

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ  
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК: 544-13, 544-14, 544-161

ТРАНСФОРМАЦИЯ КОМПЛЕКСНОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ  
ВОСПРИИМЧИВОСТИ ЛИНЕЙНОЙ МОЛЕКУЛЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
СТОЛКНОВЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ПОЛОСЫ  $\nu_3$  ДИОКСИДА УГЛЕРОДА<sup>1</sup>

© 2024 г. А. П. Коузов<sup>a, \*</sup>, Н. Н. Филиппов<sup>a</sup>, Н. И. Егорова<sup>b</sup>, Р. Е. Асфин<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет, Санкт-Петербург 199034, Россия

<sup>b</sup>Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, Санкт-Петербург 196105, Россия

\*e-mail: a.kouзов@spbu.ru

Поступила в редакцию 27. 09. 2023 г.

После доработки 27. 09. 2023 г.

Принята к публикации 06. 11. 2023 г.

На основе квантовой модели сильных столкновений впервые прослежена одновременная трансформация обеих компонент комплексной изотропной колебательной восприимчивости, происходящая при увеличении плотности газа, состоящего из линейных молекул. В качестве примера подробно рассматривается колебательная восприимчивость молекулы  $\text{CO}_2$  в области фундаментальной полосы  $\nu_3$ . Выяснено, что внутри области аномальной дисперсии, примыкающей к частоте  $\nu_3$ , существует спектральный интервал, характеризующийся положительной дисперсией и существующий в достаточно широком интервале давлений. При повышении давления этот интервал сужается и исчезает при плотности порядка 100 Амага, приводящему к полному замытию ветвевой структуры полосы поглощения. Показано, что для количественной интерпретации спектра вещественной части восприимчивости учет спектрального обмена между линиями вращательной структуры полосы необходим в той же мере, как и для создания корректной картины трансформации спектра поглощения.

*Ключевые слова:* ударное уширение, дисперсия комплексной колебательной поляризуемости линейных молекул

DOI: 10.31857/S0044453724050075, EDN: PJXZAV

## ВВЕДЕНИЕ

Как известно, столкновения не только обуславливают уширение линий вращательной структуры колебательных полос [1], но и приводят к так наз. эффекту смешения линий (Line Mixing, LM) [2, 3], связанному со столкновительным переносом интенсивности из одной линии в другую. Первая теоретическая работа в этой области принадлежит Алексею и Собельману [4], показавшим, что LM может кардинально изменять контуры полос изотропного комбинационного рассеяния (КР), а в случае высоких давлений приводить к уменьшению их полуширин. Работа стимулировала большое количество исследований, базирующихся в настоящее время на концепции вращательной релаксационной матрицы  $\Gamma$ , недиагональная часть которой и ответственна за LM. Расчетам и моделированию этой матрицы для различных спектроскопических методов (ИК поглощения, КР, нелинейной оптики) посвящено огромное количество

работ (см., например, обзор [3]). Помимо чисто академических проблем динамики сжатых газов, исследования вращательной  $\Gamma$ -матрицы имеют огромное значение для развития ряда прикладных методов, например, для интерпретации спутниковых измерений спектров земной и планетных атмосфер и оптического зондажа газов в камерах сгорания и соплах реактивных двигателей.

Ниже мы не будем рассматривать спектры КР, контуры которых формируются динамикой квадратичных флуктуаций молекулярной поляризуемости в реальном газе, и ограничимся случаем ИК-откликов, определяемых динамикой колебательного дипольного момента. В последнем случае стандартным методом является изучение влияния столкновений на контуры колебательных полос ИК поглощения, которое определяется мнимой частью линейной колебательной восприимчивости  $A_v''(\omega)$ . Насколько нам известно, сопутствующая трансформация вещественной части восприимчивости  $A_v'(\omega)$  остается неизученной, что и исследуется в настоящей работе. Заметим, что при известной

<sup>1</sup> Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

Г-матрице расчет  $A_v'(\omega)$  не представляет трудностей и позволяет не прибегать к преобразованиям Крамерса–Кронига, связывающим обе части  $A_v(\omega)$ .

Моделирование  $A_v'(\omega)$  дает возможность нахождения резонансной части показателя преломления  $n(\omega)$  – фундаментальной характеристики, знание которой необходимо для расчетов когерентных нелинейно-оптических откликов и процессов переноса излучения, а также характеристик резонансного переизлучения фотонов веществом.

### ОСНОВЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ПОДХОДА

Ниже будем рассматривать чисто колебательный вклад  $n_v(\omega)$  в  $n(\omega)$  вблизи дипольно-разрешенного колебательного перехода в газе умеренной плотности. В этой области вращательные и электронные слагаемые  $n(\omega)$  пропорциональны числу молекул  $d$  в единице объема и имеют слабую и независимую от плотности газа дисперсию. Используя линейную связь  $A_v'(\omega)$  с изотропной частью колебательной молекулярной поляризуемости  $\alpha_v(\omega)$ , имеем простое уравнение [5]

$$n_v(\omega) = 1 + 2\pi d \alpha_v'(\omega), \quad (1)$$

в котором  $\alpha_v(\omega)$  имеет весьма сложный характер зависимости от  $d$ , обусловленный вращательной релаксацией. Квантовый формализм Лиувилля приводит к выражению<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} \alpha_v(\omega) &= \frac{m_v^2}{3} \text{Tr} X [L_0 - \Delta\omega - i\Gamma]^{-1} X = \\ &= \frac{m_v^2}{3} \sum_{KK'} X_K X_{K'} [L_0 - \Delta\omega - i\Gamma]_{KK'}^{-1}, \end{aligned} \quad (2)$$

где индексы  $K$  и  $K'$  символически нумеруют пары состояний  $(i, f)$  и  $(i', f')$ , отвечающих за разрешенные вращательные переходы внутри полосы, а  $\Delta\omega$  есть девиация от частоты колебательного перехода  $\omega_v$ . В этом уравнении,  $X_K = \sqrt{\rho_{ii} m_{if}}$  где  $\rho_{ii}$  есть вращательный фактор Больцмана, а через обозначен приведенный вращательный матричный элемент дипольного момента. Собственные значения вращательного лиувиллиана  $L_0$  суть частоты  $\omega_K$  разрешенных вращательных переходов, а  $m_v^2$  есть квадрат колебательного матричного элемента. Трудности использования (2) обусловлены как бесконечной размерностью матрицы  $\Gamma$ , так и отсутствием исчерпывающих данных о ее наиболее значимых элементах для подавляющего числа

<sup>2</sup> В этом уравнении мы пренебрегли антирезонансной составляющей  $\alpha_v(\omega)$ , которая практически не влияет на контур  $n(\omega)$  вблизи колебательной частоты  $\omega_v$  и лишь привносит постоянную добавку в колебательную поляризуемость, равную четвертой части ее статического значения.

молекул. Для преодоления этих препятствий приходится постулировать вид этой матрицы с учетом ее общих свойств и характера столкновений. Одной из наиболее популярных моделей  $\Gamma$  является модель сильных столкновений (SC), разработанная как для классических [1], так и для квантовых ротаторов [6–10]. Модель предполагает полную термализацию вероятности состояний после столкновения при любой энергии исходного состояния. Это делает SC реалистичной для медленных ротаторов, чьи состояния легко сбиваются ударами буферных частиц. Ранее она была успешно опробована для моделирования огибающих колебательных полос  $\text{CO}_2$  различной природы [8, 11–13].

Привлекательной чертой SC является возможность аналитического обращения спектральной матрицы в выражения (2). Примечательно, что в квантовом случае результат оказывается даже проще, чем в классическом [1]. В первоначальной формулировке (SC1) [6–9] квантовая матрица  $\Gamma_{SC}$  выражалась через матрицы проектирования на вектор  $X$  пространства Лиувилля, базис которого построен из операторов разрешенных оптических переходов, и содержала всего один параметр  $\gamma$ , имеющий смысл средней полуширины вращательных компонент. Отметим также, применение SC1 воспроизводит результат для спектральной функции, полученный ранее [10]

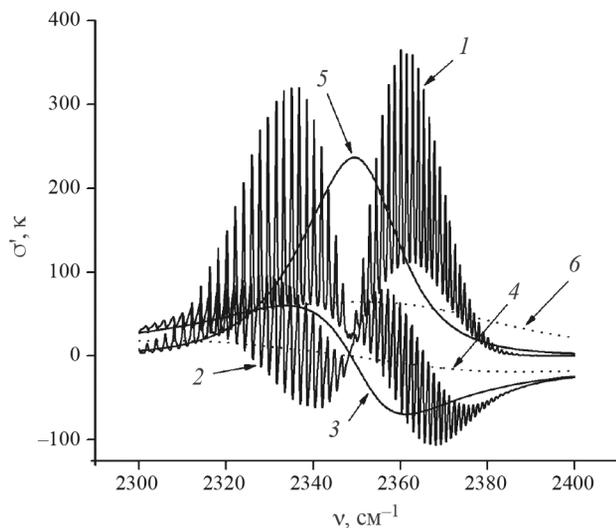
Очевидно, что однопараметрическая модель SC1 не позволяет точно воспроизвести спектр при малых давлениях, поскольку на практике полуширины  $\gamma_K$  всегда зависят от комбинирующих состояний. Усовершенствованная модель SC2 [7] содержит такую зависимость и, если ее взять из опытных данных, то SC2 будет идеально воспроизводить экспериментальный спектр поглощения при низких давлениях. Позже было показано [7], что SC2, подобно SC1, приводит к простому аналитическому выражению спектра и предсказывает коллапс структуры полосы поглощения, обусловленный эффектом интерференции линий при увеличении давления. Вводя статическое значение колебательной поляризуемости  $\alpha_v = 2m_v^2 / 3\hbar\omega_v$ , результат SC2 [7] можно записать в безразмерном виде

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &\equiv \frac{2\alpha_v(\omega)}{\alpha_v} = \\ &= \omega_v \{ S_0(\Delta\omega) + S_1^2(\Delta\omega) / [\gamma - iS_2(\Delta\omega)] \}, \end{aligned} \quad (3)$$

где спектральные функции  $S_n$  ( $n=0,1,2$ ) определены как

$$S_n(\Delta\omega) = \sum_K \frac{X_K^2 \gamma_K^n}{\omega_K - \Delta\omega - i\gamma_K}, \quad (4)$$

Интерпретация результата (3) весьма проста. Его первое слагаемое в фигурных скобках



**Рис. 1.** Результаты расчетов действительной  $\sigma'$  (кривые 2–4) и мнимой  $\kappa$  (кривые 1, 5 и 6) частей поляризуемости (см. текст) при низкой (2 Амага, кривые 1 и 2) и высокой (200 Амага, кривые 3–6) плотностях  $\text{CO}_2$  с учетом LM (сплошные линии) и без учета (точечные кривые).

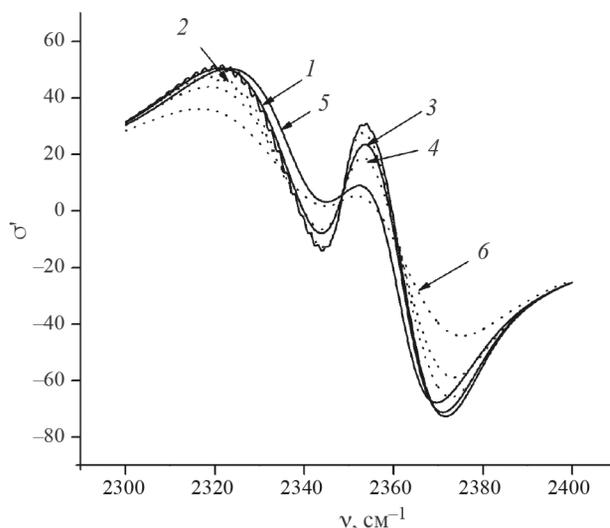
соответствует невзаимодействующим линиям. Второе слагаемое обусловлено эффектом LM и пренебрежимо мало при низких давлениях (малые скорости релаксации), однако с увеличением плотности газа оно растет и все более компенсирует роль первого слагаемого, приводя к спектральному коллапсу и сужению контура мнимой части восприимчивости.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве объекта расчетов была выбрана полоса  $\nu_3$  ( $2349 \text{ см}^{-1}$ )<sup>3</sup> чистого диоксида углерода, как газа, имеющего большое значение для различных приложений. Исследованный интервал приведенных плотностей<sup>4</sup> газа  $d^*$  составлял 2–200 Амага, в котором доминируют бинарные столкновения. Значение колебательного матричного элемента в атомных единицах (а.е.)  $m_\nu = 0.128$  было взято из работы [14], а спектроскопические константы — из обзора [15]. В атомных единицах это дает значение  $\alpha_\nu = 1.021$ . Зависимость коэффициентов самоуширения (в  $\text{см}^{-1}/\text{Амага}$ ) от вращательного квантового числа  $J$  бралась в виде  $\gamma(J) = 0.13 \exp(-0.00726 J)$ , что хорошо аппроксимирует совокупность ИК- и КР-данных [16]. Поскольку для

<sup>3</sup> Здесь и далее вместо частот  $\omega$  используются волновые числа  $\nu = \omega/2\pi$ .

<sup>4</sup> Приведенная плотность  $d^*$  (в ед. Амага) определена как отношение  $d$  к числу Лошмидта  $2.6867 \times 10^{19} \text{ см}^{-3} = 3.982 \times 10^{-6}$  а.е.



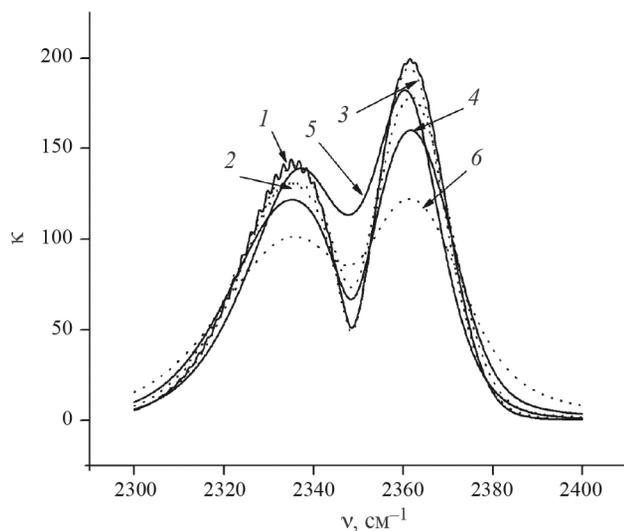
**Рис. 2.** Трансформация дисперсионных кривых  $\sigma'(\omega)$  при увеличении плотности газа: 10 Амага (кривые 1 и 2); 20 Амага (3 и 4); 50 Амага (5 и 6). Сплошные линии рассчитаны с учетом LM, а точечные кривые без учета LM.

наиболее интенсивных линий полосы она весьма слаба, результаты SC1 и SC2 для случаев замкнутого спектра практически совпадают.

Определение (3) дает безразмерный фактор  $\sigma'(\omega)$  для реальной части поляризуемости с нормировкой  $\sigma'(0) = 1$ . Мнимая часть  $\sigma''(\omega)$  определяет коэффициент поглощения  $k(\omega)$

$$k(\omega) = 2\pi d \alpha_\nu \frac{\omega_\nu}{c} \kappa(\omega), \quad (5)$$

при помощи безразмерного фактора  $\kappa(\omega) \equiv \omega \sigma(\omega) / \omega_\nu$ . Поскольку полуширина полосы много меньше, чем  $\omega_\nu$ ,  $\kappa(\omega)$  мало отличается от  $\sigma''(\omega)$ , и его графики можно изображать в одном масштабе с зависимостями  $\sigma'(\omega)$ . На рис. 1–5 представлены зависимости контуров  $\sigma'(\omega)$  и  $\kappa(\omega)$  от давления при комнатной температуре. Графики на рис. 1 представляют обе функции, рассчитанные при экстремальных давлениях: (1) с хорошо разрешенной вращательной структурой при  $d^* = 2$  Амага и (2) бесструктурную полосу при  $d^* = 200$  Амага, причем контур мнимой части поляризуемости обнаруживает эффект сужения давлением, а аномальная дисперсия становится гораздо контрастнее при учете LM. Эффект интерференции линий практически отсутствует при низкой плотности, но его пренебрежение при повышении давления, как показывает рис. 1 дает нереалистично диффузные кривые для обеих частей поляризуемости и приводит к недооценке  $|\alpha_\nu'(\omega)|$  на частотах лежащих внутри



**Рис. 3.** Влияние учета LM на кривые приведенного коэффициента поглощения  $\kappa(\omega)$ , рассчитанные при плотностях 10, 20 и 50 Амага; отнесения кривых как на рис. 2.

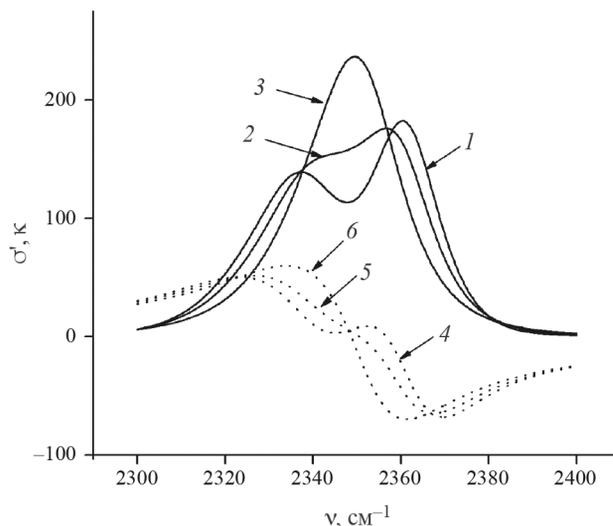
удвоенной полуширины ( $\pm 25 \text{ см}^{-1}$ ) полосы поглощения.

При плотностях 20–50 Амага влияние LM на спектр  $\alpha_\nu'(\omega)$  вне интервала  $\pm 50 \text{ см}^{-1}$  постепенно исчезает, однако дальнейшее увеличение плотности расширяет этот интервал (см. рис. 2).

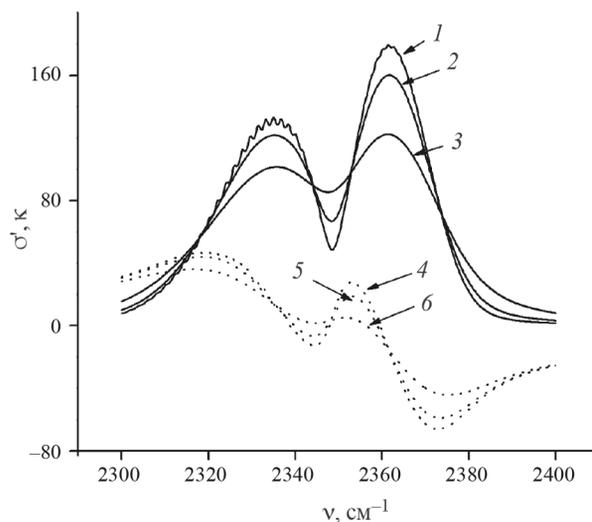
Характерные особенности поведения мнимой части, как функции давления хорошо известны и наглядно подтверждаются применением модели SC, а именно, с ростом давления интерференция линий обогащает интенсивность в центре полосы (рис. 3), приводя в конечном итоге к формированию бесструктурной квазилинии, суживающейся с давлением газа (рис. 4). Наоборот, пренебрежение LM приводит к сильному расплыванию контура полосы поглощения (см. рис. 1 и 3) и переоценивает интенсивность его крыла, что противоречит опыту. Таким образом, проявления LM на спектральные распределения  $\alpha_\nu'(\omega)$  и  $\alpha_\nu''(\omega)$  сильно различны.

Весьма неожиданным для нас является появление провала и последующего всплеска на частотах, отстоящих на  $\pm 8 \text{ см}^{-1}$  от колебательной частоты  $\nu_3$ , так что при этом возникает интервал с положительной дисперсией слева от  $\nu_3$  (рис. 5).

Возникновение этой пары экстремумов обусловлено дублетной (P-R) структурой полосы поглощения: как только эта структура замывается давлением (примерно со 100 Амага), аномальная дисперсия становится монотонно убывающей (рис. 5). Интересно также, что на спектре  $\alpha_\nu'(\omega)$



**Рис. 4.** Компоненты комплексной поляризуемости  $\text{CO}_2$ , рассчитанные по модели SC при высоких давлениях. Сплошные кривые (1–3) – приведенный коэффициент поглощения  $\kappa$ , точечные кривые (4–6) –  $\sigma''$ . Кривые 1 и 4 (50 Амага); 2 и 4 (100 Амага); 3 и 5 (200 Амага).



**Рис. 5.** Компоненты комплексной поляризуемости, рассчитанные по модели SC для умеренных плотностей  $\text{CO}_2$  (1–6). Плотность 10 Амага (кривые 1 и 4); 20 Амага (2 и 5); 50 Амага (3 и 6).

с хорошо разрешенной структурой ( $d^* = 2$  Амага, рис. 1) нет признаков появления этих экстремумов, однако как только эта тонкая структура замывается давлением (примерно при  $d^* = 10$  Амага, рис. 5), они становятся явственными и продолжают существовать в довольно широком интервале плотности газа (рис. 4 и 5).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере полосы  $\nu_3$  антисимметричного колебания молекулы  $\text{CO}_2$  впервые проведен сравнительный анализ влияния частоты столкновений на огибающие контуров действительной и мнимой частей комплексной колебательной поляризуемости. Показано, что роль эффекта смещения линий в действительной части изотропной поляризуемости также важна, как и при описании столкновительной трансформации контура коэффициента поглощения. Для умеренных плотностей (примерно 10–100 Амага) внутри области аномальной дисперсии, примыкающей к частоте колебания, появляется участок с положительной дисперсией. Расчеты показывают, что его возникновение обусловлено дублетной (P-R) структурой полосы  $\nu_3$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burshtein A., Temkin S.* Spectroscopy of Molecular Rotation in Gases and Liquids. Cambridge University Press, 1994. P. 300.
2. *Hartmann J-M, Boulet C, Robert D.* Collisional effects on molecular spectra: laboratory experiments and models. Consequences for applications. Amsterdam: Elsevier; 2008. P. 411.
3. *Hartmann J-M., Ha Tran, Armante R. et al.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 2018. V. 213. P. 178.
4. *Алексеев В.А., Собельман И.О.* // ЖЭТФ. 1968. Т. 55. С. 1874.
5. *Волькенштейн М.В.* Молекулярная оптика. Москва: Гос. изд-во технико-теор. литературы, 1951. С. 744.
6. *Bulanin M.O., Dokuchaev A.B., Tonkov M.V., Filippov N.N.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 1984. V. 31. P. 521
7. *Kouzov A.P.* // Chem.Phys. Lett. 1992. V. 188. P. 25.
8. *Tonkov M.V., Filippov N.N., Timofeyev Yu.M., Polyakov A.V.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 1996. V. 56. P. 783.
9. *Sala J., Bonamy J., Robert D. et al.* // Chem. Phys. 1986. V. 106. P. 427.
10. *Bliot F., Constant E.* // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 18. P. 253.
11. *Verzhbitskiy I.A., Kouzov A.P., Rachet F., Chrysoy M.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 194305; Ibid. 2011. V. 134. P. 224301.
12. *Morozov V., Mochalov S., Olenin A. et al* // J. Raman Spectrosc. 2003. V. 34. P. 983.
13. *Kouzov A.P., Kozlov D.N., Hemmerling B.* // Chem. Phys. 1998. V. 236. P. 15.
14. *Коломийцова Т.Д., Ляпцев А.В., Щепкин Д.Н.* // Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 88. С. 719.
15. *Rothman L.S.* // Applied Optics. 1986. V. 25. P. 1795.
16. *Rosenmann L., Hartmann J.-M., Perrin M.Y., Taine J.* // Appl. Optics. 1988. V. 27. P. 3902.