

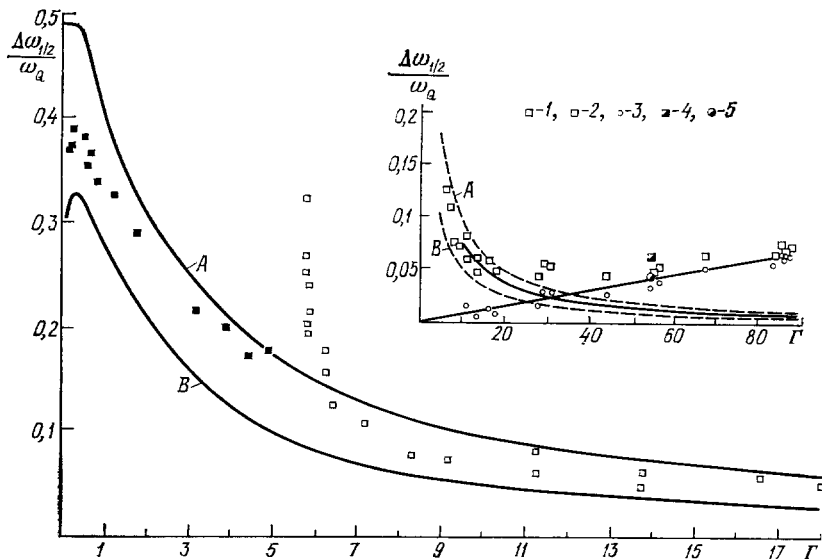
**А. И. Бурштейн.** Коллапс и сужение спектров при конденсации газов. В адиабатической ударной теории все спектральные линии подвержены линейному по плотности газа уширению, независимо друг от друга. При неадиабатическом уширении некоторые компоненты спектра интерферируют (обмениваются частотами) и вследствие этого претерпевают коллапс (слияние) с ростом плотности. Именно в результате коллапса штарковская, зеемановская и сверхтонкая структура усредняется и возникает однородно уширенная линия в центре тяжести спектра<sup>1</sup>. Особый интерес представляет экстремальный коллапс, после которого спектр прогрессивно сужается с ростом плотности. Как установлено в<sup>2</sup>, экстремальный коллапс на оптическом переходе возможен, если структура началь-

ного (*i*) и конечного (*f*) терма одинакова и одинаково возмущается столкновениями:

$$S_{ii'} = S_{ff'} \quad (1)$$

Билинейный по *S*-матрицам оператор столкновения  $P_{ii', i'f'} = \langle \delta_{ii'} \delta_{ff'} - S_{ii'} S_{ff'}^* \rangle$  имеет в этом случае нулевое собственное значение, отвечающее ширине бесконечно суженной линии.

Условия сужения, практически не реализуемые в атомной спектроскопии, довольно часто выполняются в молекулярной. ИК спектры линейных молекул, имеющие в разреженных газах развитую вращательную структуру Р- и R-ветвей, при возрастании плотности коллапсируют в одиночную Q-линию, сужающуюся при дальнейшей конденсации системы. В квазиклассической теории, описывающей эту трансформацию, учитывается, что неадиабатические столкновения успевают изменить только вращательный момент молекулы *J*, но не ее ориентацию. Этот процесс, получивший название *J*-диффузии<sup>3</sup>, модулирует частоту и поляризацию вращения, не прерывая его фазы, что эквивалентно условию (1). Поэтому после коллапса ИК спектров и анизотропных спектров КР их ширины  $1/\tau_{\theta 1}$  и  $1/\tau_{\theta 2}$  монотонно уменьшаются с ростом плотности (частоты столкновений  $1/\tau_J$ ). Этот факт выражается соотношением Хаббарда  $\tau_{\theta 1} \tau_J = l(l+1) l/kT$ , где *l* — момент инерции молекулы. Он является спектральным отражением процесса конденсации, превращающего свободное вращение во вращательную диффузию. Наиболее



Полуширина спектра изотропного комбинационного рассеяния как функция частоты столкновений  $\Gamma = 1/\omega_Q \tau_J$ , изменяющих вращательный момент. (в единицах  $\omega_Q$ ). 1 — КР в газе; 2, 3 — КР в жидкости; 4, 5 — КАРС в жидкости. Кружками отмечена скорость дефазировки, полученная вычитанием из  $\Delta\omega_{1/2}$  вращательного вклада<sup>4,6</sup>

общим образом этот процесс и сопровождающий его коллапс описываются в килсон-стореровской модели вращательной релаксации, включающей в себя все другие как предельные случаи сильных и слабых столкновений<sup>4</sup>.

Экстремальным является и коллапс спектров изотропного комбинационного рассеяния<sup>5</sup>. Спектральный обмен в них индуцирован модуляцией вращательной энергии со скоростью  $1/\tau_E = (1 + \gamma)/\tau_J$  ( $0 \leq \gamma < 1$ ), причем фаза рассеянного излучения не прерывается, даже если молекула проворачивается при столкновениях. После коллапса этого спектра его сужению противостоит только собой колебательной фазы, который в двухатомных молекулах обычно невелик. Это позволило квазиклассически (см. рисунок) описать сужение спектра азота от разреженного газа до криогенной жидкости<sup>6</sup>.

За исключением особенности в критической точке экспериментальные данные выходят из теоретического коридора, границы которого отвечают сильным ( $\gamma = 0$ ) и слабым ( $\gamma = 1$ ) столкновениям, лишь после того, как линейно возрастающая с частотой столкновений колебательная дефазировка  $1/\tau_v$  начинает преобладать над шириной усредненной вращательной структуры  $\overline{\omega_Q^2 \tau_E}$  ( $\overline{\omega_Q^2}$  — дисперсия частот в Q-полосе). Исследуя зависимость ширины коллапсировавшего спектра

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{\overline{\omega_Q^2} \tau_J}{1 + \gamma} + \frac{1}{\tau_v}$$

от давления газа, а в жидкости от величины  $\tau_J$ , измеренной методами ЯМР, удастся разделить вращательный и колебательный вклад в уширение Q-полосы. Этот метод <sup>6</sup>, нашедший себе применение как в линейной <sup>7</sup>, так и в КАРС-спектроскопии <sup>8</sup>, стал сейчас главным источником сведений о скоростях релаксации вращательной энергии и адиабатической дефазировки в газах.

Квантовая теория коллапса Q-полосы <sup>9</sup> позволяет выразить эти скорости через фазы рассеяния и рассчитать их. Она объясняет происхождение больших сечений вращательной релаксации и их аномальную температурную зависимость, установленную в <sup>10</sup>. Подтверждается также, что колебательная дефазировка простых молекул в газах слабая, т. е. может рассчитываться по теории возмущений. В жидких растворах, однако, ситуация иная. Диффузионные времена встреч взаимодействующих частиц длиннее времени столкновения, и сильное взаимодействие между ними не исключено. Теория встреч <sup>11</sup> показывает, что при сильной дефазировке, как и при слабой, центральная часть спектра — лоренцева, но ее ширина не уменьшается, а увеличивается с частотой встреч. Этот вывод справедлив в отношении любых растворов: газовых, жидких и твердых. Их статические (статистические) спектры таковы, что любое движение, осуществляющее спектральный обмен, вначале вызывает уширение и лишь затем сужение спектра <sup>12</sup>. Используя теорию возмущений за пределами ее применимости, в области «уширения движением», можно сильно переоценить скорость последнего. Чтобы избежать ошибки, необходимо анализировать форму нелоренцевых крыльев спектра, которая хранит информацию о том, что происходит со спектром: сужение или уширение. Теория частотной модуляции свидетельствует о том <sup>13</sup>, что на далекой периферии спектра имеет место особенность, доступная экспериментальному наблюдению <sup>14</sup>, которая позволяет качественно дискриминировать эти ситуации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитин Е. Е., Бурштейн А. И. — В кн.: Газовые лазеры. — Новосибирск: Наука, с. 7.
2. Бурштейн А. И., Наберухин Ю. И. — ЖЭТФ, 1967, т. 52, с. 1202.
3. Gordon R. G. — J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 1830; v. 45, p. 1649.
4. Бурштейн А. И., Темкин С. И. Спектроскопия молекулярного вращения в жидкостях и газах. — Новосибирск: Наука, 1982.
5. Алексеев В. А., Собельман И. И. — ЖЭТФ, 1968, т. 55, с. 1874.
6. Темкин С. И., Бурштейн А. И. — Chem. Phys. Lett., 1979, v. 66, p. 52, 57, 62.
7. Орлова Н. Д., Позднякова Л. А. — Опт. и спектр., 1981, т. 51, с. 746.
8. Волков С. Ю., Козлов Д. Н., Маликов М. Р., Смирнов В. В. — ЖЭТФ, 1984, т. 86, с. 826.
9. Strelaklov M. L., Burshtein A. I. — Chem. Phys., 1981, v. 60, p. 133; 1983, v. 82, p. 41.
10. Golubev N. S., Burshtein A. I., Temkin S. I. — Chem. Phys. Lett., 1982, v. 91, p. 139.
11. Kirpianov A. A., Doktorov A. B., Burshtein A. I. — Chem. Phys., 1983, v. 76, p. 149, 163.
12. Бурштейн А. И. — ЖЭТФ, 1972, т. 62, с. 1695; Chem. Phys. Lett., 1981, v. 83, p. 335.
13. Burshtein A. I., Fedorenko S. G., Pusep A. U. — Chem. Phys. Lett., 1983, p. 100, p. 155.
14. Schroeder J., Shiemann V. H., Sharko P. T., Jonas J. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 3215.