

УДК 539.196:535.33:536.48

С. А. Ахманов
Ф. Н. Гаджиев
Н. И. Коротеев
Р. Ю. Орлов
И. Л. Шумай

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
ДИНАМИКИ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИОГЕННЫХ
ЖИДКОСТЯХ МЕТОДОМ КОГЕРЕНТНОЙ
АКТИВНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Введение. Форма, положение и интенсивность линий в оптических спектрах жидкостей в значительной мере определяются характером движения и взаимодействия образующих их молекул. Поэтому методы оптической спектроскопии, особенно комбинационного рассеяния (КР) света и инфракрасного (ИК) поглощения, как в линейном, так и в нелинейном варианте плодотворно применяются к изучению природы жидкой фазы.

Одним из универсальных нелинейно-оптических методов молекулярной спектроскопии стала в последнее время активная спектроскопия КР (АСКР) [1], базирующаяся на моделях и физических механизмах взаимодействия лазерного излучения с колеблющимися и вращающимися молекулами, в разработку которых глубокий вклад был сделан Р. В. Хохловым с сотрудниками [2, 3]. Мы воспользовались вариантом АСКР, отличающимся наиболее высоким спектральным разрешением ($\sim 0,002 \text{ см}^{-1}$), для изучения молекулярной динамики и межмолекулярного взаимодействия в сжиженных атмосферных газах (N_2 , O_2 , Ar).

Значительный физический интерес представляет разделение вкладов в наблюдаемые в эксперименте контуры колебательных спектров жидкости от остатков схлопнувшейся вращательной структуры («вращательная» релаксация) и от процессов, непосредственно влияющих на частоты и фазы колебаний молекул («колебательная» релаксация).

Эта задача особенно актуальна применительно к контурам полностью поляризованных (изотропных) компонентов КР в жидкости, которые генетически связаны с Q-полосами спектров КР молекул в газовой фазе.

Имея в виду именно эту проблему, мы провели детальное исследование положения и формы полностью поляризованной линии КР-молекул азота (N_2) с частотой $\nu = 2326,5 \text{ см}^{-1}$ в чистом сжиженном N_2 ($T = 77 \text{ K}$) и в различных инертных криогенных растворителях — сжиженном аргоне (Ar) и кислороде (O_2). Часть результатов первого этапа этих исследований кратко изложена в [4]. Мы зарегистрировали значительное уширение первоначально узкой линии КР (в чистом жидком N_2 ее ширина $\Delta\nu = 1,85 \pm 0,05 \text{ ГГц}$) и сдвиг ее максимума при добавлении одноатомного растворителя (Ar); влияние двухатомного растворителя (O_2) на ее ширину и положение было значительно слабее. Во всех случаях форма комбинационного резонанса молекул N_2 оставалась лоренцовой. Поскольку атомы Ar и молекулы O_2 совершенно по-разному влияют на процесс «вращательной» релаксации молекул N_2 , полученные результаты могут рассматриваться как экспериментальное подтверждение представления о «схлопывании» (коллапсе)

вращательной структуры Q -полосы молекул газа при конденсации в жидкость, а также использоваться для оценки относительного вклада «вращательной» и «колебательной» релаксации в суммарный контур линии КР жидкого N_2 .

Q -полосы спектров молекул в газах низкого давления образуются за счет переходов молекул между основным и возбужденным колебательным состояниями без изменения вращательного квантового числа J ; из-за слабого колебательно-вращательного взаимодействия они расщеплены на ряд тесно расположенных J -компонентов.

$$\Omega_Q(J) = \Omega_0 - 2\pi\alpha_e J(J+1). \quad (1)$$

Здесь Ω_0 — частота чисто колебательного перехода, α_e — константа колебательно-вращательного взаимодействия [5].

При повышении давления газа из-за наложения отдельных J -компонентов, уширившихся вследствие участвовавших столкновений с изменением вращательного момента, в пределах Q -полосы имеет место интерференционный эффект, приводящий к общему сужению суммарного спектра (motional narrowing) [6]. Дальнейшее повышение плотности при переходе к жидкости приводит к еще большему сужению Q -полосы и к почти полному подавлению «вращательного» вклада в ширину поляризованной линии КР, которая в жидкой фазе в основном определяется процессами колебательной релаксации. Однако линии КР простых криогенных жидкостей (прежде всего жидкого N_2 , а также жидких O_2 , CO и др.) имеют аномально малую ширину (порядка $0,05 \div \div 0,5 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует, помимо прочего, о чрезвычайной медленности процессов колебательной релаксации в них и позволяет ставить вопрос об обнаружении на фоне последних процессов вклада вращательной релаксации, сильно подавленной эффектом motional narrowing.

Полная квазиклассическая теория этого эффекта в рамках модели « J -диффузии» [7] была дана недавно в [8, 9]; распространяя полученные там формулы на случай движения молекул в жидкости, можно оценить, что доля вклада вращательной релаксации в ширину линии КР чистого жидкого N_2 составляет от 25 до 50% (см. ниже). Ускоряя или замедляя вращательную релаксацию молекул N_2 путем изменения их окружения, т. е. с помощью инертных растворителей, можно ожидать значительного изменения полной ширины соответствующей линии КР. В то же время эта линия должна быть весьма чувствительной и к изменениям в механизме колебательной релаксации.

Таким образом, аномально узкая сильно поляризованная линия КР молекул N_2 может выступать в качестве чувствительного зонда потенциала межмолекулярного взаимодействия и характера движения молекул в чистой жидкости и в растворах.

Эффект сужения давлением Q -полосы изотропного КР в газе во многом аналогичен эффекту схлопывания колебательно-вращательной структуры анизотропных (полностью деполаризованных) спектров КР и спектров ИК-поглощения разреженных газов при переходе к плотным газам и жидкостям (см., например, [10]) (первый эффект проявляется при меньших давлениях из-за меньшего расщепления Q -полосы по сравнению с чисто вращательным расщеплением). Однако лишь недавно с использованием усовершенствованной техники КР удалось надежно зарегистрировать начальный этап сужения Q -полосы с ростом давления газа [11] (см. также [12—14]). До сих пор экспериментально не исследованы дальнейшие этапы этого процесса, особенно при переходе к жидкостям, где, как уже говорилось, предел сужению Q -полосы

кладется существованием различных механизмов колебательной релаксации (прежде всего дефазировкой колебаний [15, 16]), уширяющих чисто колебательный переход.

Отсутствуют и теоретические работы в этом направлении, в которых одновременно учитывалась бы и колебательная, и вращательная релаксация.

Изотропные спектры КР несут богатую информацию о молекулярных процессах, которая, вообще говоря, не содержится в спектрах магнитного резонанса, в частности о релаксации амплитуды и фазы молекулярных колебаний и т. п.

Из сказанного ясна важность проведения систематических исследований изотропных спектров КР-жидкостей при высоком спектральном разрешении.

Спектрометр АСКР и методика эксперимента. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. В экспериментах по активной

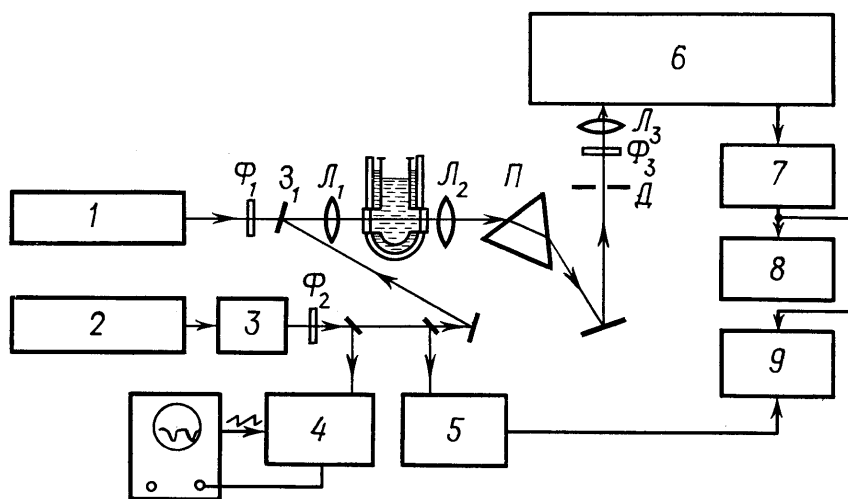


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — аргонный лазер, 2 — аргонный лазер, модель 165-08, 3 — одночастотный лазер на красителе с электронной перестройкой частоты излучения «Спектра-Физикс» 580А, 4 — сканирующий интерферометр Фабри-Перо, 5 — измеритель мощности, 6 — спектрометр ДФС-24, 7 — ФЭУ-79, охлаждаемый парами азота, 8 — самописец, 9 — схема счета фотонов и цифропечатающее устройство, Φ_1 — Φ_3 — светофильтры

спектроскопии КР для фазирования молекулярных колебаний используются две лазерные волны с частотами ω_1 и ω_2 , такими, что их разность попадает в резонанс с исследуемым комбинационно-активным переходом $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega$. При этом сигнал регистрируется на антистоксовой частоте $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$ [1]. В наших экспериментах в качестве лазера накачки с фиксированной частотой использовался аргонный лазер фирмы «Спектра-Физикс» (модель 165-03). При помещении внутрь резонатора эталона Фабри-Перо для селекции одной продольной моды ширина линии генерации этого лазера составляла $\sim 0,001 \text{ см}^{-1}$ на длине волны 5145А, а мощность на выходе — около 700 мВт. Вторым лазером накачки служил одночастотный перестраиваемый лазер на красителе непрерывного действия той же фирмы (модель 580А). Рабочим веществом лазера был раствор родамина 6Ж в этиленгликоле. излу-

чение лазера мощностью около 100 мВт непрерывно сканировалось по частоте в диапазоне около 9 ГГц вблизи длины волны 5845 Å с помощью пьезокерамики. Лазер на красителе возбуждался другим аргонным лазером («Спектра-Физикс», модель 165-08), при работе на всех линиях дававшим излучение мощностью около 3 Вт. Ширина линии излучения лазера на красителе в экспериментах не превышала $0,001 \text{ см}^{-1}$. Скорость сканирования частоты составляла 12 МГц/с.

Для экспериментов с криогенными жидкостями и их смесями нами использовался стеклянный дьюар с оптическими окнами, который помимо вакуумной имел азотную рубашку. Охлаждение исследуемой смеси до температуры жидкого азота ($T \approx 77\text{К}$) позволяло производить измерения в криогенных смесях разной концентрации при одной и той же температуре (на 1,3К превышающей температуру кипящего азота) и, кроме того, исключало кипение исследуемой смеси, что сохраняло неизменной концентрацию раствора в течение нескольких часов.

Приготовление растворов осуществлялось путем сливания калиброванных объемов предварительно сжиженных газов в дьюаре. Дополнительной очистки газов не производилось. После перемешивания рабочий объем дьюара изолировался от атмосферы. Измерение температуры раствора проводилось с помощью платинового термосопротивления. Излучение на антистоксовой частоте с помощью линз L_2 и L_3 фокусировалось на щель спектрометра ДФС-24 и регистрировалось с помощью фотоумножителя ФЭУ-79, охлаждаемого парами азота.

Первичная дискриминация антистоксовой волны и излучения волн накачки осуществлялась с помощью стеклянной призмы и стоящей за ней диафрагмы диаметром 8 мм, предотвращавшей попадание на щель спектрометра прямых лучей накачки и пропускавшей хорошо коллимированный луч антистоксова сигнала.

Регистрация сигнала осуществлялась с помощью техники счета фотонов. Ее динамический диапазон составлял до 10^5 счетных импульсов в секунду. Сигнал накапливался за 10 с на частотомере ЧЗ-34а и через согласующую систему подавался на транскриптор и затем на цифropечатающее устройство. Одновременно ЦПУ регистрировало сигнал с фотодиода, пропорциональный мощности излучения лазера на красителе. Поскольку за время одного цикла сканирования частоты мощность его заметно менялась, сигнал нормировался на мощность излучения перестраиваемого лазера. Интенсивность излучения аргонного лазера в эксперименте оставалась практически неизменной.

Уровень темновых шумов ФЭУ и остаточная засветка в эксперименте составляли в сумме не более 7—8 имп/с. При поляризационных измерениях перед щелью устанавливался поляризатор, а плоскость поляризации излучения аргонного лазера могла поворачиваться на 90° с помощью двойного ромба Френеля. Сравнивался уровень сигнала в центре линии, когда поляризации волн накачки были параллельны и перпендикулярны друг другу. Положение поляризатора перед щелью монохроматора при этом оставалось неизменным. Деполяризация лучей лазера на элементах оптической схемы составляет около 1%.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Характер изменения параметров линии КР-азота при добавлении жидкого аргона показан на рис. 2. Все спектры нормированы на свои максимальные значения и приведены к одной центральной частоте. Видно, что, несмотря на значительное уширение, вызываемое добавлением Ar, форма линии комбинационного резонанса N_2 остается лоренцевой. Сводка экспериментальных данных о ширине линии КР молекул азота в зависимости от молярной концентрации N_2 в растворителях (жидкие Ar и O_2) пред-

ставлена на рис. 3. На рис. 4 показана зависимость сдвига центральной частоты комбинационного резонанса N_2 в функции той же концентрации.

Наиболее интересным результатом является отчетливо проявляющийся различный характер уширения линии КР азота при добавлении одноатомного (Ar) и двухатомного (O_2) растворителей. В первом слу-

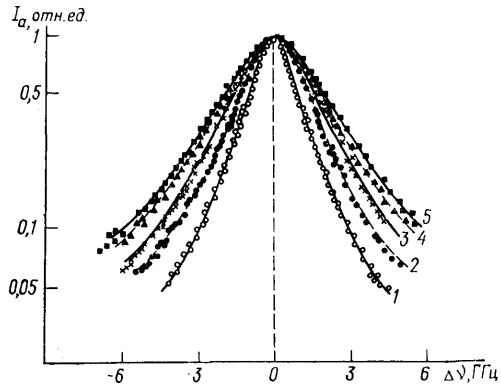


Рис. 2. Изменение параметров линии КР-азота при добавлении жидкого аргона: 1 — чистый N_2 (1,85 ГГц); 2 — раствор, содержащий 15,7% Ar (2,7 ГГц); 3 — 24% Ar (3,1 ГГц); 4 — 38,5% Ar (3,7 ГГц); 5 — 79% Ar (4,3 ГГц)

чае наблюдается монотонный рост ширины от 1,85 до 4,35 ГГц с уменьшением концентрации N_2 от 100 до 20% и менее, а во втором случае максимальная ширина ($\sim 2,4$ ГГц) достигается при $50 \pm 10\%$ -ной концентрации N_2 , и при уменьшении концентрации до 15% линия сужается до первоначальной ширины.

При меньших концентрациях N_2 надежных измерений формы и ширины линии провести не удастся из-за слабости сигнала (интенсивность сигнала в центре линии в этом случае уменьшается более чем в 100 раз, вследствие характерной для АСКР квадратичной зависимости от плотности КР-активных молекул [1]).

Сдвиг центра линии КР N_2 , вызываемый кислородом, почти вдвое меньше сдвига, индуцированного аргоном. В обоих случаях смещение центра линии происходило в сторону уменьшения частотных отстроек $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$ (увеличения длины волны антистоксова сигнала).

Отметим, что жидкий азот и используемые растворители представляют собой простые неассоциированные жидкости и характеризуются малой удельной теплотой испарения. Однако несмотря на сравнительную простоту и изученность этих жидкостей полной интерпретации полученных экспериментальных данных провести не удастся.

Безусловно, при строгом анализе возникающей ситуации необходимо одновременно учитывать изменение характера и вращательной, и колебательной релаксации молекул N_2 при их растворении в различных жидкостях. Однако, как уже указывалось, не существует адекватной теории, учитывающей оба эти фактора. На наш взгляд, качественное различие экспериментальных данных, относящихся к одноатомному (Ar) и двухатомному (O_2) растворителям, можно объяснить исходя из существенного различия в них характера только вращательной релаксации N_2 . Последнее через механизм коллапса Q-полосы может объяснить резкое уширение линии КР-азота в Ar, и, напротив, неуширение ее в жидком O_2 .

Теория этого эффекта [6, 8, 9] развита в модели J-диффузии [7, 17], предполагающей «ударный» характер уширения линий КР, т. е.

строго говоря, она применима лишь к разреженным газам. Тем не менее, по-видимому, можно распространить ее на значительно большие плотности, включая закритические.

Основанием для этого служит успех модели жестких «шероховатых» сфер [18], частным случаем которой является модель J -диффузии, в объяснении статических и динамических свойств простых жидкостей (включая жидкий азот).

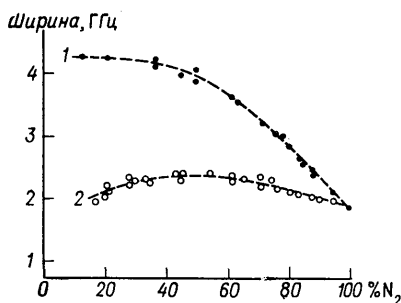


Рис. 3. Зависимость ширины линии КР жидкого N_2 при растворении его в жидких Ag (1) и O_2 (2), \circ и \bullet — экспериментальные точки

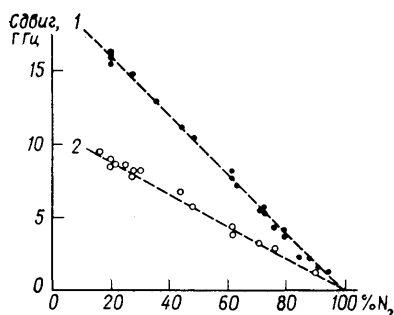


Рис. 4. Результаты экспериментов по измерению сдвига центральной частоты комбинационного резонанса N_2 при растворении N_2 в Ag (1) и O_2 (2); \bullet и \circ — экспериментальные точки для Ag и O_2 , пунктиром проведены линии, соответствующие линейной зависимости

В этой модели молекулярное движение молекул в жидкости описывается как движение твердых сфер, взаимодействующих друг с другом через посредство жесткого отталкивательного потенциала леннар-дженсоновского типа ($\sim 1/r^{12}$). Различие времен корреляции скорости молекул τ_E и их вращательного момента τ_J описывается с помощью введения параметра «шероховатости» молекул $a(T)$: $\tau_J^{-1} = a(T) \tau_E^{-1}$. Для абсолютно гладких сфер параметр $a(T) = 0$, для абсолютно «шероховатых» — $a(T) \approx 1$.

В духе этой модели можно предположить, что столкновения молекул N_2 с атомами Ag менее эффективны с точки зрения изменения вращательного момента N_2 , чем столкновения N_2-N_2 или N_2-O_2 , вследствие того, что атомы Ag вообще лишены собственного вращательного момента и должны рассматриваться как идеально гладкие сферы. Поэтому, хотя молекула N_2 и не является идеально сферической (отношение «ширины» к «длине» 1 : 1,3 [18]), добавление Ag к жидкому N_2 ведет, по-видимому, к увеличению времени релаксации вращательного момента τ_J молекул N_2 . А это, в свою очередь, должно уширять линию КР, так как согласно теории схлопывания Q -полосы [8, 9] «вращательный» вклад в уширение изотропного спектра характеризуется шириной $\Delta\nu_{вр} \sim \tau_J$:

$$\Delta\omega_{вр} = 2\pi c \Delta\nu_{вр} = 2\bar{\Omega}_Q / \Gamma = 2\tau_J \left(\frac{\alpha_e}{B_e} \frac{kT}{\hbar} \right)^2, \quad (2)$$

здесь $\bar{\Omega}_Q = \frac{\alpha_e}{B_e} \frac{kT}{\hbar}$ — смещение центра «схлопнувшейся» Q -полосы относительно частоты Ω_0 чисто колебательного перехода (см. [1], § 1), $\Gamma = (\Omega_Q \tau_J)^{-1} \gg 1$ — параметр, характеризующий степень коллапса, B_e — вращательная постоянная, T — абсолютная температура. Отметим, что в молекулярной акустике известен эффект замедления вращательной релаксации в газе сферических молекул при подмешивании к нему тяжелых благородных газов [19].

С другой стороны, столкновения N_2-N_2 и N_2-O_2 не отличаются в этом отношении столь сильно, а массы, объемы и параметры плотности упаковки молекул N_2 и O_2 близки. Поэтому не следует ожидать значительного уширения линии КР N_2 при замене части молекул N_2 на эквивалентное число молекул O_2 . В пользу развиваемой интерпретации говорят и полученные нами данные о форме линии комбинационного резонанса N_2 , которая оказалась лоренцевой как в чистой жидкости, так и в растворах (см. рис. 2). Именно такая форма линии предсказывается теорией коллапса Q -полосы. Очень малая степень деполяризации ($\rho \leq 0,02$) этой линии, измеренная нами как в чистой жидкости (см. [20]), так и в обоих растворах, также согласуется с этой интерпретацией.

Отметим, что, используя формулу (2), автор [9] оценил для чистого жидкого N_2 $\Delta\nu_{вр} \simeq 1$ ГГц, что составляет $\sim 50\%$ всей ширины линии. При этом величина $\tau_J = 0,35 \cdot 10^{-12}$ с оценивалась из ширины линии релеевского рассеяния в жидком N_2 [21]. Если для определения τ_J воспользоваться данными ЯМР [22]: $\tau_J \simeq 0,19 \cdot 10^{-12}$ с при $T = 77$ К и положить в соответствии с [23] (с. 666) $\alpha_e = 0,019$ см⁻¹, $B_e = 2,01$ см⁻¹, то $\Delta\nu_{вр} \simeq 0,5$ ГГц, что составляет $\sim 25\%$ всей ширины. Как видим, в любом случае вклад чисто вращательной релаксации не является малым. Показательно также, что формула (2) хорошо описывает поведение ширины линии КР чистого N_2 при изменении температуры от $T \simeq 80$ К почти до критической $T \simeq 125$ К при расчете τ_J в рамках модели жестких «шероховатых» сфер [9].

Следует отметить, что формула (2), так же как и вся теория схлопывания Q -полосы [6, 8, 9], справедлива, строго говоря, лишь для случая классического молекулярного ротатора, тогда как ротатор N_2 при $T = 77$ К является квантовым: наиболее вероятное значение его вращательного квантового числа $J_{max} \simeq 4$. Мы обобщили классическую теорию [8, 9] на квантовую область и нашли, что формула (3) остается справедливой и в данном случае. Для этого мы воспользовались формализмом, развитым в [9], и, используя в явном виде дискретность вращательных уровней, получили выражение для квадрата модуля кубической нелинейной оптической восприимчивости $\chi^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$, описывающей процесс когерентного антистоксова рассеяния при АСКР, в следующем виде:

$$|\chi^{(3)}(\omega_a; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)|^2 = \left[\frac{N}{6M\Omega_0} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 2\pi c \frac{B_e \hbar}{kT} \right]^2 \frac{a^2(x) + b^2(x)}{1 - 2\Gamma b(x) + \Gamma^2 (a^2(x) + b^2(x))}, \quad (3)$$

где $(\partial \alpha / \partial Q)$ — тензор КР, N — плотность числа молекул, величина Γ определена в (2), M — приведенная масса молекулы,

$$a(x) = \frac{1}{F_0 \Gamma^2} \sum_{J=0}^{\infty} \frac{[x + \beta J(J+1)] \beta (2J+1)}{1 + \frac{1}{\Gamma^2} [x + \beta J(J+1)]^2} \exp[-\beta J(J+1)];$$

$$b(x) = \frac{1}{F_0 \Gamma} \sum_{J=0}^{\infty} \frac{\beta(2J+1) \exp[-\beta J(J+1)]}{1 + \frac{1}{\Gamma^2} [x + \beta J(J+1)]^2};$$

$$\beta = 2\pi c B_e \hbar / kT;$$

$$x = (\omega_1 - \omega_2 - \Omega_0) / \bar{\Omega}_Q$$

($\bar{\Omega}_Q$ определена также в (2)),

$$F_0 = \sum_{J=0}^{\infty} \beta(2J+1) \exp[-\beta J(J+1)] \approx$$

$$\approx 1 + \frac{1}{3} \beta + \frac{1}{15} \beta^2 + \frac{4}{315} \beta^3 + \dots \quad (\beta < 1). \quad (4)$$

В случае почти полностью «схлопнувшейся» Q-полосы параметр $\Gamma \gg 1$ и величины $a(x)$, $b(x)$ можно разложить в ряд по малому параметру $1/\Gamma$. Ограничиваясь членами $\sim 1/\Gamma^2$, получаем для этого случая (считаем $\beta \ll 1$):

$$|\chi^{(3)}(x)|^2 \approx \frac{\Gamma^2}{\left(x + \frac{F_1}{F_0}\right)^2 + \frac{1}{\Gamma^2}}, \quad (5)$$

здесь

$$F_1 = \sum_{J=0}^{\infty} \beta J(J+1) \beta(2J+1) \exp[-\beta J(J+1)] \approx 1 - \frac{2}{15} \beta^3 + \dots \quad (\beta \ll 1).$$

Из (5) видно, что форма резонанса $|\chi^{(3)}(x)|^2$ — лоренцева с максимумом при $x_{\max} = -F_1/F_0$, т. е. при $\omega_1 - \omega_2 = \Omega_0 - \frac{F_1}{F_0} \bar{\Omega}_Q$, и с полной шириной на уровне 0,5: $\Delta x_{1/2} \approx 2/\Gamma$, что совпадает с (3). В жидком азоте при $T=77$ К параметр $\beta \approx 0,036$, так что $F_1/F_0 \approx 1$, и положение максимума линии КР практически совпадает с рассчитанным по формулам классической теории: $x_{\max} \approx -1$.

Вместе с тем, как уже отмечалось, количественное описание полученных результатов с учетом только эффектов вращательной релаксации затруднительно. Так, для получения количественного согласия данных по смеси N_2 —Ag с формулой (3) необходимо предположить, что при 60%-ной концентрации Ag время τ_J молекул N_2 должно возрасти почти в 5 раз по сравнению с чистой жидкостью, что маловероятно. В рамках этой интерпретации остается непонятным значительный сдвиг центральной частоты линии КР N_2 в растворах.

Учет влияния колебательной релаксации на положение и форму линии КР в жидкости является чрезвычайно трудной теоретической задачей, и в этом направлении сделаны только первые шаги [15; 16; 24—26]. Достаточно указать, что расчеты неоднородного уширения чисто колебательного перехода в жидком N_2 за счет смещения частот колебаний отдельных молекул, находящихся в различных точках межмолекулярного поля, дают значения ширины, отличающиеся друг от друга почти на 2 порядка [24, 26]. В этом отношении интересны результаты последней из двух упомянутых работ [26], в которой с помощью нестационарной пикосекундной активной спектроскопии обнаружено уко-

рочение времени затухания когерентных колебаний молекул N_2 при смешивании жидкого N_2 с жидким Ag , полностью эквивалентное зарегистрированному нами уширению линии КР в этих условиях. Однако авторам [26] для получения согласия данных эксперимента с расчетом, учитывающим лишь колебательную релаксацию, пришлось произвольно предположить увеличение более чем в 2 раза в жидком Ag по сравнению с чистым N_2 времени корреляции гипотетического процесса структурной релаксации, якобы определяющего неоднородное уширение линии КР-молекул N_2 .

На наш взгляд, такие соображения могли бы объяснить небольшое уширение линии N_2 в O_2 при концентрациях $\sim 50\%$ (см. рис. 3), так как именно при этих условиях максимальны флуктуации концентрации бинарных растворов (см., например, [27], гл. III) и, следовательно, максимальны флуктуации числа молекул разного сорта в окружении каждой выделенной молекулы N_2 . Но применение этой схемы к объяснению сильного уширения в смеси N_2 — Ag , по-видимому, не оправдано.

Таким образом, хотя не вызывает сомнения, что колебательная релаксация важна для количественной интерпретации полученных нами экспериментальных данных, современный уровень теории недостаточен для проведения оценки ее вклада в наблюдаемые в эксперименте контуры комбинационных резонансов N_2 . Нам представляется, что удовлетворительная интерпретация качественного различия поведения ширины линии КР N_2 в одно- (Ag) и двухатомных (O_2) растворителях может быть получена в рамках представления о «схлопывании» Q -полосы. Окончательное подтверждение этому можно было бы получить, непосредственно регистрируя (например, с помощью ЯМР) замедление вращательной релаксации молекул N_2 при их растворении в жидком Ag .

Авторы благодарны А. И. Бурштейну, М. Г. Гангардту, О. П. Ревокатову за дискуссии и обсуждение результатов работы, А. В. Сорокину за помощь в налаживании системы регистрации и мастеру-стеклодуву В. И. Кладовщикову за изготовление дьюара специальной конструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. «Успехи физических наук», 1977, 123, 405.
2. Платоненко В. Т., Хохлов Р. В. ЖЭТФ, 1964, 46, 555, 2126.
3. Ильинский Ю. А., Хохлов Р. В. ЖЭТФ, 1973, 64, 1216.
4. Ахманов С. А., Гаджиев Ф. Н., Коротеев Н. И. и др. «Письма в ЖЭТФ», 1976, 27, 260.
5. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М., 1949.
6. Алексеев В. А., Собельман И. И. ЖЭТФ, 1968, 55, 1874.
7. Gordon R. G. «J. Chem. Phys.», 1966, 45, 1649; 1966, 44, 1830.
8. Темкин С. И., Бурштейн А. И. «Письма в ЖЭТФ», 1976, 24, 99.
9. Brueck S. R. J. «Chem. Phys. Lett.», 1977, 50, 516.
10. Bratos S., Marechal E. «Phys. Rev.», 1971, 4A 1078; Bratos S., Chestier J. P. «Phys. Rev.», 1974, 9A, 2136.
11. May A. D., Stryland J. C., Varghese G. «Can. J. Phys.», 1970, 48, 2331.
12. Le Duff Y. «J. Chem. Phys.», 1973, 59, 1984.
13. Wang C. H., Wright R. B. «J. Chem. Phys.», 1973, 59, 1706.
14. Смирнов В. В., Фабелинский В. И. «Письма в ЖЭТФ», 1978, 27, 131.
15. Fischer S. F., Laubereau A. «Chem. Phys. Lett.», 1975, 35, 6.
16. Diestler D. J. «Chem. Phys. Lett.», 1976, 39, 39.
17. McClung R. E. D. «J. Chem. Phys.», 1971, 54, 3248; 1971, 55, 3459.
18. Chandler D. «J. Chem. Phys.», 1974, 60, 3500—3508.
19. Kistenmaker P. G., Hanna M. M., Tom A., de Vries A. E. «Physica», 1972, 60, 459.
20. Гаджиев Ф. Н., Коротеев Н. И., Орлов Р. Ю., Шумай И. Л. Тезисы докладов на Всесоюзном совещании по резонансным нелинейным взаимодействиям. Красноярск, 1976, с. 99.

21. Van Konynburg P., Steel W. A. «J. Chem. Phys.», 1975, **62**, 2301.
22. Ishol L. M., Scott T. A., Goldblatt M. «J. Magn. Res.», 1976, **23**, 313.
23. Таблицы физических величин. Под ред. И. К. Кикоина. М., 1976.
24. Rothschild W. G. «J. Chem. Phys.», 1976, **65**, 2958.
25. Dijkman F. G., van der Maas J. H. «J. Chem. Phys.», 1977, **66**, 3871.
26. Hesp H. M. M., Langelaar J., Bebelaar D., van Voorst J. D. W. «Phys. Rev. Lett.», 1977, **39**, 1376.
27. Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л., 1977.

МГУ. Кафедра
общей физики для мехмата