

И.М. Григорьев, А.В. Доманская, М.В. Тонков, Н.Н. Филиппов

Трансформация контуров полос тетраэдрических молекул и проявление кориолисовых взаимодействий

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского университета

Поступила в редакцию 27.12.2002 г.

Изучены спектры ИК-поглощения газовых смесей CF_4 с гелием и аргоном в области основных полос при давлениях возмущающих газов от 0,5 до 300 атм. Анализ полос выявил ряд особенностей, указывающих на существенное влияние интерференции линий на контур полосы. Коэффициенты уширения ветви Q существенно меньше, чем для отдельных колебательно-вращательных линий, и сильно различаются для смесей с гелием и аргоном. Определены коэффициенты уширения J -мультиплетов. Для расчета формы полос предложена релаксационная матрица, построенная как линейная комбинация матриц для предельных случаев сильных и слабых столкновений. Такая модель хорошо описывает весь набор экспериментальных данных при одном варьируемом параметре, характеризующем силу столкновения.

Трансформация колебательно-вращательных полос в спектрах молекул при изменении давления газа не сводится просто к уширению образующих их линий. В ряде случаев при перекрывании линий возникают эффекты неаддитивности, связанные с релаксационными процессами в поглощающих молекулах, эти эффекты принято называть интерференцией линий. Наиболее подробно это явление изучено для двухатомных и линейных молекул, однако в последние годы появились работы, посвященные более сложным системам, таким как, например, тетраэдрические молекулы [1–4].

В этих работах было показано, что в трансформации колебательно-вращательных полос этих молекул можно выделить три этапа. На первом этапе интерференция линий существенно влияет на изменение формы расщепленных за счет тетраэдрических возмущений J -мультиплетов. В спектрах метана такой эффект проявляется в интервале давлений приблизительно 0,5–5 атм, при этом отклонение наблюдаемых коэффициентов поглощения от простой суммы лоренцевских линий может превышать двукратное [4].

При более высоких давлениях наблюдается интерференция линий разных J -мультиплетов внутри колебательно-вращательных ветвей, в первую очередь такое явление становится заметным для Q -ветви. В спектре CH_4 это происходит при давлении около 10 атм. При дальнейшем повышении давления начинает проявляться взаимодействие ветвей, что приводит к сильной трансформации полосы как целого. Для метана это происходит только при переходе в конденсированное состояние.

В настоящей статье представлены предварительные результаты исследования изменения формы колебательно-вращательных полос тетрафторметана (CF_4) при росте давления возмущающих газов (He , Ar).

Для этой молекулы, вследствие того что величина ее вращательной постоянной на порядок меньше, чем у молекулы CH_4 , все эти этапы реализуются при гораздо меньших давлениях.

Спектры газовых смесей CF_4 с гелием и аргоном получены при давлениях от долей атмосферы до 300 атм. Спектры образцов низкого давления изучены с использованием Фурье-спектрометра Bruker HR-120 в университете Ренн 1 (Франция) с разрешением до $0,02\text{ см}^{-1}$ в обычных газовых кюветах. При высоком давлении газов спектры получены в Санкт-Петербургском университете (Россия) на Фурье-спектрометре Bruker IFS-28 с разрешением $0,6\text{ см}^{-1}$. Газовые образцы помещались в изготовленные для этих измерений кюветы высокого давления с окнами из флюорита или KRS-5.

Низкое давление

Для молекулы CF_4 при давлении около 1 атм структура J -мультиплетов практически замьта и наблюдается существенное перекрывание линий. При таком давлении начинается второй этап трансформации контура – замывание всей вращательной ветви, сопровождаемое интерференцией линий разных мультиплетов.

Молекула CF_4 имеет только две активные в ИК-поглощении полосы типа F_2 . Из-за сильно отличающихся друг от друга величин кориолисовых постоянных ($\zeta_3 = 0,86$ и $\zeta_4 = -0,36$) колебательно-вращательные полосы ν_3 и ν_4 имеют совершенно разные контуры. Вращательная структура полосы ν_3 очень плотная, а полоса ν_4 гораздо шире. Кроме того, ветвь P полосы ν_3 сильно искажена наложением полос горячих переходов. По этой причине основные исследования проведены для полосы ν_4 . Кроме того, мы наблюдали рядом с полосой ν_4 запрещенную полосу ν_2

типа E . Аналогичная полоса $\nu_1 + \nu_2$ (E) также наблюдалась рядом с полосой ν_3 . Обе эти полосы индуцированы кориолисовыми взаимодействиями.

При перекрывании линий с ростом давления наиболее заметные расхождения рассчитанного в аддитивном приближении контура и экспериментального обычно наблюдаются в области ветвей Q . Действительно, такие эффекты мы наблюдали уже при атмосферном давлении (рис. 1).

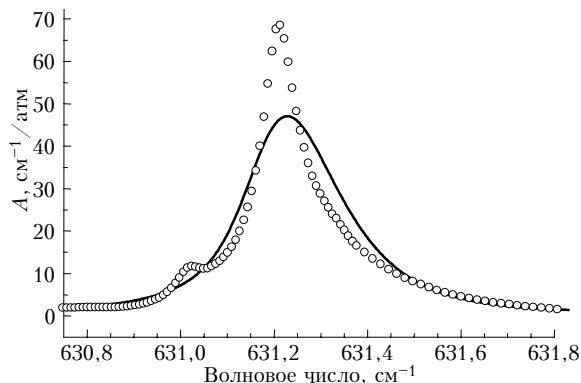


Рис. 1. Спектр смеси $\text{CF}_4 + \text{He}$ при давлении 1 атм области Q -ветви полосы ν_4 . Точки – экспериментальные данные, кривая рассчитана как сумма лоренцевских линий без учета горячих переходов

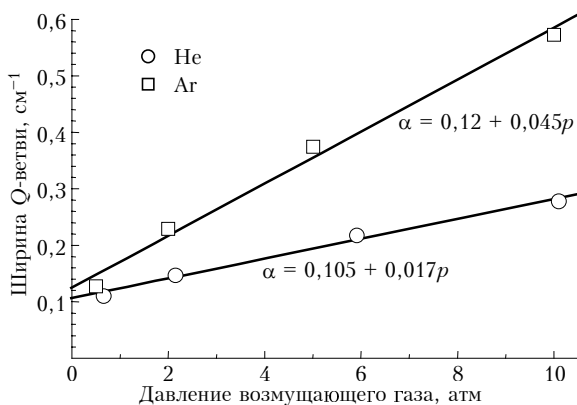


Рис. 2. Зависимость ширины α -ветви Q полосы ν_4 CF_4 от давления возмущающего газа

Ширины ветвей Q при повышении давления растут гораздо медленнее, чем это наблюдается для отдельных колебательно-вращательных линий: соответствующие коэффициенты уширения для Q -ветвей на порядок меньше, чем для линий. Кроме того, коэффициенты уширения ветви Q для смесей с гелием и аргоном отличаются более чем в 2 раза (рис. 2), в то время как для отдельных линий эти величины обычно близки. Подобные закономерности в трансформации ветви показывают, что ее форма существенно определяется влиянием интерференции линий.

Интересно отметить, что полученные нами коэффициенты уширений ветви Q полосы ν_4 CF_4 ($0,017 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ – He и $0,045 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ – Ar) практически совпадают с измеренными ранее [5] коэффициентами для Q -ветвей полос CO_2 для соответствующих смесей ($0,0154 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ – He и $0,043 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ – Ar).

Коэффициенты уширения ветвей Q для полос типа E , индуцированных кориолисовыми взаимодействиями, оказываются меньше, чем для разрешенных полос типа F_2 . Особенно мало это значение при уширении гелием – для полосы $\nu_1 + \nu_2$ всего $0,008 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$, благодаря чему структура ветвей у этой полосы сохраняется даже при 300 атм. Для смеси с аргоном этот коэффициент больше ($0,03 \text{ см}^{-1}$), но все равно он не превосходит соответствующую величину для разрешенных полос. Также заметно меньше оказывается уширение ветви Q полосы ν_2 чистого CF_4 ($0,08 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$), чем Q -ветвей чистого CO_2 ($0,12 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$). На наш взгляд, такой результат может быть связан с различиями в структуре P - и R -ветвей разрешенных полос и полос, индуцированных кориолисовыми взаимодействиями.

В условиях, когда вращательная структура ветви Q полностью замыка, релаксационные процессы, связанные со спектральным обменом внутри данной ветви, уже не оказывают заметного влияния на ее ширину. Ширина в этом случае определяется интерференцией ее линий с линиями соседних ветвей. В то же время распределение интенсивности в колебательно-вращательной структуре ветвей P и R различно для разрешенных полос и индуцированных кориолисовыми взаимодействиями. В первом случае интенсивность линий пропорциональна $J^2 \exp[-E(J)/kT]$, во втором случае она определяется фактором $J^4 \exp[-E(J)/kT]$. Это значит, что наиболее сильные линии ветвей P и R индуцированной полосы отвечают большим квантовым числам, а линии с низкими J эффективно становятся слабее. Это различие, по-видимому, и определяет разницу в коэффициентах уширения Q -ветвей этих полос.

При давлениях около 1 атм структура J -мультиплетов в колебательно-вращательных полосах CF_4 замыкается, и при достаточно большом расстоянии между ними, как в полосе ν_4 , они уширяются как отдельные линии. Однако их трансформация похожа на ту, что имеет место для ветви Q , т.е. при экстраполяции к нулевому давлению линия имеет остаточную ширину, обусловленную тетраэдрическим расщеплением. Описав зависимость полной ширины линий α от давления p функцией

$$\alpha(p) = \alpha_0 + \gamma p, \quad (1)$$

мы оценили коэффициенты уширения γ . Полученные величины γ для смесей CF_4 с He и Ar представлены на рис. 3. Интересно отметить, что найденные коэффициенты уширения мультиплетов меньше, чем для одиночных линий, они также обладают заметной зависимостью от числа J даже для смеси с гелием, чего, как правило, не наблюдается для одиночных линий. Найденные коэффициенты уширения были использованы в дальнейших расчетах контуров полосы ν_4 .

Необходимые для расчетов частоты линий были взяты из работы [6]. Мы обнаружили, что теоретическое соотношение интенсивностей ветвей для жесткого ротатора $I(P + R)/I(Q) = 2$ не соответствует

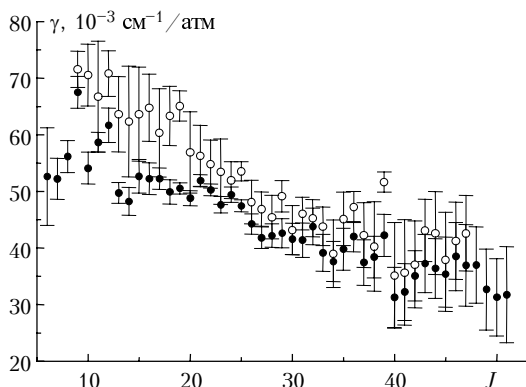


Рис. 3. Коэффициенты уширения мультиплетов полосы ν_4 CF_4 гелием (o) и аргонем (•)

найденной в нашей работе экспериментальной величине 2,23; последняя и была принята в наших расчетах интенсивностей линий. Внутри ветви распределение интенсивностей линий было рассчитано по формулам для жесткого ротатора с модернизацией на найденный нами эмпирический фактор Германна–Уоллиса $F(J) = (1 + cJ)^2$ при параметре $c = 0,002$.

Форма полосы при высоком давлении

Наиболее распространенный метод расчета формы колебательно-вращательных полос, образованных перекрывающимися линиями, использует хорошо известное выражение

$$A(\omega) = \frac{4\pi^2(\omega + \omega_0)}{3\hbar c} \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar(\omega + \omega_0)}{kT}\right) \right] \Phi(\omega), \quad (2)$$

где ω – расстройка частоты, измеренная от начала полосы ω_0 ; $\Phi(\omega)$ – спектральная функция, которая содержит основную информацию о контуре полосы. Использование формализма пространства Лиувилля позволяет записать спектральную функцию следующим образом:

$$\Phi(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \langle \langle M | \frac{1}{i(\omega - \mathbf{L}_0) + \mathbf{\Gamma}} | M \rangle \rangle, \quad (3)$$

где $|M\rangle$ – оператор дипольного момента, который является вектором в этом пространстве, а оператор \mathbf{L}_0 образует диагональную матрицу вращательных частот молекулы, отсчитанных от начала полосы. Оператор $\mathbf{\Gamma}$ образует релаксационную матрицу вращательных переходов. Диагональные элементы действительной части этой матрицы определяют ширины линий, а недиагональные ответственны за эффекты интерференции линий. Мнимая часть этой матрицы связана со сдвигами линий, обычно ею можно пренебречь.

Определение матрицы вращательной релаксации является главным этапом расчета спектрального контура. В принципе, ее можно вычислить методами *ab initio*, однако такие расчеты чрезвычайно громоздки и выполнены только для отдельных случаев. По этой причине приходится разрабатывать различные эмпирические методы.

Простейшая модель релаксационной матрицы использует приближение сильных столкновений, в котором для полной релаксации достаточно, чтобы все молекулы испытали в среднем по одному столкновению. В такой модели можно записать элементы релаксационной матрицы и обратить матрицу в выражении (3) аналитически.

Модель сильных столкновений дает хорошие результаты для чистых газов [7], но для полосы ν_4 CF_4 в смеси с аргонем это оказалось не так. Ширина ветви Q в рассчитанном спектре оказывается заметно больше, чем в спектре, полученном в эксперименте (рис. 4).

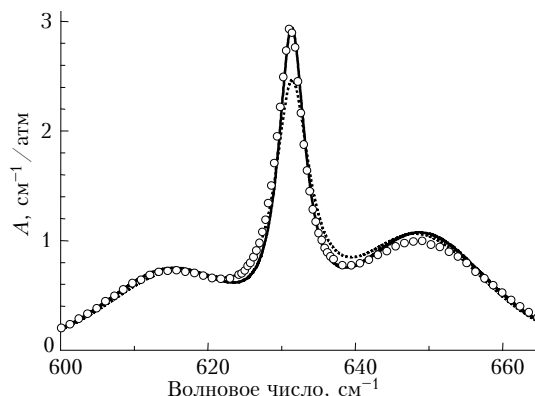


Рис. 4. Спектр CF_4 в смеси с аргонем при 100 атм, полоса ν_4 . Точки – эксперимент, сплошная кривая – расчет с матрицей $\mathbf{\Gamma} = 0,7\mathbf{\Gamma}^{\text{strong}} + 0,3\mathbf{\Gamma}^{\text{weak}}$, пунктир – сильные столкновения

Еще хуже ситуация для смесей с гелием. Мы объяснили этот факт тем, что реальные столкновения для этих пар не могут считаться сильными. Чтобы исправить положение, мы для расчетов контуров использовали матрицу, составленную в виде линейной комбинации матрицы сильных столкновений ($\mathbf{\Gamma}^{\text{strong}}$) и матрицы слабых столкновений ($\mathbf{\Gamma}^{\text{weak}}$). Последняя предполагает, что каждая линия взаимодействует только с двумя ближайшими соседями. Новая матрица имеет вид

$$\mathbf{\Gamma} = C \mathbf{\Gamma}^{\text{strong}} + (1 - C) \mathbf{\Gamma}^{\text{weak}}. \quad (4)$$

Такую модель можно назвать моделью варьируемой силы столкновений. Отметим, что похожую на предложенную нами матрицу $\mathbf{\Gamma}^{\text{weak}}$ ранее ввел Розенкранц [8] для расчета спектра кислорода в субмиллиметровом диапазоне. Однако при этом он использовал правило сумм для матричных элементов, которое применимо только для изотропного комбинационного рассеяния, но не для поглощения. В нашей модели мы рассчитывали матрицу $\mathbf{\Gamma}^{\text{weak}}$, используя условия симметрии и правило сумм для линий каждой ветви:

$$\mathbf{\Gamma}_{J,J}^{\text{weak}} = -\frac{1}{\sqrt{A_J}} \sum_{J'=J\pm 1} \sqrt{A_{J'}} \mathbf{\Gamma}_{J,J'}^{\text{weak}}, \quad (5)$$

где A_J – интенсивность линии. Определенная таким образом релаксационная матрица не позволяет обрабатывать аналитически выражение (3), однако численное

обращение не занимает много машинного времени, поскольку матрица Γ^{weak} очень проста.

Предложенная модель при подборе одного коэффициента C по одному из экспериментальных спектров для каждой смеси обеспечивает хорошее описание формы полосы (рис. 4, 5), которое сохраняется для всего набора полученных контуров. Найденные величины коэффициентов веса матрицы сильных столкновений $C = 0,7$ для смеси с аргоном и $C = 0,08$ для смеси с гелием показывают, что даже для смеси с аргоном столкновения не могут считаться сильными, а для столкновений с гелием они близки к слабым.

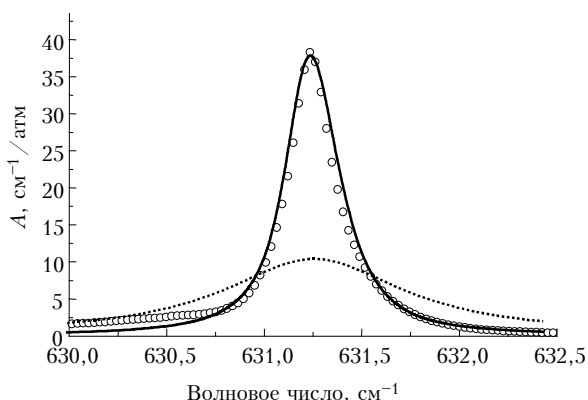


Рис. 5. Спектр CF_4 в гелии при 10 атм в области Q -ветви полосы ν_4 . Точки – эксперимент, пунктирная кривая – сумма лоренцевских линий, сплошная кривая – расчет с матрицей $\Gamma = 0,08\Gamma^{\text{strong}} + 0,92\Gamma^{\text{weak}}$

Результаты работы указывают на существенную роль интерференции линий в формировании контуров полос CF_4 в газовых смесях и перспективность использования предложенной модели для проведения расчетов контура.

I.M. Grigoriev, A.V. Domanskaya, M.V. Tonkov, N.N. Filippov. Shape transformation in the spectra of spherical top molecules: manifestation of Coriolis interaction.

We studied IR absorption spectra of gaseous CF_4 mixed with Ar and He in the ν_4 band region at buffer gas pressures from 0.5 to 300 atm. The line mixing effects seems to influence essentially the band shape. The pressure induced broadening of the Q -branch is prominently less than that of individual vibration-rotation lines and depends on a buffer molecule. The broadening coefficients for J -multiplets are determined. For bandshape calculations we propose the model relaxation matrix taken as a linear combination of the matrices for weak and strong collision limit cases. This model with one fitting parameter characterizing the intensity of collisions provides an appropriate description of the obtained data set.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Программы «Университеты России».

1. Pine A.S. N_2 and Ar broadening and 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
2. Pieroni D., Nguyen-Van-Thanh, Brodbeck C., Claveau C., Valentin A., Hartmann J.-M., Gabard T., Champion J.-P., Bermejo D., Domenech J.L. Experimental and theoretical study of line mixing in methane spectra. I. The N_2 -broadened ν_3 band at room temperature // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. N 16. P. 7717–7732.
3. Pieroni D., Nguyen-Van-Thanh, Brodbeck C., Hartmann J.-M., Gabard T., Champion J.-P., Bermejo D., Domenech J.L., Claveau C., Valentin A., Tonkov M.V., Grigoriev I.M., Le Doucen R. Experimental and theoretical study of line mixing in methane spectra. II. Influence of the collision partner (He and Ar) in the ν_3 IR band // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. N 15. P. 6850–6863.
4. Grigoriev I.M., Filippov N.N., Tonkov M.V., Champion J.P., Gabard T., Le Doucen R. Line parameters and shapes of high clusters: R branch of the ν_3 band of CH_4 in He mixtures // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2002. V. 74. N 4. P. 431–443.
5. Tonkov M.V., Boissoles J., Le Doucen R., Khalil B., Thibault F. Q -branch shapes of CO_2 spectrum in 15 μm region: experiment // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1996. V. 55. № 3. P. 321–334.
6. McDowell R.S., Reisfeld M.J., Galbraith H.W., Krohn B.J., Flicher H., Kennedy R.C., Aldridge J.P., Nereson N.G. High-Resolution Spectroscopy of the 16- μm Bending Fundamental of CF_4 // J. Mol. Spectrosc. 1980. V. 83. N 2. P. 440–450.
7. Filippov N.N., Ogibalov V.P., Tonkov M.V. Line mixing effect on the pure CO_2 absorption in the 15 μm region // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2002. V. 72. № 4. P. 315–325.
8. Rosenkranz P.W. Shape of the 5 mm oxygen band in the atmosphere // IEEE Trans. Antennas and Propag. 1975. V. AP-23. N 4. P. 498–506.