ciurylo R., Pine A.S., Szudy J.* A generalized speed-dependent line profile combining soft and hard partially correlated Dicke-narrowing collisions // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2001. V. 68, N 3. P. 257–271.
16. *Ciurylo R., Pine A.S.* Multispectrum fits of Ar-broadened HF with a generalized asymmetric lineshape: effects of correlation, hardness, speed dependence, and collision duration // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 208, N 2. P. 180–187.
17. *Pine A.S.* Line shape asymmetries in Ar-broadened HF ($v = 1-0$) in the Dicke-narrowing regime // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101, N 5. P. 3444–3452.
18. *Pine A.S.* Asymmetries and correlations in speed-dependent Dicke-narrowed line shapes of argon-broadened HF // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1999. V. 62, N 4. P. 397–432.
19. *Пархоменко А.И., Шалагин А.М.* Влияние зависимости частоты столкновений от скорости на эффект Дикке сужения спектральных линий // *Ж. эксперим. и теор. физ.* 2001. Т. 120, вып. 4(10). С. 830–845.
20. *Раутиан С.Г.* Универсальный асимптотический контур спектральной линии при малом доплеровском уширении // *Оптика и спектроскопия.* 2001. Т. 90, № 1. С. 36–47.
21. *Chandrasekhar S.* Stochastic Problems in Physics and Astronomy // *Rev. Mod. Phys.* 1943. V. 15, N 1. P. 1–89.
22. *Duggan P., Sinclair P.M., Berman R., May A.D., Drummond J.M.* Testing lineshape models: measurements for $v = 1-0$ CO broadened by He and Ar // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 186, N 1. P. 90–98.
23. *Luijendijk S.C.M.* On the shape of pressure-broadened absorption lines in the microwave region // *J. Phys. B.* 1977. V. 10, N 9. P. 1735–1739.
24. *Pickett H.M.* Effects of velocity averaging on the shapes of absorption lines // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73, N 12. P. 6090–6094.
25. *Green S., Hutson J.* Spectral line shape parameters for HF in a bath of Ar accurately predicted by a potential inferred from the spectra of the van der Waals dimer // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100, N 2. P. 891–898.
26. *Hutson J.M.* Vibrational dependence of the anisotropic intermolecular potential of Ar–HF // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96, N 9. P. 6752–6767.
27. *Keilson J., Störer J.E.* On Brownian motion, Boltzmann's equation and the Fokker–Planck equation // *Quart. Appl. Math.* 1952. V. 10. P. 243–253.
28. *Borenstein M., Lamb W.E.* Effect of velocity changing collisions on the output of a gas laser // *Phys. Rev. A.* 1972. V. 5, N 3. P. 1029–1039.
29. *Ivanov S.V., Nguyen L., Buldyreva J.* Comparative analysis of purely classical and semiclassical approaches to collision line broadening of polyatomic molecules: I. C_2H_2 –Ar case // *J. Mol. Spectrosc.* 2005. V. 233, N 1. P. 60–67.
30. *Pattengill M.D.* On the use of body-fixed coordinates in classical scattering calculations: planar trajectory approximation for rotational excitation // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 66, N 11. P. 5042–5045.
31. *Gordon R.G.* Theory of the width and shift of molecular spectral lines in gases // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 44, N 8. P. 3083–3089.
32. *Gordon R.G.* Semiclassical theory of spectra and relaxation in molecular gases // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 45, N 5. P. 1649–1655.
33. *Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд П.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 417 с.
34. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике для научных работников и инженеров. Определение, теоремы, формулы. 4-е изд. М.: Наука, Физматлит, 1978. 551 с.
35. *Бёрд Г.* Молекулярная газовая динамика. М.: Мир, 1981. С. 39–40.
36. *Chemical properties handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals* / Ed. C.L. Yaws. L.: McGraw-Hill, 1999. 779 p.
37. *Зверева Н.А., Набиев Ш.Ш., Надеждинский А.И., Пономарев Ю.Н., Ставровский Д.Б., Чернин С.М., Шубенкина Т.А.* ИК-спектры фтористого водорода и его ассоциатов с водой в условиях реальной атмосферы // *Оптика атмосф. и океана.* 2001. Т. 14, № 12. С. 1099–1102.
38. *Богдан Т.В., Грановский А.А., Немухин А.В.* Структура молекулярных кластеров с водородными связями: олигомеры фторида водорода // *Вестн. МГУ. Сер. 2.* 2000. Т. 41, № 2. С. 98–100.
39. *Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Немухин А.В.* Валентные колебания и строение кластеров $(HF)_n$ ($n = 4-8$) // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1997. № 3. С. 435–443.
40. *Зверева Н.А., Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н.* Структура и свойства молекулярных комплексов воды с малыми газовыми составляющими атмосферы. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2003. 140 с.
41. *Herman R.M.* Toward a unified impact theory for everything concerning neutral species line shapes // *Spectral Line Shapes.* V. 11 / Ed. J. Seidel. N.Y.: American Institute of Physics, 2001. P. 237–243.
42. *Herman R.M.* Unified impact theory for velocity-changing effects and speed dependencies in neutral species

lineshapes // Int. J. Spectrosc. 2010. V. 2010. Article ID 306392. P. 1–9.
43. *Herman R.M.* Unified classical path impact theory for velocity-change effects in isolated spectral lines // 20-th

Int. Conf. on Spectral Line Shapes. St. John's, Newfoundland, Canada, 6–11 June 2010 / Ed. John K.C. Lewis, Adriana Predoi-Cross. Melville, New York, 2010. AIP Conference Proc., 1290. P. 1–5.

Sh.Sh. Nabiev, S.V. Ivanov, Ya.Ya. Ponurovskii. Near IR TDLS study of HF first overtone line shape.

II. Theoretical analysis.

The results of theoretical study of the HF first overtone vibration-rotational absorption spectral line profile (the transition $0-2 R(0)$), broadened by Ar (mixture HF:Ar = 1:150, $T = 295$ K, $P = 10 \div 300$ Torr) are presented. Generalized model of Ciurylo, Pine, and Szudy for the spectral line profile was selected for our study of different physical mechanisms influencing spectral line shape. The shortcomings of the indicated model are revealed by the way of validation of its basic assumptions using method of classical trajectories. Special consideration is given to the elucidation of the nature of anomalous asymmetry of the HF spectral line shape.