

УДК 621.371;533.33

ФИЗИКА

Г. Г. Бахшян

Уширение вращательных спектральных линий
 вследствие давлений и межмолекулярных сил.
 Новые результаты

(Представлено академиком АН Армянской ССР Р. М. Мартиросяном 19/II 1990)

При столкновении молекул в газе процессы уширения спектральных линий молекулы являются следствием только возмущений, т. е. обменная энергия W должна быть значительно меньше, чем собственная энергия колебания (вращений) W_0 , так как в противном случае теряется смысл колебательного (вращательного) процесса молекулы как автономной самостоятельной системы. По этой причине не все акты столкновений молекул приводят к уширению спектральных линий в выбранном диапазоне частот. В отличие от инфракрасных и оптических диапазонов уширений линий, где основной вклад дают процессы лобового соударения, характеризующегося более энергичным обменом, сверхвысокочастотные линии уширяются возмущением, обусловленным более дальнедействующими столкновениями $\rho \gg r_1$, при которых обмениваются значительные малые количества энергии. Кроме того уширение линий вращательных спектров молекул отличается от уширения линий в колебательном спектре и тем, что после соударений молекулы, обладающие свойствами гироскопа, восстанавливают свою прежнюю прецессию, если действующая сила кратковременна. Такими свойствами обладают любые классические гироскопы, в том числе и молекулярные квантовые ротаторы, как например H_2O , O_3 и др.

С учетом указанных факторов заново рассчитана величина уширения вращательных спектральных линий в сверхвысокочастотных диапазонах вследствие действия давления и межмолекулярных сил.

Из механики следует, что изменение момента количества движения $M_f = J\Omega$ со временем равно главному моменту приложенной силы, относительно той же самой точки.

$$\frac{d|M_f|}{dt} = J \frac{d|\Omega|}{dt} = |F| \cdot |\rho| \sin \varphi, \quad (1)$$

где J —средний момент инерции молекулы, Ω —угловая скорость ротатора при наличии возмущающей силы, $|\rho|$ —прицельное расстояние между сталкивающимися молекулами, $|F|$ —сила взаимодействия, которая сильно зависит от типа сталкивающихся молекул. По этой причине в настоящей статье рассматривается частный, более часто встречающийся случай, когда молекула H_2O сталкивается с молеку-

лой азота, так как концентрация азота в земной атмосфере $\sim 78\%$. Тогда из свойств молекул H_2O и N_2 следует, что сила взаимодействия между сталкивающимися молекулами, главным образом, должна быть обусловлена диполь-квадрольным механизмом (1).

Согласно принятой модели $|F|$ будет иметь вид

$$|F| = \frac{d}{dt} \left(d_{\text{H}_2\text{O}} \frac{QP_2(\cos\theta)}{r^3} \right) = -\frac{4A}{r^3}, \quad (2)$$

где $d_{\text{H}_2\text{O}}$ — дипольный момент молекулы H_2O , $Q = 0,5 \sum l_i \times (3z_i^2 - R_i^2)$ — квадрупольный момент молекулы азота, $P_2(\cos\theta) = 0,5(3\cos^2\theta - 1)$ — полином Лежандра, $A = 3d_{\text{H}_2\text{O}}QP_2(\cos\theta)$.

Подставляя в (1) величину (2), имея в виду, что $r^2 = \rho^2 + v^2t^2$ (2) и приближенно заменяя φ на $\Omega_0 t$, где Ω_0 — угловая скорость молекулы в момент времени $t = 0$, v — тепловая скорость молекулы газа, после интегрирования (1) будем иметь

$$\Omega = \Omega_0 + \frac{2}{3} \frac{A\Omega_0^2}{J_p v^3} K_2 \left(\frac{\Omega_0 \rho}{v} \right), \quad (3)$$

где $K_2(z)$ — модифицированная функция Бесселя. Величина $\Delta\omega = \Omega - \Omega_0$ представляет из себя угловую скорость прецессии молекулы H_2O , возникшей при столкновении с молекулой азота.

В случае, если изменение угловой скорости прецессии со временем происходит непрерывно, то полное изменение фаз за все время взаимодействия между молекулами будет

$$\gamma_1(\rho) = \int_0^{\tau_n} \Delta\omega dt = \frac{2}{3} \frac{A\Omega_0^2 \tau_n}{J_p v^3} K_2 \left(\frac{\Omega_0 \rho}{v} \right), \quad (4)$$

где τ_n — время свободного пробега молекулы в среде. Если же допустить, что при столкновении угол прецессии со временем меняется не непрерывно, а принимает ряд дискретных значений, то по аналогии с пространственным квантованием (3) будем иметь:

$$\gamma_1(\rho) = \int_0^{\tau_n} \Delta\omega t h \frac{\Delta\omega t}{\Delta\omega \tau_0} dt = \frac{2A\Omega_0^2 \tau_0}{3J_p v^3} K_2 \left(\frac{\Omega_0 \rho}{v} \right) \text{Inch}(\tau_n/\tau_0), \quad (5)$$

где τ_0 — параметр, характеризующий инерционность ротации как автономной самостоятельной гироскопической системы, с собственной частотой вращения.

Как следует из (5), в случае, когда время свободного пробега, или, точнее, истинное время взаимодействия между сталкивающимися молекулами $\tau_n < \tau_0$, значение полного изменения фаз будет подавлено по закону $\text{Inch}(\tau_n/\tau_0)$. Эта поправка значительна для низких давлений, при высоком давлении

$$\text{Inch}(\tau_n/\tau_0) \rightarrow \tau_n/2\tau_0.$$

Имея в виду и ограничение на значение прицельного расстояния $\rho \geq \rho_1$, окончательный вид уширения и сдвига спектральной линии с учетом результата (5) можно представить в виде:

$$\delta\nu_r = \frac{N_0 v \sigma_r}{2\pi} = N_0 v \int_{\rho_1}^{\rho_2} |1 - \exp(-\Gamma(\rho)) \cos \gamma_1(\rho)| \rho d\rho, \quad (6)$$

$$\delta\nu_l = \frac{N_0 v \sigma_l}{c\pi} = N_0 v \int_{\rho_1}^{\rho_2} \exp(-\Gamma(\rho)) \sin \gamma_1(\rho) \rho d\rho, \quad (7)$$

где величина $\Gamma(\rho)$ и формы записи (6) и (7) взяты из работ (2,4), N_0 — число молекул в единичном объеме газа в атмосфере, σ_r — сечения столкновения, σ — сечения смещения. Приравнивая при соударениях значения потенциальной энергии взаимодействия собственной энергии ротации, можно оценить значения ρ_1 :

$$\rho_1 \approx \sqrt{d_{H_2O} Q P_r(\cos \theta) / h \Omega_0}, \quad (8)$$

ρ_2 — длина свободного пробега молекулы в газе.

В заключение можно сказать, что учитываемые в настоящей работе поправки в значительно большей степени уменьшают роль воздействий давления (для низких давлений) и межмолекулярных сил на процесс уширения вращательных линий, чем это предполагалось ранее. В колебательных спектрах и спектрах электронных переходов аналогичные поправки пренебрежимо малы.

Тогда реальные уширения вращательных спектральных линий примут вид

$$\delta\nu = \sqrt{(\delta\nu_1)^2 + (\delta\nu_2)^2 + (\delta\nu_3)^2 + \dots}, \quad (9)$$

где $\delta\nu_1$ — выражается через формулы (6); $\delta\nu_2$ — доплеровское уширение, $\delta\nu_3$ — уширение, обусловленное действием магнусовой силы (5), а именно:

$$\delta\nu_3 = N_0 v \int_{\rho_1}^{\rho_2} |1 - \exp(-\Gamma(\rho)) \cos \gamma_3(\rho)| \rho d\rho, \quad (10)$$

где

$$\gamma_3(\rho) = \int_0^{\tau_n} \Delta\omega_3 dt = - \frac{m^2 |\Omega_0 v|^2 \tau_0}{h} \ln \text{ch}(\tau_n / \tau_0) \times \\ \times \sum_{k=2}^{\infty} \frac{\sum_k l_k^2 |(J, \tau, M | T^{-1} x^{-1} \Phi_{Gg} x T | s', \tau', M)|^2}{W_{\tau'} - W_{\tau}}, \quad (11)$$

обозначения здесь стандартны (см. работу (5)).

Институт радиофизики и электроники
Академии наук Армянской ССР

Պազի ճնշման և միջմոլեկուլային ուժերի ազդեցության տակ պտտողական սպեկտրայի գծերի լայնացում: Նոր առաջումներ

Դազում հոյի հատկություն ունեցող մոլեկուլների բախման ժամանակ առաջացող պտտողական սպեկտրայի գծերի լայնացումը վերահաշվարկված է նկատի ունենալով հոյի պրեցեսիայի վերականգնման Երևույթը, երբ փոխազդման ժամանակը սահմանափակ է: Նկատի է առնված նաև այն որ ուժեղ բախումների ընթացքում մոլեկուլների մի մասը խոտորումների փոխարեն գրգռվում են: Ստացված է, որ պտտողական սպեկտրայի գծերի լայնացման հաշվեկշռում, մոլեկուլների փոխազդեցությունով և պազի ճնշումով պայմանավորված մուտրերը (ցածր ճնշումների դեպքում) հանրահայտ մեխանիզմներով նվազ էֆեկտիվ են, բան այն ստացվել է նախկին տեսական հաշվարկներում: Նշված նորույթը էապես չի գործում տատանողական և էլեկտրոնային սպեկտրի սպեկտրայի գծերի լայնացման վրա:

ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ Н. Г. Каплан, Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий, Наука, М., 1982. ² С. Э. Фриш, Оптические спектры атомов, Гос. изд-во физ.-мат. лит., М.—Л., 1963. ³ С. В. Вонсовский, Магнетизм, Наука, М., 1971. ⁴ Л. А. Вайнштейн, М. Г. Григорян, К. Е. Карипетян, ДАН АрмССР, т. 90, № 1, с. 20—22 (1990).