



# TESIS DOCTORAL

2023

MEDIDA DE PERFILES DE LÍNEAS ESPECTRALES  
MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA RAMAN DE ALTA  
RESOLUCIÓN: ENSANCHAMIENTOS COLISIONALES  
EN MEZCLAS DE CO

*Denís Paredes Roibás*

Programa de Doctorado en Ciencias

Director:

Dr. Raúl Z. Martínez Torres (CSIC)

Tutor:

Dr. José María Gavira Vallejo (UNED)





*A mis padres y a Nora*



## Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer a mi director y mi tutor todo el trabajo que han dedicado en mi formación como científico y persona. Por un lado quiero agradecer a Raúl Martínez todo su trabajo y atención en mi formación en el laboratorio y para la elaboración de esta tesis. Por aguantarme día tras día, por todas las historias, anécdotas y chistes mientras registrábamos espectros. Y no menos agradecido de las interminables y detalladas correcciones a este manuscrito. Por otro lado, quiero agradecer a José María Gavira todos estos años en los que he aprendido tanto con él, tanto en lo académico como en lo personal. Gracias por todas las oportunidades que me has dado y todo lo que me has enseñado desde aquellas tardes que volvíamos de Las Rozas en autobús cuando empecé mi carrera.

No puedo olvidarme tampoco de Dionisio Bermejo y Antonio Hernanz, principales responsables de poner en contacto a mi director de tesis y tutor, lo que me ha permitido realizar esta en el CSIC. Ni del profesor King-Chuen Lin y de Balaganesh Muthiah, que me enseñaron las operaciones básicas de un laboratorio de espectroscopía láser en Taipei. También quería agradecer al profesor Franck Thibault haberme acogido tan bien en Rennes y todo su trabajo en los cálculos teóricos.

Esta tesis se ha desarrollado a caballo entre dos centros, el Instituto de Estructura de la Materia del CSIC y la UNED. En ambos tengo mucha gente a la que estoy muy agradecido. Por un lado, en la UNED dar las gracias a todo el departamento de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas. Por otro lado en el Instituto de Estructura de la Materia del CSIC quería agradecer su apoyo a todo el departamento de Física Molecular. Muchas gracias a Javier por toda su ayuda, explicaciones y trabajos en electrónica y a Luis por hacer un gran trabajo en el taller de mecánica, en especial por la elaboración de las cajas de vacío.

También quería agradecer a mis amigos todos esos momentos juntos. A Juan y Natalia, a Miguel, a Rodrigo, a Ismael y a Daniel. Igualmente a Laura, Ricardo, Manuel, Tamara y a todos mis camaradas. Finalmente, a mis padres

Francisco y Ángela, ya que gracias a su constante esfuerzo y sudor he podido llegar a ser quien soy hoy. Gracias a mi hermana, Iris. Gracias a mis abuelos, a mis tíos, en especial a Sara, a mis primos y a toda mi familia en Galicia y Madrid. Por último, quiero agradecer a Nora todo lo que me ha dado y todos esos momentos buenos y malos en los que ha estado a mi lado.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>11</b>
1.1. Ensanchamientos de líneas espectrales . . . . .	13
1.1.1. Desarrollo histórico . . . . .	13
1.1.2. Utilidad del estudio de los ensanchamientos colisionales	16
1.2. Espectroscopía Raman estimulada . . . . .	19
1.2.1. Desarrollo histórico . . . . .	20
1.2.2. Técnicas Raman coherentes . . . . .	20
<b>2. Motivación y objetivos</b>	<b>27</b>
2.1. Motivación . . . . .	28
2.2. Objetivos . . . . .	30
<b>3. Fundamento teórico</b>	<b>35</b>
3.1. Perfiles de línea . . . . .	36
3.1.1. Anchura natural . . . . .	37
3.1.2. Anchura Doppler . . . . .	40
3.1.3. Anchura colisional . . . . .	41
3.1.4. Efecto de varios ensanchamientos concurrentes: perfil de Voigt . . . . .	55
3.1.5. <i>Line Mixing</i> : perfil de Rosenkranz . . . . .	57
3.1.6. Estrechamiento colisional (efecto Dicke) . . . . .	60
3.1.7. Contribuciones instrumentales: función de aparato . . . . .	62

3.2. Introducción a los cálculos teóricos . . . . .	63
<b>4. Dispositivo experimental</b>	<b>67</b>
4.1. Descripción general del espectrómetro . . . . .	68
4.1.1. Fuentes láser . . . . .	69
4.1.2. Célula de muestra . . . . .	72
4.1.3. Sistema de adquisición . . . . .	77
4.2. Análisis de los espectros . . . . .	79
4.2.1. Ajustes . . . . .	79
4.2.2. Coeficientes de ensanchamiento . . . . .	84
<b>5. Sistemas estudiados</b>	<b>87</b>
5.1. Sistema CO-N <sub>2</sub> . . . . .	88
5.1.1. Condiciones experimentales . . . . .	88
5.1.2. Resultados . . . . .	89
5.1.3. Comparación con la teoría . . . . .	93
5.2. Sistema N <sub>2</sub> -CO . . . . .	97
5.2.1. Condiciones experimentales . . . . .	97
5.2.2. Resultados . . . . .	101
5.2.3. Comparación con la teoría . . . . .	103
5.3. Sistema CO-H <sub>2</sub> (vibración-rotación) . . . . .	108
5.3.1. Condiciones experimentales . . . . .	108
5.3.2. Resultados . . . . .	109
5.3.3. Comparación con la teoría . . . . .	110
5.4. Sistema CO-H <sub>2</sub> (rotación) . . . . .	115
5.4.1. Adaptación del espectrómetro a la medida de bajas fre- cuencias . . . . .	115
5.4.2. Condiciones experimentales . . . . .	123
5.4.3. Perfiles de línea . . . . .	124
5.4.4. Resultados . . . . .	136
5.4.5. Comparación con la teoría . . . . .	139



<b>6. Discusión</b>	<b>143</b>
6.1. Sistemas complementarios: CO-N <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> -CO . . . . .	146
6.1.1. Diferencias en el efecto de la colisión sobre las dos mo- léculas colisionantes . . . . .	146
6.1.2. Discordancia entre resultados experimentales y calculados	148
6.2. Influencia de la anisotropía: CO-H <sub>2</sub> . . . . .	151
<b>7. Resultados y conclusiones</b>	<b>155</b>
7.1. Resultados . . . . .	156
7.2. Conclusiones . . . . .	159
<b>8. Anexo: fundamentos de la espectroscopía Raman estimulada</b>	<b>161</b>
8.1. Susceptibilidad de tercer orden . . . . .	162
8.2. Tratamiento mediante matrices densidad . . . . .	165
8.3. Condiciones de ajuste de fase . . . . .	174
<b>9. Bibliografía</b>	<b>179</b>
<b>10. Publicaciones</b>	<b>195</b>
10.1. Collisional line broadening and mixing in the Raman spectrum of CO perturbed by N <sub>2</sub> : Experimental measurements and theo- retical calculations . . . . .	196
10.2. Measurements and calculations of collisional line broadening and mixing in the Raman spectrum of N <sub>2</sub> perturbed by CO. . . . .	212
10.3. High resolution stimulated Raman spectroscopy of low-frequency rotational transitions: Obtention of collisional broadening coef- ficients in the rotational S branch of CO perturbed by H <sub>2</sub> . . . . .	222



# Capítulo 1

## Introducción

Una de las herramientas más potentes para el estudio de las propiedades físicas y químicas de la materia consiste en observar su interacción con la radiación. Esta herramienta recibe el nombre de espectroscopía y engloba un conjunto de técnicas muy variadas que han permitido su aplicación en diversos campos. Si bien el estudio del espectro de la luz se ha llevado a cabo desde hace varios siglos, la espectroscopía no comenzó a alcanzar su verdadero potencial hasta finales del siglo XIX e inicios del siglo XX. Gracias al desarrollo de la teoría electromagnética y el surgimiento de la teoría cuántica se consiguieron explicaciones en detalle de la interacción de la radiación con la materia, siendo la espectroscopía desde entonces una herramienta indispensable hasta la actualidad.

Las transiciones entre estados de un átomo o molécula producen líneas en el espectro que se caracterizan por sus frecuencias e intensidades. Adicionalmente, estas líneas presentan una cierta anchura y una forma o perfil. Los perfiles y anchuras de línea son observables que proporcionan gran cantidad de información no solo sobre la especie en cuestión sino también sobre las condiciones de la observación, ya que se ven afectados cuantitativamente por variables como la presión, temperatura, presencia de campos eléctricos y/o magnéticos... El trabajo que se describe en esta memoria se centra de forma específica en el estudio y cuantificación de los cambios de anchura que experimentan las líneas espectrales de especies de interés en diferentes mezclas gaseosas al variar las condiciones de presión y temperatura. Si bien estos cambios pueden tanto hacer aumentar como disminuir la anchura de las líneas, así como alterar la forma del perfil, a lo largo de esta memoria, y ateniéndonos a la práctica habitual, utilizaremos el término “ensanchamiento” para referirnos de forma general a los cambios experimentados por el perfil de la línea espectral al cambiar estas condiciones de presión y temperatura.

Por otro lado, el desarrollo de la espectroscopía trajo consigo la creación de numerosas técnicas espectroscópicas de muy diversa índole. Entre ellas se desarrolló la espectroscopía Raman, basada en la dispersión de la luz [1, 2]. El desarrollo de las fuentes láser [3, 4] ha permitido la creación de técnicas Raman de alta resolución que posibilitan una medida muy precisa de anchuras

de las líneas espectrales y por tanto permiten estudiar los distintos efectos que contribuyen a los ensanchamientos. Entre las distintas técnicas Raman de alta resolución se encuentra la espectroscopía Raman estimulada, que ha sido la herramienta principal utilizada a lo largo de este trabajo.

A continuación se trata de forma introductoria el desarrollo histórico y las aplicaciones tanto del estudio de los ensanchamientos de las líneas espectrales como de las técnicas Raman estimuladas.

## 1.1. Ensanchamientos de líneas espectrales

Las líneas espectrales no son infinitamente estrechas, sino que tienen una cierta anchura. Esta anchura varía según cambian las condiciones en las que se encuentra la muestra. Distintos fenómenos producen distintas variaciones en la anchura y la forma de las líneas. Un ejemplo de esto puede verse en la figura 1.1 que ilustra el ensanchamiento de las líneas espectrales en una muestra de  $N_2$  en un baño de moléculas de CO al aumentar la presión total de la mezcla. A continuación se desarrolla un breve recorrido histórico en el estudio de los ensanchamientos y la importancia que tienen los ensanchamientos por presión, en los que se va a centrar este trabajo, en distintas aplicaciones prácticas.

### 1.1.1. Desarrollo histórico

Una de las primeras aproximaciones al estudio de las anchuras de las líneas espectrales y su dependencia con las condiciones de medida vino de la mano de Hermann Ebert [5] y Lord Rayleigh [6], que en 1889 propusieron una explicación clásica basada en el efecto Doppler. Este efecto se debe a la distribución de velocidades de las partículas descrita, para muestras gaseosas, por la distribución de Maxwell-Boltzmann. Sin embargo, esta no es la única causa del ensanchamiento de una línea espectral ya que hay otros efectos que también contribuyen al mismo.

Más tarde, en 1895, Michelson [7] dio una primera descripción del efecto de la presión en la anchura de las líneas espectrales debido a las colisiones

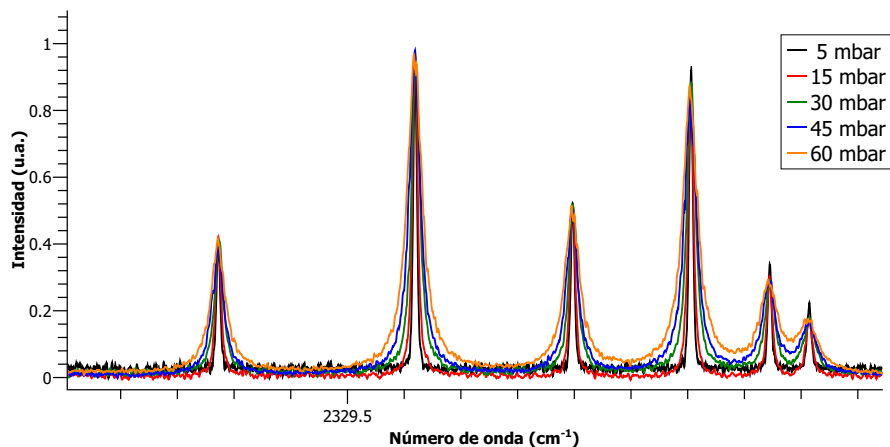


Figura 1.1: Espectros Raman del  $N_2$  en un baño de moléculas de CO (5 % de  $N_2$ ) a distintas presiones en la cabeza de la rama Q ( $\Delta J = 0$ ) de la vibración fundamental ( $v=0 \rightarrow v=1$ ) a 77 K.

moleculares. En el mismo año Jaumann sugirió que “*El ensanchamiento de las líneas espectrales se explica como el resultado de la amortiguación de las vibraciones a las que se debe la emisión de luz*” [8], lo que, entre otras cosas, abría el camino a explicar cómo las anchuras naturales de líneas espectrales pueden reproducirse con un modelo de oscilador amortiguado.

Otros efectos sobre la forma de línea y los ensanchamientos fueron tratados también a finales del siglo XIX, como por ejemplo el efecto de campos magnéticos en las líneas por Zeeman [9] en 1897 o las primeras interpretaciones de formas de líneas asimétricas como la propuesta por Walker [10] en 1903 para explicar la asimetría de las líneas debido a la dispersión de la luz con partículas cargadas negativamente. Más tarde, en 1913, Stark [11] dio cuenta de un efecto análogo al descubierto por Zeeman pero en presencia de campos eléctricos en lugar de magnéticos.

En la década de 1920, se planteó una explicación para la existencia de la llamada anchura natural, que constituye la anchura mínima observable de

una línea espectral y que no depende de factores externos como la presión, la temperatura o las colisiones moleculares. Su tratamiento se abordó desde el punto de vista de un oscilador amortiguado [12] y el principio de incertidumbre de Heisenberg [13].

En la década de 1930 Weisskopf [14], basándose en las ideas de Lenz [15], propone que el ensanchamiento de las líneas se puede explicar en base a choques moleculares que producen en los osciladores un cambio de frecuencia. Estos efectos a corta distancia fueron complementados en la década de 1940 con el trabajo de Lindholm [16], que incluiría efectos más débiles a largas distancias dando lugar a un desplazamiento en frecuencia [17].

En 1953 Dicke [18] propuso otro efecto importante para la anchura y forma de las líneas espectrales. Este efecto ocasiona un estrechamiento en la anchura de la línea espectral al aumentar la presión en ciertos rangos de presiones ya que se reduce el ensanchamiento Doppler debido a que la existencia de un gran número de colisiones evita que las moléculas se muevan libremente, reduciendo su vector velocidad. Este efecto es especialmente visible en moléculas ligeras como el hidrógeno. Este mismo año, Bloom y Margenau [19], basándose en el trabajo anterior de Anderson [20] que introducía un tratamiento semiclásico de las transiciones entre estados por colisiones, desarrollan una teoría cuántica del ensanchamiento de las líneas espectrales.

Adicionalmente, en 1955 Autler y Townes [21] describen un efecto análogo al efecto Stark ocasionado por campos eléctricos oscilantes. Ya a finales de la década de 1950, Baranger [22] propone una teoría general para el ensanchamiento por presión que trata a los perturbadores de manera cuántica y tiene en cuenta colisiones inelásticas, niveles degenerados y líneas solapadas. Este efecto de mezcla de líneas de niveles de energía cercanos (*line mixing*) permitió profundizar en el estudio de los efectos de las colisiones inelásticas [23–26].

La introducción histórica precedente nos indica que la anchura y forma de las líneas espectrales están influenciadas por diversos factores, tales como la temperatura, la presión o la presencia de campos externos entre otros. En este trabajo en particular, nos centraremos de forma exclusiva en uno de los efectos que contribuyen a la anchura de una línea: el ensanchamiento ocasionado por

las colisiones entre moléculas, también conocido como ensanchamiento por presión. Cabe destacar que el ensanchamiento por presión o colisional es uno de los efectos más comunes en muchos espectros, por lo que resulta fundamental su estudio y comprensión para poder interpretarlos correctamente.

### **1.1.2. Utilidad del estudio de los ensanchamientos colisionales**

La medida de los ensanchamientos por presión tiene múltiples aplicaciones en espectroscopía y física molecular.

Debido a que la anchura de las líneas espectrales varía notablemente con la temperatura y la presión, se hace indispensable contar con un conocimiento riguroso de estas dependencias para cualquier aplicación de espectroscopía que pretenda obtener información cuantitativa a partir del espectro. Para ello se debe modelizar el ensanchamiento y determinar parámetros que, en el marco del modelo, permitan extrapolar los valores de ensanchamiento a otras condiciones de presión y temperatura. Estos parámetros reciben el nombre de coeficientes de ensanchamiento por presión o ensanchamiento colisional. Entre las aplicaciones más importantes de los coeficientes de ensanchamiento colisional tenemos la interpretación de espectros obtenidos para la realización de medidas diagnósticas (obtención de temperaturas, presiones o concentraciones a partir del espectro) y la comparación de los valores experimentales de los coeficientes con los obtenidos mediante cálculos teóricos.

### **Interpretación de medidas diagnósticas**

Existen múltiples entornos en los que la espectroscopía constituye una herramienta especialmente apropiada, cuando no la única, para la medida de propiedades como la presión, la temperatura o la concentración de determinadas especies. Es el caso de entornos remotos u hostiles, entre los que destacan las atmósferas planetarias (terrestre o de otros cuerpos) y los medios en los que se dan temperaturas extremas como llamas, plumas de cohetes o cámaras de combustión.



Una atmósfera es un sistema complejo cuyas características físicas (presión, temperatura) y químicas (composición) se encuentran en continuo cambio, además de presentar fuertes variaciones espaciales. La variable que más afecta a todas estas características es sin duda la altura. Las diferencias de presión a distintas alturas se pueden observar a través de la variación en la anchura de las líneas en los espectros atmosféricos. La anchura de estas líneas espectrales está directamente relacionada con la densidad de los gases que componen la atmósfera, la cual disminuye a medida que se asciende. De esta forma, conocer cómo varían las anchuras de las líneas espectrales es clave para permitir a los científicos interpretar los espectros atmosféricos. Para ello se utilizan algoritmos de inversión (*retrieval*) [27] en los que se introducen, entre otros, los datos de cómo varían las anchuras de las líneas espectrales en función de variables como la presión, la temperatura y la presencia de distintos colisionantes, lo que permite extraer de los espectros experimentales características de la atmósfera como por ejemplo la concentración de ciertas especies químicas. Por tanto, resulta clave un conocimiento previo de los coeficientes de ensanchamiento, que se recopilan en distintas bases de datos como HITRAN [28], GEISA [29] o ATMOS [30] entre otras.

Estas medidas se aplican también en el estudio de atmósferas distintas a la de la Tierra. Por ejemplo en el estudio de la atmósfera marciana [31], en atmósferas de enanas marrones y exoplanetas del tipo *júpiter caliente* [32]. También es importante la recopilación de datos de ensanchamientos para realizar estudios sobre la presencia de agua en exoplanetas [33, 34].

Otro ejemplo de aplicación de las medidas de ensanchamiento colisional son los estudios de sistemas en combustión. En las combustiones a alta presión, como por ejemplo la que se puede desarrollar en el interior de la cámara de combustión de un motor, el combustible está confinado a un pequeño volumen de forma que los gases que libere la combustión ejerzan una presión sobre un pistón desplazándolo. La medida de esta presión, a qué temperatura sucede y la composición de la mezcla pueden determinarse con técnicas espectroscópicas como la espectroscopía CARS (*Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy*) [35–37], que presentan, frente a la medida directa con sensores o sondas, las

ventajas de no ser invasivas y permitir mapeados espaciales exhaustivos de las zonas de interés. Para esto nuevamente es necesario un conocimiento previo de los coeficientes de ensanchamiento que permita extraer información cuantitativa del espectro experimental.

Las técnicas Raman coherentes, entre las que se encuentra la espectroscopía de pérdida Raman estimulada empleada en este trabajo, son utilizadas de forma preferente para la realización de diagnósticos precisos en ambientes hostiles, como los sistemas en combustión. Por una parte, son especialmente adecuadas para la medida de temperatura en estos sistemas debido a la presencia de abundante nitrógeno, habitual en combustiones atmosféricas pero cuya carencia de momento dipolar hace que sea indetectable mediante técnicas infrarrojas. Por otra parte, el carácter coherente de estas técnicas las hace insensibles a la presencia de fluorescencias o luminiscencias, habituales en llamas y cámaras de combustión y que hacen inviable, o cuanto menos muy difícil, la utilización de técnicas como la espectroscopía Raman espontánea. Es por estas razones que las espectroscopías Raman no lineales se han convertido en una herramienta fundamental para la investigación y el análisis en entornos críticos como en los estudios de propelentes sólidos [38] y de jets [39].

### **Comparación con la teoría**

Gracias al avance de los métodos de cálculo computacionales hoy en día resulta posible modelizar, de forma bastante precisa, el efecto que las colisiones tienen sobre el espectro de una molécula. Para el caso más habitual de colisiones binarias (ya sean molécula-molécula o molécula-átomo) en fase gaseosa el punto de partida es la elaboración de una superficie de energía potencial (*Potential Energy Surface*, PES) que describa las fuerzas que regulan la interacción entre los dos colisionantes. A partir de esta superficie de energía potencial se procede a resolver, mediante métodos computacionales, el hamiltoniano del sistema, obteniéndose como resultado final una distribución de probabilidades que describe los posibles efectos de la colisión, como cambios de trayectoria u orientación en las moléculas o que el estado cuántico inicial (rotacional, vibra-

cional) de los colisionantes haya cambiado a un estado final diferente. A partir de estas distribuciones de probabilidad, y para unas determinadas condiciones de presión y temperatura (es decir, de número de colisiones por unidad de tiempo y distribución de energías cinéticas) resulta posible calcular tasas de transferencia estado a estado inducidas por colisiones, que se pueden relacionar con los tiempos de vida de los estados y por tanto con los ensanchamientos que estas colisiones producen en el espectro de la molécula bajo observación. Esto permite finalmente la obtención de coeficientes de ensanchamiento colisional calculados para las diferentes líneas del espectro de la molécula. Una descripción algo más detallada de estos procedimientos de cálculo se da en el capítulo 3.

Si para este mismo sistema sobre el que se ha realizado el cálculo se dispone de valores experimentales de los coeficientes de ensanchamiento colisional, la comparación de ambos conjuntos de datos constituye una herramienta excelente para evaluar la confiabilidad de los diferentes aspectos del procedimiento de cálculo. Estos aspectos van desde la validación de la superficie de energía potencial utilizada o la comparación de diferentes superficies hasta la evaluación y refinamiento de los métodos y aproximaciones empleados para la resolución del problema computacional. Esto hace que los coeficientes de ensanchamiento colisional medidos experimentalmente resulten especialmente valiosos para los científicos que trabajan en el campo de la teoría y los cálculos computacionales en sistemas colisionales.

## 1.2. Espectroscopía Raman estimulada

Como se ha comentado en la sección anterior, en este trabajo se ha empleado la técnica de espectroscopía Raman estimulada (*Stimulated Raman Spectroscopy*, SRS). Esta es una de las muchas técnicas que se engloban dentro de la espectroscopía Raman y más específicamente dentro de la familia de espectroscopías Raman coherentes. Por ello vamos a desarrollar una pequeña introducción acerca de estas técnicas y su importancia.

### 1.2.1. Desarrollo histórico

En 1923 fue propuesto teóricamente el efecto de dispersión inelástica (*scattering*) por Smekal [1] y posteriormente confirmado experimentalmente por Raman y Krishnan [2]. Este efecto de *scattering* recibió el nombre de efecto Raman y dio pie a una nueva rama de la espectroscopía. Al igual que la espectroscopía infrarroja (IR) y de microondas (MW), la espectroscopía Raman resulta especialmente útil para el estudio de vibraciones y rotaciones moleculares.

En 1930 Raman obtuvo el premio Nobel por el estudio del *scattering* y el efecto que lleva su nombre [40]. En esta década también se desarrollaron los primeros estudios utilizando este efecto, como por ejemplo el estudio del efecto en diamantes por Ramaswamy [41], los estudios del ácido sulfúrico por Bell [42] o el óxido nitroso por Barker [43]. También se desarrollaron los primeros espectrómetros Raman asequibles [44].

En 1960, cuando Maiman desarrolla el primer láser [3] basándose en las ideas de Schawlow y Townes [4], las técnicas Raman reciben un impulso definitivo ya que el uso de un haz láser, con su elevada intensidad luminosa, aumentaba significativamente la sensibilidad de la técnica. En 1962 se observa experimentalmente el efecto Raman estimulado [45, 46]. En 1963 se reporta por primera vez el fenómeno CARS [47]. Ambos efectos pertenecen a la familia de las denominadas “técnicas Raman coherentes”.

### 1.2.2. Técnicas Raman coherentes

A diferencia de la espectroscopía Raman espontánea o lineal, en la cual se utiliza un campo electromagnético para excitar la muestra bajo estudio y se recoge y analiza la radiación dispersada inelásticamente por la misma, las técnicas Raman coherentes se basan en el acoplamiento de tres campos eléctricos, habitualmente generados mediante fuentes láser, a través de la susceptibilidad dieléctrica de tercer orden,  $\chi^{(3)}$ , del medio material bajo estudio. Este acoplamiento genera un cuarto campo, cuya frecuencia es una combinación lineal de las de los tres campos incidentes y que emergerá del medio material también

con características de luz coherente. A priori todas las combinaciones lineales de las tres frecuencias excitatrices son posibles, por lo que en un caso general y como consecuencia de estos acoplamientos emergerán de la muestra simultáneamente múltiples campos con frecuencias correspondientes a todas estas combinaciones lineales como se muestra en la figura 1.2.

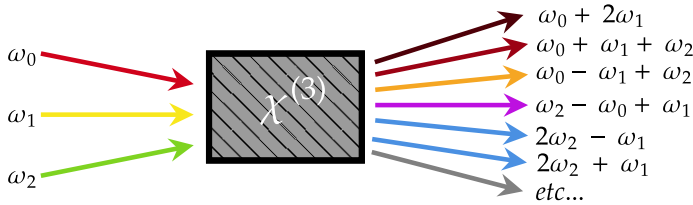


Figura 1.2: Frecuencias generadas mediante el acoplamiento de tres frecuencias de excitación.

Dado que los acoplamientos de tercer orden son intrínsecamente muy débiles, en general no es posible detectar estos campos generados salvo cuando se cumplen ciertas condiciones que hacen que el valor de  $\chi^{(3)}$  aumente considerablemente. Estas condiciones, denominadas resonancias, se producen cuando hay coincidencias entre las frecuencias de los campos incidentes o sus combinaciones lineales y las frecuencias naturales de oscilación del medio material, esto es, correspondientes a transiciones entre estados del medio. De este modo, los acoplamientos de tercer orden pueden emplearse como base de diferentes técnicas espectroscópicas en las que se lleva a cabo un barrido de la frecuencia de uno o varios de los haces incidentes en el medio: la emergencia de radiación a nuevas frecuencias nos indicará la presencia de una resonancia a la frecuencia o combinaciones de frecuencias de los haces incidentes.

La susceptibilidad de tercer orden  $\chi^{(3)}$  tiene una expresión tensorial compleja que hace que presente resonancias de diferentes tipos. Una explicación más detallada de su forma y dependencias se puede consultar en el [Anexo: fundamentos de la espectroscopía Raman estimulada](#), pero por el momento nos conformaremos con adelantar que cuando se produce una resonancia a la

diferencia de dos de las frecuencias de los campos incidentes (esto es, se cumple que  $\omega_R = \omega_1 - \omega_2$  siendo  $\omega_R$  la frecuencia de una transición entre estados del medio y  $\omega_1$  y  $\omega_2$  dos cualesquiera de las frecuencias de los campos incidentes) se observará la emergencia de nuevos campos electromagnéticos solo si la transición está permitida por las reglas de selección Raman. La figura 1.3 representa esta situación de forma simplificada, ilustrando todas las posibles combinaciones de frecuencias emergentes con la restricción impuesta por la condición de resonancia Raman, esto es, todas las posibles combinaciones lineales de tres frecuencias en las que una se sustrae de las otras dos.

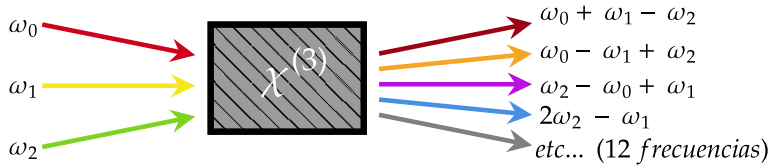


Figura 1.3: Frecuencias generadas mediante procesos Raman coherentes a tres frecuencias de excitación.

Dado que la condición de resonancia Raman solo requiere de una diferencia de dos frecuencias, es posible simplificar el esquema de la figura 1.3 utilizando únicamente dos haces incidentes de frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_2$ , de manera que uno de ellos proporcione dos campos degenerados al acoplamiento de tercer orden. La figura 1.4 ilustra el resultado de esta simplificación: cuando como consecuencia del barrido en frecuencias de uno de los haces incidentes se encuentre una transición Raman a la diferencia de frecuencias  $\omega_1 - \omega_2$ , emergerán del medio de forma simultánea cuatro campos de frecuencias diferentes. Dos de ellas serán frecuencias “nuevas”, diferentes de las de los haces incidentes, mientras que las otras dos coincidirán con las de los haces incidentes y se manifestarán como una interferencia que alterará la intensidad de dichos haces a su paso por el medio. La decisión de detectar una u otra de estas cuatro frecuencias, que en principio portan la misma información física (las diferencias de frecuencias

a las que se detectan transiciones Raman del medio), da lugar a diferentes técnicas experimentales.

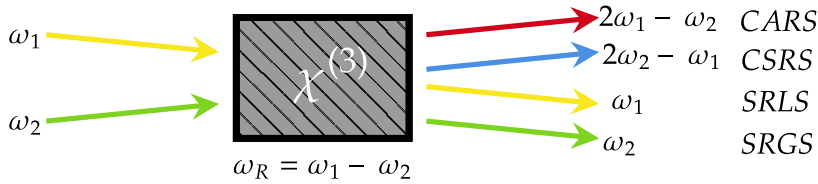


Figura 1.4: Frecuencias generadas mediante procesos Raman coherentes a dos frecuencias de excitación y técnicas a las que dan lugar.

La configuración en la que se detecta la frecuencia anti-Stokes  $2\omega_1 - \omega_2$ <sup>1</sup> recibe el nombre de espectroscopía Raman anti-Stokes coherente (*Coherent anti-Stokes Raman Spectroscopy*, CARS), mientras que aquella en la que se detecta la frecuencia Stokes se denomina espectroscopía Raman Stokes coherente (*Coherent Stokes Raman Spectroscopy*, CSRS).

Las configuraciones que detectan los campos generados a frecuencias coincidentes con las de los haces incidentes lo hacen a través de su interferencia con dichos haces. El campo generado a la frecuencia más alta,  $\omega_1$ , se detecta como una interferencia destructiva que da lugar a una pérdida de intensidad en el haz a su paso por el medio, y la técnica experimental correspondiente recibe el nombre de espectroscopía de pérdida Raman estimulada (*Stimulated Raman Loss Spectroscopy*, SRLS). Si por el contrario se decide detectar la interferencia en el haz de frecuencia  $\omega_2$  esta se manifiesta como una ganancia de intensidad en el mismo, dando lugar a la técnica de espectroscopía de ganancia Raman estimulada (SRGS). Es frecuente referirse a las dos técnicas de forma conjunta como espectroscopía Raman estimulada (SRS).

Es importante resaltar que los procesos de ganancia y pérdida Raman estimulada siempre se dan simultáneamente y están acoplados por el balance energético: la pérdida de un fotón en el haz de alta frecuencia  $\omega_1$  como consecuencia de la interacción va acompañada de la ganancia de un fotón a la

<sup>1</sup>Se debe tener en cuenta que se ha establecido como criterio que  $\omega_1$  es mayor que  $\omega_2$ .

frecuencia  $\omega_2$ . La diferencia de energía  $\omega_1 - \omega_2$  queda depositada en el medio, en forma de excitación de la transición Raman detectada. Los procesos CARS y CSRS, por el contrario, son paramétricos y no producen depósito de energía en el medio material.

La principal ventaja que proporcionan las técnicas Raman coherentes frente a la espectroscopía Raman lineal es la posibilidad de alcanzar resoluciones instrumentales mucho más elevadas. La resolución de un experimento Raman espontáneo suele estar limitada por la instrumentación que se emplea para analizar la radiación dispersada inelásticamente. Incluso en el caso de sistemas experimentales muy depurados con elementos ópticos de gran calidad, no es habitual alcanzar resoluciones superiores a  $\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$ . En el caso de las técnicas Raman coherentes, por el contrario, la detección de las transiciones Raman no se realiza mediante el análisis de radiación dispersada sino que estas transiciones se manifiestan mediante la aparición de radiación a una nueva frecuencia (en el caso de las técnicas CARS y CSRS) o la variación de intensidad de los haces láser (en el caso de las técnicas SRGS y SRLS) frente al barrido de la diferencia de frecuencias de estos haces. La resolución instrumental está limitada únicamente, por tanto, por las anchuras espectrales de las fuentes láser utilizadas. Esto permite alcanzar, en esquemas experimentales orientados a maximizar la resolución, resoluciones espectrales superiores a  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ . Como contrapartida, las técnicas Raman coherentes suelen presentar una sensibilidad inferior a la de la espectroscopía Raman lineal.

Las técnicas Raman coherentes se desarrollaron a partir de los años 60. Desde entonces se han empleado para realizar medidas de sólidos, líquidos y gases [48]. También se han utilizado en muestras biológicas, estudios atmosféricos o plasmas entre otras aplicaciones [48]. Se han empleado en el estudio de estructuras conformacionales de varias moléculas [49, 50], hay aplicaciones en microscopía [51–53] e incluso tienen aplicaciones de imagen en ciencia de materiales [54] y biología [55].

Generalmente las técnicas CARS y CSRS se emplean en contextos donde prima la sensibilidad sobre la resolución ya que estas producen contribuciones asimétricas a la forma de línea. Las técnicas del tipo SRLS y SRGS, sin



embargo, están más orientadas a la alta resolución ya que no generan una contribución a la forma de línea. Es por ello que para realizar medidas de ensanchamientos como las recogidas en esta memoria se ha empleado la técnica SRLS.

La espectroscopía Raman estimulada en sus variantes SRGS y SRLS fue desarrollada inicialmente por Adelbert Owyong [56, 57] utilizando como fuentes dos láseres continuos (*continuous wave, cw*). Sin embargo, pronto se hizo evidente que esta configuración de la técnica adolecía de una falta de sensibilidad que dificultaba su aplicación en condiciones de señales débiles, como las que se encuentran al trabajar con muestras gaseosas a baja presión, muestras muy diluidas o moléculas con secciones de *scattering* Raman muy pequeñas. El verdadero potencial de la técnica no se alcanzó hasta que en 1982 Owyong introdujo la variante cuasicontinua (*quasi-continuous wave, q-cw*) [58], en la que uno de los láseres *cw* del esquema original es sustituido por un láser pulsado consiguiendo un incremento de sensibilidad de varios órdenes de magnitud a cambio de una pequeña pérdida de resolución instrumental. La técnica *q-cw* SRLS es la que se ha utilizado en todas las medidas realizadas en este trabajo, y se describe en detalle en el capítulo 4.



## Capítulo 2

# Motivación y objetivos

## 2.1. Motivación

El elemento central de esta tesis es el estudio, por espectroscopía Raman de alta resolución, de ensanchamientos colisionales de las líneas espectrales en sistemas en fase gaseosa de los que forma parte la molécula de monóxido de carbono. En concreto se han seleccionado cuatro sistemas moleculares binarios, esto es, integrados únicamente por dos especies moleculares distintas, en todos los cuales está presente la molécula de monóxido de carbono. En tres de ellos está como molécula activa y en el otro como molécula perturbadora<sup>1</sup>.

El interés del estudio de la molécula de CO se debe a que se encuentra presente en numerosos entornos, tanto naturales como creados por el hombre. De hecho, y tras el hidrógeno molecular, el CO es la molécula más abundante en el universo conocido [59]. Esta ubicuidad hace que se lleven a cabo multitud de estudios espectroscópicos en entornos en los que esta especie está presente. Es por ello muy deseable un conocimiento detallado de los mecanismos de las colisiones moleculares en las que participa y sus efectos en el espectro, ya sea como molécula activa o como perturbador, para poder interpretar correctamente estos estudios. Adicionalmente, y en consonancia con lo ya expuesto en la subsección 1.1.2, también resulta de gran interés en una molécula relativamente pequeña al tiempo que ubicua como el monóxido de carbono la comparación de las medidas experimentales de coeficientes de ensanchamiento con las obtenidas mediante cálculos teóricos.

De entre los entornos en los que puede encontrarse la molécula de CO, uno de los más inmediatos es la propia atmósfera terrestre, que presenta trazas de monóxido de carbono. Esta presencia, en concentraciones del orden de 100 ppb [60], no es suficiente para afectar de forma directa a la temperatura de la atmósfera pero sí para afectar a distintos procesos atmosféricos como el ciclo CO-OH-CH<sub>4</sub> en la troposfera [61, 62] o la producción de ozono [63, 64]. A esto

---

<sup>1</sup>En los estudios experimentales de colisiones binarias es habitual monitorizar únicamente los cambios que se producen en el espectro de una de las especies a causa de las colisiones que experimenta con la segunda especie. En esta memoria hemos adoptado la convención de denominar “molécula activa” a la especie cuyo espectro se registra en busca de estos cambios, mientras que la segunda especie recibe el nombre de “molécula perturbadora”.

hay que sumarle que una gran proporción del monóxido de carbono presente en la atmósfera es de origen antropogénico [65].

La molécula de monóxido de carbono también se ha encontrado en distintos cuerpos del sistema solar. Se ha hallado su presencia tanto en gigantes gaseosos como Júpiter [66] y Saturno [67], como en gigantes helados como Neptuno [68] y Urano [69], como en planetas rocosos como Venus [70] y Marte [71], además de otros cuerpos rocosos como Plutón [72], Titán [73] o Tritón [74].

También se ha detectado la molécula de monóxido de carbono fuera del sistema solar. Esta molécula se ha encontrado en exoplanetas como HD 209458b [75], HD 189733b [76] y WASP-12b [77] entre otros [78]. También se ha detectado la presencia de CO en nebulosas de emisión como M17 [79], nebulosas de reflexión como la de Orión [80], nebulosas planetarias [81] e incluso en el medio interestelar [82].

Más allá de los entornos atmosféricos o astrofísicos, la molécula de monóxido de carbono también esta presente en sistemas de interés tecnológico e industrial. Así, es habitual la aparición de esta especie como producto de reacción en combustiones incompletas. Tal y como se mencionó en la subsección 1.1.2 la espectroscopía es una herramienta habitual para el estudio de entornos hostiles como los medios en combustión, destacando el empleo de técnicas CARS para determinar las temperaturas de combustión y las concentraciones de las especies implicadas [36].

La molécula de CO presenta momento dipolar permanente, lo que ha permitido realizar numerosos estudios mediante espectroscopía infrarroja y de microondas. Sin embargo los estudios por espectroscopía Raman son escasos o inexistentes para muchos sistemas colisionales, entre ellos los escogidos para la realización de este trabajo. Esto confiere interés adicional a nuestras medidas, ya que las técnicas Raman dan acceso a transiciones distintas y permiten obtener información diferente a la que proporcionan las técnicas IR y MW.

## 2.2. Objetivos

En consecuencia con lo expuesto anteriormente, se han establecido los siguientes objetivos para esta tesis:

- Como primer objetivo se ha propuesto medir los parámetros de ensanchamiento colisional de la rama Q del fundamental del monóxido de carbono (CO como molécula activa) perturbado por nitrógeno (N<sub>2</sub> como molécula perturbadora) para el mayor número posible de líneas rovibracionales a temperatura de nitrógeno líquido (77 K), nieve carbónica (195 K) y temperatura ambiente (298 K).
- Como segundo objetivo se ha propuesto realizar medidas complementarias al primer sistema, invirtiendo los papeles del monóxido de carbono y el nitrógeno. Esto es, medir los parámetros de ensanchamiento colisional de la rama Q del fundamental del nitrógeno (N<sub>2</sub> como molécula activa) perturbado por monóxido de carbono (CO como molécula perturbadora) para el mayor número posible de líneas rovibracionales a temperatura de nitrógeno líquido (77 K), nieve carbónica (195 K) y temperatura ambiente (298 K).
- Como tercer objetivo se ha propuesto realizar medidas análogas al primer objetivo pero sustituyendo el nitrógeno por hidrógeno. Esto es, medir los parámetros de ensanchamiento colisional de la rama Q del fundamental del monóxido de carbono (CO como molécula activa) perturbado por hidrógeno (H<sub>2</sub> como molécula perturbadora) para el mayor número posible de líneas rovibracionales a temperatura de nitrógeno líquido (77 K), nieve carbónica (195 K) y temperatura ambiente (298 K).
- Como cuarto objetivo se ha propuesto la medida de parámetros de ensanchamiento colisional del mismo sistema del objetivo anterior, CO perturbado por H<sub>2</sub>, en la rama S de rotación pura. Dado que esto excede las capacidades estándar del dispositivo experimental tal y como esta configurado, este objetivo se dividirá a su vez en dos:

1. Extensión de la técnica de espectroscopía Raman estimulada, tal y como está implementada en nuestro laboratorio, a la medida de transiciones de baja frecuencia.
  2. Obtención de las medidas de ensanchamiento colisional de la rama S de rotación pura del monóxido de carbono (CO como molécula activa) perturbado por hidrógeno ( $H_2$  como molécula perturbadora) para el mayor número posible de líneas de rotación pura a temperatura de nitrógeno líquido (77 K), nieve carbónica (195 K) y temperatura ambiente (298 K).
- Por último, para cada uno de los objetivos anteriores se compararán los resultados obtenidos de las medidas de ensanchamientos experimentales con los resultados disponibles obtenidos de forma teórica a partir de distintas superficies de energía potencial por otros autores.

La elección de estos sistemas colisionales se ha basado no solo en el interés generado por la falta de datos experimentales Raman, sino también en la existencia de potenciales de interacción que han facilitado la realización de cálculos computacionales. Estos cálculos, llevados a cabo por nuestros colaboradores, han permitido comparar ambos conjuntos de datos.

Respecto al primer sistema, se tratará como molécula activa al monóxido de carbono en un baño de moléculas de nitrógeno ( $CO-N_2$ <sup>2</sup>) que actuarán como perturbadoras. Este sistema ha sido de interés en los últimos años por la formación de un dímero entre ambas moléculas [83–86]. Se han realizado diversos estudios de ensanchamientos en las líneas espectrales de este sistema, entre ellos los realizados en las ramas P [87] y R [87, 88] del fundamental. Más allá del fundamental hay medidas en infrarrojo para los sobretonos  $v = 0 \rightarrow 2$  [89] y  $v = 0 \rightarrow 3$  [90]. También existen trabajos en microondas de transiciones

---

<sup>2</sup>En lo sucesivo, en este trabajo se utilizará la notación AA-BB para hacer referencia a los sistemas estudiados. En dicha notación, la primera molécula (AA) se refiere a la molécula “activa”, esto es, la molécula cuyo espectro será registrado en el experimento, mientras que la segunda molécula (BB) corresponderá a la molécula perturbadora. Por lo tanto, al escribir  $CO-H_2$  se estará indicando un sistema en el que se medirá el espectro de la molécula de CO perturbada por un baño de moléculas de  $H_2$ .

de rotación pura como  $J = 0 \rightarrow 1$  [91–94],  $J = 1 \rightarrow 2$  [94, 95],  $J = 2 \rightarrow 3$  [94, 96],  $J = 3 \rightarrow 4$  [94] y  $J = 4 \rightarrow 5$  [97, 98]. No existen, sin embargo, medidas experimentales realizadas por espectroscopía Raman.

En cuanto al segundo sistema, nitrógeno perturbado por monóxido de carbono, debido a la ausencia de momento dipolar este sistema no ha podido estudiarse por infrarrojo y apenas existen resultados previos. Se han realizado medidas de ensanchamientos colisionales por espectroscopía Raman en la rama Q de la vibración fundamental en los sistemas  $N_2-N_2$  [99–101],  $N_2-H_2$  [102, 103] y  $N_2-CO_2$  [104], pero no existen medidas similares para el sistema  $N_2-CO$ . Esta ausencia de datos experimentales confiere un interés adicional a las medidas realizadas, que además nos ofrecerán la posibilidad de una comparación con el sistema análogo  $CO-N_2$ , propuesto como primer objetivo y que está gobernado por el mismo potencial intermolecular.

En el caso del tercer y cuarto sistemas, monóxido de carbono perturbado por hidrógeno tanto en vibración como en rotación, existen varios estudios experimentales previos de ensanchamientos colisionales. Se han realizado estudios de la rama P de la transición fundamental ( $v = 0 \rightarrow 1$ ) a varias temperaturas utilizando espectroscopía infrarroja [105–110]. Asimismo, se han llevado a cabo estudios de la rama R [107, 109–111] del fundamental a diferentes temperaturas. También hay resultados del primer sobretono,  $v = 0 \rightarrow 2$ , para la rama R [90, 109, 110, 112–114] y la rama P [90, 109, 110, 114]. Igualmente para el segundo sobretono,  $v = 0 \rightarrow 3$ , se han realizado estudios tanto en la rama R como en la P [109, 115]. Adicionalmente se han realizado estudios en rotación pura para las líneas  $J = 0 \rightarrow 1$  y  $J = 1 \rightarrow 2$  [116]. Al igual que ocurre con los sistemas anteriores, no existen medidas de ensanchamiento colisional de las líneas espectrales realizadas por espectroscopía Raman.

A la vista de la escasez o ausencia de medidas de ensanchamiento colisional por espectroscopía Raman en los sistemas descritos nos hemos propuesto la tarea de obtenerlas mediante la técnica SRLS. El interés de disponer de valores precisos de los coeficientes de ensanchamiento de las líneas espectrales en estos sistemas es, como ya se ha detallado en las secciones 1.2 y 2.1, múltiple.

Los coeficientes de ensanchamiento colisional obtenidos mediante espectros-



copía Raman rotacional y rovibracional presentan algunas diferencias, cuantitativas y cualitativas, con respecto a los obtenidos mediante técnicas de dipolo como las espectroscopías infrarroja y de microondas. La primera es que las diferentes reglas de selección rotacionales que gobiernan cada una de estas espectroscopías hacen que las transiciones registradas mediante las distintas técnicas sean generalmente diferentes. Por ejemplo, para el caso de la molécula de CO, un espectro infrarrojo de su vibración fundamental consistirá en una estructura de ramas PR formada por transiciones con  $\Delta J = \pm 1$  entre los estados rotacionales inicial y final, mientras que un espectro Raman de la misma vibración tendrá una estructura de ramas OQS con transiciones con  $\Delta J = 0, \pm 2$ . Esto hace que los coeficientes de ensanchamiento obtenidos para cada línea rotacional o rovibracional mediante técnicas diferentes no sean directamente intercambiables, ya que las líneas registradas no son las mismas. Como consecuencia, los coeficientes de ensanchamiento colisional obtenidos mediante una técnica concreta encuentran aplicación fundamentalmente en entornos en los que se utiliza esa técnica. En el caso que nos ocupa, la espectroscopía Raman, y más en concreto las espectroscopías Raman coherentes, encuentran su mayor campo de aplicación en la realización de diagnósticos y medida de concentraciones y temperaturas en entornos hostiles (llamas, quemadores, cámaras de combustión...). Es en estas aplicaciones donde la disponibilidad de valores de coeficientes de ensanchamiento colisional para las líneas espectrales del espectro Raman resulta de especial utilidad. Como contrapartida, estos coeficientes resultan menos útiles para la interpretación de estudios atmosféricos, en los que las medidas espectroscópicas se realizan de forma mayoritaria mediante técnicas de dipolo eléctrico. No obstante, y en caso de que para una molécula concreta no existan datos de coeficientes de ensanchamiento obtenidos mediante estas técnicas de dipolo, no es infrecuente recurrir a datos Raman de las líneas espectrales más próximas como primera aproximación, ya que sus valores suelen ser muy parecidos. Una comparación entre coeficientes de ensanchamiento colisional obtenidos mediante espectroscopía Raman en el transcurso de este trabajo y coeficientes infrarrojos obtenidos por otros autores para líneas espectrales de rotación pura de la molécula de CO perturbada

por  $H_2$  puede encontrarse en el capítulo 5 de esta memoria.

Existe una segunda diferencia, de carácter más fundamental, entre los ensanchamientos colisionales que aparecen en los espectros Raman y en los obtenidos mediante técnicas de dipolo eléctrico: las colisiones moleculares producen diferentes efectos en las moléculas participantes en la colisión, entre los que los más destacados son los cambios de estado rotacional o vibracional, fase del movimiento molecular y orientación. Cada uno de estos efectos aporta una contribución al ensanchamiento total de las líneas del espectro, pero no todas las contribuciones son visibles mediante todas las técnicas. Así, los espectros obtenidos mediante técnicas de dipolo eléctrico muestran tanto las contribuciones al ensanchamiento colisional aportadas por los cambios de estado, que normalmente se denominan “contribuciones isotrópicas”, como las aportadas por los cambios de fase rotacional y orientación molecular (“contribuciones anisotrópicas”). Los ensanchamientos registrados mediante espectroscopía Raman incluyen también estas tres contribuciones en el caso de transiciones en las que hay un cambio del número cuántico rotacional (ramas O y S del espectro en moléculas sencillas), pero solo las contribuciones isotrópicas en el caso de transiciones sin cambio de estado rotacional (rama Q). Esto tiene dos consecuencias importantes: por una parte, los ensanchamientos medidos por espectroscopía Raman solo podrán compararse con los medidos por técnicas de dipolo (ignorando el hecho discutido anteriormente de que se refieran a líneas espectrales diferentes) para líneas de las ramas O y S, que reflejan las mismas contribuciones al ensanchamiento. Por otra parte, es posible cuantificar separadamente las contribuciones isotrópicas y anisotrópicas a los ensanchamientos colisionales totales mediante el registro y comparación de espectros Raman de la rama Q y las ramas O y S. Una explicación más detallada del origen de estas diferencias se da en la subsección 3.1.3.

## Capítulo 3

# Fundamento teórico

En esta sección se van a describir los fundamentos de los fenómenos más importantes que contribuyen a la anchura de las líneas del espectro de una molécula en fase gaseosa, cuyo conocimiento es necesario para obtener la contribución colisional a estas anchuras a partir de los espectros registrados mediante la técnica de espectroscopía de pérdida Raman estimulada. Los fundamentos teóricos detallados de esta técnica son complejos y suficientemente conocidos por lo que no vamos a profundizar en ellos en esta sección. El lector interesado puede encontrar un desarrollo más completo en el capítulo [Anexo: fundamentos de la espectroscopía Raman estimulada](#).

### 3.1. Perfiles de línea

La estructura de niveles de energía de las moléculas consta de niveles cuánticos discretos. Sin embargo las transiciones entre estos niveles no son estrictamente monocromáticas, sino que se observan en el espectro como picos que poseen una cierta anchura y una forma determinada, como se puede ver en la figura 3.1.

Una transición entre los niveles de energía  $E_i$  y  $E_f$  se produce a una frecuencia central igual a  $\nu_0 = (E_i - E_f)/h$ .

Podemos definir dos frecuencias  $\nu_1$  y  $\nu_2$  tales que su intensidad sea la mitad de la máxima del pico  $I(\nu_1) = I_o/2$  e  $I(\nu_2) = I_o/2$ . De esta forma, al intervalo de frecuencias entre  $\nu_1$  y  $\nu_2$  lo podemos denominar anchura a media altura o en inglés *Full Width at Half Maximun* (FWHM). Es común referirse también a la media anchura a media altura o en inglés *Half Width at Half Maximun* (HWHM). Utilizando  $\nu_1$  y  $\nu_2$  podemos además distinguir dos zonas diferentes dentro de la línea. La primera de ellas sería el núcleo y estaría comprendida por las frecuencias intermedias entre  $\nu_1$  y  $\nu_2$ . A frecuencias menores a  $\nu_1$  y mayores a  $\nu_2$  podemos encontrar las llamadas alas de la línea.

La forma y anchura de las líneas espectrales son el resultado de distintos efectos que se superponen. Existen muchas contribuciones a la forma y anchura de una línea espectral de una molécula en fase gaseosa; entre las más importantes podemos encontrar las debidas a la anchura natural, la anchura

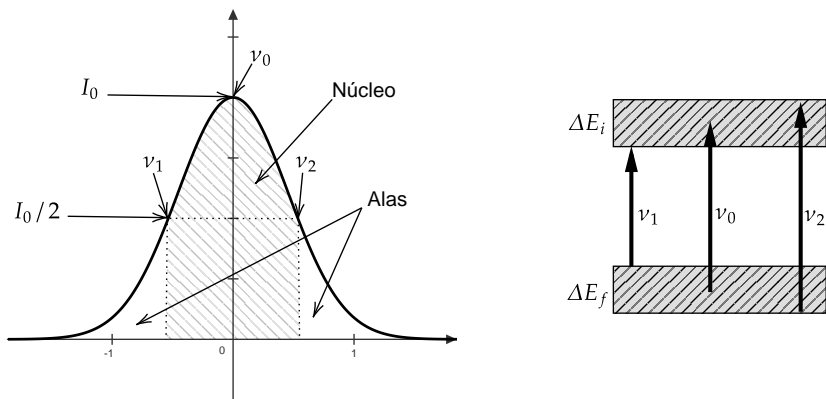


Figura 3.1: Representación de un perfil de línea, su anchura, núcleo y alas con su relación con los niveles de energía.

Doppler, la anchura colisional, el efecto Dicke y los efectos de mezcla de líneas (*line mixing*), que pueden modificar la anchura y la forma esperada de las líneas que se encuentran cercanas en frecuencia. En las siguientes subsecciones trataremos cada uno de estos efectos de forma más detallada.

### 3.1.1. Anchura natural

La radiación emitida, absorbida o dispersada por un átomo o molécula como consecuencia de una transición entre estados cuánticos nunca es estrictamente monocromática. De forma fenomenológica, podemos definir la anchura natural como la anchura mínima observable de la distribución de frecuencias de la radiación asociada a una transición entre estados. Esta anchura natural siempre está presente, y en ausencia de otros efectos que contribuyan al ensanchamiento de las líneas espectrales como las ya mencionadas colisiones moleculares, el efecto Doppler o las contribuciones instrumentales, que se tratan en las siguientes subsecciones, la anchura natural constituye el límite teórico a la resolución con que se puede observar una transición entre estados. Esta

anchura no depende de variables como la presión, la velocidad molecular o la existencia de colisiones con otras moléculas, sino que se trata de un límite impuesto por el principio de incertidumbre aplicado al tiempo de vida de los estados.

Una molécula que emite radiación al producirse una transición entre un estado inicial excitado con una energía  $E_i$  hasta un estado final con energía  $E_f$  se puede modelizar desde un punto de vista clásico como un oscilador armónico amortiguado. De esta forma se aproxima el fin de la emisión debido al tiempo de vida finito de los estados implicados en la transición mediante un oscilador amortiguado que introduce un fin gradual de dicha emisión [117].

Para calcular la amplitud  $x$  de la oscilación podemos plantear la siguiente ecuación diferencial

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \frac{k}{m}x = 0, \quad (3.1)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia,  $m$  es la masa y  $k$  la constante de fuerza. La pérdida de energía radiativa debida a la amortiguación del oscilador se representa mediante la constante de amortiguación  $\gamma$ . Teniendo en cuenta que  $\omega_0^2 = k/m$

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2x = 0. \quad (3.2)$$

La resolución de esa ecuación diferencial proporciona una expresión para una amplitud decreciente en el tiempo de la forma

$$x(t) = x_0 e^{-(\gamma/2)t} \cos \omega_0 t. \quad (3.3)$$

La amplitud de la oscilación se reduce progresivamente debido al amortiguamiento, tal y como se representa en la parte izquierda de la figura 3.2. La distribución de frecuencias de la emisión asociada a esta evolución temporal puede calcularse como su transformada de Fourier, lo que arroja una distribución de frecuencias de la forma

$$I(\omega - \omega_0) = I_0 \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} = I_0 L(\omega - \omega_0). \quad (3.4)$$

Esta distribución, que se representa en la parte derecha de la figura 3.2, se conoce como perfil de Lorentz y tiene una anchura a media altura igual a

$$\delta\omega_n = \gamma ; \quad \delta\nu_n = \gamma/2\pi. \quad (3.5)$$

La distribución de intensidad con un perfil de Lorentz tiene un máximo de intensidad en  $\omega_0$  igual a  $I(\omega_0) = \frac{2I_0}{\pi\gamma}$ .

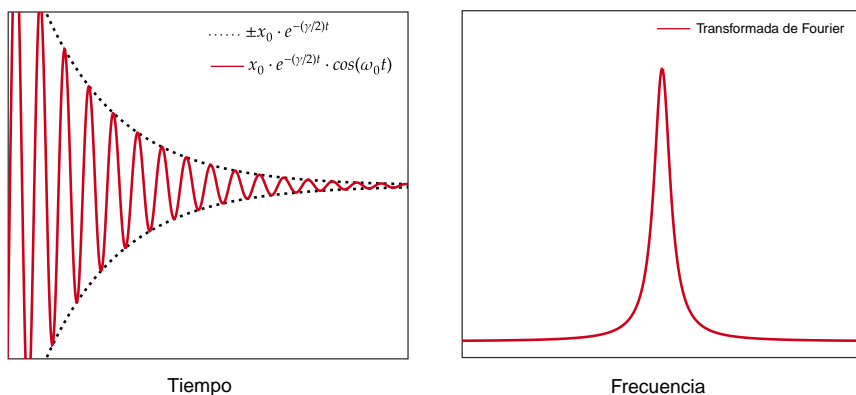


Figura 3.2: Representación de una oscilación amortiguada y su transformada de Fourier.

Este resultado también se puede obtener mediante un tratamiento que parta del principio de incertidumbre, llegando a la ecuación

$$\delta\omega_n = A_i = \frac{1}{\tau_i}, \quad (3.6)$$

donde la anchura de la distribución se relaciona con la amplitud de probabilidad de transición espontánea y por tanto con el tiempo de vida de los estados.

### 3.1.2. Anchura Doppler

La anchura natural descrita en la subsección anterior rara vez es observada a excepción del uso de técnicas muy concretas debido a que suele estar oculta bajo otros efectos de ensanchamiento. Uno de los efectos de ensanchamiento más usuales es el ensanchamiento Doppler debido al movimiento térmico de las partículas. Este efecto es particularmente visible en el caso de gases a bajas presiones.

El efecto Doppler, responsable del ensanchamiento del mismo nombre, puede ser descrito para una partícula con una velocidad  $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$  que experimenta una transición molecular con emisión de radiación de frecuencia  $\omega_0$  y vector de onda  $\vec{k}$ . Un observador que se encuentre con esa radiación la verá desplazada según  $\omega_e = \omega_0 + \vec{k}\vec{v}$  donde  $\vec{k}\vec{v} > 0$  si la molécula se dirige al observador o  $\vec{k}\vec{v} < 0$  si esta se aleja [117].

Puesto que las partículas que componen un gas tienen velocidades distintas, la emisión o absorción de radiación asociada a una misma transición por parte de diferentes moléculas dará lugar a un abanico de frecuencias aparentes también distintas. Por tanto, es necesario conocer la distribución de velocidades moleculares (específicamente, la distribución de módulos de velocidad) para poder trasladar su efecto a una distribución de frecuencias. Esta distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann es bien conocida, y cuando se combina con las ecuaciones del efecto Doppler da lugar a una distribución de frecuencias de la forma

$$I(\omega) = I_0 \exp \left[ - \left( \frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_p} \right)^2 \right], \quad (3.7)$$

que suele denominarse “perfil Doppler”, o a veces simplemente “ensanchamiento Doppler”. Se trata de un perfil inhomogéneo, ya que cada componente de frecuencia depende de la velocidad de la molécula que interacciona con la radiación, que se puede “etiquetar” según esta velocidad. El perfil tiene una forma



gaussiana con una anchura a media altura

$$\delta_\nu = 7,16 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{T/M} \quad (3.8)$$

donde  $M$  es la masa de la molécula en unidades de masa atómica.

Dado que la distribución de velocidades moleculares es una función de la temperatura, el perfil Doppler también depende de esta variable, con contribuciones Doppler a las anchuras de las líneas espectrales tanto mayores cuanto mayor sea la temperatura a la que se realiza la observación y la frecuencia central de la transición.

### 3.1.3. Anchura colisional

Una colisión molecular<sup>1</sup>, incluso en su variante no reactiva, es un fenómeno de extraordinaria complejidad. Las aproximaciones más simples al estudio de colisiones moleculares en fase gaseosa, utilizando modelos de esferas duras y considerando únicamente colisiones elásticas, resultan útiles para obtener valores aproximados de variables estadísticas como las frecuencias mecánicas de colisión o los recorridos libres medios, pero son demasiado burdas como para proporcionar una comprensión real del fenómeno. Las colisiones moleculares son en realidad colisiones “blandas”, gobernadas por los potenciales intermoleculares que rigen la interacción entre las especies colisionantes.

El hecho de que se produzca una colisión molecular implica que dos moléculas se han acercado lo suficiente como para verse perturbadas la una por la otra. El resultado final de esta perturbación, una vez la colisión haya tenido lugar y las moléculas vuelvan a alejarse, dependerá de variables iniciales como sus velocidades y orientaciones relativas al inicio de la colisión, el parámetro de impacto (que proporciona una medida de si se trata de una colisión “frontal” o “rasante”) y por supuesto los estados energéticos iniciales de las moléculas colisionantes en sus diferentes grados de libertad internos (rotación,

---

<sup>1</sup>Este término engloba, de forma general, las colisiones molécula-átomo y molécula-molécula. Dado que en este trabajo únicamente se han estudiado sistemas colisionales molécula-molécula, a lo largo de la memoria solo haremos mención explícita a este tipo de colisión.

vibración, electrónico). Así, los efectos experimentados por una molécula como consecuencia de una colisión pueden ir desde simples cambios de orientación, trayectoria o velocidad hasta cambios en los estados cuánticos de rotación, vibración o electrónicos en que se encuentra, e incluso en casos extremos rotura de un enlace con la consiguiente disociación. Si una molécula está siendo sometida a observación mediante una técnica espectroscópica y en ese momento sufre una colisión, los cambios que experimente como consecuencia de la misma se manifestarán, promediados sobre todo el colectivo de moléculas, en el espectro registrado. Diferentes cambios tendrán manifestaciones distintas. Las más habituales son el ensanchamiento, desplazamiento y cambio de forma de las líneas espectrales. Dado que la parte experimental de este trabajo se centra de forma exclusiva en la medida de ensanchamientos colisionales, los apartados que siguen se centrarán también en la descripción de este efecto.

El tratamiento teórico de las colisiones moleculares y sus efectos en el espectro, tanto en sus versiones semiclásicas como cuánticas, es sumamente técnico y una descripción mínimamente rigurosa del mismo queda fuera de los objetivos de este trabajo. Por ello, y en lugar de intentar presentar una deducción formal, hemos elegido dar una descripción meramente cualitativa de los diferentes cambios que puede experimentar una molécula al sufrir una colisión y de sus efectos en el espectro, utilizando analogías puramente mecánicas en algunos casos y limitándonos a presentar el resultado final. Esta descripción se basa en la clasificación de tipos de colisiones moleculares, atendiendo a sus efectos, realizada por Gordon como punto de partida de sus tratamientos semiclásico [26, 118, 119] y cuántico [120], a su vez apoyados en la teoría cuántica de ensanchamientos desarrollada por Anderson [20]. Birnbaum [121] proporciona una excelente revisión comentada de estos tratamientos, según los cuales las colisiones pueden clasificarse, dependiendo del efecto que produzcan en la molécula bajo observación<sup>2</sup>, en:

---

<sup>2</sup>Es evidente que como consecuencia de una colisión binaria las dos moléculas participantes pueden sufrir cambios. La clasificación que presentamos se basa en los cambios que experimenta una de las dos moléculas, la que se encuentra bajo observación espectroscópica y que en esta memoria denominamos “molécula activa” del sistema.

- Colisiones inelásticas: son aquellas en las que se produce un intercambio de energía entre los colisionantes que afecta a alguno de los grados de libertad internos de la molécula, esto es, se produce un cambio de estado cuántico. Este cambio puede afectar de forma general a estados electrónicos, vibracionales o rotacionales.
- Colisiones elásticas: son aquellas en las que el intercambio de energía no implica un cambio de estado en un grado de libertad interno de la molécula. A su vez, estas colisiones pueden dividirse en dos subtipos:
  1. Colisiones que producen un cambio de fase del movimiento molecular.
  2. Colisiones que producen un cambio de la orientación molecular.

En los próximos apartados se describe cada uno de estos tipos y subtipos de colisión y sus efectos en el espectro con más detalle<sup>3</sup>.

### Colisiones inelásticas

Como hemos indicado, estas colisiones implican un cambio de estado cuántico en un grado de libertad interno. Para muestras gaseosas en condiciones de presión y temperatura como las utilizadas en este trabajo los cambios de estado electrónico inducidos por colisiones, con la elevada energía asociada a este tipo de transición, son extremadamente improbables. Los cambios de estado vibracional, aunque no tan improbables, son también poco favorables energéticamente, por lo que la gran mayoría de los cambios de estado inducidos por colisiones son, en nuestras condiciones de trabajo, cambios de estado rotacional. Dado que la denominación “inelástica” no tiene en cuenta el origen o destino específico de la energía intercambiada con la segunda molécula, esta podría depositarse en (o provenir de) un grado de libertad interno como otra

---

<sup>3</sup>En realidad esta distinción entre “tipos de colisión” es un tanto artificial: en la práctica lo que se observa son los diferentes efectos causados por una colisión, ya que raramente se van a dar colisiones “puras”, que produzcan un único efecto de los arriba descritos. No obstante, esta es la nomenclatura habitual y es también la que mantendremos en esta memoria.

rotación molecular, en un grado de libertad externo (traslación), o repartirse entre ambos tipos de grados de libertad. Estas transferencias de energía se conocen como de rotación-rotación (R-R) y rotación-traslación (R-T). Existen denominaciones análogas para los intercambios de energía entre los demás grados de libertad, y así se puede hablar por ejemplo de transferencias de energía intermolecular rotación-vibración (R-V), vibración-vibración (V-V) o vibración-traslación (V-T).

La forma más sencilla de visualizar de manera cualitativa el efecto de una colisión inelástica en el espectro de la molécula es establecer un paralelismo entre estas colisiones y los tiempos de vida de emisión espontánea de los estados, descritos en la subsección 3.1.1: recordemos que la anchura natural de las líneas espectrales emerge como consecuencia directa del tiempo de vida finito de estos estados a través del principio de incertidumbre. De la misma manera, las colisiones moleculares inelásticas, al producir cambios de estado cuántico, limitan el tiempo de vida de dichos estados, que vendrá determinado en promedio por la frecuencia colisional. Un tratamiento detallado de estos procesos (véase por ejemplo [26]) conduce a un resultado análogo al de la anchura natural en lo referente a las líneas espectrales, esto es, las colisiones moleculares inelásticas producen un ensanchamiento homogéneo de las líneas con una distribución lorentziana de frecuencias similar a la descrita por la ecuación 3.4. Dado que en este caso el tiempo de vida de los estados está limitado por las colisiones, la anchura de la distribución crecerá al aumentar la frecuencia colisional.

### Colisiones elásticas con cambio de fase

Otro de los posibles efectos de una colisión molecular elástica es un cambio en la fase del movimiento molecular, entendiendo como tal el movimiento periódico asociado a algún grado de libertad interno, típicamente una rotación o vibración. Este efecto puede entenderse como una consecuencia de la perturbación que los estados de energía de la molécula sufren durante la colisión.

Consideremos dos moléculas en trayectoria de colisión: a medida que la distancia entre ellas se acorta, el evento colisional se inicia y las nubes electrónicas

de las moléculas interaccionan. Esta interacción está inicialmente dominada por los términos atractivos del potencial intermolecular hasta que la distancia se hace lo suficientemente pequeña y los términos repulsivos del potencial cobran mayor importancia. Tras alcanzar su punto de máximo acercamiento las moléculas empiezan a alejarse de nuevo la una de la otra, habiendo cambiado su trayectoria (a veces de forma dramática si el parámetro de impacto de la colisión es pequeño, esto es, si se trata de una colisión muy “frontal”), hasta que finalmente la interacción entre las nubes electrónicas tiende a cero. Resulta claro que durante el tiempo que dura este evento colisional las nubes electrónicas de las moléculas experimentan de forma continua una perturbación mutua, lo que se traduce en cambios en la distribución de dichas nubes electrónicas y por tanto de los potenciales intramoleculares. La consecuencia directa de estos cambios en el potencial es, para la molécula bajo observación, que las energías de sus estados cuánticos varían ligeramente y de forma continua mientras dura el evento colisional hasta que finalmente, y tras alejarse los colisionantes, vuelven a recuperar sus valores iniciales.

En una analogía con un modelo mecánico, el cambio de estructura electrónica es equivalente a un cambio en la estructura física (geometría, distancias de enlace...) de la molécula, lo cual implica una variación en -por ejemplo- las constantes de fuerza de los enlaces o el momento de inercia. Particularizando al caso de una rotación molecular, que resulta especialmente fácil de visualizar, el cambio temporal de momento de inercia y constante rotacional implica una velocidad de rotación ligeramente diferente con respecto a la que tendría la misma molécula sin perturbar. Una vez terminado el evento colisional y disipado el efecto de la perturbación la molécula recuperará su velocidad rotacional inicial. Si ahora comparamos esta molécula con una versión de sí misma que no hubiera experimentado la perturbación colisional, nos encontraremos con que hay una diferencia de fase entre las rotaciones de las dos moléculas.

Desde el punto de vista de su efecto en el espectro, si una molécula está siendo monitorizada a través de una técnica espectrocópica mediante la observación de -por ejemplo- una transición entre dos estados y experimenta de forma simultánea un evento colisional, atendiendo a la variación de energía

que sufren dichos estados durante la colisión la frecuencia a la que se observe la transición será distinta según el momento de la colisión en que tenga lugar. Para un colectivo de moléculas que se encuentren en distintas fases de la colisión, el efecto neto resultante será la aparición de una distribución de frecuencias, esto es, una cierta anchura de la línea espectral. La deducción de la forma de esta distribución de frecuencias es compleja, por lo que como hicimos en el apartado anterior la obviaremos y nos conformaremos con enunciar el resultado final, que es nuevamente una curva lorentziana cuya anchura crece al aumentar la frecuencia de las colisiones. Diferentes deducciones de este resultado, desde más sencillas [117] a más complejas [20, 118], pueden encontrarse en la bibliografía.

### Colisiones elásticas con cambio de orientación

El segundo efecto posible de una colisión molecular elástica es el cambio de orientación de la molécula. Dado que un cambio de orientación no altera los estados de energía, estas colisiones no darían lugar de forma intrínseca a una distribución de las frecuencias de las transiciones ni al correspondiente ensanchamiento de las líneas espectrales. Sin embargo, la interacción de la molécula que cambia de orientación con la radiación electromagnética utilizada en los experimentos de espectroscopía sí puede dar lugar a estos efectos. Para ilustrar uno de estos casos, considérese la situación simplificada representada en la Figura 3.3 en la cual un haz de radiación electromagnética verticalmente polarizada interroga, mediante espectroscopía de absorción, a una molécula cuyo vector momento dipolar se encuentra inicialmente en su mismo eje de polarización. Esta situación, representada en la parte izquierda de la figura, maximiza la intensidad de la interacción y por tanto la absorción de radiación. Si en ese momento la molécula experimenta una reorientación y gira (arbitrariamente) en el plano de la figura, el cambio de eje del momento dipolar disminuirá la magnitud de la interacción con el haz de radiación, pudiendo llegarse al extremo, con un giro de 90 grados, de que esta interacción se extinga y la molécula se torne “transparente” para esa polarización del haz interrogador.

Este ejemplo ilustra que las reorientaciones moleculares producen una modulación en la amplitud del acoplamiento materia/radiación, lo cual se traduce en la aparición de nuevas componentes de frecuencia.

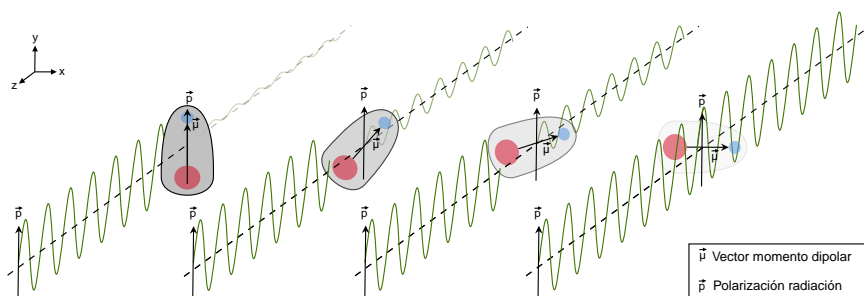


Figura 3.3: Representación de la respuesta ante la interacción de una molécula con una radiación electromagnética al variar el ángulo entre el vector momento dipolar y la dirección de polarización de la radiación. La magnitud de la interacción, en este caso una absorción, se reduce al aproximarse este ángulo a la perpendicularidad.

Si bien este ejemplo es ilustrativo visualmente, el fenómeno real es bastante más complejo: cuánticamente las reorientaciones moleculares por efecto de colisiones se interpretan como una transición entre estados degenerados  $M_J$ , correspondientes a diferentes proyecciones del vector momento angular total  $J$  de la molécula sobre el eje de cuantización, manteniéndose constante el módulo de este momento angular. Al igual que los tipos de colisiones anteriores, el ensanchamiento de las líneas espectrales a que dan lugar tiene forma lorentziana con una anchura creciente con la frecuencia colisional.

### Manifestación en el espectro de los diferentes tipos de colisiones

Los tres tipos de colisiones descritos presentan características que hacen que los ensanchamientos que causan se vayan a manifestar de forma diferente en distintos tipos de espectros.

En este sentido, la diferencia más importante es el efecto isotrópico o an-

isotrópico que la colisión tiene sobre el operador responsable de la transición espectroscópica. Los términos “isotrópico” y “anisotrópico” se refieren, en este contexto, a los cambios que experimenta, a nivel de la molécula individual, dicho operador como consecuencia de la colisión. Para las técnicas espectroscópicas más habituales estos operadores son el momento dipolar (IR, MW) y la polarizabilidad molecular (Raman). Las colisiones inelásticas, que implican un cambio de estado, son de naturaleza isotrópica, mientras que las colisiones elásticas producen cambios espaciales (fase, orientación) en las moléculas y son por tanto de naturaleza anisotrópica [24]<sup>4</sup>.

En el caso de espectroscopías de dipolo eléctrico (IR, MW), la naturaleza vectorial del operador de la transición (momento dipolar), combinada con la introducción de un haz de luz que viaja en una dirección determinada e interroga a las moléculas, hace que la intensidad de la interacción sea sensible tanto a los cambios de estado producidos por colisiones inelásticas (que representan un “apagado” súbito de la interacción) como a sus cambios de orientación relativos (que representan un aumento o disminución de la intensidad de la misma). Las técnicas de dipolo eléctrico permiten, por tanto, observar los efectos conjuntos de las interacciones tanto isotrópicas como anisotrópicas en el espectro: el ensanchamiento colisional de una línea rovibracional registrada en un espectro IR representará la contribución conjunta de los dos tipos de interacciones

---

<sup>4</sup>Esta última afirmación no es estrictamente cierta: las colisiones elásticas con cambio de fase pueden dar lugar a interacciones isotrópicas o anisotrópicas dependiendo del grado de libertad molecular cuya fase se vea alterada. En concreto, los cambios de fase vibracionales dan lugar a interacciones isotrópicas, mientras que los rotacionales producen interacciones anisotrópicas. No obstante, y dada la pequeña magnitud de los cambios de fase vibracionales inducidos por colisiones [118] frente a los rotacionales, es habitual despreciar su contribución y considerar únicamente la de los cambios de fase rotacionales. Esta práctica también se ha adoptado en esta memoria: en lo sucesivo, y al referirnos a los efectos de las colisiones elásticas, estos incluirán únicamente las reorientaciones moleculares y los cambios de fase rotacionales, ambos de naturaleza anisotrópica en su interacción con los campos de medida. Es importante reseñar que aunque en la mayor parte de los tratamientos teóricos la contribución de los cambios de fase rotacionales a la anchura de una línea espectral no suele despreciarse, en la práctica esta contribución es también muy pequeña comparada con la aportada por los cambios de orientación molecular [24], que constituyen el grueso de la contribución elástica. Por ello, en la práctica es habitual hablar de forma casi indistinta de “contribución anisotrópica”, “contribución elástica” o “contribución por reorientación” a la anchura de línea.



colisionales.

La situación es algo más compleja en espectroscopía Raman: a diferencia del momento dipolar, de naturaleza vectorial, el operador de transición en espectroscopía Raman presenta la naturaleza tensorial de la polarizabilidad molecular. De forma resumida [122], la polarizabilidad molecular puede descomponerse como función de dos de sus invariantes, la traza (que da lugar a una contribución tensorial de simetría esférica y por tanto isotrópica) y la anisotropía (contribución tensorial anisotrópica). Las diferentes transiciones Raman presentan distintas dependencias con estos dos invariantes. De forma general, para una transición rovibracional en una molécula diatómica la intensidad de una componente del espectro será, para una rama Q [122]:

$$I(\pi/2; \perp^s, \perp^i) = k_{\tilde{\nu}} \tilde{\nu}^4 N_i \left\{ |(a)_{10}|^2 + \frac{4J(J+1)}{45(2J-1)(2J+3)} |(\gamma)_{10}|^2 \right\} \mathcal{I}, \quad (3.9)$$

mientras que para componentes de las ramas O y S esta intensidad obedece respectivamente a las expresiones

$$I(\pi/2; \perp^s, \perp^i) = k_{\tilde{\nu}} \tilde{\nu}^4 N_i \left\{ \frac{2J(J+1)(J+2)}{15(2J+1)(2J+3)} |(\gamma)_{10}|^2 \right\} \mathcal{I} \quad (3.10)$$

y

$$I(\pi/2; \perp^s, \perp^i) = k_{\tilde{\nu}} \tilde{\nu}^4 N_i \left\{ \frac{2J(J-1)}{15(2J-1)(2J+1)} |(\gamma)_{10}|^2 \right\} \mathcal{I} \quad (3.11)$$

En estas ecuaciones<sup>5</sup>  $k_{\tilde{\nu}}$  es igual a  $\pi^2/\epsilon_0^2$ ,  $\tilde{\nu}$  es la frecuencia de la radiación dispersada,  $N_i$  es el factor de población,  $(a)_{10}$  y  $(\gamma)_{10}$  son los invariantes, traza y anisotropía, del tensor de polarizabilidad de transición vibracional y  $\mathcal{I}$  es la irradiancia. En el caso de un espectro de rotación pura (rama S), se obtiene una expresión análoga aunque la derivada de la anisotropía es sustituida por el valor en equilibrio de esta anisotropía.

Las ecuaciones anteriores ilustran que las intensidades de líneas pertene-

---

<sup>5</sup>Expresiones para polarizaciones de excitación y detección paralelas la una a la otra. Existen expresiones similares para polarizaciones perpendiculares.

cientes a ramas O y S tienen una dependencia funcional únicamente con la derivada de la anisotropía, mientras que las líneas espectrales de una rama Q (salvo la línea Q(0), que depende únicamente de la derivada de la traza) dependen tanto de la derivada de la traza como de la de la anisotropía. No obstante, en la práctica y para vibraciones de elevada simetría (o lo que es equivalente, un bajo grado de despolarización) el valor numérico de la derivada de la traza es muy superior al de la derivada de la anisotropía: por ejemplo, para el caso de la molécula de CO, que se ha estudiado en este trabajo, la contribución de la derivada de la anisotropía a la intensidad total de una línea de la rama Q es del orden del 5 % [123]. Esto hace que en la práctica se haga la simplificación de que la intensidad de las componentes de una rama Q depende únicamente de la contribución de traza del tensor de polarizabilidad.

La ausencia práctica de una dependencia con la anisotropía hace que las anchuras colisionales de las líneas rovibracionales de una rama Q solo reflejen las componentes isotrópicas, esto es, las provenientes de colisiones inelásticas. La intensidad de las líneas de ramas O y S, por el contrario, sí presenta una dependencia con las derivadas de la anisotropía, lo que hace que el espectro de estas líneas refleje, en sus anchuras colisionales, tanto las componentes isotrópicas como las anisotrópicas. Por tanto, una línea rovibracional de una rama O o S en el espectro Raman de una molécula tendrá una anchura colisional mayor que una línea similar (nunca podrían ser idénticas al conectar cada transición estados cuánticos diferentes) perteneciente a una rama Q.

En el capítulo 5 de esta memoria se presenta una comparación entre los coeficientes de ensanchamiento obtenidos para las líneas de una rama Q rovibracional frente a los de una rama S rotacional en el sistema colisional CO-H<sub>2</sub> que ilustra claramente la diferencia entre ambos.

Finalmente, y aunque como ya se indicó anteriormente en este trabajo no se han realizado medidas de desplazamiento colisional, merece la pena destacar que el tratamiento teórico de este efecto arroja el resultado de que es causado únicamente por dos de los tres tipos de colisiones arriba descritos, específicamente las dos variantes de colisiones elásticas. Para una misma línea espectral la magnitud del desplazamiento suele ser muy pequeña con respecto

a la del ensanchamiento, siendo habituales diferencias entre ambos de un orden de magnitud o incluso superiores. Esto hace de la medida experimental de desplazamientos una tarea técnicamente más exigente.

### **Coefficientes de ensanchamiento y dependencia con la temperatura**

La dependencia lineal de los ensanchamientos colisionales con la frecuencia de colisiones, enunciada en los apartados anteriores, permite la utilización de un procedimiento sencillo para su caracterización en muestras gaseosas. Dado que la frecuencia de colisiones varía a su vez linealmente con la presión, se define el coeficiente de ensanchamiento lineal,  $\gamma_J$ , como la pendiente de la recta que describe la contribución colisional a la anchura de una línea espectral al variar la presión, esto es,

$$\Gamma_J = \gamma_J \cdot P, \quad (3.12)$$

donde  $\Gamma_J$  se expresa habitualmente en unidades de frecuencia o número de onda y  $\gamma_J$  en unidades de frecuencia o número de onda por unidad de presión. La ecuación (3.12) está particularizada, a través del subíndice  $J$ , para cada línea rotacional o rovibracional del espectro, ya que cada una de estas líneas presenta en general un valor distinto de ensanchamiento colisional, y es congruente con una anchura colisional nula a presión cero. Esta ecuación es la base del procedimiento experimental que se utiliza habitualmente para caracterizar los ensanchamientos colisionales, consistente en la medida de la anchura colisional de una misma línea del espectro a diferentes presiones de muestra y la realización de un ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación (3.12) a los datos experimentales. La figura 4.8 ilustra varios de estos ajustes lineales a diferentes temperaturas realizados en el curso de este trabajo para el sistema colisional CO-N<sub>2</sub>. Dada la dependencia de los ensanchamientos colisionales con la presión en muestras gaseosas, los coeficientes de ensanchamiento colisional se denominan frecuentemente coeficientes de ensanchamiento por presión.

Otro aspecto de gran relevancia en los modelos de ensanchamiento colisional es la dependencia de estos ensanchamientos con la temperatura. Habitual-

mente, esta dependencia se describe mediante la ecuación

$$\gamma_J(T) = \gamma_J(T_0) \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^n, \quad (3.13)$$

que relaciona el valor de un coeficiente de ensanchamiento a la temperatura  $T$  con el valor de este mismo coeficiente a una temperatura de referencia,  $T_0$ , a través de un exponente  $n$ . Esta ley de potencias se deriva ya de la teoría cuántica de Anderson [20], y ha sido revisitada con posterioridad por múltiples autores (véase por ejemplo [124]) que han propuesto diferentes valores del exponente  $n$  utilizando distintos modelos de interacción colisional. En realidad este exponente es el que contiene el efecto del potencial intermolecular en la colisión, por lo que en sistemas colisionales reales, más allá de modelos simplificados, su valor varía considerablemente de sistema a sistema, siendo también diferente para cada línea del espectro, lo que lleva a que la ecuación (3.13) se particularice, para cada línea rotacional o rovibracional, como

$$\gamma_J(T) = \gamma_J(T_0) \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^{n_J}, \quad (3.14)$$

lo que da lugar a exponentes individuales para cada una de estas líneas. La determinación de estos exponentes se realiza a partir de medidas experimentales de ensanchamientos colisionales a varias temperaturas seguidas de un simple ajuste lineal de sus logaritmos, y es un resultado de suma importancia para un sistema colisional ya que el conocimiento de sus valores permite realizar extrapolaciones y predecir anchuras colisionales a temperaturas a las que no existan medidas experimentales.

Resulta ilustrativo comparar la dependencia con la temperatura descrita por la ecuación (3.13) con la que puede calcularse recurriendo a argumentos puramente mecánicos para uno de los casos más simples posibles, el de un colectivo de partículas en fase gaseosa gobernadas por las leyes derivadas de la teoría cinética de los gases y que únicamente experimenta colisiones de esferas duras. Tomando como hipótesis principal de partida que el ensanchamiento colisional  $\gamma(T)$  depende linealmente del número de colisiones por unidad de

tiempo, el problema se reduce a calcular la variación de la frecuencia de estas colisiones con la temperatura. Supongamos que la muestra gaseosa se encuentra contenida en una cámara a una presión  $P_0$  y una temperatura inicial  $T_0$ , y que en estas condiciones se realiza una medida de la anchura colisional de una línea espectral que resulta ser  $\Gamma(T_0)$ . A continuación se incrementa la temperatura hasta  $T_1$  sin variar el volumen de la cámara, lo cual de acuerdo con la forma microscópica de la ecuación de los gases perfectos  $P = \rho kT$  provocará un aumento de la presión a densidad constante hasta  $P_1 = \rho_0 kT_1$ . Con objeto de comparar las anchuras de la línea a diferentes temperaturas y en las mismas condiciones de presión, se extrae ahora la cantidad de muestra necesaria para devolver la presión al valor  $P_0$ , con lo cual se reduce la densidad numérica y se obtiene que

$$P_0 = \rho_1 kT_1, \quad (3.15)$$

siendo  $\rho_1 = \rho_0 \cdot \left(\frac{T_0}{T_1}\right)$ . Si en estas condiciones se realiza una medida de anchura espectral para la misma línea se obtendrá el valor  $\Gamma(T_1)$ . Para calcular la relación entre  $\Gamma(T_1)$  y  $\Gamma(T_0)$ , y de acuerdo con la hipótesis de partida, se debe calcular la relación entre las respectivas frecuencias colisionales. La ecuación (3.15) nos indica que hay únicamente dos variables que han cambiado y afectan a estas frecuencias colisionales, la densidad numérica y la temperatura. Resulta evidente que la densidad numérica afecta a la frecuencia de colisiones de forma lineal a través del aumento o (en nuestro ejemplo concreto) disminución del número de colisionantes por unidad de volumen. La temperatura, en cambio, actúa en la frecuencia de colisiones a través de la velocidad de las partículas. Si se toma como valor de esta velocidad el de velocidad media que ofrece la teoría cinética de los gases

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}}, \quad (3.16)$$

se llega a que la frecuencia colisional presenta una dependencia de raíz cuadrada con la temperatura. Comparando las frecuencias de colisión a las dos temperaturas,  $T_0$  y  $T_1$ , se obtiene que

$$\nu_0 \propto \rho_0 \cdot \bar{v}_0 \propto \rho_0 \cdot \sqrt{T_0} \quad (3.17)$$

y

$$\nu_1 \propto \rho_1 \cdot \sqrt{T_1} = \rho_0 \cdot \left(\frac{T_0}{T_1}\right) \cdot \sqrt{T_1}. \quad (3.18)$$

Del cociente de las dos expresiones anteriores se obtiene que

$$\frac{\nu_1}{\nu_0} \propto \left(\frac{T_0}{T_1}\right) \cdot \sqrt{\frac{T_1}{T_0}} = \left(\frac{T_0}{T_1}\right)^{1/2}, \quad (3.19)$$

esto es,

$$\nu_1 = \nu_0 \cdot \left(\frac{T_0}{T_1}\right)^{1/2}. \quad (3.20)$$

Esta expresión que relaciona la variación de la frecuencia colisional con la temperatura puede trasladarse, en el modelo cinético, directamente a las anchuras colisionales  $\Gamma(T_0)$  y  $\Gamma(T_1)$ , y dado que estas anchuras varían linealmente con la presión, también a los respectivos coeficientes de ensanchamiento, con lo cual se obtiene que

$$\gamma(T_1) = \gamma(T_0) \cdot \left(\frac{T_0}{T_1}\right)^{1/2}, \quad (3.21)$$

que no es sino un caso particular de la ecuación (3.13). Resulta interesante representar esta dependencia de los coeficientes de ensanchamiento con la temperatura. La figura 3.4 presenta esta dependencia particularizada a las temperaturas de 77, 195 y 298 K, utilizadas con frecuencia en nuestros experimentos, y para un valor arbitrario del coeficiente  $\gamma(298) = 1$ . La figura ilustra muy claramente que el grueso de la variación con la temperatura de los coeficientes de ensanchamiento se reproduce con un simple modelo cinético de esferas duras y sin necesidad de recurrir a potenciales “blandos” de interacción, es decir, es fundamentalmente una consecuencia de la variación de las frecuencias de colisión.

La introducción de potenciales intermoleculares en el modelo hace que los resultados se acerquen mucho más a los que se obtienen a través de la experimentación: no solo aparece una dependencia con el estado rotacional, sino que los exponentes de temperatura adquieren valores en general superiores al factor 1/2 de la ecuación (3.21). Esto no es sino una manifestación de la na-

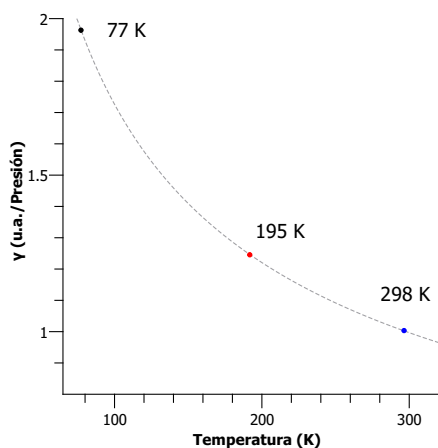


Figura 3.4: Variación del valor del coeficiente de ensanchamiento por presión para una misma línea espectral a temperaturas de 298, 195 y 77 K en un modelo de esferas duras.

turalidad “blanda” de las colisiones. El capítulo 5 presenta varios ejemplos de este tipo de comportamiento en los diferentes sistemas estudiados a lo largo de este trabajo.

### 3.1.4. Efecto de varios ensanchamientos concurrentes: perfil de Voigt

En el caso de ensanchamientos concurrentes, es decir, cuando hay más de un efecto que contribuye al ensanchamiento de las líneas espectrales, la forma del perfil viene dada por la convolución de dos o más funciones de ensanchamiento.

La convolución de dos funciones es una operación matemática que combina dos funciones para producir una tercera función. La operación de convolución se representa con el símbolo  $*$ . Si  $f(t)$  y  $g(t)$  son dos funciones de una variable  $t$ , entonces su convolución está dada por

$$(f * g)(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau)g(t - \tau)d\tau. \quad (3.22)$$

En otras palabras, una convolución es un producto generalizado de dos funciones en la que una de las funciones actúa como una “ventana móvil” que va “desplazándose” sobre la otra función. Las convoluciones además presentan la ventaja de cumplir las propiedades conmutativa, asociativa y distributiva, lo que hace que sea muy cómodo trabajar con ellas a la hora de realizar el tratamiento numérico de los espectros.

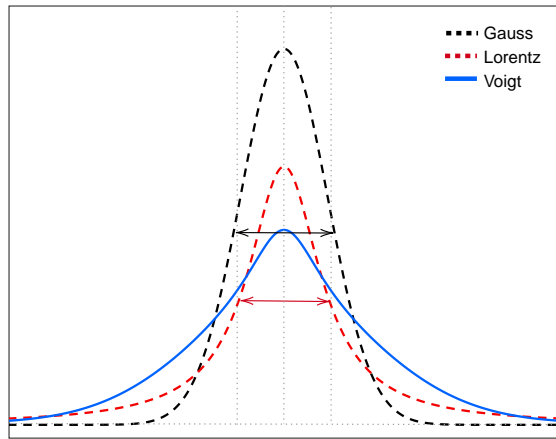


Figura 3.5: Representación de un perfil de Voigt en azul, de Gauss en negro punteado y de Lorentz en rojo punteado. Los perfiles Gauss y Lorentz tienen la misma anchura a media altura y la misma área. El perfil de Voigt se ha calculado como la convolución de los perfiles de Gauss y Lorentz conservando el área bajo la curva

Algunas convoluciones de funciones comunes tienen soluciones analíticas. Así, la convolución de dos curvas gaussianas con unas FWHM iguales a  $g_1$  y  $g_2$  tiene como resultado una nueva curva gaussiana con una FWHM igual a

$$G = \sqrt{g_1^2 + g_2^2}. \quad (3.23)$$

Al realizar la convolución de dos curvas lorentzianas con unas FWHM  $l_1$  y  $l_2$  el resultado es una nueva curva lorentziana con una FWHM igual a



$$L = l_1 + l_2. \quad (3.24)$$

Tal y como hemos visto en las subsecciones anteriores, en el régimen de bajas presiones el ensanchamiento Doppler es el que domina y presenta un perfil de tipo gaussiano. Sin embargo, para altas presiones lo es el ensanchamiento colisional que posee un perfil de Lorentz<sup>6</sup>.

En cualquiera de los dos casos anteriores la forma de línea obtenida es la convolución entre ambos perfiles que recibe el nombre de perfil de Voigt ( $V = (G * L)$ ) [117] y puede verse representado en la figura 3.5. Si consideramos un perfil centrado en cero podemos definir el perfil de Voigt como

$$V(x; \sigma; \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x'; \sigma) L(x - x'; \gamma) dx', \quad (3.25)$$

donde  $G(x; \sigma)$  es un perfil gaussiano y  $L(x; \gamma)$  es un perfil de Lorentz. A diferencia de los perfiles de Gauss y Lorentz, no existe una expresión analítica para el perfil de Voigt. Debido a este inconveniente el perfil de Voigt tiene que resolverse de forma algorítmica por los paquetes de cálculo.

### 3.1.5. *Line Mixing*: perfil de Rosenkranz

En ocasiones, cuando en un espectro hay líneas muy próximas entre sí se puede producir un efecto de transferencia de intensidad entre líneas debido a las colisiones. El mecanismo de esta transferencia se muestra en la figura 3.6.

El efecto de *line mixing* puede entenderse como la consecuencia de una interferencia entre los diferentes caminos que una molécula en un cierto estado inicial  $i$  puede tomar para alcanzar un estado excitado final  $f$  ( $\nu = 0, J = J \rightarrow \nu = 1, J = J$  por ejemplo para una rama Q) cuando es excitada ópticamente en presencia de una relajación colisional significativa. Las colisiones moleculares abren nuevos caminos potenciales de transición en los cuales, por ejemplo, una molécula en el estado  $i$  ( $\nu = 0, J = J$ ) podría primero ser promovida por

---

<sup>6</sup>También se ha descrito el ensanchamiento natural, pero este es tan pequeño en magnitud respecto al ensanchamiento Doppler y el colisional que se puede obviar pues su convolución con los otros dos perfiles no afecta apenas a la anchura total.

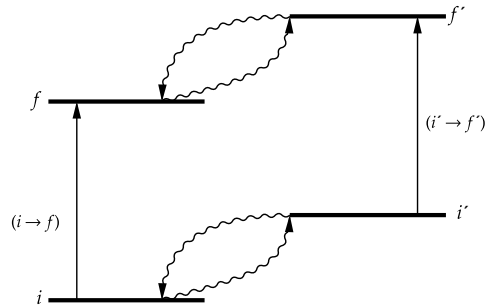


Figura 3.6: Mecanismo de *line mixing* entre dos transiciones ópticas. La flecha recta representa una transición óptica y la flecha curvada una transición colisional.

colisión al estado  $i'$  ( $\nu = 0, J = J + 1$ ), luego someterse a una excitación radiativa (en nuestro caso a través de un proceso Raman) hasta el estado  $f'$  ( $\nu = 1, J = J + 1$ ) y finalmente relajarse a través de otra colisión al estado  $f$  ( $\nu = 1, J = J$ ). Este es un camino alternativo al óptico directo con los mismos estados de partida y destino ( $i \rightarrow f$ ) donde sin embargo la parte óptica de la transición ha tenido lugar a través de un camino diferente ( $i' \rightarrow f'$ ). La presencia de estos caminos alternativos crea un fenómeno cuántico de interferencia en las probabilidades de transición [125, 126] que hace que la suma de las probabilidades de ambos caminos no sea igual a la suma de las probabilidades de las transiciones ópticas en ausencia de interferencia. El efecto de *line mixing* es especialmente visible en la cabeza de banda, que es el lugar donde las líneas espectrales están más cercanas, y se manifiesta como una deformación de estas líneas debido a la transferencia de intensidad que se produce de manera asimétrica entre diferentes zonas de las mismas.

El efecto descrito hace que el uso de un perfil de tipo Voigt resulte insuficiente para realizar un análisis del espectro en que se sospeche la presencia de *line mixing*, por lo que resultará necesario emplear algún otro tipo de perfil que tenga en cuenta la física subyacente a este efecto con el fin de obtener

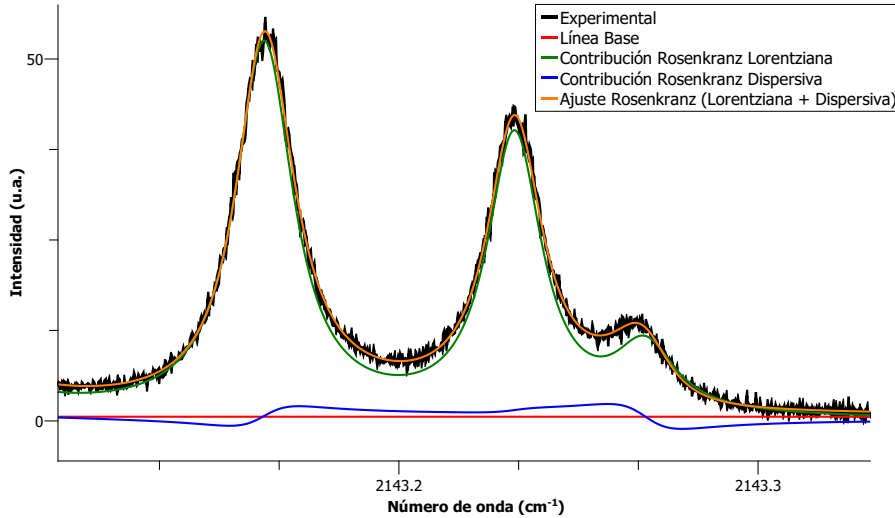


Figura 3.7: Ajuste del perfil de Rosenkranz a un espectro experimental de la cabeza de la rama Q del CO perturbado por  $H_2$  a 77 K y una presión total de 59.89 mbar.

los valores reales de las anchuras colisionales. Uno de los perfiles más sencillos que nos permite modelizar el *line mixing* en casos donde el acoplamiento entre líneas no sea muy intenso es el perfil de Rosenkranz de primer orden [127]. Este perfil viene definido, para una banda integrada por varias líneas rotacionales, como [128]

$$I(\omega) = \sum_j S_j \frac{\Gamma_j + Y_j (\omega - \omega_j - \Delta_j)}{(\omega - \omega_j - \Delta_j)^2 + \Gamma_j^2}, \quad (3.26)$$

donde  $S_j$  representa el peso de cada línea,  $\Gamma_j$  y  $\Delta_j$  son la anchura y el desplazamiento colisional respectivamente y  $\omega_j$  el centro de la línea sin perturbar. Por último, el término  $Y_j$  representa el coeficiente de *line mixing* para cada línea del espectro. De esta forma se puede ajustar a una suma de perfiles lorentzianos y dispersivos. Este perfil solo da cuenta de la parte colisional, por lo que para utilizarlo en la interpretación de un espectro experimental deberá

ser convolucionado con el resto de contribuciones a la anchura de línea. Un ejemplo del resultado de utilizar un ajuste de este tipo puede verse en la figura 3.7.

### 3.1.6. Estrechamiento colisional (efecto Dicke)

A medida que aumenta la presión en una muestra gaseosa a una temperatura dada la frecuencia de las colisiones entre moléculas también aumenta, y su recorrido libre medio disminuye. Los continuos cambios de dirección asociados a las colisiones que experimenta una molécula reducen el valor medio de su vector velocidad (no necesariamente de su módulo), y por tanto su contribución a la anchura Doppler. Como resultado, en un espectro experimental se puede observar una disminución en la anchura de las líneas al aumentar la presión, lo que se conoce como efecto Dicke [18]. La figura 3.8 muestra cómo al aumentar la presión, la anchura a media altura disminuye hasta alcanzar un mínimo conocido como mínimo de Dicke, después del cual la anchura a media altura vuelve a aumentar al convertirse el ensanchamiento colisional en el mecanismo dominante.

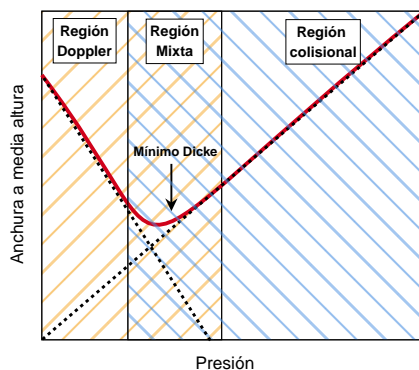


Figura 3.8: Ejemplo de variación de la anchura a media altura frente a la presión en presencia de estrechamiento de Dicke.

Este efecto está siempre presente pero solo suele observarse con claridad en líneas espectrales de moléculas ligeras, como la de hidrógeno, donde el ensanchamiento Doppler es especialmente grande y su disminución al aumentar la presión se traduce en un estrechamiento considerable de la línea. Por el contrario, para moléculas más pesadas, como las estudiadas en esta tesis, este efecto queda oculto rápidamente por el aumento de la anchura colisional, tal y como se ilustra en la figura 3.9.

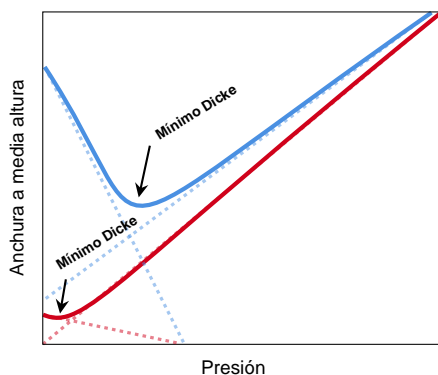


Figura 3.9: Comparación de la importancia del efecto Dicke en una molécula ligera (azul) y una molécula pesada (rojo).

El primer intento de modelización de este estrechamiento de las líneas espectrales se debe al propio Dicke, que en su artículo original [18] propuso un modelo que utilizaba las velocidades de difusión de las moléculas de gas para cuantificar el estrechamiento de las líneas. Este modelo da lugar, en ausencia de ensanchamientos colisionales, al llamado perfil Doppler reducido, de forma lorentziana y con una anchura dependiente del coeficiente de difusión  $D$  de las moléculas de gas. Con posterioridad se desarrollaron tratamientos mucho más elaborados que incorporaron el estrechamiento de Dicke al ya conocido efecto del ensanchamiento colisional dando lugar a perfiles más complejos. Los dos perfiles más utilizados son el de Rautian-Sobelman [129] y el de Galatry [130]:

- El modelo de Rautian-Sobelman, o de colisiones duras, se basa en la

hipótesis de que como consecuencia de una colisión la molécula colisionante pierde toda memoria de su vector velocidad antes de la colisión, esto es, asume una aleatorización de las velocidades moleculares tras cada colisión.

- El modelo de Galatry, o de colisiones blandas, parte de la hipótesis de que una colisión molecular produce un cambio moderado del vector velocidad, de manera que su nuevo valor guarda una cierta correlación con el que tenía antes de la colisión. Este grado de correlación puede definirse mediante un parámetro ajustable que incorpora el modelo.

Los modelos de Rautian y Galatry dan lugar a perfiles simétricos, distintos entre sí y que se desvían ligeramente de un perfil de Voigt. Ambos perfiles carecen de una expresión analítica sencilla. En cualquier caso, y dado que en los experimentos que se describen en esta memoria no se ha podido observar el efecto de estrechamiento de Dicke, no se profundizará más en las características de estos perfiles.

### 3.1.7. Contribuciones instrumentales: función de aparato

La función de aparato es una contribución importante en las mediciones de formas de línea experimentales. Se denomina así a la distorsión que la instrumentación, por sus propias características y limitaciones, introduce en los espectros registrados. Los perfiles de línea experimentales registrados con un espectrómetro serán por tanto el resultado de la convolución del perfil “puro” de la línea espectral, que incluirá los efectos tratados en las subsecciones anteriores (ensanchamientos Doppler y colisional, estrechamiento de Dicke, *line mixing...*), con la función de aparato del propio espectrómetro.

Es importante tener perfectamente caracterizada esta función para realizar un análisis correcto de los espectros experimentales. Normalmente basta tratar esta contribución mediante una convolución matemática (o en su caso, la correspondiente deconvolución) para separar los efectos del instrumento de los del perfil real de la línea espectral.

La función de aparato del espectrómetro Raman estimulado utilizado en todas las medidas realizadas en el marco de esta memoria puede aproximarse adecuadamente por una función gaussiana con una anchura que depende ligeramente de la configuración empleada en cada experimento. Los detalles específicos de cada experimento pueden encontrarse en el capítulo 5.

## 3.2. Introducción a los cálculos teóricos

Los resultados obtenidos en esta tesis son de especial utilidad, como se ha indicado anteriormente, para la comparación con los resultados obtenidos mediante métodos de cálculo teórico. El capítulo 5 presenta varias comparaciones entre nuestros resultados experimentales y los obtenidos por otros autores mediante este tipo de cálculos, por lo que, si bien una descripción profunda de los mismos escapa al objetivo de esta tesis, sí resulta necesario dar una descripción superficial de cómo se llevan a cabo. La figura 3.10 presenta una representación esquemática de los diferentes pasos del procedimiento de cálculo.

El método más habitual para abordar un problema de *scattering* colisional es la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo particularizada al sistema. En el caso de una colisión, se puede establecer un hamiltoniano con dos términos: el primero depende del hamiltoniano interno de cada molécula colisionante,  $H_{int}$ , y el segundo da cuenta del potencial de interacción entre ambas moléculas  $V(R, r, \theta)$ .

Para resolver la ecuación de Schrödinger para dos moléculas en colisión es habitual utilizar el método de acoplamiento cercano (*CC, Close Coupling*), que proporciona resultados de gran exactitud a cambio de un elevado coste computacional. Este método considera un conjunto de canales que representan estados particulares de las moléculas antes y después de la colisión. Estos pueden incluir diferentes estados electrónicos, rotacionales, vibracionales o de spin de las moléculas implicadas. De esta forma se puede escribir la función de onda como una combinación lineal de funciones en las que cada una depende de los números cuánticos  $J$  ( $J = J_1 + J_2$ , es decir, los números cuánticos de momento angular total de las moléculas 1 y 2) y  $M$ , de la paridad total

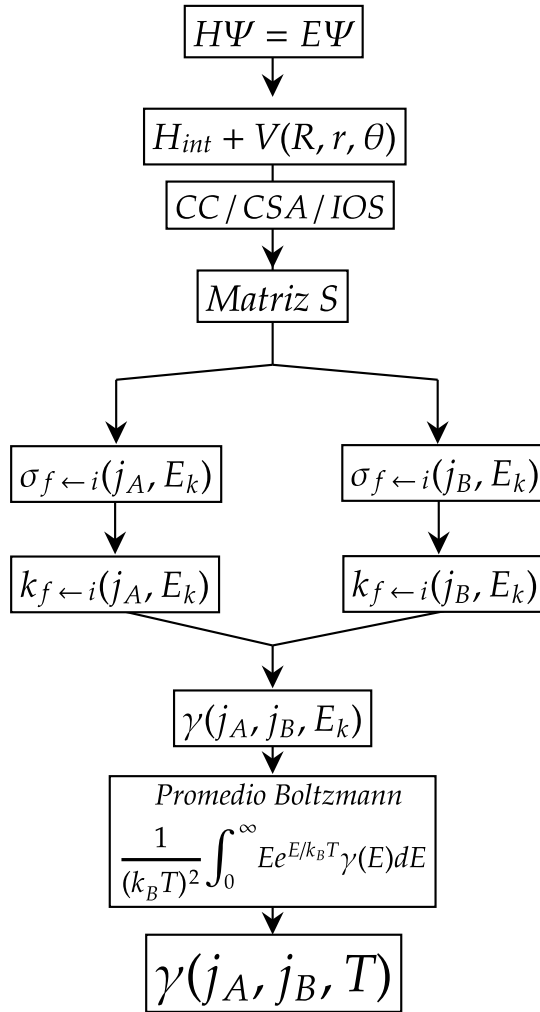


Figura 3.10: Representación esquemática de los cálculos teóricos.

y del acoplamiento entre los números cuánticos  $J_1$  y  $J_2$ . Esto da lugar a un sistema de ecuaciones acopladas cuya resolución requiere a menudo una gran



capacidad computacional y excesivo tiempo de cálculo, por lo que es común utilizar aproximaciones que simplifiquen el problema. Entre las más comunes se encuentran la aproximación de estados acoplados (CSA, *Coupled States Approximation*) y la aproximación súbita de orden infinito (IOS, *Infinite Order Sudden*). Con la primera se emplean coordenadas internas del sistema para desprestigiar las fuerzas de Coriolis. Con la segunda se considera además que la rotación de las moléculas durante la colisión es despreciable, por lo que se pueden mantener constantes los ángulos de rotación.

La resolución de este sistema de ecuaciones acopladas proporciona como resultado principal una matriz de *scattering*  $\mathbf{S}$ , cada uno de cuyos elementos contiene la amplitud de probabilidad para la transición entre los estados inicial y final conectados por dicho elemento de matriz. El cuadrado de cada elemento proporciona la probabilidad de transición, esto es, la probabilidad de que una molécula que “entra” en la colisión en el estado  $i$  salga en el estado  $f$  ( $\sigma_{f \leftarrow i}(J_A, E_k)$ ) para una energía cinética  $E_k$ .

A partir de las secciones eficaces de colisión resulta sencillo calcular las tasas de transferencia de energía colisional estado a estado,  $k_{f-i}$ , para todos los posibles pares de estados inicial y final conectados por la colisión. Estas tasas resultan particularmente valiosas porque también es posible medirlas experimentalmente, lo que permite realizar una comparación teoría/experimento muy detallada ya que se dispone de información individualizada para cada transición colisional entre dos estados concretos. Por desgracia, estas medidas de tasas de transferencia de energía colisional estado a estado son difíciles de llevar a cabo [131], y es poco común que haya datos experimentales disponibles. Por ello es habitual llevar el cálculo un paso más allá y obtener, a partir de las tasas de transferencia, los coeficientes de ensanchamiento, una vez promediados sobre la distribución de energías cinéticas y particularizados a una temperatura, para las líneas del espectro de la molécula, que resultan mucho más fáciles de medir experimentalmente y permiten llevar a cabo la comparación teoría/experimento.

Es importante destacar que el paso de tasas de transferencia a coeficientes de ensanchamiento implica una pérdida considerable de detalle en la compara-

ción teoría/experimento: una tasa de transferencia de energía colisional estado a estado contiene información específica acerca de la probabilidad de transición entre dos estados concretos inducida por una colisión, mientras que un coeficiente de ensanchamiento colisional de una línea espectral contiene información agregada de todas las transiciones colisionales que pueden producir cambios en el estado de partida de la transición óptica que da lugar a la línea. La dificultad en la medida experimental de tasas de transferencia, no obstante, explica que el parámetro colisional que habitualmente se utiliza en las comparaciones teoría/experimento sea el coeficiente de ensanchamiento colisional. Varias comparaciones de este tipo para los sistemas colisionales estudiados en este trabajo se presentan en el capítulo 5.

## Capítulo 4

# Dispositivo experimental

## 4.1. Descripción general del espectrómetro

Para el estudio de los sistemas colisionales propuestos se ha empleado un dispositivo experimental [132] como el que se muestra en la figura 4.1. Este dispositivo se ha ido modificando para adaptarlo a las características de cada sistema concreto. A continuación se presentará una descripción general del experimento y posteriormente se abordarán las modificaciones específicas realizadas para el estudio de cada uno de los sistemas en el capítulo 5.

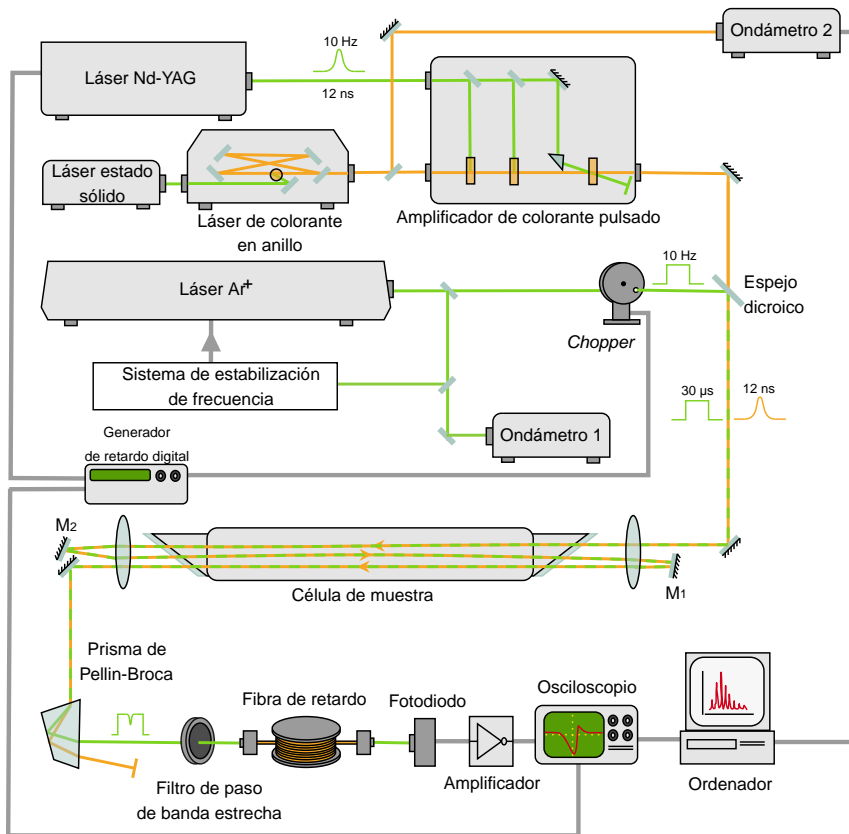


Figura 4.1: Dispositivo experimental estándar del experimento SRS.

### 4.1.1. Fuentes láser

La técnica de SRS requiere de la interacción con el medio material de dos haces láser con dos frecuencias cuya diferencia es igual a la frecuencia de la transición óptica de dicho medio que se desea estudiar.

Como consecuencia de esta interacción el haz de mayor frecuencia pierde energía y el de menor frecuencia la gana simultáneamente, en una relación cerrada en que por cada fotón que dona el haz de alta frecuencia el haz de baja frecuencia gana un fotón y el medio material se queda con la diferencia de energía. Por tanto, los dos haces portan la misma información, y se puede elegir cuál de ellos se detecta según resulte más conveniente. El láser que se detecta recibe el nombre de láser de prueba o sonda (*probe laser*), en nuestro caso el haz de alta frecuencia; el otro recibe el nombre de láser de bombeo (*pump laser*).

En nuestro montaje experimental, el haz de bombeo tiene su origen a partir de un láser de estado sólido (Spectra Physics Millennia Pro S). Este láser de estado sólido consiste en un sistema de diodos láser que excita un medio de ganancia compuesto de un cristal de vanadato de itrio dopado con iones de neodimio ( $\text{Nd:YVO}_4$ ) produciendo un haz a 1064 nm. Este posteriormente sufre un doblado en frecuencia al atravesar un cristal no lineal de triborato de litio (LBO) obteniéndose a la salida un haz continuo de 532 nm.

Este haz bombea el medio de ganancia de un láser de colorante en anillo (Sirah Matisse DS) obteniendo así un haz monomodo sintonizable. La frecuencia de este haz se puede barrer mediante el cambio de la longitud de la cavidad. Los etalones y filtros que se encuentran en el interior del láser permiten el barrido sin saltos de modo. En los experimentos realizados para este trabajo teniendo en cuenta las anchuras de las líneas medidas se han utilizado unas velocidades de barrido habituales de entre 5 y 60 MHz/s.

A la salida del láser, un divisor de haz (*beam splitter*) extrae una pequeña fracción del haz sintonizable que se dirige, por medio de una fibra óptica, a un ondámetro de alta exactitud (High Finesse WSU-10). Este ondámetro, un sistema comercial basado en una matriz de interferómetros de Fizeau, permite

la medida de la frecuencia del haz láser en todo momento a lo largo del barrido con una exactitud nominal de  $\pm 10$  MHz ( $3\sigma$ ). El ondámetro se calibra periódicamente con una fracción del haz del láser de  $\text{Ar}^+$  que actúa como láser de prueba, y cuya frecuencia se conoce con gran exactitud al estar anclada a una referencia molecular como se describe más adelante.

El resto del haz es amplificado mediante el uso de un amplificador de colorante pulsado (*Pulsed Dye Amplifier*, PDA) bombeado por un láser de Nd:YAG monomodo operando a 10 Hz. Para ello el haz proveniente de la cavidad en anillo atraviesa tres cubetas que contienen una disolución de colorante que actúa como medio amplificador [133]. De esta forma se obtiene un haz pulsado amplificado a la frecuencia del haz que proviene del láser de colorante en anillo. Estos pulsos tienen una forma temporal y espectral gaussiana con una anchura temporal a media altura de  $\sim 12$  ns y una anchura espectral a media altura de  $\sim 70$  MHz, si bien esto varía ligeramente según el colorante utilizado y la potencia de bombeo.

Por otro lado se genera el haz de prueba, el cual tendrá una frecuencia fija. Para ello se emplea un láser de  $\text{Ar}^+$  (Spectra-Physics 2800) con una potencia de alrededor de 500 mW en la línea de 529 nm. Este láser está equipado con un etalón intracavidad que permite que opere en un modo único de la cavidad para poder obtener una anchura en frecuencia lo más pequeña posible.

De manera adicional, para lograr alcanzar la máxima resolución el láser debe contar con un sistema que garantice la estabilidad en frecuencia a lo largo del experimento. Bajo la denominación simplificada de “Sistema de estabilización de frecuencia”, representada en la figura 4.1, se agrupan en realidad dos sistemas de estabilización y anclado. En un primer sistema (“bucle rápido”), una fracción del haz de prueba se hace atravesar un interferómetro de Fabry-Pérot externo para, utilizando una de las franjas de transmisión del interferómetro, convertir fluctuaciones de frecuencia en fluctuaciones de la intensidad de luz transmitida y generar así una señal de error. Una versión amplificada de esta señal se aplica a la cavidad del láser para modificar su longitud a través del espejo delantero, que es movido por un actuador piezocerámico con velocidades (frecuencias) de respuesta que pueden alcanzar decenas de kHz. De esta

forma se consigue corregir las fluctuaciones rápidas en la frecuencia del láser (*jitter*) y reducir significativamente la anchura de línea del láser.

Este primer bucle de estabilización, al anclar la frecuencia del láser a la posición de una franja de transmisión del interferómetro, está a su vez sujeto a derivas en la longitud de la cavidad de dicho interferómetro debidas a múltiples factores (cambios térmicos en el laboratorio, ondas de presión, etc...) que harán variar la frecuencia del láser de prueba una vez anclado. Por ello, se utiliza en paralelo un segundo sistema de estabilización (“bucle lento”) para anclar la frecuencia del láser a una referencia molecular absoluta. En los experimentos descritos en esta memoria esa referencia ha sido siempre una transición hiperfina del espectro electrónico de absorción de la molécula de  $^{130}\text{Te}_2$ , con una frecuencia de  $18909.44611\text{ cm}^{-1}$  [134]. Este sistema requiere de la utilización de un experimento auxiliar de espectroscopía de polarización sub-Doppler cuya descripción detallada puede encontrarse en la bibliografía [135], ya que escapa a los objetivos de esta memoria. En esencia, una segunda fracción del láser de prueba se utiliza para, a través del mencionado experimento, generar una segunda señal de error que aumenta al alejarse la frecuencia del láser de la transición electrónica de referencia. Esta señal, convenientemente condicionada, se aplica al interferómetro de Fabry-Pérot utilizado en el primer bucle de estabilización, uno de cuyos espejos también está montado sobre un elemento piezocerámico. De esta manera, y mediante las variaciones que se aplican a la longitud de la cavidad del interferómetro de Fabry-Pérot, se “arrastra” la frecuencia del láser, manteniéndola siempre en el valor deseado.

El resultado de la utilización simultánea de estos dos sistemas es que el láser de prueba opera, durante todo el experimento, a una frecuencia conocida con gran exactitud y con una anchura de línea que viene determinada por el *jitter* residual y es habitualmente inferior a 500 kHz.

Por último, una pequeña fracción del haz se inyecta en una fibra que se dirige a un ondámetro para poder medir la frecuencia de este.

El haz láser de prueba se dirige mediante una serie de espejos hasta un modulador electromecánico, *chopper*. Con él se consigue crear unos pulsos de unos 30  $\mu\text{s}$  a 10 Hz. De esta forma se evita saturar el fotodiodo al que llega el

pulso.

El haz de bombeo también se redirige mediante una serie de espejos de forma que se encuentre con el haz de prueba a la salida del *chopper*. Ambos haces se superponen espacialmente mediante el uso del espejo dicróico representado en la figura 4.1, que es reflectante para la frecuencia del haz de prueba pero transparente para la frecuencia de bombeo.

Para conseguir la coincidencia temporal de los pulsos de prueba y bombeo, el *chopper* actúa como reloj maestro del experimento y su frecuencia de giro se utiliza para disparar el *Q-switch* del láser de Nd:YAG, lo cual garantiza que los pulsos amplificados del haz de bombeo se generan exactamente a la misma frecuencia de repetición y en sincronía con los pulsos cuadrados del haz de prueba. La coincidencia precisa de ambos pulsos se consigue introduciendo un retardo apropiado en la señal de disparo del láser de Nd:YAG mediante el generador digital de retardo representado en la figura 4.1. Nótese que los pulsos cuadrados del haz de prueba son más de tres órdenes de magnitud más anchos que los pulsos gaussianos del haz de bombeo.

Los dos haces son focalizados en el interior de la célula y recolimados a la salida mediante el uso de dos lentes de una longitud focal  $f = 500$  mm. De esta forma se focalizan ambos haces en el interior de la célula en su punto medio. Además, con el fin de obtener la máxima señal posible, se utiliza una configuración de triple paso mediante el uso de dos espejos de banda ancha (M1, M2). Tras el último paso ambos haces son recolimados de nuevo por la lente de salida y separados por refracción mediante un prisma de Pellin-Broca. De esta forma el haz de prueba se separa del de bombeo y se dirige al sistema de adquisición.

#### 4.1.2. Célula de muestra

El papel de la célula de muestra es contener la muestra gaseosa de la molécula activa y el perturbador confinada a una presión y temperatura conocidas. Para ello se cuenta con dos células: una de acero inoxidable que se ha empleado para realizar medidas a temperatura de nieve carbónica (195 K) en el primer



experimento y otra de Pyrex que se utilizó para registrar espectros a temperatura de nitrógeno líquido (77 K) y temperatura ambiente (298 K) además de a 180 y 195 K en el resto de experimentos [132, 136].

La célula de acero tiene un diseño como el que se puede ver en la figura 4.2. Esta célula tiene una cámara de muestra de unos 90 cm de longitud y un diámetro interno de unos 2.5 cm dentro de un cajón con la parte superior abierta de forma que se pueda rellenar con refrigerantes como por ejemplo nieve carbónica para alcanzar la temperatura de 195 K de nuestro experimento. Los dos extremos de la célula están sellados con dos ventanas de sílice fundida de ultravioleta al ángulo de Brewster con ayuda de cera halocarbonada.

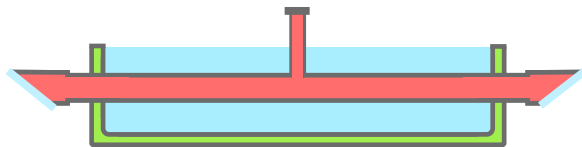


Figura 4.2: Esquema de la sección transversal de la célula de acero. En rojo la cámara de muestra, en azul el interior del cajón donde se introduce el refrigerante y en verde las paredes del cajón de acero.

La célula de Pyrex tiene también una forma cilíndrica de una longitud aproximada de unos 90 cm y un diámetro interno de la cámara de muestra de unos 2.5 cm. Ambos extremos de la célula están sellados con ayuda de cera halocarbonada con dos ventanas de sílice fundida de ultravioleta al ángulo de Brewster. Como se puede ver en la figura 4.3, la cámara de muestra se rodea de dos camisas; en la camisa interior se sitúa el refrigerante para enfriar la célula y en la camisa externa se hace vacío para aislar térmicamente la célula del exterior.

Esta célula se ha utilizado para realizar experimentos a 298 K (camisa abierta al aire), 77 K (camisa rellena con  $N_2$  líquido) y a 195 y 180 K. Estas

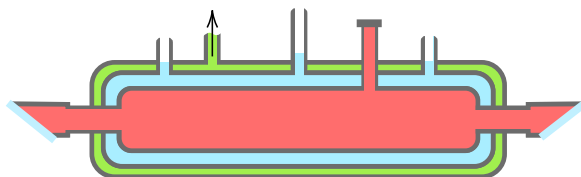


Figura 4.3: Esquema de la sección transversal de la célula de Pyrex. En rojo la cámara de muestra, en azul la camisa interior donde se introduce el refrigerante y en verde la camisa exterior en la que se hace vacío.

dos últimas temperaturas han requerido de la utilización de un sistema de evaporación de  $N_2$  líquido para ajustar la temperatura de trabajo deseada.

El sistema de evaporación consta de un recipiente Dewar de 50 litros de capacidad que se rellena con nitrógeno líquido, y en cuyo interior se ha instalado una resistencia eléctrica de  $200 \Omega$  y  $100 W$  de potencia conectada a un transformador variable (*variac*) exterior. La aplicación de una tensión a la resistencia resulta en la evaporación de nitrógeno líquido. El flujo de nitrógeno gas recién evaporado se dirige, mediante una manguera, hacia la camisa interior de la célula de Pyrex, donde actúa como refrigerante de la cámara de muestra. Si este flujo se mantiene constante, se alcanza una temperatura estable en la cámara en cuestión de minutos. El ajuste de la tensión aplicada a la resistencia permite regular a voluntad el flujo de nitrógeno y por tanto la temperatura de trabajo final. El sistema permite alcanzar temperaturas próximas a  $\sim 120 K$  de forma estable y sostenida durante horas. Un termopar tipo T instalado en el interior de la cámara de muestra permite monitorizar la temperatura de trabajo de forma continua [136].

La evacuación de las diferentes cámaras y camisas de la célula, así como el llenado de la cámara de muestra, se realiza por medio de un sistema de llenado/vaciado al que se conectan tanto las bombas de extracción como las balas de gases que se emplearán en los experimentos. Para la evacuación el

sistema cuenta con una bomba difusora de borosilicato respaldada por una segunda bomba rotatoria, lo cual permite alcanzar presiones inferiores a  $5 \times 10^{-4}$  mbar. Para las medidas de presión se utilizan medidores de tipo Pirani y (en el caso de la célula de muestra, donde se requieren medidas más precisas) dos medidores capacitivos conectados a la entrada de la célula. Estos medidores tienen un rango conjunto de medida de 0.01 a 1000 mbar y un error inferior al 0.5 % del valor medido.

Para preparar la muestra se introduce la molécula activa a la presión deseada. A continuación, y en caso de que se desee preparar una mezcla de gases, se introduce una sobrepresión de la molécula perturbadora en la antecámara de la célula y mediante la apertura de una válvula se ponen en comunicación de forma súbita cámara y antecámara a través de un conducto estrecho (un tubo de acero de 4 mm de diámetro interno). La diferencia de presiones y la pequeña sección del tubo de comunicación hacen que el flujo de gas se produzca, a efectos prácticos, en un solo sentido. Una vez alcanzada la presión total de mezcla deseada se aísla de nuevo la cámara de muestra.

Una vez introducidos en la célula los componentes de la mezcla, es necesario esperar a que se produzca una homogeneización de la misma por difusión molecular antes de poder realizar medidas de ensanchamiento. En nuestro caso, y debido a la posición del conducto de entrada de gases en uno de los extremos de la cámara de muestra, la entrada súbita de gas perturbador “empuja” las moléculas de la especie activa hacia el extremo contrario de la cámara. Este proceso puede monitorizarse observando el espectro Raman estimulado de la molécula activa inicialmente presente en la cámara: dado que en nuestra configuración óptica la mayor parte de la señal Raman estimulada se genera en la región central de la célula, donde se encuentran las zonas focales de los dos haces láser, la introducción súbita de gas perturbador se traduce en la desaparición inmediata de dicho espectro, lo que confirma el desplazamiento espacial de las moléculas de la especie activa lejos de esta región central.

La monitorización de la intensidad del espectro Raman de la especie activa permite medir el tiempo de espera necesario para que se produzca una homogeneización completa de la mezcla. Esto se ilustra en la figura 4.4, donde

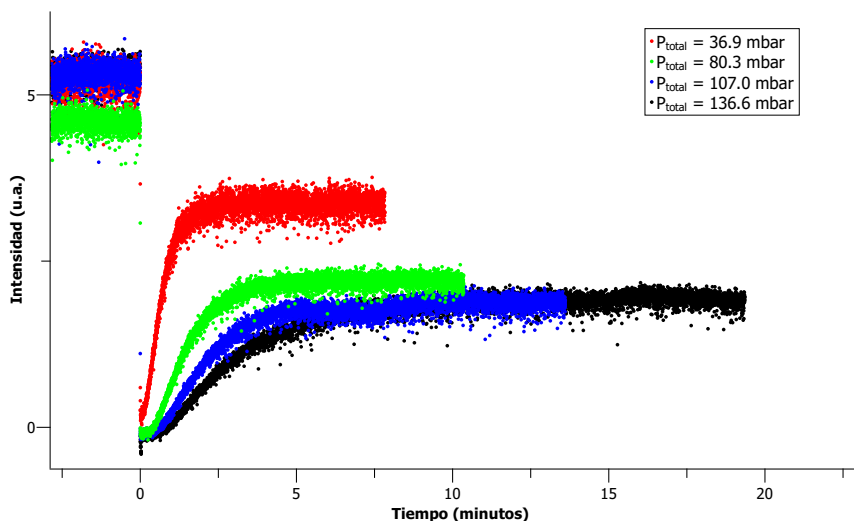


Figura 4.4: Medida de tiempo que se tarda en recuperar la señal Raman de la línea Q(8) del CO a 298 K y una presión parcial de 7 mbar al añadir N<sub>2</sub> a distintas presiones totales.

se representa la variación frente al tiempo de la intensidad de una línea rovi-bracional del espectro Raman de la especie activa (CO) tras introducir en la célula diferentes presiones de gas perturbador (N<sub>2</sub>) a temperatura ambiente. El punto de partida ( $t = 0$ ) corresponde al momento inmediatamente posterior a la introducción del gas perturbador, lo cual hace que la intensidad medida sea prácticamente cero. A medida que pasa el tiempo y la difusión molecular homogeneiza la mezcla las moléculas de CO vuelven a poblar la región central de la célula y por tanto la zona focal de los haces láser, lo que se traduce en la recuperación progresiva de la intensidad de señal. Puede comprobarse que la homogeneización es tanto más lenta cuanto mayor es la presión total de mezcla, lo cual es consistente con el mecanismo de difusión molecular. A la más alta de las presiones representadas, una espera de unos 20 minutos resulta suficiente para garantizar una homogeneización completa.

La medida de los tiempos de homogeneización se ha realizado para cada

una de las diferentes mezclas de gases utilizadas en este trabajo. Es importante resaltar que la difusión molecular se ralentiza al bajar la temperatura de la mezcla. Por ello, y con objeto de minimizar los tiempos de espera, para todos los experimentos llevados a cabo a baja temperatura las mezclas de gases se han preparado a temperatura ambiente y solo una vez completada la homogeneización se ha iniciado el proceso de enfriamiento.

### 4.1.3. Sistema de adquisición

Una vez ambos haces son separados a la salida de la célula el haz de prueba se dirige hacia el sistema de adquisición. Dicho sistema consta de un filtro de paso de banda estrecha (Semrock MaxLine LL01-532-12.5) que elimina cualquier radiación residual del haz de bombeo que pudiera permanecer colineal al haz de prueba. Tras esto el haz atraviesa un telescopio que lo introduce en una fibra óptica multimodo de unos 100 metros que tiene dos funciones. La primera es introducir un retardo (*delay*) de unos 400 ns para que la detección no se vea afectada por el ruido eléctrico asociado al Q-switch del laser de Nd:YAG y la segunda es enviar el haz al interior de una caja oscura con un fotodiodo rápido (EG&G FND-100 o Hamamatsu S10784, según el experimento) con el fin de evitar cualquier interferencia de luz exterior. La señal registrada por el fotodiodo es filtrada por un filtro de paso alto que elimina las componentes de corriente continua antes de ser amplificada mediante el uso de un amplificador de transimpedancia (FEMTO HCA-400M-5K-C). Esta señal amplificada se envía a un osciloscopio digital (Tektronix DPO7254) que mediante el método de adquisición rápida (*Fast Frame*) registra cada uno de los pulsos de luz que le llegan al fotodiodo como una traza independiente, como la que se muestra en la figura 4.5, que posteriormente será tratada para obtener el espectro. Estas lecturas se realizan de manera síncrona con el disparo del láser de Nd:YAG. De esta forma, podemos relacionar cada una de las trazas con una etiqueta numérica relativa a cada uno de los disparos del Nd:YAG y almacenarlas en el osciloscopio.

Por otro lado, en serie se conecta un sistema de integración de puerta

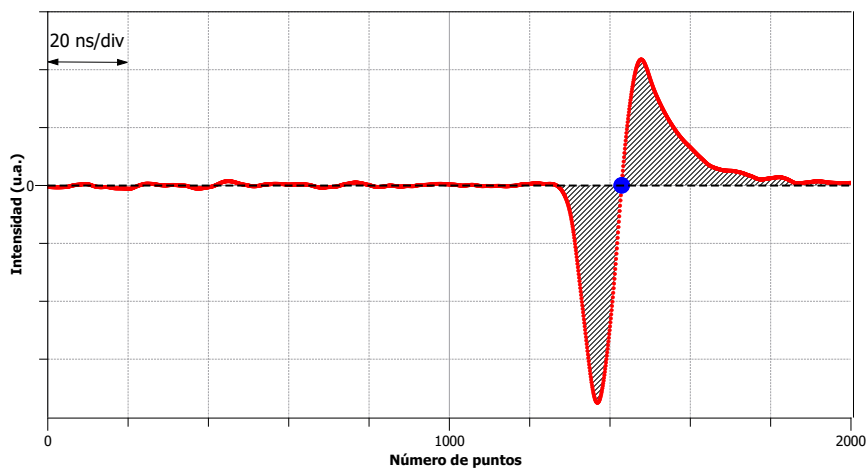


Figura 4.5: Ejemplo de traza adquirida con el osciloscopio. La señal de pérdida Raman, el pico negativo, va acompañada de una parte positiva que se debe a la distorsión (retardo de fase) que experimenta la señal electrónica al atravesar los diferentes filtros y amplificadores. Además se muestra el punto de corte y las zonas de integración (sombreadas) de la señal y su rebote.

cuadrada (*Boxcar*) que no está incluido en la figura 4.1 para simplificarla. Este dispositivo produce una señal analógica proporcional a la integral de las señales Raman. Esta señal nos permite visualizar el espectro en tiempo real en el ordenador de adquisición mediante un programa realizado en LabView que va recogiendo la señal analógica, la frecuencia del haz de bombeo registrada por el ondámetro en el momento en que se produce cada disparo del láser de Nd:YAG y una etiqueta numérica que podrá relacionarse con las trazas almacenadas en el osciloscopio. La señal registrada mediante el uso del *Boxcar* es meramente informativa y ayuda a identificar problemas en el desarrollo del experimento. Sin embargo, la relación entre las frecuencias leídas por el programa y las trazas almacenadas en el osciloscopio nos permitirá obtener el espectro relacionando las etiquetas numéricas de ambos datos. Esto último se realiza mediante un programa elaborado en Matlab para este fin.

El código Matlab analiza individualmente cada traza del osciloscopio tal y como se ilustra en la figura 4.5: en primer lugar determina la presencia de señal Raman e identifica el punto de cambio de polaridad de la misma causado por la distorsión de fase introducida por los sistemas electrónicos. A continuación, y usando ventanas temporales adecuadas a la duración de las señales, procede a la integración de las partes positiva y negativa de la traza y suma su valor absoluto. Esto permite “recuperar” la parte de la señal de pérdida Raman que aparece retrasada en el tiempo y con signo positivo. Finalmente, se asigna a cada traza el valor de frecuencia del láser de bombeo medido por el ondámetro en el momento en el que fue adquirida. Haciendo esto para todas las trazas el código de Matlab genera un archivo de dos columnas con la intensidad y frecuencia del espectro.

## 4.2. Análisis de los espectros

### 4.2.1. Ajustes

A continuación se detalla el proceso para obtener la anchura colisional (lorentziana) de cada línea de un espectro. Este proceso se ha empleado en los tres primeros sistemas estudiados (CO-N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-CO y CO-H<sub>2</sub> en la rama Q del fundamental) mientras que para el último sistema (CO-H<sub>2</sub> rama S en rotación pura) se ha empleado un procedimiento diferente que detallaremos más adelante.

#### Método general

El método general para obtener los valores de las anchuras lorentzianas de cada línea consiste en realizar un ajuste a un perfil Voigt. El perfil Voigt, como vimos en 3.1.4, es la convolución de una función gaussiana y una lorentziana. Por una parte tenemos la función lorentziana que nos da cuenta de la anchura debida a las colisiones. Por otra parte tenemos la función gaussiana que es la convolución de otras dos gaussianas: la anchura Doppler y nuestra función de

aparato. Un esquema de cómo se mezclan los distintos perfiles se puede ver en la figura 4.6.

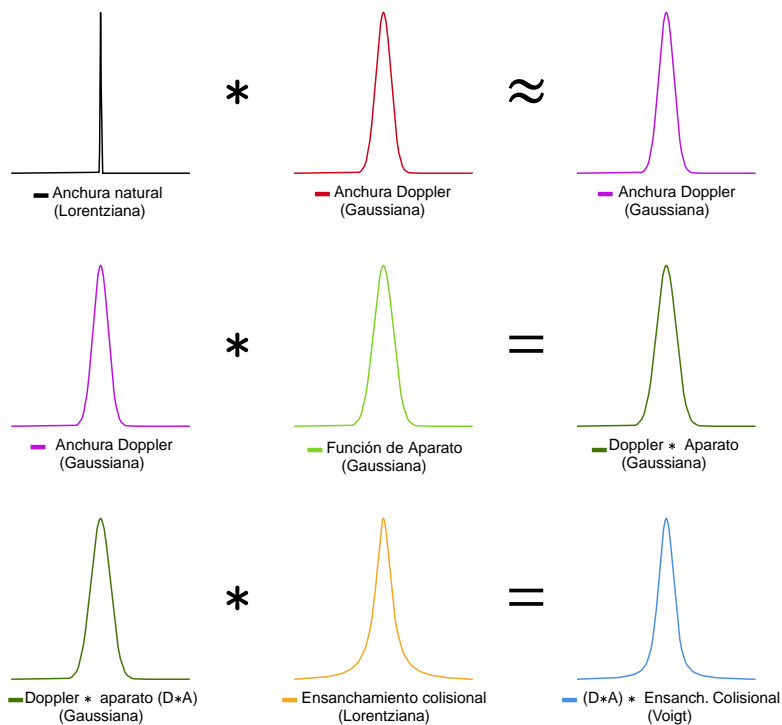


Figura 4.6: Esquema de los tipos de contribuciones al perfil final registrado. El símbolo “\*” representa la convolución. La pequeña magnitud de la anchura natural comparada con las demás contribuciones permite despreciarla frente a todas ellas.

En primer lugar se debe medir la anchura de la función de aparato (gausiana) que viene determinada por la distribución espectral de los pulsos de 12 ns. Se debe determinar una función de aparato para cada sistema colisional estudiado ya que esta depende de la zona espectral medida y por tanto del



colorante empleado en el PDA. En el caso de los sistemas estudiados en este trabajo se han obtenido, usando el procedimiento que se describe a continuación, anchuras de la función de aparato entre los  $2.1$  y  $2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  para los diferentes colorantes.

Es necesario trabajar en condiciones que minimicen todas las demás contribuciones a la anchura de la línea para poder determinar la función de aparato de manera exacta. Para ello se registra un espectro de muestra pura de la molécula activa a una presión baja, típicamente menos de  $5 \text{ mbar}$ , con objeto de minimizar la contribución colisional debida a la autopertrubación. Además, esta medida se realiza a  $77 \text{ K}$  para minimizar la contribución Doppler. Una ventaja adicional de trabajar a temperaturas bajas es que permite obtener una mejor relación señal-ruido (S/R) debido a que la población se concentra en los niveles energéticos más bajos. Una vez que se ha registrado el espectro se realiza un ajuste a un perfil Voigt de varias líneas y se determinan las anchuras lorentziana (colisional) y gaussiana (Doppler y aparato). En este punto se comprueba que la anchura colisional es muy inferior a la gaussiana, típicamente del orden de  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , debido a las condiciones detalladas anteriormente de temperatura y presión. Teniendo en cuenta que la anchura gaussiana viene dada por la convolución de la función de aparato y la anchura Doppler (ambas gaussianas) y que podemos calcular el valor de la contribución Doppler mediante la ecuación 3.8, resulta sencillo obtener el valor de la anchura de la función de aparato mediante la ecuación 3.23. Este proceso se lleva a cabo para varias líneas espectrales diferentes y los resultados se promedian para obtener un valor final de la anchura de la función de aparato.

Una vez determinada la anchura de la función de aparato ya es posible tratar los espectros a distintas presiones y temperaturas de los sistemas de moléculas colisionantes estudiados. Para ello se calcula la anchura gaussiana total (aparato \* Doppler) a la temperatura de trabajo y se fija este valor en un ajuste a un perfil de Voigt para cada línea, obteniéndose como resultado la anchura lorentziana (colisional) de la línea. Para realizar este ajuste Voigt se ha utilizado el software IGOR 8.03. Dicho software permite realizar ajustes simultáneos de bandas espectrales con múltiples líneas fijando o restringiendo

parámetros de forma individual o colectiva para cada uno de los picos como se muestra en la figura 4.7.

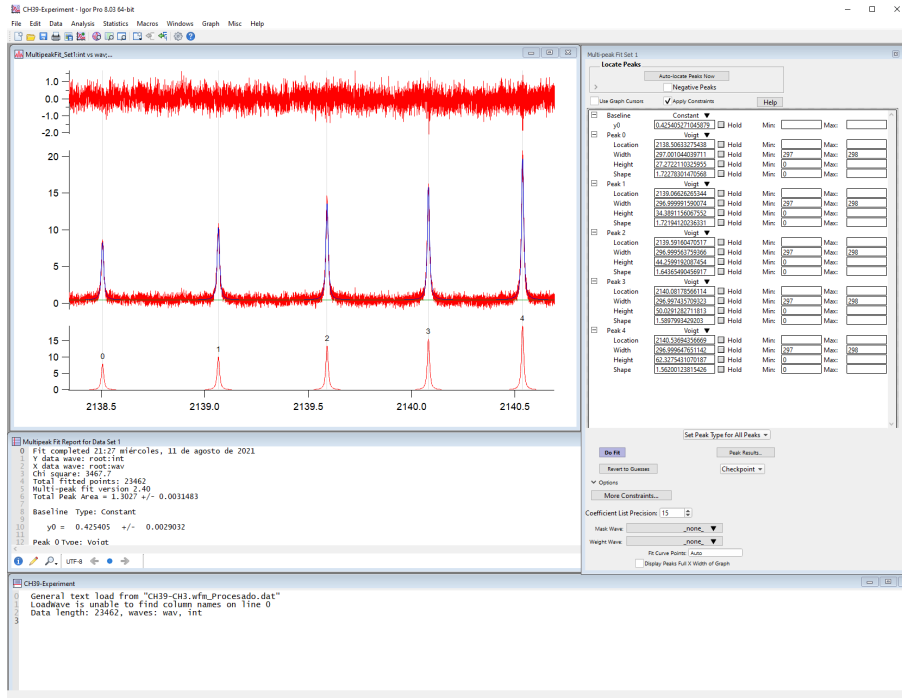


Figura 4.7: Captura de pantalla del software IGOR 8.03. En ella se muestra un fragmento de un espectro y las diferentes ventanas de control.

En el caso de que el espectro presente *line mixing* y una relación S/R suficientemente buena se realiza un ajuste adicional. En este ajuste se comienza a partir de los valores de anchuras lorentzianas obtenidos siguiendo el procedimiento descrito para volver a recalcularlos teniendo en cuenta un perfil de Rosenkrantz, que tiene una expresión como la de la ecuación 3.26. Para esto se ha desarrollado un código de Matlab capaz de realizar un ajuste a una suma de la contribución lorentziana, una contribución dispersiva y una línea base como se mostró anteriormente en la figura 3.7. El programa calcula tanto el

perfil lorentziano como el dispersivo y una línea base para todas las líneas de la banda. Posteriormente, lo convolucionamos numéricamente con la parte gaussiana para obtener el perfil completo. Luego, comparamos este perfil con el valor registrado experimentalmente. Para minimizar el error cuadrático entre el ajuste y el espectro experimental se utiliza un algoritmo de optimización de Matlab.

### Método para la rama S en rotación pura del CO-H<sub>2</sub>

En el caso especial del sistema CO-H<sub>2</sub> rama S en rotación pura se manifiesta un fuerte efecto Stark AC, que se describe con más detalle en la sección 5.4. El efecto, causado por la elevada intensidad del campo eléctrico asociado a los pulsos del haz de bombeo, produce un desdoblamiento de los niveles rotacionales según el número cuántico magnético  $M_J$ , lo cual a su vez resulta en un ensanchamiento y asimetría en los perfiles de las líneas espectrales registradas. Debido a esta asimetría no podemos emplear un perfil Voigt para realizar el ajuste.

Es importante indicar que el efecto Stark AC está potencialmente presente en cualquier espectro Raman estimulado obtenido mediante la técnica *q-cw*. Por ello, antes de registrar espectros como los obtenidos a lo largo de este trabajo resulta imprescindible efectuar medidas preparatorias: la práctica habitual consiste en obtener espectros de la molécula de interés a diferentes potencias de los pulsos del haz de bombeo con objeto de determinar la potencia de pulso a la que el desdoblamiento empieza a hacerse visible en los espectros. Una vez determinada, se trabaja siempre por debajo de esta potencia de pulso.

El procedimiento descrito es generalmente suficiente cuando se trabaja con espectros de ramas Q, ya que (como se describe con más detalle en la sección 5.4) la magnitud del desdoblamiento Stark es pequeña en líneas rovibracionales de ramas Q. En el caso de una rama S, sin embargo, la magnitud de los desdoblamientos observables en el espectro es mucho mayor y eliminarlos requeriría el uso de potencias de pulso demasiado bajas como para que la relación S/R de los espectros obtenidos fuera aceptable.

Para salvar esta dificultad se ha adoptado un nuevo enfoque: se fija la po-

tencia de los pulsos del haz de bombeo a un valor que permita la obtención de espectros con buena relación S/R, aunque esto implique la presencia visible de ensanchamiento Stark AC, y a continuación se registran, para cada línea, espectros de CO puro a baja presión para minimizar la autoperturbación por colisiones CO-CO obteniendo así unos “perfiles Stark” para cada línea de rotación pura formados por la función de aparato, la anchura Doppler y la asimetría Stark AC. Estos perfiles se han registrado exactamente a la misma intensidad del láser de bombeo utilizada para el registro de las líneas ensanchadas colisionalmente en la mezcla CO-H<sub>2</sub> para asegurar que la contribución Stark sea la misma. Debido a que las frecuencias medidas en este experimento son suficientemente bajas, la anchura Doppler se puede despreciar. De esta manera, podemos registrar los “perfiles Stark” a la temperatura a la que cada línea tenga la mayor población y, por lo tanto, la mejor relación S/R.

Una vez obtenidos estos “perfiles Stark” se registran los espectros con normalidad. Sin embargo, a la hora de hacer el ajuste para obtener la anchura colisional, en lugar de utilizar el software Igor 8.03 se utiliza un código propio desarrollado en Matlab. Este código hace uso de un algoritmo de optimización que minimiza el error cuadrático entre el espectro experimental y la convolución de nuestro “perfil Stark” junto con una lorentziana. De esta forma se optimizan los parámetros de dicha lorentziana hasta que la diferencia de la convolución de la lorentziana y el “perfil Stark” correspondiente a esa línea con el espectro experimental es mínima.

#### 4.2.2. Coeficientes de ensanchamiento

Una vez obtenidos los valores de la contribución lorentziana para cada línea a cada presión y a tres temperaturas distintas se procede a obtener los coeficientes de ensanchamiento. Para ello, y de acuerdo con el procedimiento esbozado en la subsección 3.1.3 (ecuación 3.12), se representan los valores de la anchura lorentziana para cada línea y temperatura frente a los valores de presión, y se realiza un ajuste lineal por mínimos cuadrados a cada una de las temperaturas tal y como se ilustra en la figura 4.8. De la pendiente de la

recta de ajuste se obtiene el coeficiente de ensanchamiento a cada temperatura [137].

Adicionalmente, y de acuerdo con la teoría de ensanchamientos colisionales [138–141], estos ensanchamientos presentan una dependencia con la temperatura según la ecuación 3.14. Con esta expresión y disponiendo de medidas de coeficientes de ensanchamiento a varias temperaturas se puede obtener el exponente  $n_J$ , lo que a su vez permite calcular valores aproximados para el coeficiente de ensanchamiento colisional a otras temperaturas para las que no se disponga de medidas.

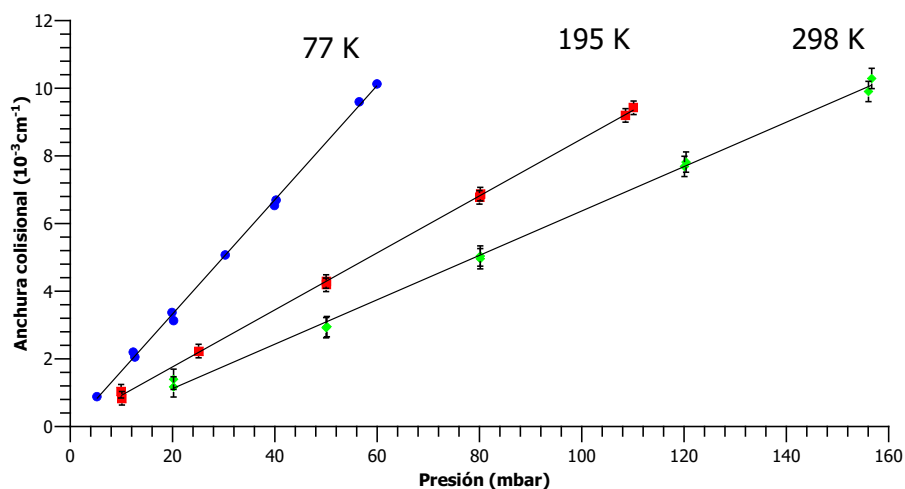


Figura 4.8: Ejemplo de ajuste lineal de las anchuras colisionales de la componente rovibracional Q(4) de la vibración fundamental del CO perturbado por N<sub>2</sub> a tres temperaturas. La pendiente de cada línea proporciona el coeficiente de ensanchamiento colisional para Q(4) a esa temperatura.



## Capítulo 5

# Sistemas estudiados

## 5.1. Sistema CO-N<sub>2</sub>

### 5.1.1. Condiciones experimentales

Para la realización de las medidas en el sistema compuesto por monóxido de carbono perturbado por nitrógeno (CO-N<sub>2</sub>) se ha empleado el dispositivo experimental estándar indicado en el capítulo anterior sin modificaciones.

Se ha preparado una mezcla de monóxido de carbono (Air Liquide, pureza >99.997%) y de nitrógeno (Air Liquide, pureza >99.999%) al 5% de presión parcial de CO en N<sub>2</sub>. Esto representa una solución de compromiso entre el registro de espectros con una buena relación S/R, que se beneficia de proporciones elevadas de CO en la mezcla, y la minimización del efecto de autoperturbación, que requiere proporciones bajas de CO. Con el valor escogido solo una de cada veinte colisiones que experimenta una molécula de CO se producen con otra molécula de CO, una proporción suficientemente baja como para que no sea necesario introducir correcciones de autoperturbación en los valores de coeficientes de ensanchamiento colisional que se obtengan.

Antes de obtener los espectros de los que se extraerán las anchuras colisionales es necesario realizar varias medidas preliminares para establecer las condiciones experimentales óptimas: en primer lugar, se debe determinar la potencia máxima de los pulsos del haz de bombeo para evitar la aparición en los espectros de efecto Stark AC que distorsione la forma de línea, tal y como se describe en la subsección 4.2.1. El resultado obtenido para este sistema es una energía máxima de 10 mJ/pulso, que en nuestras condiciones de focalización corresponde a una intensidad máxima de unos 80 GW/cm<sup>2</sup> en la zona focal de la célula de muestra. Todos los espectros de este sistema colisional se han obtenido en estas condiciones de intensidad del haz pulsado.

La segunda medida preliminar es la determinación de la anchura de la función de aparato, que se realiza de acuerdo al procedimiento descrito en la subsección 4.2.1. Para el colorante utilizado en estas medidas (una disolución de Kiton Red en 2-propanol) el valor obtenido de la anchura gaussiana (FWHM) es de  $0.0021 \pm 0.0001$  cm<sup>-1</sup>.



Para poder operar a las frecuencias en las que se sitúan las líneas de la rama Q del fundamental del CO se utilizó en el láser de cavidad en anillo una disolución de Rodamina 6G en etilenglicol. Por otro lado, para la amplificación de dicho haz de bombeo en el PDA se trabaja, como ya se ha mencionado, con una disolución de colorante Kiton Red en isopropanol.

Para poder determinar los coeficientes de ensanchamiento se han registrados los siguientes espectros:

- A 298 K se registraron espectros desde la línea Q(0) hasta la línea Q(19) a presiones totales de 20, 50, 80, 120 y 160 mbar (5 % de CO).
- A 195 K se registraron espectros desde la línea Q(0) hasta la línea Q(15) a presiones totales de 10, 25, 50, 80 y 110 mbar (5 % de CO).
- A 77 K se registraron espectros desde la línea Q(0) hasta la línea Q(11) a presiones totales de 5, 12.5, 20, 30, 40 y 60 mbar (5 % de CO).

Dependiendo de la anchura de la línea la velocidad de barrido de cada espectro se ha ajustado entre los 5 MHz/s utilizados para la determinación de la función de aparato y de los 30 a 60 MHz/s para el resto de medidas. De esta forma las líneas se registraron con un número de puntos por anchura a media altura de al menos entre 40 y 60. Cada espectro se ha registrado al menos dos veces.

### 5.1.2. Resultados

Un ejemplo de los espectros obtenidos a las tres temperaturas de trabajo se puede observar en la figura 5.1. Como se puede ver, el número de líneas registradas a cada temperatura varía debido a las diferentes poblaciones de los estados de partida. De esta forma, para 77 K se ha podido registrar hasta la línea Q(11), mientras que en los casos en los que se fijó la temperatura a 195 y 298 K se ha llegado hasta las líneas Q(15) y Q(19) respectivamente. Como consecuencia de disminuir la temperatura se produce además una mejora de la S/R debido a que la población se concentra en un menor número de estados rotacionales.

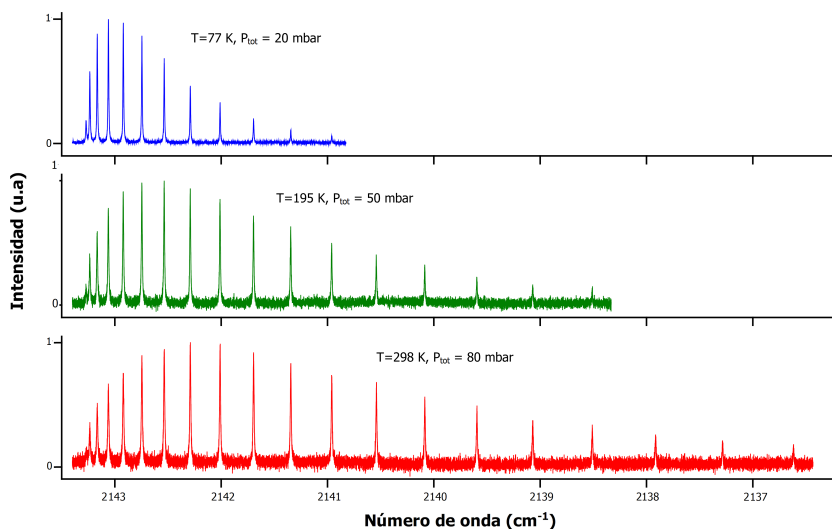


Figura 5.1: Espectros de la rama Q del fundamental del CO perturbado por  $N_2$  a las distintas temperaturas de trabajo (77, 195 y 298 K) normalizados en intensidad. Las distintas presiones se han elegido para obtener una densidad similar de moléculas en la célula a las tres temperaturas.

Para proceder a la extracción de las anchuras colisionales a partir de los espectros experimentales es necesario tener en cuenta que en estos espectros se observa la presencia de *line mixing* en las primeras líneas de la banda. Esto se pone de manifiesto al realizar, según el procedimiento descrito en la subsección 4.2.1, un primer tratamiento con perfiles de Voigt en el que se comprueba que estos no reproducen de forma satisfactoria los perfiles experimentales para estas primeras líneas. La inclusión del efecto de *line mixing* en el tratamiento mediante el uso de perfiles de Rosenkranz, descrita en la misma subsección, sí consigue reproducir las formas de línea experimentales.

La magnitud de los efectos de *line mixing* observados en nuestros espectros es relativamente pequeña: dado que se ha trabajado en un rango de presiones moderadas, los ensanchamientos colisionales son también moderados y esto

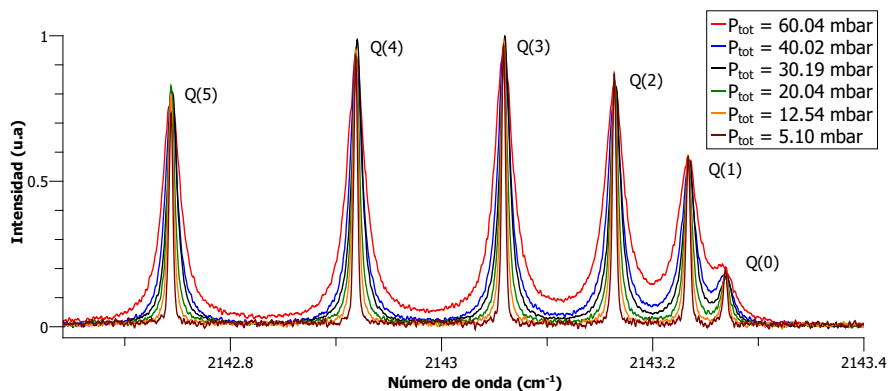


Figura 5.2: Cabeza de la rama Q del fundamental del CO perturbado por N<sub>2</sub> a 77 K a distintas presiones.

hace que el solapamiento entre las líneas rovibracionales de la rama Q sea solo parcial incluso en los espectros registrados a mayor presión. Esto se ilustra en la figura 5.2, que presenta varios espectros registrados a 77 K y diferentes presiones de mezcla.

La pequeña magnitud del efecto dificulta una determinación precisa de los coeficientes de *line mixing* para todas las líneas de la banda. Esta dificultad es tanto mayor cuanto mayor es el número cuántico de la transición rovibracional  $Q(J)$ , ya que el espaciado entre líneas contiguas en una rama Q aumenta al aumentar  $J$  y la magnitud de la interferencia disminuye. Esto hace que en nuestras condiciones experimentales la medida de los coeficientes de *line mixing* haya sido posible únicamente para las primeras líneas de la banda. Adicionalmente, el empeoramiento de la relación S/R al aumentar la temperatura de trabajo, ilustrado en la figura 5.1, limita aún más el número de líneas para las que esta medida es posible en los espectros registrados a mayor temperatura. La consecuencia final es que únicamente ha sido posible obtener coeficientes de *line mixing* para las líneas comprendidas entre Q(0) y Q(8) a 77 K y entre Q(0) y Q(5) a 195 K, mientras que a 298 K no ha sido posible realizar una determinación similar para ninguna de las componentes de la banda. La figura

5.3 ilustra el resultado de uno de estos ajustes de un espectro experimental y representa por separado las contribuciones lorentziana y dispersiva, ya convolucionadas con la correspondiente contribución gaussiana, que constituyen el perfil de Rosenkranz.

El tratamiento descrito también proporciona las anchuras colisionales de todas las líneas registradas, a partir de las cuales se obtienen por ajuste lineal los coeficientes de ensanchamiento colisional. Los valores finales de estos coeficientes a las tres temperaturas de trabajo se presentan en la tabla 5.1 junto a los correspondientes exponentes de temperatura  $n_J$ , determinados a partir de los anteriores utilizando la ecuación 3.14. Los coeficientes de *line mixing* se presentan en la tabla 5.2. Ambos conjuntos de coeficientes se representan gráficamente en las figuras 5.4 y 5.5. Tanto las tablas como las figuras recogen también los valores de estos parámetros calculados mediante métodos *ab-initio* a los que se hace referencia en la siguiente subsección.

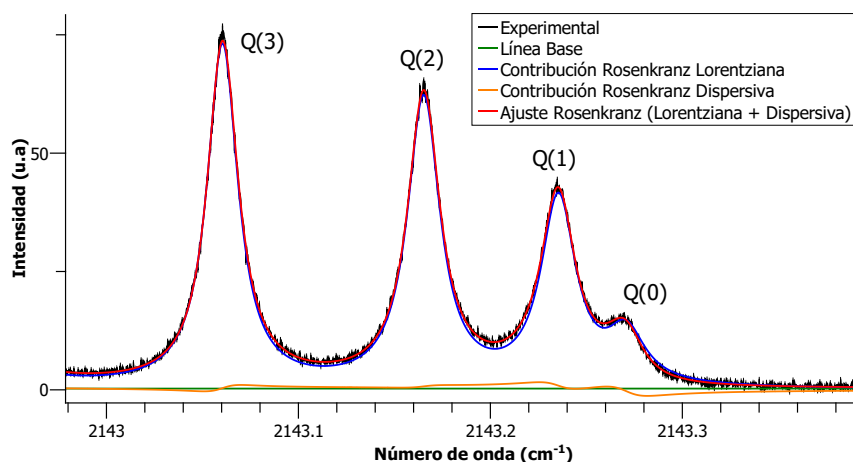


Figura 5.3: Ajuste con perfiles de Rosenkranz de un espectro experimental de la cabeza de la rama Q del CO perturbado por  $N_2$  a 77 K y una presión total de 60 mbar.

### 5.1.3. Comparación con la teoría

Los resultados obtenidos experimentalmente se han comparado con los cálculos de dinámica cuántica realizados por el profesor Franck Thibault de la Universidad de Rennes 1. Dichos cálculos emplean la PES desarrollada por el grupo de Liu [84]. Estos cálculos además han sido publicados junto a los resultados experimentales [123].

Como se puede ver en la figura 5.4 y la tabla 5.1 los valores obtenidos experimentalmente concuerdan de forma bastante satisfactoria con los obtenidos a través de los cálculos: la coincidencia es muy buena a 195 K estando los coeficientes calculados dentro del margen de error experimental. A 77 K se observa una ligera desviación de Q(1) a Q(4) con un máximo de un 6,1 % para Q(2). Lo mismo ocurre para los valores obtenidos a 298 K (sin contar con el valor de Q(0) que debido a la mala relación S/R tiene una alta incertidumbre) mostrando una desviación de Q(1) a Q(4) (con un máximo en Q(3)) respecto a los resultados experimentales de  $\sim 10\%$ . Esta tendencia de los cálculos a subestimar las líneas de Q(1) a Q(4) es especialmente visible a 298 K y 77 K y será discutida más a fondo en la subsección 5.2.3 ya que ocurre lo mismo en el sistema N<sub>2</sub>-CO.

Por otro lado tal y como se muestra en la figura 5.5 y en la tabla 5.2 los valores obtenidos para los parámetros de *line mixing* coinciden aceptablemente con los obtenidos a partir de la teoría. Las diferencias más grandes surgen en las líneas Q(3) y Q(4) a 77 K. Este desacuerdo puede provenir tanto de un error en la determinación experimental de estos parámetros cuando están próximos a cero como de las aproximaciones empleadas en los cálculos.

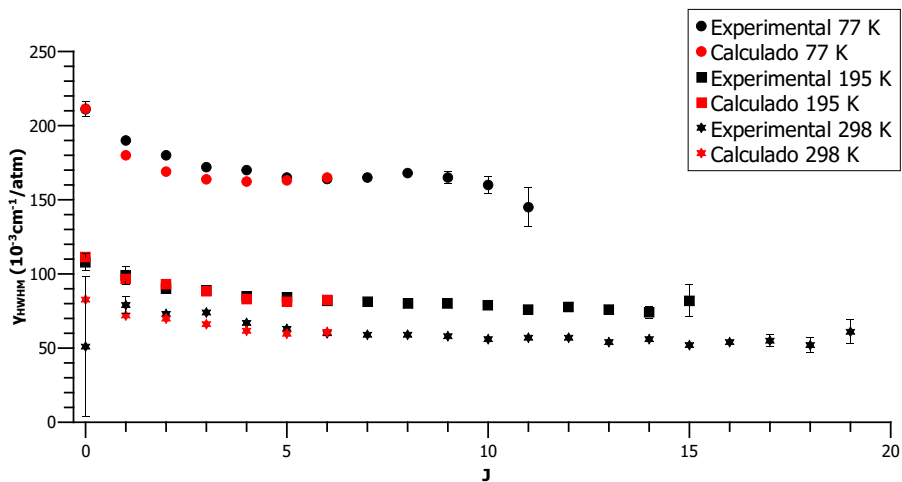


Figura 5.4: Coeficientes experimentales y calculados [123] de ensanchamiento colisional  $\gamma_{\text{HWHM}}$  para la rama Q del fundamental ( $\nu=0 \rightarrow \nu=1$ ) del CO perturbado por  $\text{N}_2$  a 77, 195 y 298 K.

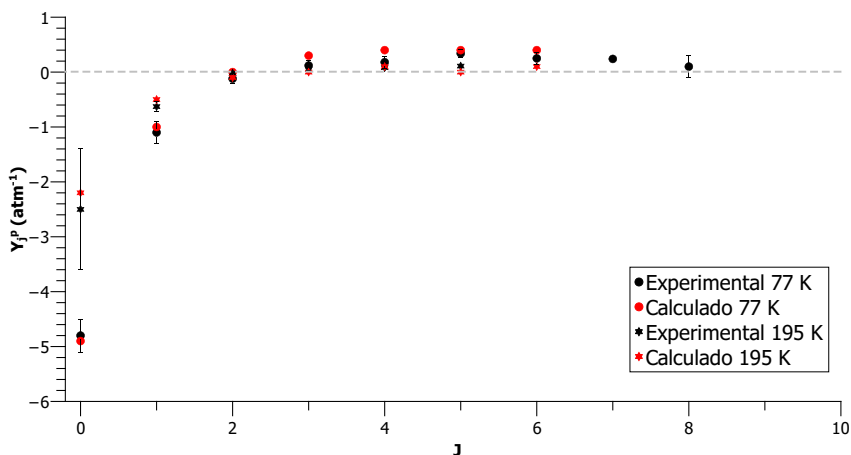


Figura 5.5: Coeficientes experimentales y calculados [123] de *line mixing* para las líneas rovibracionales de la rama Q del fundamental del CO perturbado por  $\text{N}_2$  a 77, 195 y 298 K.

$J$	$\gamma_{\text{HWHM}}$ (77 K)		$\gamma_{\text{HWHM}}$ (195 K)		$\gamma_{\text{HWHM}}$ (298K)		$n_J$
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	
0	211(5)	211.5	108(6)	111.7	51(47)	82.7	0.85(2)
1	190(2)	180	99(6)	96.9	79(6)	72	0.66(3)
2	180(2)	169	90(3)	93	73(3)	69.9	0.69(5)
3	172(2)	163.8	89(2)	88.1	74(2)	66.1	0.64(7)
4	170(2)	162.3	85(1)	83.1	67(2)	61.7	0.70(4)
5	165(2)	163.1	84(1)	81	63(2)	59.7	0.71(1)
6	164(2)	165	82(1)	82.4	60(1)	60.9	0.74(2)
7	165(2)		81(1)		59(1)		0.76(4)
8	168(2)		80(1)		59(1)		0.78(2)
9	165(4)		80(2)		58(2)		0.77(5)
10	160(6)		79(2)		56(2)		0.77(1)
11	145(13)		76(2)		57(2)		0.69(4)
12			78(3)		57(2)		0.74(1)*
13			76(3)		54(2)		0.81(1)*
14			74(4)		56(2)		0.66(1)*
15			82(11)		52(3)		1.07(1)*
16					54(3)		
17					55(4)		
18					52(5)		
19					61(8)		

Tabla 5.1: Coeficientes experimentales y calculados [123] de ensanchamiento colisional  $\gamma_{\text{HWHM}}$  para la rama Q del fundamental ( $\nu=0 \rightarrow \nu=1$ ) del CO en N<sub>2</sub> a 77, 195 y 298 K y exponentes de temperatura  $n_J$  obtenidos a partir de los valores experimentales. Los exponentes marcados con un asterisco (\*) se han obtenido a partir de coeficientes de ensanchamiento medidos a solo dos temperaturas. Los números entre paréntesis vienen dados en unidades de la última cifra significativa y representan 1 error estándar. Unidades de  $10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ .

$J$	$Y_j^p$ (77 K)		$Y_j^p$ (195 K)		$Y_j^p$ (298 K)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Calc.	Calc.
0	-4.8(3)	-4.9	-2.5(11)	-2.2		-1.6
1	-1.1(2)	-1.0	-0.63(9)	-0.5		-0.3
2	-0.12(9)	0.0	-0.02(6)	-0.1		-0.1
3	0.12(9)	0.3	0.05(6)	0.0		0.0
4	0.18(11)	0.4	0.08(6)	0.1		0.0
5	0.34(8)	0.4	0.11(6)	0.0		0.0
6	0.25(11)	0.4		0.1		0.05
7	0.24(2)					
8	0.1(2)					

Tabla 5.2: Coeficientes experimentales y calculados [123] de *line mixing* obtenidos aplicando el modelo de Rosenkranz de primer orden para las líneas  $Q(J)$  a 77, 195 y 298 K en el fundamental del CO en  $N_2$ . Los números entre paréntesis vienen dados en unidades de la última cifra significativa y representan 1 error estándar. Unidades de  $\text{atm}^{-1}$ .



## 5.2. Sistema N<sub>2</sub>-CO

### 5.2.1. Condiciones experimentales

Para la realización de las medidas en este segundo sistema en el que la molécula activa es el nitrógeno y la molécula perturbadora es el monóxido de carbono se ha utilizado un dispositivo experimental similar al indicado en el capítulo anterior pero con una serie de modificaciones.

La principal dificultad a la hora de registrar espectros de nitrógeno es la presencia de esta molécula en la propia atmósfera: dado que en nuestra configuración experimental los haces de bombeo y prueba se solapan y viajan conjuntamente una cierta distancia antes de ser focalizados y penetrar en la célula de muestra, esto va a dar lugar a que se registre también el espectro Raman de las especies atmosféricas. De esta forma, y para el caso del N<sub>2</sub>, se obtendrá una línea estrecha ocasionada por la señal en el interior de la célula montada sobre una línea muy ensanchada debido a la mayor presión en el exterior de la célula.

Este efecto generado por la superposición de dos espectros registrados de forma simultánea pero correspondientes a presiones y composiciones de muestra diferentes ocasiona una gran dificultad a la hora de determinar las anchuras de las líneas espectrales y por tanto los ensanchamientos de nuestro sistema. Para evitar esto se ha aislado de la atmósfera todo camino óptico en el que ambos haces están superpuestos mediante del empleo de unas cajas estancas en cuyo interior se han colocado las ópticas que superponen ambos haces como se ilustra en la figura 5.6.

Las cajas están fabricadas en metacrilato (polimetilmetacrilato) con unas bases de aluminio con una cuadrícula de taladros roscados para poder fijar los distintos elementos ópticos. Las medidas de las cajas son de aproximadamente 25 cm de ancho por 30 cm de largo y por 35 cm de alto. En la parte superior de ambas cajas se sitúa un tubo de vacío de acero inoxidable y 6 mm de diámetro externo con una llave de cierre y un sistema de conexión rápida a la línea de vacío. Además, mediante el empleo de un adaptador en forma de "T", se

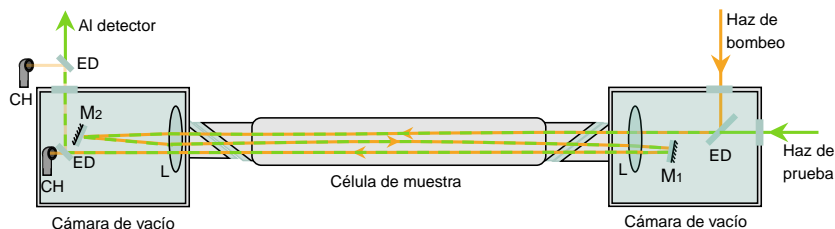


Figura 5.6: Esquema experimental que muestra la disposición de dos cajas estancas para evitar la contribución del nitrógeno atmosférico a los espectros Raman registrados. ED: Espejo dicróico. M1 y M2: Espejos primario y secundario del triple paso. L: lentes. CH: Comehaces.

puede añadir mediante un conector rápido un sensor de presión en cualquiera de ambas cajas. De esta forma y manteniendo una bomba rotatoria de vacío trabajando de forma constante se llega a alcanzar una presión residual en el interior de ambas cajas de alrededor de  $\sim 0.1$  mbar, lo que permite despreciar cualquier contribución del nitrógeno atmosférico. Estas cajas de vacío pueden observarse en la figura 5.7.

Ambas cajas son la imagen especular una de la otra y tienen una ventana al ángulo de Brewster de sílice fundida sin recubrimiento (*coating*) antirreflectante de forma que encajen físicamente con las ventanas de la célula de muestra que también están al ángulo de Brewster, como ilustran las figuras 5.6 y 5.8.

La primera caja (en sentido del camino óptico de los haces) cuenta con otras dos ventanas planas de sílice fundida, una en la cara opuesta a la ventana al ángulo de Brewster y otra en la cara perpendicular a esta que permiten introducir ambos haces en su interior. La segunda caja solo tiene instalada una en la cara perpendicular a la ventana al ángulo de Brewster.

Otro cambio respecto al esquema utilizado para el estudio del primer sistema ( $\text{CO-N}_2$ ) es el método empleado para separar ambos haces a la salida de la célula. Mientras que en el primer sistema se empleaba un prisma de Pellin-Broca, en este segundo sistema ( $\text{N}_2\text{-CO}$ ) se emplean dos espejos dicróicos. Este

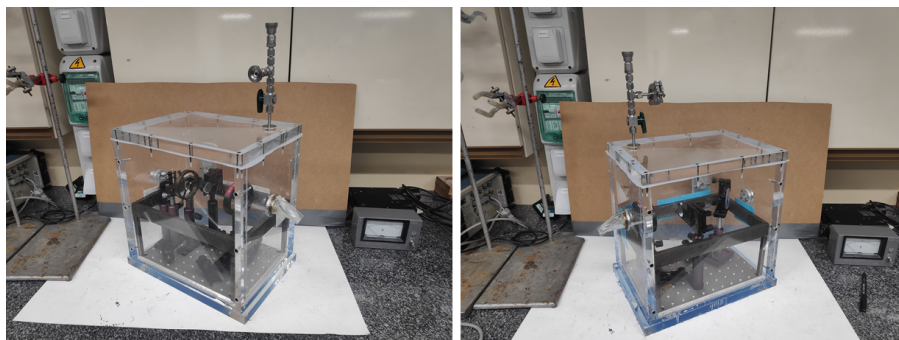


Figura 5.7: Fotografías de las dos cajas. Derecha: caja donde se sitúa el espejo dicroico encargado de mezclar ambos haces, el espejo M1 del triple paso y la primera lente. Izquierda: segunda caja en la que se sitúa el espejo dicroico encargado de separar ambos haces y el espejo M2 del triple paso.

cambio se debe a que para separar dos haces empleando un prisma de Pellin-Broca se requiere una distancia considerable antes de que ambos haces estén lo suficientemente separados. Este espacio no está físicamente disponible en el interior de las cajas por lo que se empleó un primer espejo dicroico en el interior de la caja que permite eliminar por reflexión más del 90 % de la intensidad de los pulsos del haz de prueba. A continuación, se sitúa un segundo espejo dicroico inmediatamente tras la salida de los haces de la caja con el fin de que el camino óptico compartido por ambos haces fuera de las cajas sea el mínimo y terminar de separar cualquier resto del haz pulsado de nuestro haz de prueba.

Para esta serie de experimentos se ha preparado una mezcla empleando los mismos gases que en el primer sistema estudiado. Sin embargo en este caso se ha preparado una proporción de un 5 % de N<sub>2</sub> (Air Liquide, pureza >99.999 %) en CO (Air Liquide, pureza >99.997 %).

Todos los espectros registrados en este conjunto de medidas corresponden a la rama Q del fundamental del N<sub>2</sub>. Para ello, el haz de prueba al igual que en el sistema CO-N<sub>2</sub> está anclado a una transición hiperfina del <sup>130</sup>Te<sub>2</sub> a 18909.4611 cm<sup>-1</sup>. El haz pulsado, para cubrir la región espectral en la que se

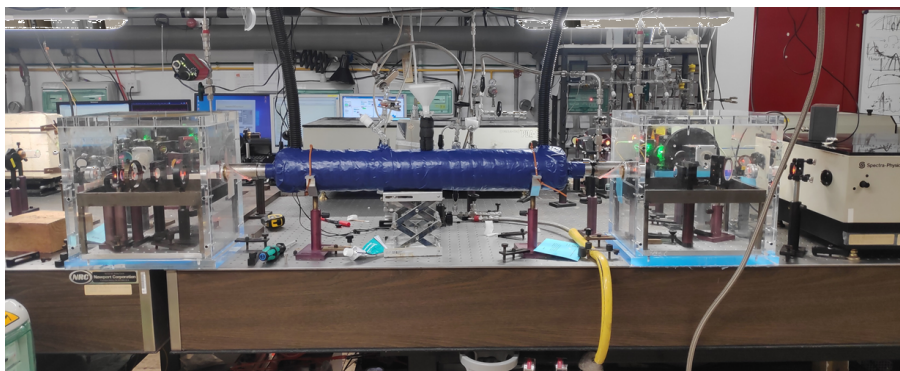


Figura 5.8: Fotografía que muestra las dos cajas situadas a la entrada (derecha) y salida (izquierda) de la célula.

encuentra la rama Q del fundamental del  $N_2$ , debe trabajar con una diferencia de número de onda respecto del haz de prueba de unos  $2330\text{ cm}^{-1}$  (lo que corresponde a un número de onda de unos  $16580\text{ cm}^{-1}$ ). Con este fin el láser de cavidad en anillo emplea como colorante Rodamina 590 en etilenglicol y para la amplificación de dicho haz de bombeo en el PDA se trabaja con una disolución de Sulforrodamina 640 en isopropanol.

Para determinar la función de aparato a cada una de las temperaturas y la potencia óptima del láser de bombeo se han realizado unas pruebas previas utilizando  $N_2$  puro a baja presión (entre 2 y 8 mbar). De estas medidas resulta una función de aparato de  $\sim 0.0021 \pm 0.0001\text{ cm}^{-1}$  y una energía máxima de trabajo para el haz pulsado de unos 20 mJ/pulso que en nuestras condiciones de focalización corresponden a unos  $160\text{ GW/cm}^2$  en el foco de la célula.

Para medir los coeficientes de ensanchamiento por presión se han empleado unas condiciones similares a las del primer sistema, esto es:

- A 298 K se registraron espectros desde la línea Q(0) hasta la línea Q(20) a presiones totales de 20, 50, 80, 120 y 160 mbar (5 % de  $N_2$ ).
- A 195 K se registraron espectros desde la línea Q(0) hasta la línea Q(14) a presiones totales de 10, 25, 50, 80 y 110 mbar (5 % de  $N_2$ ).

- A 77 K se registraron espectros desde la línea Q(0) hasta la línea Q(10) a presiones totales de 5, 15, 30, 45 y 60 mbar (5 % de N<sub>2</sub>).

Al igual que en el primer sistema, la velocidad de barrido de cada espectro se ha ajustado entre los 5 y 60 MHz/s dependiendo de la anchura de las líneas registradas en ese barrido.

### 5.2.2. Resultados

La figura 5.9 presenta uno de los espectros Raman de la rama Q del fundamental de la molécula de N<sub>2</sub> perturbada por colisiones con CO registrados en el transcurso de este trabajo. La característica más destacada del espectro, que se aprecia inmediatamente y constituye la mayor diferencia cualitativa con respecto a los espectros de CO registrados para el estudio del sistema CO-N<sub>2</sub>, es la existencia de una alternancia de intensidades entre líneas contiguas en el espectro, con una relación de intensidades 2:1 entre líneas Q(par):Q(impar). Esta alternancia es bien conocida y se debe a la existencia, para la molécula de nitrógeno, de un número diferente de funciones de onda de *spin* nuclear pares e impares. Las dos posibles paridades de la función de onda nuclear dan lugar, a través de la conservación de la paridad de la función de onda total, a dos especies diferentes de nitrógeno molecular que se etiquetan según la paridad de su número cuántico de momento angular: *orto*-N<sub>2</sub> (*o*-N<sub>2</sub>, *J* par) y *para*-N<sub>2</sub> (*p*-N<sub>2</sub>, *J* impar) [142]. Estas dos especies, que no son fácilmente interconvertibles, se encuentran presentes en una relación 2:1 en cualquier muestra natural de N<sub>2</sub>.

La relevancia de la existencia de *o*-N<sub>2</sub> y *p*-N<sub>2</sub> para nuestras medidas radica en que reducen considerablemente la intensidad del efecto de *line mixing*: dado que las líneas contiguas en el espectro pertenecen a especies diferentes, no puede haber interferencia entre ellas. Únicamente puede producirse *line mixing* entre líneas de la misma paridad (Q(0), Q(2), Q(4),... por un lado y Q(1), Q(3), Q(5),... por el otro), que se encuentran bastante más alejadas entre sí. La debilidad del efecto en estas condiciones, unida a las limitaciones impuestas por la relación S/R de los espectros registrados, ha determinado que para este

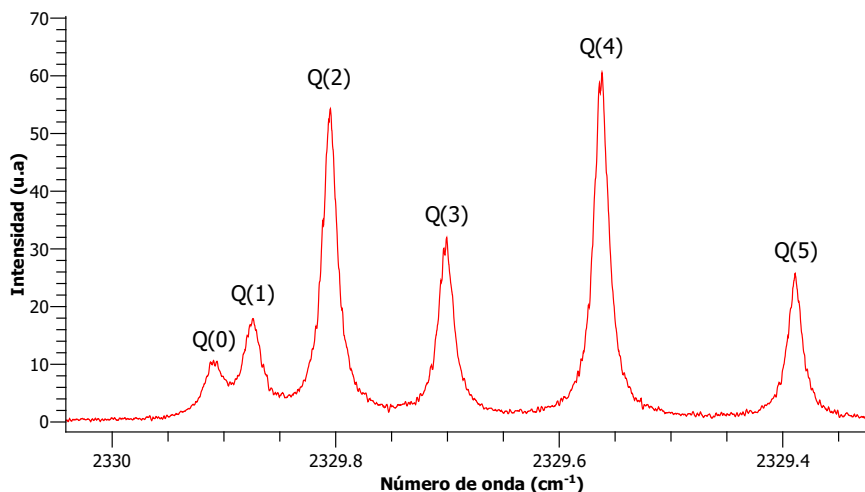


Figura 5.9: Espectro de la cabeza de la rama Q del fundamental del  $N_2$  perturbado por CO a 77 K y una presión total de 60 mbar.

sistema únicamente haya sido posible obtener parámetros de *line mixing* para las líneas de Q(0) a Q(3) a 77 K.

Los coeficientes de ensanchamiento se han determinado de nuevo mediante un ajuste lineal de las contribuciones lorentzianas para cada línea a cada una de las tres temperaturas de trabajo de manera similar al tratamiento realizado para el sistema anterior.

Estos resultados se recogen, junto a valores calculados de los coeficientes cuya obtención se describe en la siguiente subsección, en la tabla 5.3, y se representan en la figura 5.10. La tabla también incluye los valores de los exponentes de temperatura  $n_j$  determinados a partir de los coeficientes de ensanchamiento experimentales. Los coeficientes de *line mixing*, tanto experimentales como calculados, están recogidos en la tabla 5.4 y representados en la figura 5.11.

### 5.2.3. Comparación con la teoría

Los resultados teóricos se han obtenido al igual que en el caso del sistema CO-N<sub>2</sub> mediante cálculos de dinámica cuántica realizados por el profesor Franck Thibault de la Universidad de Rennes 1. Dichos cálculos emplean también el potencial intermolecular desarrollado por el grupo de Liu [84] al tratarse del mismo par de moléculas colisionantes. De la misma forma han sido publicados junto a los resultados experimentales [143].

La comparación entre los valores experimentales y calculados de los coeficientes de ensanchamiento está reflejada tanto en la figura 5.10 como en la tabla 5.3. Puede comprobarse que en este caso se han realizado dos tipos de cálculos, que se han denominado QDR (*Quantum Dynamical Results*) y ECS (*Energy Corrected Sudden*). Bajo la etiqueta QDR se encuentra en realidad un cálculo *ab-initio* híbrido que utiliza el método *close coupling* hasta energías de  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ , y una aproximación súbita de orden infinito (*Infinite Order Sudden* o IOS) para energías superiores, cuyo tratamiento resultaría demasiado intensivo computacionalmente de otra manera. Es por tanto un tipo de cálculo análogo, aunque no idéntico, al empleado para el sistema CO-N<sub>2</sub> presentado en la sección anterior. Las siglas ECS, por su parte, hacen referencia a un método aproximado basado en la parametrización de la matriz de relajación y posterior ajuste de estos parámetros a los datos experimentales. Por consiguiente, la comparación de los resultados del cálculo ECS con los resultados experimentales tiene utilidad únicamente para evaluar la calidad de la adaptación del modelo paramétrico escogido al sistema bajo estudio, ya que los parámetros se han ajustado utilizando esos mismos datos experimentales. Una descripción más detallada de los dos tipos de cálculo puede encontrarse en [143].

Respecto a los primeros se observa que existe un buen acuerdo entre los resultados experimentales y los calculados a 195 K mientras que a 77 y 298 K los valores teóricos subestiman a los resultados experimentales en las líneas de Q(1) a Q(4), igual que ocurre en el caso del sistema CO-N<sub>2</sub>. Por otro lado los cálculos ECS reproducen de forma muy satisfactoria los resultados experimentales a las tres temperaturas. Esto indica que el modelo de parametrización

elegido para la matriz relajación resulta adecuado al menos en los rangos de temperatura y  $J$  estudiados.

Finalmente se pueden ver en la tabla 5.4 y la figura 5.11 los resultados obtenidos experimentalmente para los coeficientes de *line mixing* de  $Q(0)$  a  $Q(3)$  a 77 K y los obtenidos a partir de los cálculos teóricos de  $Q(0)$  hasta  $Q(7)$ .

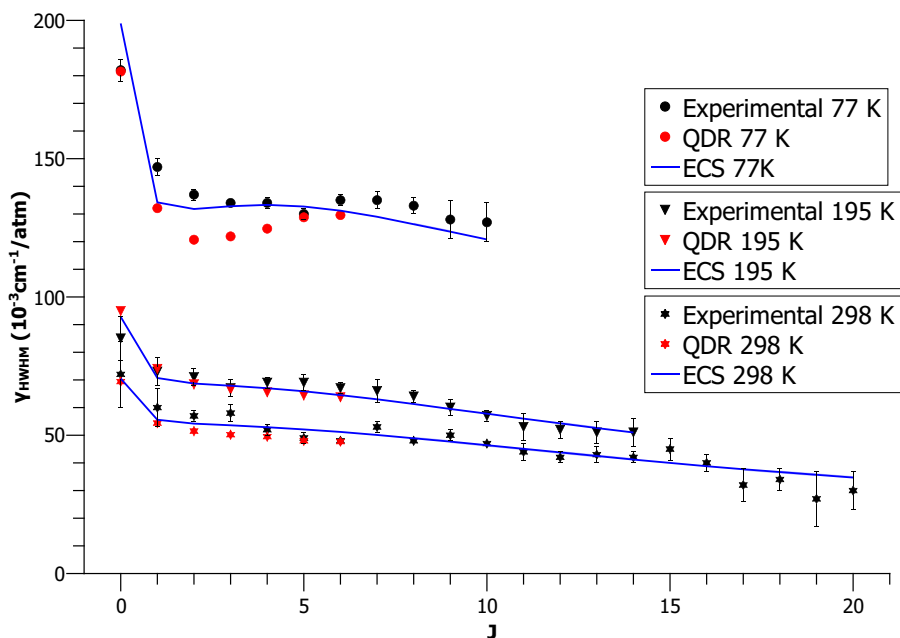


Figura 5.10: Coeficientes experimentales y calculados [143] de ensanchamiento colisional  $\gamma_{\text{HWHM}}$  para la rama Q del fundamental ( $\nu=0 \rightarrow \nu=1$ ) del  $\text{N}_2$  en CO a 77, 195 y 298 K.



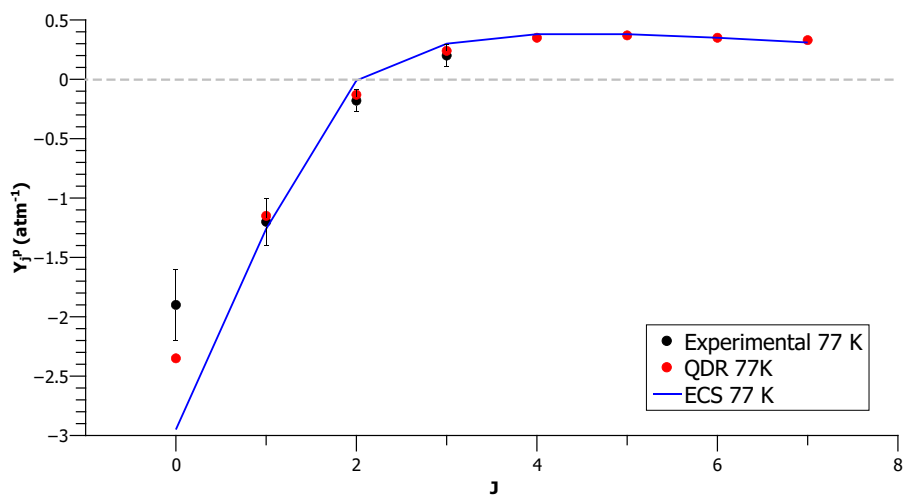


Figura 5.11: Coeficientes experimentales y calculados [143] de *line mixing* para las líneas rovibracionales de la rama Q del fundamental del N<sub>2</sub> perturbado por CO.

$J$	$\gamma_{\text{HWHM}}$ (77 K)			$\gamma_{\text{HWHM}}$ (195 K)			$\gamma_{\text{HWHM}}$ (298K)			$n_J$
	Exp.	QDR	ECS	Exp.	QDR	ECS	Exp.	QDR	ECS	
0	182(4)	181.5	198.9	85(8)	94.9	92.8	72(12)	69.4	70.5	0.75(7)
1	147(3)	132.1	134.2	73(5)	74	70.7	60(7)	54.4	55.6	0.71(5)
2	137(2)	120.7	131.8	71(3)	68.4	68.7	57(2)	51.5	54.2	0.66(3)
3	134(1)	121.9	132.8	67(3)	66.5	67.9	58(3)	50.2	53.6	0.65(6)
4	134(2)	124.7	133.3	69(2)	65.5	67	52(2)	49.5	52.9	0.70(2)
5	130(2)	128.8	132.7	69(3)	64.4	65.9	49(2)	48	52.1	0.71(3)
6	135(2)	129.6	131.2	67(2)	63.7	64.5	48(1)	47.7	51.2	0.77(2)
7	135(3)		129	66(4)		63	53(2)		50.1	0.70(4)
8	133(3)		126.3	64(2)		61.3	48(1)		48.9	0.75(3)
9	128(7)		123.6	60(3)		59.5	50(2)		47.7	0.71(7)
10	127(7)		120.8	57(2)		57.8	47(1)		46.4	0.73(9)
11				53(5)		56	44(3)		45.1	1.01(1)*
12				52(3)		54.3	42(2)		43.8	1.15(1)*
13				51(4)		52.6	43(3)		42.5	0.92(1)*
14				51(5)		51	42(2)		41.2	1.05(1)*
15							45(4)		40	
16							40(3)		38.8	
17							32(6)		37.7	
18							34(4)		36.7	
19							27(10)		35.7	
20							30(7)		34.7	

Tabla 5.3: Coeficientes experimentales y calculados (QDR y ECS) [143] de ensanchamiento colisional  $\gamma_{\text{HWHM}}$  para la rama Q del fundamental ( $\nu=0 \rightarrow \nu=1$ ) del  $\text{N}_2$  en CO a 77, 195 y 298 K y exponentes de temperatura  $n_J$  obtenidos a partir de los valores experimentales. Los exponentes marcados con un asterisco (\*) se han obtenido a partir de coeficientes de ensanchamiento medidos a solo dos temperaturas. Los números entre paréntesis vienen dados en unidades de la última cifra significativa y representan 1 error estándar. Unidades de  $10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ .

$J$	$Y_j^P$ (77 K)			$Y_j^P$ (195 K)		$Y_j^P$ (298 K)	
	Exp.	QDR	ECS	QDR	ECS	QDR	ECS
0	-1.9(2)	-2.35	-2.95	-1	-1.15	-0.66	-0.8
1	-1.2(2)	-1.15	-1.26	-0.5	-0.55	-0.32	-0.4
2	-0.18(6)	-0.13	-0.01	-0.13	-0.12	-0.09	-0.11
3	0.2(1)	0.24	0.3	0.00	0.00	-0.01	-0.02
4		0.35	0.38	0.04	0.05	0.01	0.01
5		0.37	0.38	0.05	0.06	0.01	0.02
6		0.35	0.35	0.06	0.07	0.02	0.03
7		0.33	0.31	0.07	0.07	0.03	0.03

Tabla 5.4: Coeficientes experimentales y calculados [143] de *line mixing* obtenidos aplicando el modelo de Rosenkranz de primer orden para las líneas Q( $J$ ) a 77, 195 y 298 K en el fundamental del N<sub>2</sub> en CO. Los números entre paréntesis vienen dados en unidades de la última cifra significativa y representan 1 error estándar. Unidades de atm<sup>-1</sup>.

## 5.3. Sistema CO-H<sub>2</sub> (vibración-rotación)

### 5.3.1. Condiciones experimentales

Para el estudio de este sistema se ha empleado un dispositivo experimental similar al descrito para el sistema de CO perturbado por N<sub>2</sub> en la sección 5.1. Debido a que la molécula activa es la misma y los espectros registrados corresponden también a la rama Q del fundamental se han utilizado unas condiciones similares a las del primer sistema. Se prepararon mezclas de CO al 5 % de presión parcial (Air Liquide, pureza >99.997 %) en H<sub>2</sub> (Air Liquide, pureza >99.9999 %) y se registraron espectros a tres temperaturas de referencia:

- A 298 K se registraron espectros desde la línea Q(0) hasta la línea Q(19) a presiones totales de 20, 50, 80, 120 y 160 mbar (5 % de CO).
- A 195 K se registraron espectros desde la línea Q(0) hasta la línea Q(16) a presiones totales de 10, 25, 50, 80 y 110 mbar (5 % de CO).
- A 77 K se registraron espectros desde la línea Q(0) hasta la línea Q(11) a presiones totales de 5, 15, 30, 45 y 60 mbar (5 % de CO).

La energía máxima empleada en este experimento es de 10 mJ/pulso, lo que equivale a unos 80 GW/cm<sup>2</sup> en la zona focal de la célula de muestra, al igual que en el primer experimento estudiado. Sin embargo, el dispositivo experimental presenta ligeros cambios respecto a este. En el primer sistema se empleó una célula dentro de un cajón de hielo seco para las medidas a 195 K, mientras que en el caso que nos ocupa se utilizó el sistema de evaporación de nitrógeno líquido descrito en la subsección 4.1.2, lo cual nos permite mantener una temperatura más estable. Otra diferencia de este experimento respecto al sistema CO-N<sub>2</sub> es la utilización de una disolución de Sulforodamina 640 en isopropanol en el PDA en lugar del Kiton Red. Este cambio se ve reflejado en una función de aparato ligeramente más ancha que la del primer sistema ( $0.0025 \pm 0.0001$  cm<sup>-1</sup> frente a  $0.0021 \pm 0.0001$  cm<sup>-1</sup>).

### 5.3.2. Resultados

La rama Q del fundamental del CO perturbado por H<sub>2</sub> registrada a tres temperaturas puede verse en la figura 5.12. A cada temperatura de trabajo se han registrado líneas hasta que la relación S/R ha sido lo suficientemente pobre como para no poder ser tratadas en el ajuste a un perfil Voigt y extraer su anchura. A partir de estos espectros se han extraído las anchuras y calculado los parámetros de ensanchamiento y de *line mixing* mediante el procedimiento habitual basado en ajustes lineales, obteniendo los valores de los coeficientes que se muestran en las figuras 5.13 y 5.14 y las tablas 5.5 y 5.6.

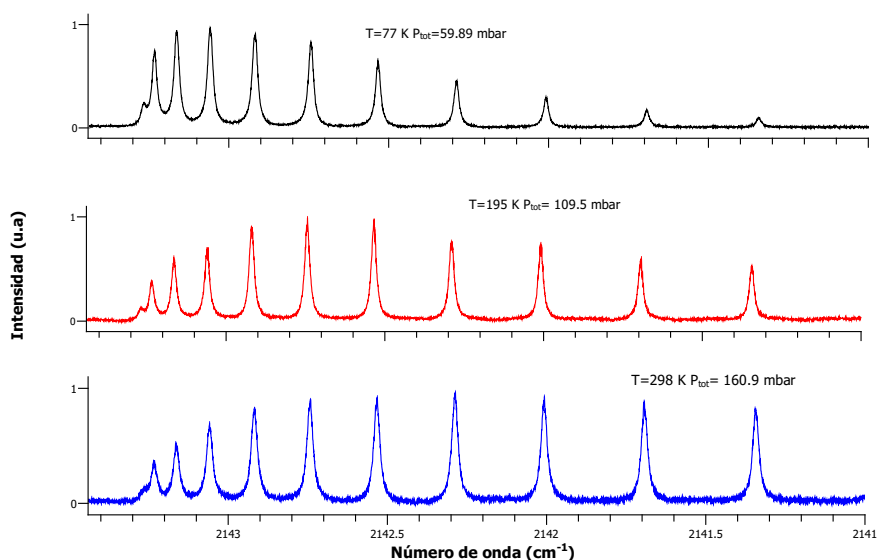


Figura 5.12: Espectros de la rama Q del fundamental del CO perturbado por H<sub>2</sub> a las distintas temperaturas de trabajo (77, 195 y 298 K) normalizados para tener la misma altura. Las distintas presiones se han elegido para obtener una densidad similar de moléculas en la célula a las tres temperaturas.

Se puede apreciar que no existe una dependencia rotacional fuerte, un efecto conocido en este sistema que se atribuye a la pequeña masa y el bajo momento

de inercia de la molécula de hidrógeno [113]. Una justificación más detallada se presenta en la sección 6.2.

### 5.3.3. Comparación con la teoría

Al igual que en otros sistemas los resultados obtenidos experimentalmente se han comparado con los cálculos de dinámica cuántica realizados por el profesor Franck Thibault de la Universidad de Rennes 1. Dichos cálculos emplean una PES denominada  $V_{15}$  desarrollada por Jankowski y Szalewicz [144]. Estos cálculos además están en proceso de publicación junto a los resultados experimentales [145].

En la figura 5.13 y la tabla 5.5 se muestra que los valores obtenidos experimentalmente y los calculados concuerdan de forma bastante satisfactoria. Esta coincidencia es muy buena para las temperaturas de 195 y 295 K. Sin embargo, en el caso de las medidas a 77 K se observan algunas pequeñas discrepancias. Para las primeras líneas a 77 K (de la Q(0) a la Q(5)) se observan valores experimentales ligeramente superiores a los resultados teóricos. Para las líneas más altas a esta temperatura se observa un comportamiento contrario, siendo las medidas experimentales inferiores a las calculadas.

Por otro lado, en la figura 5.14 y la tabla 5.6 pueden observarse los coeficientes experimentales y calculados de *line mixing*. La coincidencia para estos coeficientes obtenidos de manera experimental y teórica es muy buena con alguna excepción de alguna línea como la Q(0) a 195 K. Esta discrepancia se puede deber a la dificultad de determinar dichos valores con una alta relación S/R para algunas líneas.

Existen además muchas medidas de este sistema en IR en las ramas P y Q (anisotrópicas) [109, 146–148]. Estas no son comparables directamente con este sistema en el que medimos una rama Q (isotrópica). Sin embargo, sí pueden ser comparadas con las medidas (con ciertas restricciones) del sistema de CO-H<sub>2</sub> en rotación que trataremos a continuación.

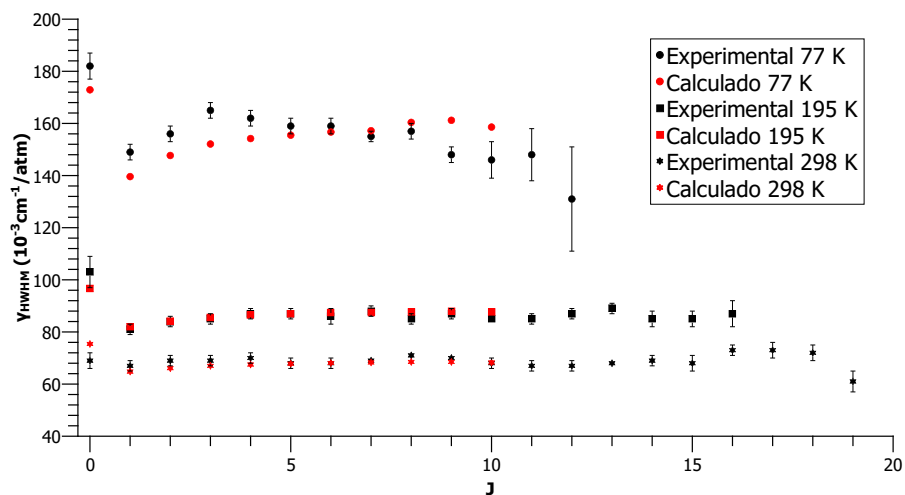


Figura 5.13: Coeficientes experimentales y calculados [145] de ensanchamiento colisional  $\gamma_{\text{HWHM}}$  para la rama Q del fundamental ( $\nu=0 \rightarrow \nu=1$ ) del CO perturbado por H<sub>2</sub> a 77, 195 y 298 K.

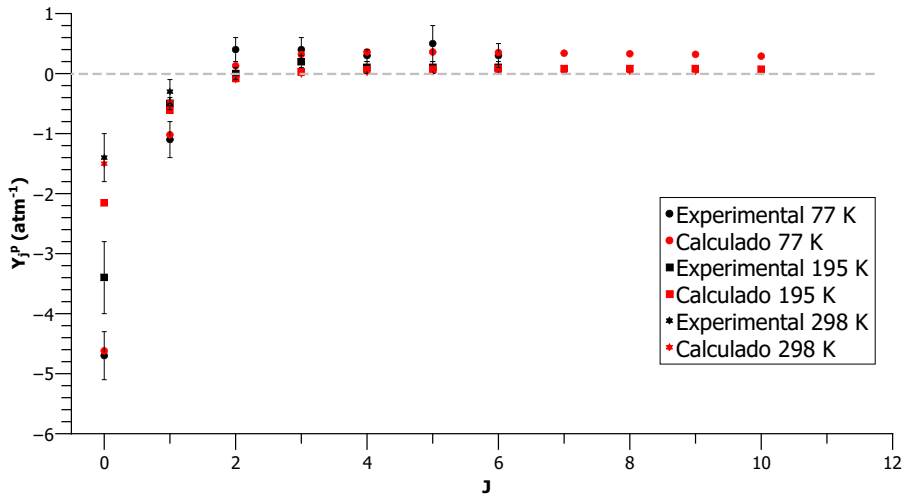


Figura 5.14: Coeficientes experimentales y calculados [145] de *line mixing* para las líneas rovibracionales de la rama Q del fundamental del CO perturbado por  $\text{H}_2$ .



$J$	$\gamma_{\text{HWHM}}$ (77 K)		$\gamma_{\text{HWHM}}$ (195 K)		$\gamma_{\text{HWHM}}$ (298K)		$n_J$
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	
0	182(5)	172.9	103(6)	96.8	69(3)	75.4	0.70(5)
1	149(3)	139.6	81(2)	81.9	67(2)	64.8	0.61(4)
2	156(3)	147.7	84(2)	84.2	69(2)	66.1	0.62(4)
3	165(3)	152.1	85(2)	85.6	69(2)	67.0	0.66(4)
4	162(3)	154.2	87(2)	86.4	70(2)	67.5	0.63(3)
5	159(3)	155.5	87(2)	87.0	68(2)	67.8	0.64(1)
6	159(3)	156.7	86(3)	87.4	68(2)	68.1	0.63(2)
7	155(2)	157.2	88(2)	87.5	69(1)	68.3	0.60(1)
8	157(3)	160.4	85(2)	87.8	71(1)	68.5	0.59(5)
9	148(3)	161.2	87(2)	87.9	70(1)	68.5	0.56(2)
10	146(7)	158.6	85(1)	87.9	68(2)	68.3	0.56(2)
11	148(10)		85(2)		67(2)		0.58(2)
12	131(20)		87(2)		67(2)		0.55(5)
13			89(2)		68(1)		0.64(7)*
14			85(3)		69(2)		0.51(13)*
15			85(3)		68(3)		0.52(15)*
16			87(5)		73(2)		0.41(17)*
17					73(3)		
18					72(3)		
19					61(4)		

Tabla 5.5: Coeficientes experimentales y calculados [145] de ensanchamiento colisional  $\gamma_{\text{HWHM}}$  para la rama Q del fundamental ( $\nu=0 \rightarrow \nu=1$ ) del CO en H<sub>2</sub> a 77, 195 y 298 K y exponentes de temperatura  $n_J$  obtenidos a partir de los valores experimentales. Los exponentes marcados con un asterisco (\*) se han obtenido a partir de coeficientes de ensanchamiento medidos a solo dos temperaturas. Los números entre paréntesis vienen dados en unidades de la última cifra significativa y representan 1 error estándar. Unidades de  $10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ .

$J$	$Y_j^P$ (77 K)		$Y_j^P$ (195 K)		$Y_j^P$ (298 K)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
0	-4.7(4)	-4.62	-3.4(6)	-2.15	-1.4(4)	-1.5
1	-1.1(3)	-1.02	-0.5(1)	-0.61	-0.3(2)	-0.47
2	0.4(2)	0.13	0.0(1)	-0.08	0.0(1)	-0.1
3	0.4(2)	0.32	0.2(1)	0.03		-0.006
4	0.3(1)	0.36	0.1(1)	0.06		0.023
5	0.5(3)	0.36	0.1(1)	0.07		0.033
6	0.3(2)	0.35	0.1(1)	0.08		0.037
7		0,34		0,08		0,038
8		0,33		0,08		0,039
9		0,32		0,08		0,039
10		0,29		0,07		0,039

Tabla 5.6: Coeficientes experimentales y calculados [145] de *line mixing* obtenidos aplicando el modelo de Rosenkranz de primer orden para las líneas  $Q(J)$  a 77, 195 y 298 K en el fundamental del CO en  $H_2$ . Los números entre paréntesis vienen dados en unidades de la última cifra significativa y representan 1 error estándar. Unidades de  $\text{atm}^{-1}$ .

## 5.4. Sistema CO-H<sub>2</sub> (rotación)

### 5.4.1. Adaptación del espectrómetro a la medida de bajas frecuencias

Las medidas del sistema compuesto por monóxido de carbono perturbado por hidrógeno (CO-H<sub>2</sub>) en rotación pura tienen una serie de peculiaridades respecto a las realizadas en los anteriores sistemas. Estas peculiaridades se derivan del hecho de que se desea registrar transiciones de rotación pura de baja frecuencia (con números de onda que llegan a ser tan bajos como los 11.5 cm<sup>-1</sup> de la línea S(0) del CO), esto es, entre estados energéticamente muy próximos, lo cual presenta varias dificultades desde el punto de vista de la técnica SRS.

La primera dificultad radica en que el registro de transiciones de baja energía con una técnica basada en el barrido de la diferencia de frecuencia entre dos haces láser requiere la utilización de frecuencias muy próximas en esos dos haces. En nuestra configuración SRS estándar, ilustrada en la figura 4.1, los haces se superponen en el espacio mediante un espejo dicróico, viajan colinealmente y se focalizan sobre la muestra. Posteriormente se separan mediante prismas y/o espejos dicróicos para finalmente conducir el haz de prueba al detector. La utilización de dos haces de frecuencias muy próximas dificulta los procedimientos de superposición y especialmente de separación, que ya no pueden llevarse a cabo mediante simples elementos dicróicos y dispersivos. Adicionalmente, se hace necesario realizar un filtrado mucho más estricto de la radiación de prueba que llega al detector, ya que de otro modo y dada la proximidad entre las frecuencias de bombeo y prueba, fotones del haz de bombeo podrían llegar también al detector deteriorando la relación S/R del experimento. Todas las modificaciones introducidas en el dispositivo experimental para resolver estos problemas se detallan en los siguientes apartados.

La segunda dificultad radica en la propia naturaleza de las técnicas estimuladas como SRS: a diferencia de lo que ocurre en espectroscopía Raman espontánea, donde la intensidad de señal de una transición es proporcional a

la población del nivel de partida, la intensidad de señal en las espectroscopías estimuladas es proporcional a la diferencia de poblaciones entre los estados inicial y final de la transición. Esta característica no juega un papel relevante en experimentos SRS en que se observan transiciones de frecuencias relativamente elevadas debido a la pequeña magnitud de la fracción de población residente, en equilibrio térmico, en los estados de llegada de estas transiciones. Es el caso de los experimentos descritos en las secciones anteriores, en que se observaban transiciones rovibracionales en las moléculas de CO y N<sub>2</sub> con números de ondas por encima de 2000 cm<sup>-1</sup>. Sin embargo, cuando la diferencia de energía entre los estados inicial y final de una transición es pequeña en comparación con el producto  $kT$ , la diferencia de sus poblaciones también es pequeña, lo cual da lugar a una reducción significativa en la intensidad de las señales SRS. Es el caso de las transiciones rotacionales como las que se desea registrar en este trabajo, dándose la paradoja de que a pesar de que poseen secciones eficaces de *scattering* Raman entre uno y dos órdenes de magnitud mayores que las de transiciones rovibracionales en la misma molécula (por ejemplo,  $1.64 \times 10^{-29}$  cm<sup>2</sup>/sr para una típica transición rotacional [149] frente a  $3.3 \times 10^{-31}$  cm<sup>2</sup>/sr para una transición rovibracional [150] en la molécula de N<sub>2</sub>) sus intensidades son en general inferiores a las de estas.

Para solucionar o en su caso mitigar estas dificultades se ha tenido que modificar el dispositivo experimental como se ve en la figura 5.15, introduciendo tres cambios principales:

- Cambio de la fuente del haz de prueba.
- Superposición y separación de haces por polarización.
- Introducción de filtro de paso de banda ultraestrecha.

### **Cambio de la fuente del haz de prueba**

Como se ha explicado, para el estudio de rotaciones moleculares por SRS es necesario que las frecuencias de los haces de prueba y bombeo sean muy

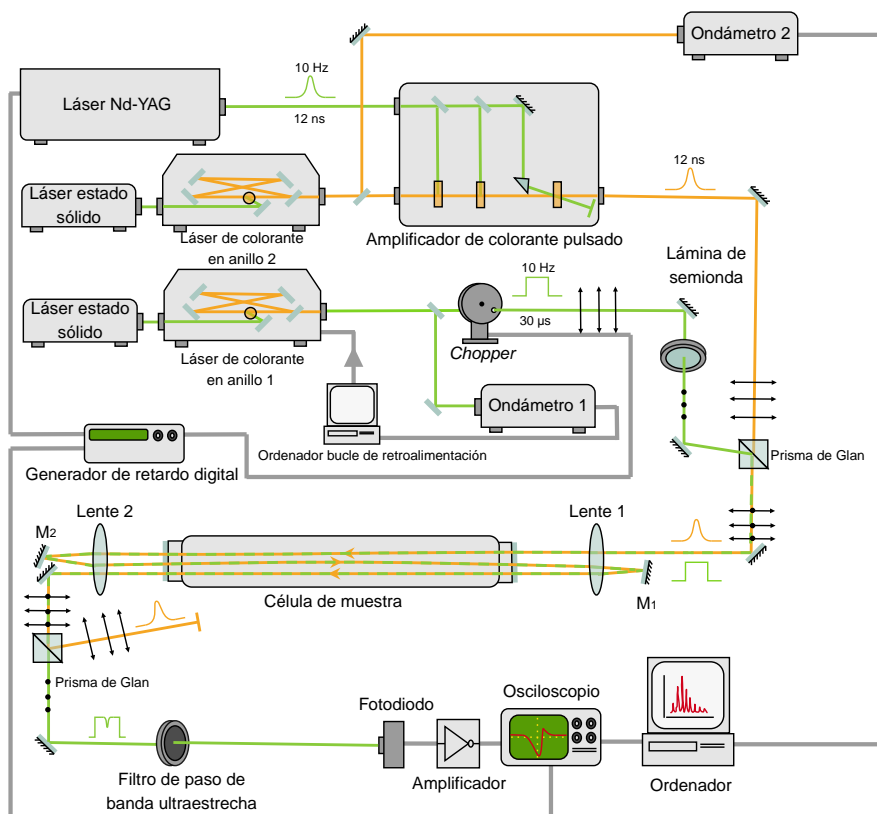


Figura 5.15: Esquema experimental modificado del espectrómetro SRS para las medidas de rotación pura.

cercanas. Sin embargo, en nuestra configuración estándar el rango de barrido del láser de colorante, utilizado para generar el haz de bombeo, está limitado, en la zona de altas frecuencias, por la fuente continua de estado sólido de 532 nm que se utiliza a su vez para bombearlo. Esto no permite que su frecuencia de emisión se acerque lo suficiente a los 529 nm del láser de Ar<sup>+</sup> que se utiliza habitualmente como láser de prueba. A la vista de esto y teniendo en cuenta

la disponibilidad de fuentes láser en el laboratorio, para los experimentos de rotación pura se ha optado por sustituir el láser de  $\text{Ar}^+$  por un segundo láser de colorante en anillo similar al utilizado en la generación del haz de bombeo. Dado que se desea que opere a una frecuencia próxima a la de dicho haz de bombeo, el láser trabaja con una disolución de Rodamina 590. La potencia de salida es de unos 400 mW.

Debido a que la frecuencia de este láser debe permanecer constante a lo largo del experimento, esta se ancla a una franja de transmisión de una cavidad de Fabry-Pérot externa, no representada en la figura, que actuaría de manera análoga al anclaje rápido del láser de  $\text{Ar}^+$ . Tras esto una fracción del haz es llevada a un ondámetro para monitorear y, mediante un bucle de retroalimentación, aplicar las correcciones a la cavidad de Fabry-Pérot. De esta forma se mantiene una frecuencia estabilizada a  $16960.0000 \text{ cm}^{-1}$ <sup>1</sup>.

### Superposición de haces por polarizaciones

Para la superposición y posterior separación de los haces de bombeo y prueba se ha prescindido de los espejos dicróicos y prismas de Pellin-Broca en favor de un sistema basado en el uso de prismas polarizadores de Glan-Láser (GL), que permite trabajar con haces de frecuencias muy próximas entre sí.

En primer lugar, se utiliza una lámina de semionda para rotar la polarización del haz de prueba  $90^\circ$  respecto al haz de bombeo. Mientras el haz de bombeo mantiene una polarización perpendicular a la superficie de la mesa óptica, el haz de prueba se rota hasta tener una polarización paralela a la mesa. Tras esto se utiliza un prisma GL (Thorlabs GL10-A) para combinar ambos haces introduciendo el haz de prueba por la cara lateral a unos  $70^\circ$  como se puede ver en la figura 5.16.

Tras ser superpuestos, los haces son focalizados y atraviesan la célula en un triple paso para finalmente abandonar esta y ser separados utilizando de nuevo otro prisma GL montado en una plataforma de rotación micrométrica,

---

<sup>1</sup>Valor de frecuencia elegido en base a las características de trabajo del filtro de paso de banda ultraestrecha utilizado antes del detector para filtrar cualquier resto del haz de bombeo como se verá más adelante.

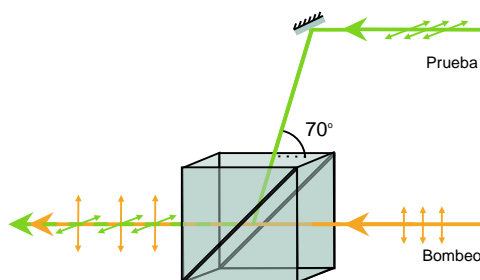


Figura 5.16: Detalle de la superposición de los haces de bombeo y prueba, con polarizaciones perpendiculares entre sí, mediante un prisma de Glan-Lásar.

lo que permite ajustar con precisión el ángulo de máxima extinción. El prisma GL cuenta con una relación de extinción de 100000:1. Sin embargo, incluso en el caso ideal de que las polarizaciones de ambos haces fueran perfectamente perpendiculares y la extinción fuera total, el paso a través de distintos elementos como las ventanas de la célula, las lentes de focalización o los espejos del triple paso introduce cierto grado de despolarización que hace que una pequeña fracción del haz de bombeo atraviese el segundo prisma GL junto al haz de prueba. Si esta radiación alcanza el fotodiodo final puede interferir con la detección del haz de prueba, lo que hace necesaria la introducción de algún tipo de filtrado adicional. Este filtrado se describe con detalle en el apartado siguiente.

Una alternativa posible a la incidencia colineal de los dos haces sobre la muestra y el uso de polarizaciones cruzadas consiste en hacer incidir los haces sobre la misma formando un pequeño ángulo entre ellos. Esto hace innecesaria la utilización de polarizaciones cruzadas para facilitar la posterior separación de los haces, ya que el haz de bombeo viaja en un eje diferente al del haz de prueba y nunca alcanzará el detector final. El inconveniente de este esquema es que reduce el volumen de la región focal en que ambos haces están solapados. Esto, junto con la imposibilidad práctica de emplear una configuración

multipaso como la representada en la figura 5.15 si los dos haces no viajan colinealmente, se traduce en una reducción drástica de la señal Raman detectada que hace que este esquema no sea viable en nuestro caso.

El uso de polarizaciones cruzadas en la configuración colineal implica también una reducción de señal Raman con respecto a la que se obtendría utilizando polarizaciones paralelas en esta misma configuración, pasando a ser de 3/4 partes de la misma (véanse las ecuaciones 6.6.36 y 6.6.41 en [122]).

### Introducción de filtro de paso de banda ultraestrecha

Con el fin de evitar que llegue radiación residual del haz de bombeo o cualquier reflejo al detector se sitúa delante de este un filtro de paso de banda ultraestrecha (Alluxa AUA-UNBP-589.6-0.35), que tiene un máximo de transmisión del 85 % a su longitud de onda central de trabajo de unos 589.6 nm como se puede ver en la figura 5.17. Este filtro presenta una extinción muy acusada fuera de la banda de paso alcanzando una densidad óptica de cuatro (OD=4) a tan solo  $\pm 12 \text{ cm}^{-1}$  y de OD=8 a  $\pm 25 \text{ cm}^{-1}$ .

Para entender la importancia de la introducción de este filtro, es conveniente recordar que en una técnica *q-cw* como la utilizada en estos experimentos la posible llegada al detector de luz parásita proveniente de los pulsos del haz de bombeo constituye un problema grave: los pulsos de nanosegundos del haz de bombeo tienen potencias de pico del orden de 1 MW, mientras que el haz de prueba tiene una potencia de en torno a 500 mW. Las señales de pérdida Raman aparecen, si ignoramos las distorsiones electrónicas, como pequeños “pozos” de unos nanosegundos de anchura (aproximadamente la anchura temporal de los pulsos del haz de bombeo) sobreimpresos en el perfil de intensidad constante del haz de prueba (véase figura 4.5) y con una profundidad que puede alcanzar, para señales intensas, el 0.05 % de la potencia total de dicho haz. Por consiguiente, existe una diferencia de unos nueve órdenes de magnitud entre la intensidad de una señal Raman que llega al detector y la intensidad de los pulsos del haz de bombeo. Con estas cifras es fácil entender que si por una deficiente implementación experimental una mínima fracción de estos pulsos



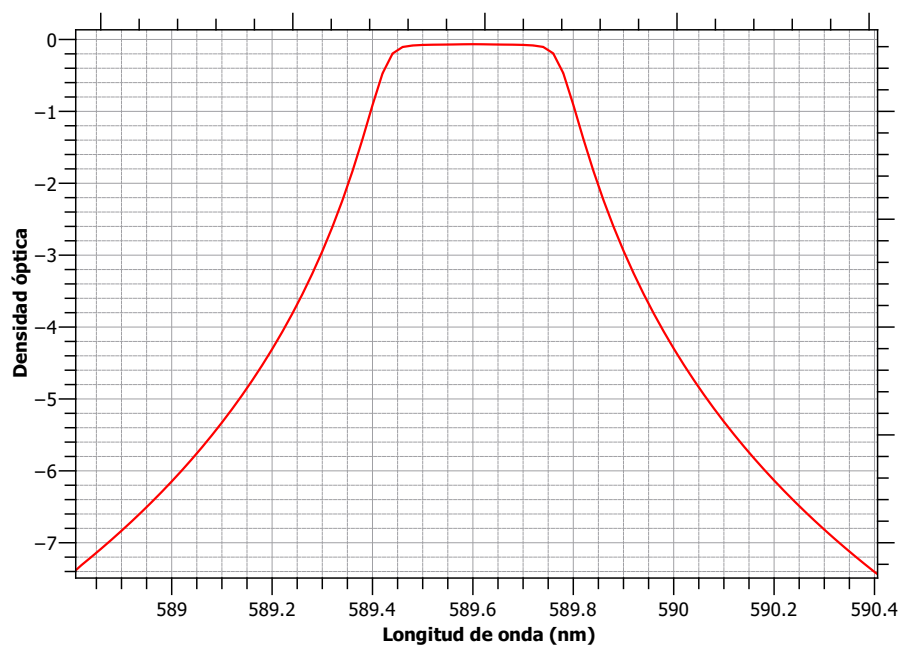


Figura 5.17: Densidad óptica en función de la longitud de onda del filtro de paso banda ultraestreo Alluxa AUA-UNBP-589.6-0.35.

llegara al detector, las señales Raman podrían quedar totalmente enmascaradas por esta luz parásita.

La llegada de luz residual de los pulsos de bombeo al detector puede producirse a través de varios mecanismos. Los dos más importantes, que se describen brevemente a continuación, son la insuficiente extinción del prisma GL utilizado para la separación y la despolarización de los pulsos de bombeo por los elementos del sistema óptico.

La separación de los haces de bombeo y prueba tras atravesar la célula de muestra se lleva a cabo en el segundo de los prismas GL representados en la figura 5.15. Dado que la relación de extinción del prisma es de 100000:1 en el mejor de los casos, podemos esperar que si no se usan otros elementos de filtrado la radiación residual de los pulsos de bombeo que se fuga a través de

este segundo prisma y llega al detector tenga una intensidad  $10^4$  veces superior a la de las señales Raman, algo que hemos podido verificar experimentalmente. La inserción, delante del detector, del filtro de paso banda ultraestrecha descrito proporciona una atenuación adicional a todas las frecuencias de trabajo suficiente como para hacer indetectable esta luz parásita. Es importante resaltar que dado que esta radiación fugada a través del prisma sigue estando polarizada perpendicularmente respecto de la del haz de prueba, sería posible eliminarla utilizando prismas GL adicionales colocados en serie. Este sistema, no obstante, es ineficaz para eliminar la radiación parásita que alcanza el detector a través del mecanismo de despolarización, por lo que no se ha utilizado en nuestro dispositivo experimental.

El mecanismo de despolarización consiste en la despolarización parcial que experimenta un haz láser polarizado linealmente, en nuestro caso el haz de bombeo, al sufrir reflexiones, refracciones o atravesar elementos ópticos como lentes, espejos, ventanas y prismas debido a la no idealidad de los mismos. En nuestro esquema experimental, incluso si las polarizaciones relativas de los haces de bombeo y prueba fueran perfectamente perpendiculares cuando se superponen por medio del primer prisma GL (es decir, si el prisma fuera un elemento perfecto con una relación de extinción infinita), una vez superpuestos los dos haces viajan colinealmente y atraviesan o se reflejan múltiples veces en una serie de elementos ópticos (lentes, ventanas, espejos). Cada uno de estos cambios de medio puede producir una muy pequeña despolarización del haz. El resultado final es que tras completar su recorrido a través del triple paso, una pequeña fracción del haz de bombeo presentará el mismo estado de polarización que el haz de prueba y atravesará el prisma GL de salida, alcanzando el detector. De nuevo, y dada la disparidad de potencias entre los haces de prueba y bombeo, un mínimo porcentaje de despolarización es suficiente para causar problemas: una despolarización de solo el 0.001 % de la intensidad de los pulsos del haz de bombeo se traduce nuevamente en la llegada al detector de radiación parásita con una intensidad cuatro órdenes de magnitud superior a la de las señales Raman. Adicionalmente, esta radiación comparte estado de polarización con el haz de prueba, por lo que en este caso no puede

ser filtrada fácilmente mediante prismas o elementos polarizadores adicionales. Esto convierte al filtro de paso banda en un elemento imprescindible para el funcionamiento del dispositivo experimental.

Por último se tiene que tener especial cuidado con la emisión espontánea amplificada (ASE) del PDA, que posee una distribución espectral ancha. Esto ocasiona que, debido a que una fracción del ASE tiene la misma frecuencia que el haz de prueba, parte de esta luz pueda atravesar el filtro de paso de banda ultraestrucho y llegar al detector. Hay que tener en cuenta que aunque el ASE presente la misma polarización que el haz de bombeo, al igual que este, una fracción del ASE puede despolarizarse y atravesar el segundo prisma GL junto al haz de prueba. La única manera de evitar esto es realizar un cuidadoso alineamiento de las cubetas del PDA y, si fuera necesario, disminuir la concentración de la disolución de colorante en el amplificador hasta reducir el ASE a niveles aceptables. En nuestro caso el alineamiento de las cubetas ha sido suficiente para minimizar esta emisión no deseada.

### 5.4.2. Condiciones experimentales

Para la realización de las medidas de rotación pura en el sistema del monóxido de carbono perturbado por hidrógeno se prepararon mezclas al 5 % de presión parcial de CO (Air Liquide, pureza >99.997 %) en H<sub>2</sub> (Air Liquide, pureza >99.9999 %). De esta forma se han medido espectros a tres temperaturas de trabajo:

- A 298 K se registraron espectros desde la línea S(1) hasta la línea S(20) a presiones totales de 20, 50, 80, 120 y 160 mbar (5 % de CO).
- A 180 K se registraron espectros desde la línea S(0) hasta la línea S(17) a presiones totales de 10, 25, 50, 80 y 110 mbar (5 % de CO).
- A 77 K se registraron espectros desde la línea S(0) hasta la línea S(12) a presiones totales de 5, 15, 30, 45 y 60 mbar (5 % de CO).

Como se puede ver, en este experimento se ha utilizado una temperatura de 180 K en lugar de la temperatura habitual empleada en el resto de sistemas

de 195 K. Esto se debe a un error cometido en la medida de la temperatura. El valor de la temperatura se determina con un termopar que se introduce en el interior de la célula mediante un capilar que la recorre desde un extremo hasta la zona del punto de focalización, como se muestra en la figura 5.18. Para enfriar la célula se usó el sistema de flujo variable de nitrógeno evaporado. Este sistema de enfriamiento hace que se forme un gradiente ascendente de temperatura desde la zona en la que se introduce el nitrógeno evaporado hacia los laterales. En un primer momento se ajustó el flujo de nitrógeno líquido hasta que el termopar alcanzara los 195 K habituales. Sin embargo, y debido a una deficiente colocación del termopar al introducirlo en la célula, como se ilustra en la figura 5.18, la posición de la punta termopar (donde se median 195 K) no era la de el punto de focalización de las lentes, sino una zona ligeramente más caliente. Más tarde, una vez concluidas las medidas del experimento, este error fue detectado. Manteniendo las mismas condiciones del sistema de refrigeración, se retiró y colocó correctamente el termopar obteniendo una temperatura más baja en la zona de focalización e igual a 180 K.

Para la generación de los pulsos amplificados del haz de bombeo se utilizó en el PDA una disolución de Kiton Red en una mezcla de isopropanol/H<sub>2</sub>O (50/50). De esta forma se puede cubrir una región espectral entre los 16950 cm<sup>-1</sup> hasta unos 16795 cm<sup>-1</sup>.<sup>2</sup>

### 5.4.3. Perfiles de línea

Al igual que en los sistemas anteriores, la extracción de la información colisional contenida en los perfiles de línea requiere un conocimiento previo de las diferentes contribuciones a dichos perfiles, así como una verificación de la ausencia de distorsiones Stark AC debidas a una excesiva intensidad de los pulsos de bombeo.

La contribución de la función de aparato no requiere en este caso una medida específica, ya que el experimento se ha realizado utilizando en el PDA

---

<sup>2</sup>Números de onda cuyas diferencias con el haz de prueba (16960.0000 cm<sup>-1</sup>) son de entre 10 y 165 cm<sup>-1</sup>, que es la zona de frecuencias donde se encuentran las líneas rotacionales estudiadas.

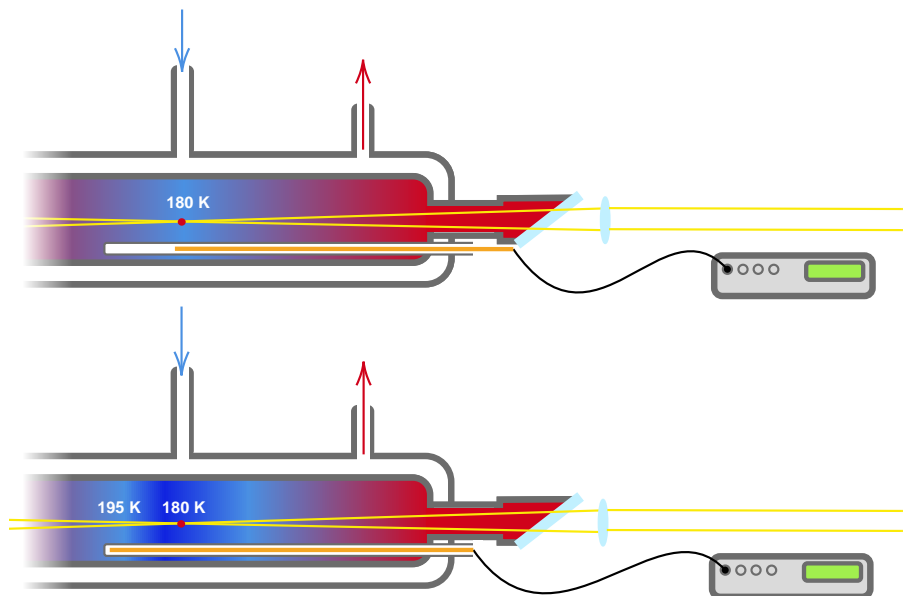


Figura 5.18: En la parte superior se observa cómo el termopar está correctamente situado en el centro de la célula, coincidiendo con la zona de focalización de ambos haces, mientras que en la parte inferior se observa cómo el termopar, al estar situado en una posición incorrecta, está midiendo una zona de mayor temperatura respecto a la de la zona de focalización. Se puede ver el termopar en naranja. La flecha azul indica la entrada del vapor de N<sub>2</sub> mientras que la roja indica la salida. El degradado de rojo (más caliente) a azul (más frío) indica el gradiente de temperatura en el interior de la célula. El punto rojo indica la zona de focalización de los haces.

una disolución de un colorante orgánico (Kiton Red) idéntica a la usada en experimentos anteriores, con energías de pulso similares y en una zona espectral próxima, por lo que se puede asumir para esta función de aparato el perfil medido con anterioridad. Este es el de un función gaussiana con una anchura de  $0.0021 \pm 0.0001 \text{ cm}^{-1}$  FWHM [123].

La anchura gaussiana de la contribución Doppler puede calcularse, al igual

que en sistemas anteriores, utilizando la ecuación 3.8. Se da la circunstancia de que debido a la baja frecuencia de las transiciones rotacionales que se desea registrar en este experimento esta contribución es muy pequeña, hasta el punto de poder despreciarse frente a la función de aparato en todos los casos. Como ejemplo, el caso más desfavorable es el de la componente de frecuencia más elevada de las registradas en este experimento, S(20), a la mayor de las temperaturas de trabajo, 298 K. La anchura Doppler en estas condiciones se calcula como  $0.000385 \text{ cm}^{-1}$  FWHM, y la convolución gaussiana de esta anchura con la de la función de aparato arroja una anchura gaussiana total de  $0.00214 \text{ cm}^{-1}$  FWHM, que se encuentra dentro del intervalo de incertidumbre de la propia función de aparato. Por consiguiente, es adecuado despreciar las contribuciones Doppler y asumir como contribución gaussiana total a nuestros perfiles únicamente la aportada por la función de aparato.

Las distorsiones de los perfiles espectrales debidas al efecto Stark AC constituyen un problema de mucha mayor entidad. Al igual que en sistemas anteriores, se llevaron a cabo medidas preparatorias con objeto de determinar el nivel más alto de intensidad de los pulsos del haz de bombeo que permitiera el registro de perfiles espectrales sin introducir distorsiones apreciables. Rápidamente se hizo aparente que los perfiles espectrales de las líneas de rotación pura del CO son mucho más sensibles a la presencia del campo eléctrico asociado a los pulsos del haz de bombeo que los perfiles de las líneas rovibracionales de la rama Q registrados en experimentos anteriores. La figura 5.19 presenta como ejemplo un espectro de las líneas espectrales registradas en el transcurso de este trabajo, en concreto la línea S(2) de rotación pura del CO en presencia de H<sub>2</sub> a una presión total de 5 mbar. Para la intensidad empleada de los pulsos de bombeo ( $45 \text{ GW/cm}^2$  en el centro de la zona focal, correspondientes a una energía de 12 mJ por pulso) resulta evidente la aparición en el perfil de una asimetría en forma de “cola” que se extiende hacia la región de bajas frecuencias. Este tipo de distorsión, acompañada de un ensanchamiento, es una manifestación característica del efecto Stark AC.

El efecto Stark AC, cuya denominación formal es en realidad efecto Autler-Townes [21], fue observado por primera vez en espectros Raman coherentes,

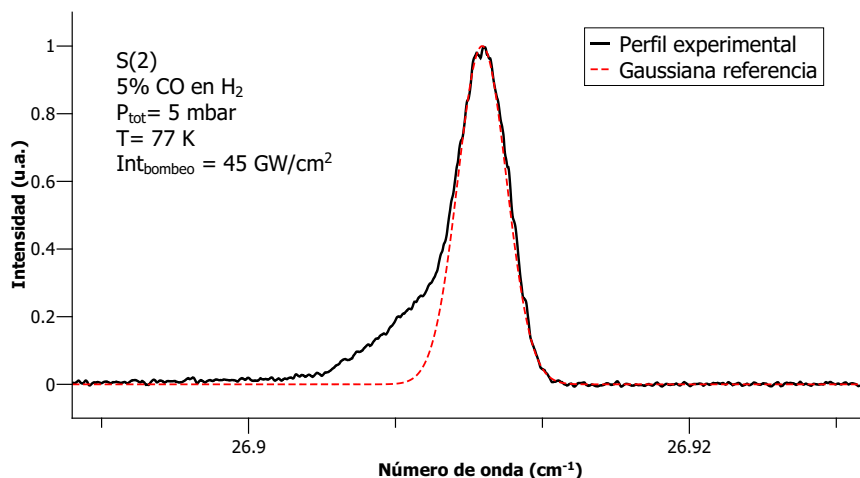


Figura 5.19: Perfil experimental de la línea S(2) del CO en una mezcla CO-H<sub>2</sub> distorsionado por efecto Stark AC junto a una gaussiana de referencia con una anchura a media altura similar.

tanto CARS como SRS, por Rahn [151]. Es importante aclarar que la variante del efecto observada por este autor es la llamada "no resonante", esto es, aquella en la que la frecuencia del campo inductor no es resonante con ninguna transición molecular. Esta es la misma situación y por tanto la misma variante del efecto que se da en nuestros espectros. El fenómeno físico subyacente es cualitativamente similar al que causa el efecto Stark DC: la perturbación inducida por la presencia de un campo eléctrico intenso produce un desdoblamiento de estados cuánticos inicialmente degenerados. Los primeros estudios del efecto por espectroscopía Raman [151–154] revelaron un desdoblamiento de los estados rotacionales degenerados con número cuántico  $J$  en multipletes con patrones de desdoblamiento dependientes de  $M_J^2$ . La magnitud de estos desdoblamientos depende linealmente de la intensidad del campo perturbador y de la anisotropía del tensor de polarizabilidad molecular. Una consecuencia relevante de la existencia de estas dependencias en los patrones de desdoblamiento

miento es que para transiciones rotacionales o rovibracionales en las que los estados superior e inferior tengan un número cuántico  $J$  diferente (como por ejemplo las pertenecientes a ramas O y S en espectros Raman) el patrón de desdoblamiento de los multipletes superior e inferior será también distinto. Cuando estos patrones diferentes se combinan con las reglas de selección para el número cuántico  $M_J$ , el resultado se manifiesta en el espectro como un desdoblamiento de las líneas espectrales en varias componentes, que se separan tanto más entre sí cuanto mayor es la intensidad del láser que está induciendo el efecto. Este desdoblamiento no resuelto es el responsable de la asimetría del perfil que se observa en la figura 5.19. Si por el contrario consideramos el caso de transiciones rovibracionales pertenecientes a una rama Q ( $\Delta J = 0$ ), resulta evidente que el patrón de desdoblamiento de los multipletes a los que dan lugar los estados inicial y final, al tener el mismo número cuántico  $J$ , será idéntico para ambos, con la única diferencia residiendo en la magnitud del desdoblamiento, que será ligeramente diferente para cada multiplete debido a que los estados vibracionales entre los que se produce la transición se encuentran en zonas distintas del pozo de potencial intramolecular. Esta es la razón por la que en los experimentos que se han descrito en esta memoria en los que se han registrado espectros de ramas Q rovibracionales la incidencia del efecto Stark AC en los perfiles de línea es mucho menor que la observada en la rama S de rotación pura del CO, y a efectos prácticos resulta posible eliminarla limitando la intensidad de los pulsos del haz de bombeo.

Con objeto de explorar la posibilidad de aplicar esta misma estrategia de reducción de la intensidad de los pulsos de bombeo a los perfiles de las líneas de rotación pura se procedió a registrar varios de estos perfiles en una muestra de CO puro a baja presión con diferentes niveles de intensidad de bombeo. La figura 5.20 ilustra una de estas medidas, en concreto la evolución del perfil de la línea S(2) cuando se varía la intensidad de los pulsos de bombeo entre 22.5 y 45 GW/cm<sup>2</sup>. Resulta claramente visible que si bien la anchura y asimetría se reducen al reducir la intensidad, el perfil continúa siendo asimétrico incluso para la menor de estas intensidades. De hecho, Rahn [151] observó desdoblamientos Stark en espectros SRS de la molécula de N<sub>2</sub> con intensidades del haz



de bombeo tan bajas como  $7.6 \text{ GW/cm}^2$ . Es ilustrativo comparar estas cifras con la intensidad de los pulsos de bombeo empleados en el registro de los espectros rovibracionales de la rama Q del CO perturbado por N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, descritos en las secciones 5.1 y 5.3 de esta memoria: para ambos sistemas se utilizaron intensidades de  $80 \text{ GW/cm}^2$ , que permitieron eliminar, a efectos prácticos, cualquier vestigio de efecto Stark AC en los espectros. En el caso de espectros de rotación pura en la misma molécula, y atendiendo a las cifras de Rahn, sería necesario operar a niveles de intensidad al menos un orden de magnitud por debajo de estos  $80 \text{ GW/cm}^2$  para evitar la aparición de distorsiones Stark. La reducción de la relación S/R de los espectros que esto implicaría hace que esta estrategia sea claramente inviable en nuestro caso.

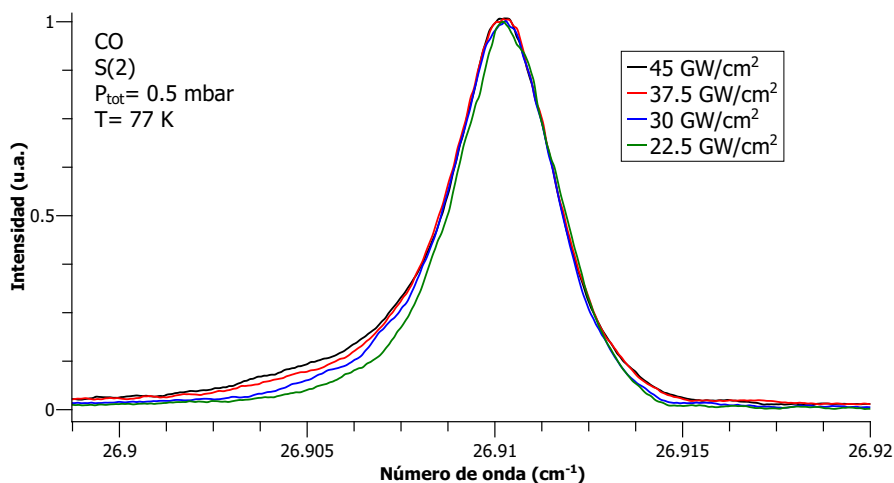


Figura 5.20: Comparación de “perfiles Stark” experimentales de la línea S(2) a distintas intensidades del haz de bombeo.

Para poder extraer la información colisional de los perfiles se ha desarrollado una estrategia diferente, ya adelantada en la subsección 4.2.1. En primer lugar, se debe elegir y fijar el valor de intensidad de los pulsos del haz de bombeo a la que se registrarán los espectros de rotación pura en las mezclas de

CO-H<sub>2</sub>, renunciando a eliminar las distorsiones Stark en favor de obtener una relación S/R suficientemente buena. El valor elegido ha sido 45 GW/cm<sup>2</sup>, que teniendo en cuenta nuestras condiciones de focalización se corresponde con una energía por pulso de 12 mJ. Las figuras 5.19 y 5.20 ilustran claramente la presencia de distorsiones Stark en estas condiciones, producidas por la presencia de multipletes no resueltos bajo la envolvente del perfil.

A continuación, y manteniendo este valor de intensidad de los pulsos de bombeo, se procederá a registrar el perfil de cada una de las líneas de rotación pura de la rama S, desde S(0) a S(20), en una muestra de CO puro a baja presión (idealmente <1 mbar) y a cada una de las tres temperaturas de trabajo, 77, 180 y 298 K. De este modo, cada perfil registrado para una línea dada S(*J*) será el resultado de la convolución de cuatro contribuciones: la forma del multiplete Stark no resuelto, la anchura Doppler a esa temperatura, la anchura colisional debida a la autoperturbación del CO a la presión introducida y la función de aparato del espectrómetro. Como ya se ha mencionado con anterioridad, la anchura Doppler resulta despreciable en todos los casos frente a la función de aparato, y la anchura colisional por autoperturbación del CO puede despreciarse si la presión de trabajo elegida es suficientemente baja. Estos dos aspectos se tratan en detalle más adelante, pero asumiendo por el momento que las dos contribuciones mencionadas pueden despreciarse, los perfiles registrados para cada línea contendrán, por tanto, la convolución de la forma de línea distorsionada por efecto Stark (multiplete Stark no resuelto) y la función de aparato del espectrómetro. En lo sucesivo nos referiremos a estos perfiles como “perfiles Stark”. La figura 5.21 presenta cuatro de estos perfiles Stark registrados a 77 K y correspondientes a cuatro líneas S(*J*) distintas. Resulta llamativa la gran diferencia existente, en forma y anchura, entre los perfiles de las distintas líneas rotacionales, consecuencia a su vez de los diferentes patrones de desdoblamiento Stark subyacentes en cada una de ellas.

El siguiente paso será la realización del experimento principal, esto es, el registro de los perfiles de todas las líneas de rotación pura de la rama S del CO entre S(0) y S(20) ensanchados por colisiones con H<sub>2</sub>, a diferentes presiones totales de mezcla y a las tres temperaturas elegidas. Este procedimiento

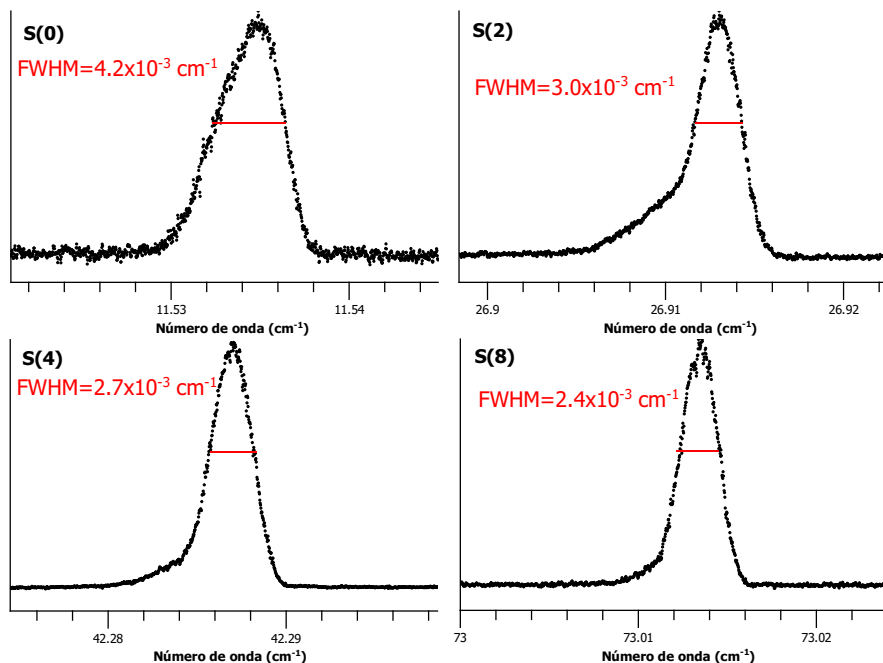


Figura 5.21: “Perfiles Stark” experimentales de las líneas S(0), S(2), S(4) y S(8) del CO puro a 77 K, una presión total de 0.75 mbar y una potencia de bombeo de 45 GW/cm<sup>2</sup>.

es análogo al llevado a cabo para los otros sistemas colisionales, con la única diferencia de que el espaciado entre líneas espectrales de rotación pura, aproximadamente 4 constantes rotacionales B, es mucho mayor que el existente entre las componentes rovibracionales en una rama Q, por lo que cada línea S(*J*) se registra individualmente y no como parte de un barrido más amplio que abarque varias líneas. De nuevo hay que insistir en que es fundamental que todas las medidas se realicen manteniendo constante el nivel de intensidad establecido de 45 GW/cm<sup>2</sup> con el que también se han registrado los perfiles Stark.

Una vez registrados los perfiles ensanchados, la clave para la extracción de la información colisional radica en el hecho de que la única diferencia entre

un perfil ensanchado obtenido en una mezcla CO-H<sub>2</sub> y su correspondiente perfil Stark obtenido en CO puro para la misma línea rotacional a la misma temperatura es precisamente la contribución colisional: las contribuciones de función de aparato y desdoblamiento Stark son comunes e idénticas para ambos perfiles. Por consiguiente el perfil ensanchado colisionalmente debería poder obtenerse como resultado de la convolución del perfil Stark con una función lorentziana. El problema, por tanto, se reduce a una optimización algorítmica que nos permita determinar la función lorentziana que, convolucionada con el perfil Stark, proporciona el mejor ajuste al perfil ensanchado.

El procedimiento descrito se basa en varias hipótesis y/o aproximaciones, fundamentalmente tres, que es necesario detallar con más profundidad:

- Se asume que el ensanchamiento colisional es el mismo para todas las transiciones que constituyen el multiplete, esto es, que este ensanchamiento no tiene dependencia alguna con los números cuánticos  $M_J$  de los estados inicial y final de las transiciones. Esta asunción es crítica para el éxito del tratamiento porque permite reproducir el perfil ensanchado convolucionando una única función lorentziana con el perfil Stark. Si el ensanchamiento colisional fuera dependiente de  $M_J$  sería necesario utilizar una función lorentziana diferente para cada una de las subtransiciones que integran el perfil, lo cual además requeriría un conocimiento previo de los patrones y magnitudes de los desdoblamientos. La hipótesis, en cualquier caso, está respaldada por la información disponible: medidas realizadas por otros autores en la molécula de oxígeno mediante resonancia paramagnética de *spin* (EPR) determinaron que la dependencia con  $M_J$  de los ensanchamientos colisionales, si existe, es tan pequeña como para poder considerarse despreciable [155].
- Se asume que la contribución Doppler a la anchura de las líneas, tanto para los perfiles Stark como para los ensanchados, es despreciable. Esta aproximación está perfectamente justificada, como se demostró anteriormente, por la pequeña magnitud de esta contribución en transiciones de baja frecuencia como las estudiadas. De hecho, la aproximación permite

aún una mayor simplificación experimental: en ausencia de contribución Doppler, la única diferencia entre los tres perfiles Stark registrados para una línea  $S(J)$  en CO puro a 77, 180 y 298 K debería ser el distinto ensanchamiento colisional a cada temperatura debido a la autoperturbación del CO. Si estos perfiles Stark se registran a presiones de CO lo suficientemente bajas como para que este autoensanchamiento sea también despreciable, entonces los perfiles Stark a las tres temperaturas deberían ser esencialmente idénticos. Esto permite registrar un único perfil Stark a una única temperatura, la que proporcione una relación S/R más favorable, para cada línea rotacional  $S(J)$ , lo cual simplifica notablemente la tarea experimental y el posterior análisis. Para este trabajo se ha registrado un único perfil Stark para cada línea: para las líneas de  $S(0)$  a  $S(9)$  el registro se realizó a 77 K, mientras que para las líneas comprendidas entre  $S(10)$  y  $S(20)$  los perfiles se han obtenido a 298 K.

- En consonancia con el punto anterior, se han obtenido los perfiles Stark para cada línea utilizando presiones de CO tan bajas como fuera posible sin comprometer en exceso la relación S/R. El equilibrio de estos dos factores es delicado porque la calidad de los perfiles Stark resulta de vital importancia para el posterior tratamiento basado en convoluciones numéricas. Finalmente, para los perfiles registrados a 77 K se utilizó una presión de 0.75 mbar de CO puro, mientras que para los registrados a 298 K se usaron 2 mbar. Estas presiones no son lo suficientemente bajas como para poder despreciar completamente el efecto de ensanchamiento colisional por autoperturbación. Basándonos en medidas de autoensanchamiento en CO realizadas por otros autores mediante espectroscopía IR, y asumiendo que los ensanchamientos no van a ser muy diferentes para transiciones Raman, es posible estimar ensanchamientos colisionales del orden de  $10^{-4}$  cm<sup>-1</sup> FWHM para los perfiles medidos a 77 K y de  $2 \times 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup> FWHM para los medidos a 298 K. Estos ensanchamientos forman parte de nuestros perfiles Stark en las condiciones en que los hemos registrado, y por tanto van a afectar a la determinación de los ensan-

chamientos colisionales en los perfiles ensanchados por  $H_2$ , que estarán ligeramente subestimados. Este efecto, no obstante, puede descontarse con facilidad a la hora de determinar los coeficientes de ensanchamiento colisional: dado que el coeficiente de ensanchamiento colisional para una línea dada  $S(J)$  se obtiene mediante un ajuste lineal de las anchuras medidas a diferentes presiones, y que todas estas anchuras se van a obtener utilizando un mismo perfil Stark, la subestimación de las anchuras será exactamente la misma para todas ellas. Esto se traducirá en una desviación constante (*offset*) de la ordenada en el origen de la recta de ajuste, pero no afectará a la pendiente de la recta ni por tanto al valor del coeficiente de ensanchamiento. Se debe resaltar que el hecho de que la subestimación de la anchura colisional sea la misma para todas las anchuras medidas se deriva de la propiedad aditiva de la anchura de las funciones lorentzianas respecto de la convolución.

Para la obtención de las anchuras colisionales a partir de los perfiles ensanchados y de sus respectivos perfiles Stark se ha desarrollado un código específico en Matlab. La figura 5.22 ilustra, para una línea de rotación del CO, el perfil Stark obtenido con una muestra de CO puro y los perfiles ensanchados por colisiones con  $H_2$  a diferentes presiones de muestra, junto con los resultados de los ajuste numéricos de cada perfil realizados mediante el código desarrollado a tal efecto.

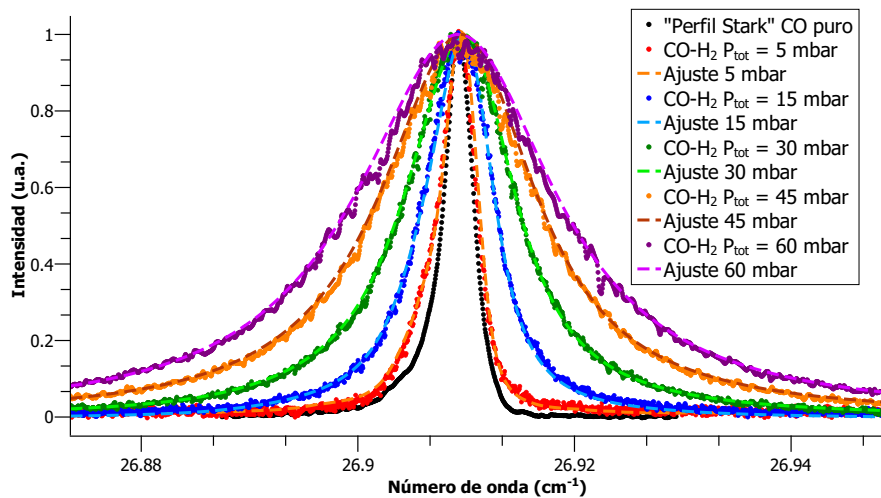


Figura 5.22: Perfil Stark de la línea S(2) de CO puro y diferentes perfiles ensanchados a diferentes presiones con sus correspondientes ajustes. Todos los perfiles se han registrado a 77 K y una potencia de 45 GW/cm<sup>2</sup>.

#### 5.4.4. Resultados

Al igual que en otros sistemas, se han registrado los espectros hasta que la relación S/R ha sido tan baja como para impedir la extracción de la información colisional de las líneas espectrales. De esta forma se ha llegado desde la línea S(0) hasta la línea S(12) a 77 K, desde la línea S(0) hasta la línea S(17) a 180 K y finalmente desde la línea S(1) hasta la línea S(20) para una temperatura de 298 K. Para dichas líneas se han obtenido los parámetros de ensanchamiento y los exponentes  $n_J$  que vienen reflejados en la tabla 5.7.

No se han encontrado en la bibliografía medidas de los coeficientes de ensanchamiento colisional para este sistema obtenidas por otros autores mediante espectroscopía Raman. No obstante, y dada la relevancia del sistema colisional CO-H<sub>2</sub> en entornos astrofísicos, sí existen numerosas medidas obtenidas por medio de espectroscopía infrarroja. La comparación de coeficientes de ensanchamiento provenientes de experimentos Raman e IR en los que además se han registrado bandas diferentes no es estrictamente correcta, pero sí puede utilizarse para verificar si al menos el comportamiento de la serie de coeficientes es similar en ambos casos. Aún así, hay que tener presentes varias consideraciones:

- Como se discutió en la subsección 3.1.3, los coeficientes de ensanchamiento obtenidos mediante técnicas de momento dipolar como la espectroscopía infrarroja son de naturaleza anisotrópica, esto es, son sensibles al efecto de reorientación causado por las colisiones elásticas. Los coeficientes obtenidos mediante espectroscopía Raman, en cambio, pueden ser de naturaleza isotrópica o anisotrópica dependiendo de la banda que se registre: las ramas Q presentan ensanchamientos colisionales fundamentalmente isotrópicos, que incluyen únicamente el efecto de las colisiones inelásticas. Los ensanchamientos colisionales en otras ramas (O, S y también P y R en moléculas más complejas) incluyen, además de los efectos anteriores, el efecto anisotrópico de cambio de orientación molecular, por lo que en principio, y si esta fuera la única consideración, sí serían comparables con los obtenidos mediante espectroscopía IR para esas mismas



bandas. Este es precisamente el caso de los coeficientes de ensanchamiento obtenidos de la rama S de rotación pura del CO en este trabajo. La diferencia entre los valores que se obtienen para coeficientes isotrópicos y anisotrópicos en un mismo sistema colisional se muestra de forma gráfica en la sección 6.2, donde se lleva a cabo una comparación entre los dos tipos de coeficientes obtenidos para el sistema CO-H<sub>2</sub> mediante espectroscopía Raman en el transcurso de este trabajo.

- Incluso en el caso de que los coeficientes de ensanchamiento obtenidos mediante las dos técnicas, Raman e IR, sean de la misma naturaleza, en general las transiciones registradas son diferentes debido a las diferentes reglas de selección que gobiernan los dos tipos de espectroscopía. Así, si por ejemplo se intenta comparar datos obtenidos mediante espectroscopías rovibracionales infrarroja y Raman en la vibración fundamental de la molécula de CO, las transiciones registradas en infrarrojo provendrán de una estructura de ramas PR ( $\Delta J=-1$  y  $\Delta J=+1$ ), mientras que las transiciones Raman provendrán de una estructura OS ( $\Delta J=-2$  y  $\Delta J=+2$ ). Si bien el fenómeno físico subyacente (el efecto de las colisiones a nivel molecular) es idéntico, el hecho de que las transiciones ópticas utilizadas para monitorizarlo no sean exactamente las mismas hace que la comparación solo pueda considerarse aproximada.

Teniendo presente estas consideraciones, la figura 5.23 muestra, para su comparación con nuestros resultados experimentales, tres series de coeficientes de ensanchamiento calculadas por nosotros a partir de los datos obtenidos por otros autores mediante espectroscopía IR. De forma más específica, y partiendo de las medidas de coeficientes de ensanchamiento realizadas por Sung [109] en la vibración fundamental del CO perturbado por H<sub>2</sub> a varias temperaturas, se han realizado tres manipulaciones:

- Se han interpolado los valores de los coeficientes de ensanchamiento proporcionados por Sung a nuestras tres temperaturas experimentales, que no coincidían con las utilizadas por el autor en sus experimentos. Pa-

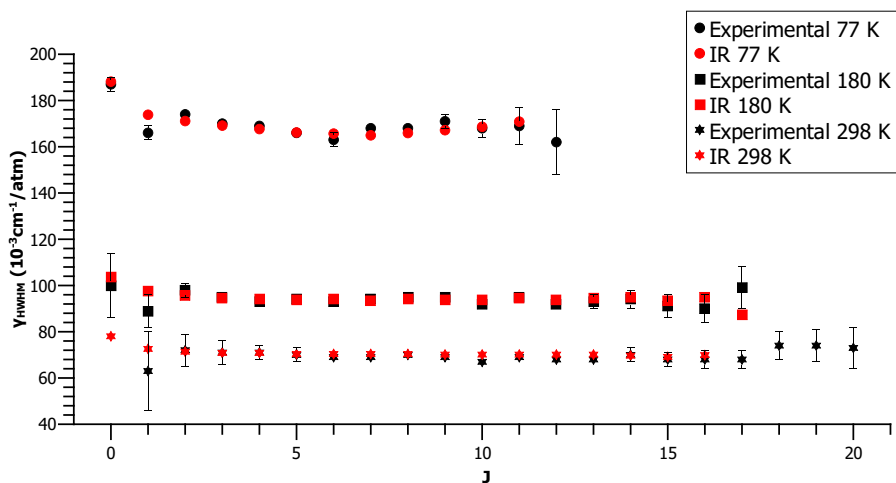


Figura 5.23: Valores del coeficiente de ensanchamiento del sistema CO-H<sub>2</sub> a distintas temperaturas y valores interpolados/extrapolados a nuestras temperaturas de trabajo calculados a partir de los obtenidos por Sung mediante medidas en IR [109].

ra las interpolaciones se han utilizado los valores de los exponentes  $n_J$  obtenidos por el mismo autor.

- Para cada temperatura se han promediado por pares los coeficientes de ensanchamiento de las líneas rovibracionales de las ramas P y R para obtener una única serie de coeficientes que se pueda comparar con la serie proveniente de nuestras medidas (rama S rotacional). Cada par de coeficientes promediados corresponde a las líneas rovibracionales P( $J+1$ ) y R( $J$ ), que involucran los mismos estados inicial y final.
- Para la comparación, se ha alineado la serie de coeficientes promediados con la serie de coeficientes de la rama S rotacional de manera que el primer coeficiente Raman, correspondiente a la línea S(0), se alinea con el primer coeficiente de la serie promediada, correspondiente a la media de los coeficientes de las líneas P(1) y R(0).

Tanto los coeficientes de ensanchamiento en Raman como en IR presentan una curva de dependencia con  $J$  con una forma muy plana, lo que nos indica que hay poca dependencia rotacional en el sistema, tal y como vimos en la sección 5.3.

En líneas generales ambos valores, tanto los obtenidos experimentalmente como los derivados a partir de los datos de IR, coinciden bastante bien. Solo algunos difieren debido a las altas incertidumbres de las medidas de algunas líneas ocasionadas por la peor relación S/R de la técnica Raman respecto a las técnicas IR<sup>3</sup>. Destaca el caso de la línea S(1) que parece subestimada a todas las temperaturas respecto a la tendencia del resto de líneas tanto si se le compara con los datos de IR como con sus líneas vecinas S(0) y S(2). La causa de este comportamiento no ha podido ser determinada a pesar de haber realizado las medidas lo más cuidadosamente posible y haber revisado los ajustes exhaustivamente.

#### 5.4.5. Comparación con la teoría

De la misma forma que en el CO-H<sub>2</sub> en vibración-rotación, el profesor Franck Thibault de la Universidad de Rennes 1 ha realizado cálculos de dinámica cuántica de este sistema en rotación pura. Dichos cálculos, como se especificó en la anterior sección, emplean una PES denominada  $V_{15}$  desarrollada por Jankowski y Szalewicz [144].

Como se puede ver en la tabla 5.7 y en la figura 5.24 salvo para la línea S(1), que presenta unos valores experimentales que parecen subestimados a todas las temperaturas, la coincidencia entre los valores experimentales y calculados es excelente para las líneas S(0), S(2) y S(3) a las tres temperaturas estando en todos los casos los valores calculados dentro del intervalo de incertidumbre de las medidas experimentales.

---

<sup>3</sup>Véase que en nuestro caso tenemos incertidumbres del orden del 3% mientras que en los experimentos de Sung son del orden del 1%.

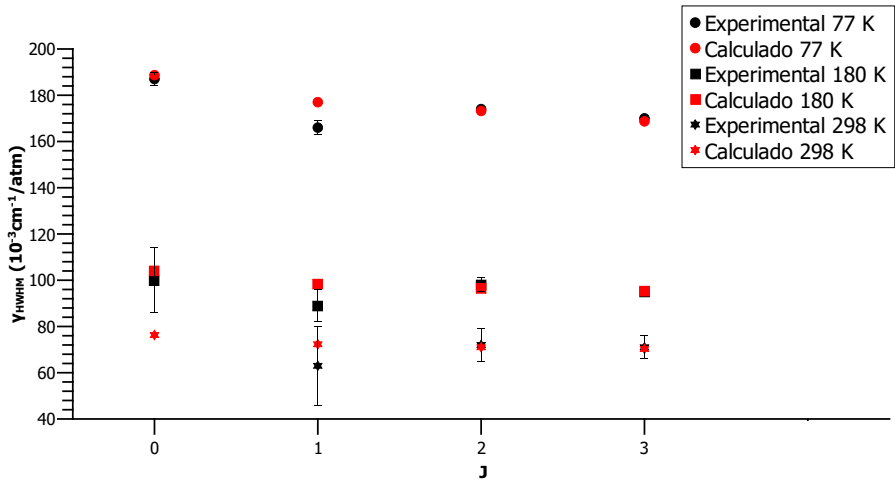


Figura 5.24: Coeficientes experimentales y calculados [145] de ensanchamiento colisional  $\gamma_{\text{HWHM}}$  para la rama S de rotación pura del CO perturbado por  $\text{H}_2$  a 77, 180 y 298 K.

$J$	$\gamma_{\text{HWHM}}$ (77 K)		$\gamma_{\text{HWHM}}$ (195 K)		$\gamma_{\text{HWHM}}$ (298K)		$n_J$
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	
0	187(3)	188.7	100(14)	104.2		76.3	0.73(6)*
1	166(3)	177.0	89(7)	98.4	63(17)	72.3	0.72(6)
2	174(2)	173.2	98(3)	96.5	72(7)	71.0	0.67(2)
3	170(2)	168.7	95(2)	95.3	71(5)	70.3	0.66(3)
4	169(2)		93(2)		71(3)		0.66(4)
5	166(2)		94(2)		70(3)		0.64(2)
6	163(3)		93(2)		69(2)		0.64(2)
7	168(2)		94(2)		69(2)		0.66(2)
8	168(2)		95(2)		70(2)		0.65(2)
9	171(3)		95(2)		69(2)		0.67(1)
10	168(4)		92(2)		67(2)		0.69(2)
11	169(8)		95(2)		69(2)		0.66(1)
12	162(14)		92(2)		68(2)		0.64(2)
13			93(3)		68(2)		0.61(6)*
14			94(4)		70(3)		0.57(6)*
15			91(5)		68(3)		0.59(5)*
16			90(6)		68(4)		0.50(1)*
17			99(9)		68(4)		0.74(7)*
18					74(6)		
19					74(7)		
20					73(9)		

Tabla 5.7: Coeficientes experimentales y calculados [145] del ensanchamiento colisional ( $\gamma_{\text{HWHM}}$ ) para la rama S de rotación pura del CO en H<sub>2</sub> a 77, 180 y 298 K y exponentes de temperatura  $n_J$  obtenidos a partir de los valores experimentales. Los exponentes marcados con un asterisco (\*) se han obtenido a partir de coeficientes de ensanchamiento medidos a solo dos temperaturas. Los números entre paréntesis vienen dados en unidades de la última cifra significativa y representan 1 error estándar. Unidades de 10<sup>-3</sup> cm<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>.



## Capítulo 6

# Discusión

El trabajo experimental descrito en esta memoria se ha centrado en la obtención, para diferentes sistemas colisionales, de valores de coeficientes de ensanchamiento y *line mixing* de líneas del espectro Raman de las moléculas colisionantes. Si bien los sistemas colisionales se han estudiado independientemente, el hecho de que en todos ellos esté presente la molécula de CO en uno u otro rol como elemento común nos ofrece la oportunidad de llevar a cabo comparaciones entre los resultados obtenidos para los diferentes sistemas con objeto de intentar elucidar cómo los elementos diferenciales presentes en estos sistemas afectan al resultado de la colisión.

Los sistemas estudiados nos permiten realizar dos comparaciones principales:

- Comparación de los resultados experimentales para los sistemas CO-N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>-CO. El hecho de que ambos sistemas representen en realidad la misma colisión estudiada desde el punto de vista de una u otra molécula colisionante nos ofrece la oportunidad de estudiar los diferentes efectos que tiene la colisión sobre una u otra molécula, algo especialmente interesante dada la similitud en masa y configuración electrónica entre N<sub>2</sub> y CO. Desde el punto de vista teórico, y dado que los resultados presentados también se han calculado partiendo de la misma superficie de energía potencial, resulta interesante evaluar si las discrepancias detectadas entre experimentación y teoría son similares en los dos sistemas colisionales, esto es, en los coeficientes de ensanchamiento calculados para las dos moléculas.
- Comparación de los resultados experimentales para el sistema CO-H<sub>2</sub> tanto en vibración-rotación como en rotación pura. Esto nos permitirá analizar la diferencia entre coeficientes de ensanchamiento isotrópicos y anisotrópicos en un mismo sistema y de esta manera evaluar el peso relativo de la contribución anisotrópica.

Además de las dos comparaciones descritas, se consideró también la posibilidad de establecer una tercera entre los sistemas CO-N<sub>2</sub> y CO-H<sub>2</sub> con objeto



de ilustrar los efectos diferenciales que tienen en el ensanchamiento de las líneas del espectro del CO las colisiones con dos moléculas de masa muy diferente. No obstante, y además de la obvia diferencia de masa, existen otras diferencias clave entre los dos sistemas colisionales, como las muy dispares constantes rotacionales  $B$  de  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$ , que implican la existencia de diferencias en los mecanismos de relajación rotacional, y los distintos potenciales de interacción de los dos sistemas (por ejemplo, la magnitud del término de cuadrupolo del  $\text{H}_2$  es muy inferior a la del  $\text{N}_2$  [111]). Todo este conjunto de diferencias entre los dos sistemas hace que una comparación no permita extraer conclusiones significativas más allá de una pura descripción fenomenológica de los resultados numéricos obtenidos para lo que en la práctica son dos sistemas colisionales muy distintos.

## 6.1. Sistemas complementarios: CO-N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>-CO

### 6.1.1. Diferencias en el efecto de la colisión sobre las dos moléculas colisionantes

Dos moléculas diferentes al colisionar experimentan efectos desiguales la una respecto de la otra ya que las masas, las nubes electrónicas, momentos dipolares, niveles energéticos, etc. de cada molécula son distintos. Esto se manifiesta en unos ensanchamientos colisionales con valores dispares.

En el caso que nos ocupa, los sistemas CO-N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>-CO, tenemos la oportunidad de comparar dos sistemas formados por moléculas extremadamente parecidas. Ambas moléculas son isoelectrónicas,  $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi 2p_z)^2$ , tienen prácticamente la misma masa molecular ( $m_{CO} = 28.0101$  y  $m_{N_2} = 28.0134$ ), constantes rotacionales muy parecidas ( $B_{eCO} = 1.931$  y  $B_{eN_2} = 1.998$ ), radios similares ( $r_{CO} = 1.12 \text{ \AA}$  y  $r_{N_2} = 1.09 \text{ \AA}$ ) y aunque el N<sub>2</sub> no tiene momento dipolar el del CO es muy pequeño ( $\sim 0.1 \text{ D}$ ). Todas estas características hacen que ambas moléculas sean extremadamente parecidas, por lo que se esperaría que tuvieran unos valores de los coeficientes de ensanchamiento por presión similares.

Si comparamos los valores obtenidos para el sistema CO-N<sub>2</sub> con su sistema complementario N<sub>2</sub>-CO se observa, efectivamente, cierta similitud como era de esperar y se puede ver en la figura 6.1. El comportamiento general (es decir, la tendencia de las series de coeficientes) es similar para los dos sistemas a todas las temperaturas. Si bien se aprecian algunas discrepancias para las últimas líneas, esto puede atribuirse a la mayor incertidumbre en la determinación de sus coeficientes de ensanchamiento a causa de la peor relación S/R con que se han registrado estas líneas.

A pesar de este comportamiento similar se puede observar una diferencia entre ambos sistemas. Los parámetros de ensanchamiento para el sistema CO-N<sub>2</sub> son aproximadamente un 20 % mayores que en el caso del sistema N<sub>2</sub>-CO.

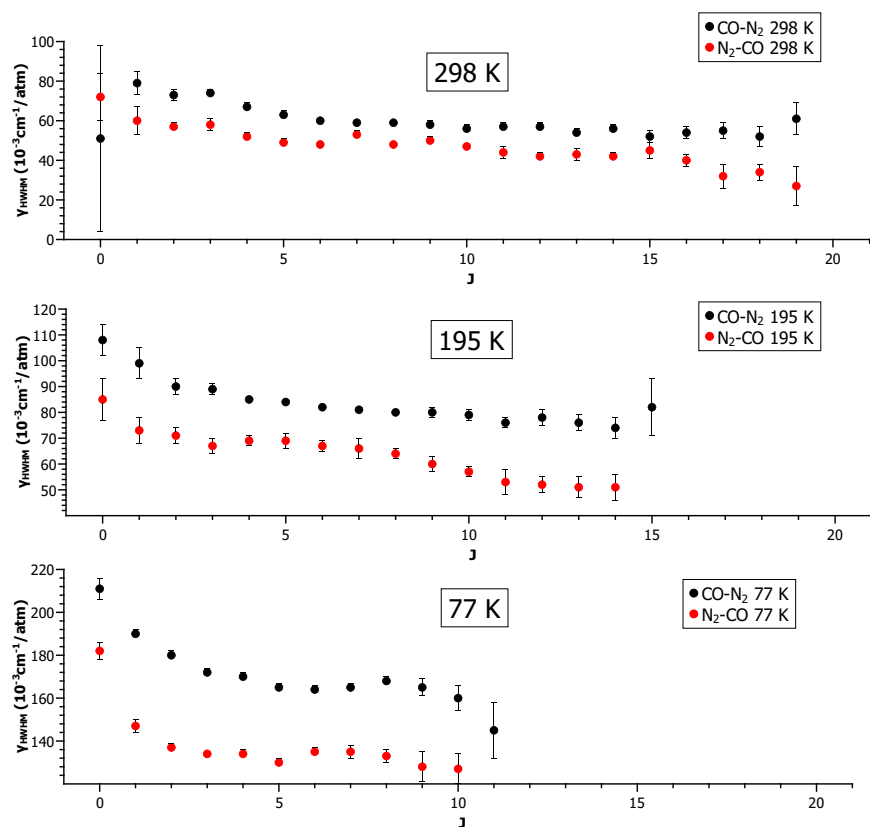


Figura 6.1: Comparación entre los valores experimentales obtenidos del coeficiente de ensanchamiento a tres temperaturas para los sistemas CO-N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>-CO.

La causa del diferente comportamiento de los dos sistemas heteronucleares parece estar en la restricción impuesta a la molécula de N<sub>2</sub> por la simetría de su función de onda nuclear (es decir, la existencia de especies de N<sub>2</sub> *orto* y *para*): si como consecuencia de una colisión una molécula de N<sub>2</sub> cambia su estado de rotación, deberá obedecer la regla  $\Delta J = \pm 2, \pm 4, \dots$  para preservar la simetría de la función de onda total. Por lo tanto, las transiciones que siguen la

regla de selección  $J = \pm 1$  como consecuencia de una colisión están prohibidas para  $N_2$ , pero permitidas para el CO, que no está sujeto a la misma restricción de simetría.

En resumen, cuando una molécula de CO en un estado rotacional dado  $J$  y una molécula de  $N_2$  en  $J'$  colisionan, la molécula de CO tiene un mayor número de canales accesibles que conducen a otros estados rotacionales que la molécula de  $N_2$ , y además algunos de estos canales ( $\Delta J = \pm 1$ ) involucran una energía menor que las transiciones accesibles para el  $N_2$ . El resultado final es que en una colisión entre una molécula de CO y una de  $N_2$ , la probabilidad general de experimentar una colisión rotacionalmente inelástica (con cambio de estado) es mayor para el CO que para el  $N_2$ , lo que conduce a coeficientes de ensanchamiento colisional más grandes para CO- $N_2$  que para  $N_2$ -CO.

### 6.1.2. Discordancia entre resultados experimentales y calculados

Si comparamos los resultados obtenidos experimentalmente con los calculados por métodos teóricos en ambos sistemas podemos observar que existe una pequeña discrepancia, presente a todas las temperaturas pero más claramente visible a 298 K y -especialmente- a 77 K: se observa una desviación en los valores teóricos del coeficiente de ensanchamiento por presión con respecto a los resultados experimentales para las líneas comprendidas entre Q(1) y Q(4) como se muestra en la figura 6.2.

Esta discrepancia teoría/experimento aparece en ambos sistemas. Dado que el procedimiento experimental ha sido revisado y las medidas realizadas varias veces y en épocas diferentes (con separaciones de meses) para ambos sistemas podemos concluir que el responsable de estas discrepancias debe encontrarse en algún elemento de los cálculos teóricos.

Por una parte, los cálculos realizados utilizan el método *close-coupling*, que está sobradamente probado y debería ser lo suficientemente exacto como para no ser el origen de las discrepancias. Aunque los cálculos CC se han complementado, para valores altos de la energía, mediante otros métodos que utilizan

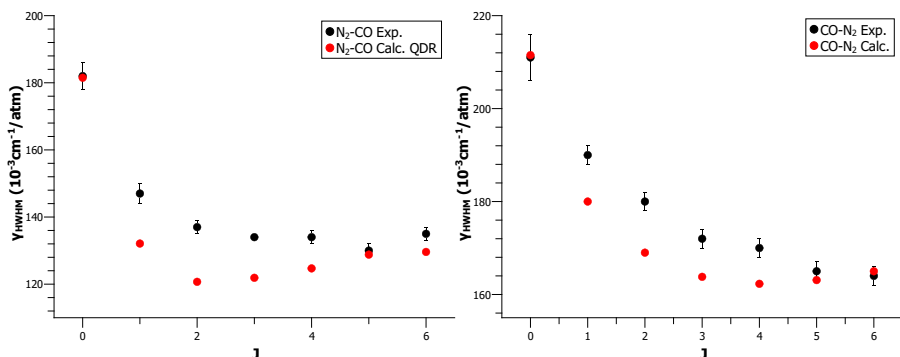


Figura 6.2: Comparación entre los valores experimentales y teóricos de los coeficientes de ensanchamiento por presión a 77 K para los sistemas N<sub>2</sub>-CO (izquierda) y CO-N<sub>2</sub> (derecha).

aproximaciones adicionales (CS para el CO-N<sub>2</sub>, IOS para el N<sub>2</sub>-CO), el hecho de que las discrepancias aparezcan de forma clara a 77 K, una temperatura a la que la influencia de los canales de energía alta es mínima, descarta también estos métodos complementarios como origen del desacuerdo entre valores experimentales y calculados. De hecho, el error debido a las aproximaciones utilizadas en los métodos de cálculo se ha estimado, para el sistema N<sub>2</sub>-CO, como de un máximo del 10 % a 298 K, menor del 5 % a 195 K y de  $\sim 1$ -2 % a 77 K [143]. Estos valores son claramente inferiores a las discrepancias entre valores observados y calculados de los coeficientes de ensanchamiento para las líneas Q(1) a Q(4) del espectro.

Dado que, en ambos cálculos se ha partido de la misma superficie de energía potencial y se ha obtenido la misma desviación en la misma zona rotacional para las dos moléculas y descartado el método de cálculo como origen de la discrepancia, este debe recaer sobre el potencial empleado. Específicamente, el potencial de Liu [84] no parece reproducir de forma suficientemente exacta el efecto de la colisión en los estados rotacionales más bajos. La subestimación de aproximadamente un 10 % presente en los valores calculados de los coeficien-

tes de ensanchamiento respecto de los experimentales para ambas moléculas implica que el potencial subestima ligera pero claramente la probabilidad de que se produzcan colisiones inelásticas cuando las moléculas colisionantes se encuentran en esos estados rotacionales más bajos. A pesar de esto, el pequeño valor en términos porcentuales de esta discrepancia unido a la buena coincidencia entre experimento y teoría para el resto de coeficientes de ensanchamiento, así como para los de *line mixing*, en los dos sistemas colisionales estudiados y a las tres temperaturas de referencia, hacen que nuestros resultados puedan considerarse una validación del potencial de Liu, al tiempo que identifican la existencia de elementos del mismo susceptibles de refinamiento.

Este resultado, además de su interés concreto en lo tocante al potencial de Liu, ilustra de manera muy clara una de las utilidades de la determinación experimental de coeficientes de ensanchamiento colisional: más allá de su aplicación a medidas diagnósticas, los coeficientes de ensanchamiento colisional de un sistema, medidos con suficiente precisión y exactitud, constituyen, a través de su comparación con resultados computacionales, una magnífica herramienta de validación de las superficies de energía potencial intermoleculares que se utilizan como punto de partida de las simulaciones teóricas, así como de los métodos de cálculo utilizados.

## 6.2. Influencia relativa de la anisotropía en los valores de los coeficientes de ensanchamiento colisional: CO-H<sub>2</sub> en rotación pura vs. vibración-rotación

Es interesante comparar los coeficientes de ensanchamiento por presión del sistema CO-H<sub>2</sub> tanto en vibración como en rotación con el fin de comparar la importancia de la contribución anisotrópica. Antes de entrar en esta comparación, es conveniente explicar un aspecto singular de los coeficientes de ensanchamiento en este sistema, en concreto su baja dependencia con el número cuántico rotacional  $J$ , que da lugar a curvas de aspecto muy plano. Esto se aprecia claramente en las figuras 5.13, 5.23 y 6.3.

Este comportamiento puede atribuirse a dos factores principales, ambos derivados de las características físicas (masa y momento de inercia bajos) de la molécula de H<sub>2</sub>. El primero de estos factores es la elevada velocidad media de la molécula de hidrógeno, que hace que cuando tiene lugar una colisión esta sea de una duración relativamente corta comparada con el periodo rotacional de la molécula de CO. Este hecho es bien conocido por los científicos calculistas, ya que hace que la aproximación súbita de orden infinito (IOSA) sea adecuada y funcione bien en este tipo de sistemas [156]. Es posible visualizar cómo para una colisión de duración suficientemente corta (límite súbito) la molécula activa, en este caso CO, no tendría tiempo para rotar. Esto da lugar a una dependencia débil de la sección eficaz de colisión con el estado rotacional de la molécula activa.

El segundo de los factores es el pequeño momento de inercia de la molécula de H<sub>2</sub>, que se traduce en una constante rotacional muy superior a la del CO ( $B_{\text{H}_2} \sim 60 \text{ cm}^{-1}$  frente a  $B_{\text{CO}} \sim 2 \text{ cm}^{-1}$ ). Esta diferencia en el espaciado de los estados rotacionales de las dos moléculas dificulta las colisiones que produzcan transferencia de energía rotación-rotación (R-R). De esta forma cobran más peso transferencias de energía del tipo rotación-traslación (R-T) que tienen

una menor dependencia del número cuántico  $J$  respecto a transferencias del tipo R-R.

Entrando ya en la comparación de los dos sistemas colisionales, en la figura 6.3 se puede apreciar que los coeficientes de ensanchamiento por presión a 298 K para la rama Q y la rama S son prácticamente iguales. Sin embargo, conforme va disminuyendo la temperatura se empiezan a observar diferencias entre los valores de las ramas Q y S como ocurre al comparar los valores a 195 y 180 K<sup>1</sup>. Por último, a 77 K se observa que las líneas tienen un valor claramente superior al estudiar el sistema en rotación. Si calculamos la media para todas las  $J$  de la diferencia porcentual entre los valores de rotación pura (rama S) y vibración-rotación (rama Q) obtenemos una diferencia de un  $\sim 0\%$  a 298 K, de un  $\sim 2\%$  a 195 K, de un  $\sim 4\%$  a 180 K y un  $\sim 8\%$  a 77 K.

De forma general, conforme disminuye la temperatura y la velocidad de las moléculas se hace menor aumenta el número de colisiones efectivas y por tanto el valor de los coeficientes de ensanchamiento, tanto en su contribución isotrópica como anisotrópica. Este es un resultado bien conocido que se da de forma consistente en todos los sistemas estudiados en este trabajo, y que no es sino una manifestación de la naturaleza “blanda” de las colisiones: las secciones de *scattering* colisional, esto es, los tamaños efectivos de las moléculas de cara a la colisión, aumentan al disminuir la energía cinética de la misma. Expresado de manera menos formal, es posible visualizar que cuanto menor es la velocidad relativa de dos moléculas más fácil resulta que al aproximarse la una a la otra sean “capturadas” por los términos atractivos del potencial intermolecular, dando lugar a una colisión efectiva.

Al margen de este aumento del número de colisiones efectivas al disminuir la temperatura, el hecho de que exista una diferencia porcentual entre la contribución anisotrópica (rama S) y la isotrópica (rama Q) que aumenta también al disminuir la temperatura nos indica que además las colisiones elásticas con

---

<sup>1</sup>Debido a que los experimentos de rotación pura se llevaron a cabo a 180 K como se indicó en la sección 5.4 no es posible establecer una comparación directa con los de vibración-rotación medidos a 195 K. Sin embargo, haciendo uso de la ecuación 3.14 podemos extrapolar los valores de rotación pura a una temperatura de 195 K y los de vibración rotación a una temperatura de 180 K.



reorientación molecular ganan peso frente a las colisiones inelásticas al reducirse la energía cinética asociada a la colisión. Este efecto puede explicarse de la siguiente manera: si bien el número global de colisiones efectivas, tanto elásticas como inelásticas, aumenta al disminuir la energía cinética de los colisionantes, el balance de colisiones elásticas/inelásticas se desplaza progresivamente hacia las elásticas debido a que las colisiones inelásticas, que en este sistema van a ser fundamentalmente de tipo R-T, involucran intercambios de energía que requieren superar una barrera. Esta barrera está determinada de forma aproximada por el espaciado de los niveles de energía rotacionales de la molécula activa. En el rango de temperaturas estudiado en este trabajo la energía cinética promedio de las moléculas colisionantes está por encima de esta barrera, pero a la menor de estas temperaturas, 77 K, estos valores de energía empiezan ya a estar próximos entre sí<sup>2</sup>. Esta es la razón por la que, aunque a 298 K la contribución elástica es aún inapreciable, al ir reduciéndose la temperatura de forma progresiva esta contribución empieza a manifestarse en el espectro, y a 77 K un porcentaje pequeño pero ya claramente observable del número total de colisiones efectivas ha pasado de ser de tipo inelástico a elástico.

---

<sup>2</sup>A 77 K, el valor de  $kT$  corresponde a una energía de  $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que el espaciado entre -por ejemplo- los estados  $J=9$  y  $J=10$  de la molécula de CO es de  $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ .

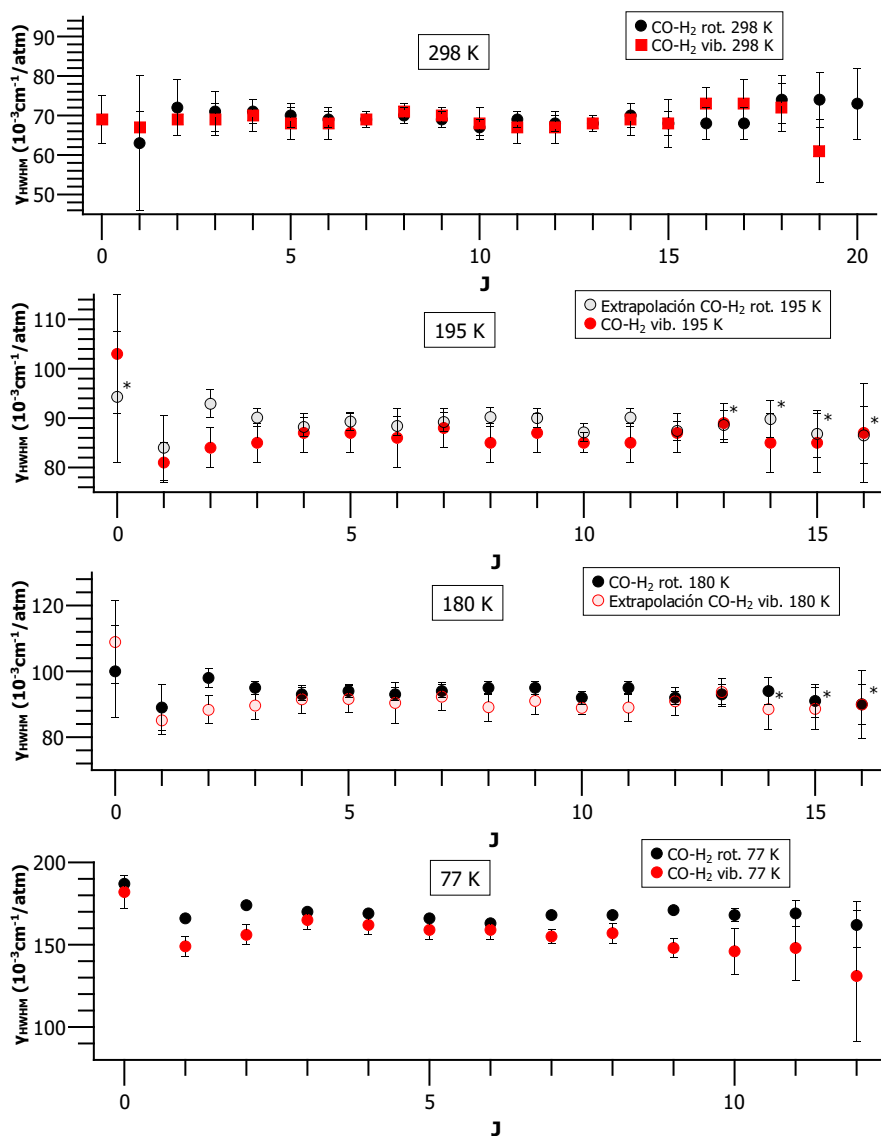


Figura 6.3: Comparación entre los valores del coeficiente de ensanchamiento de los sistemas CO-H<sub>2</sub> en vibración-rotación y CO-H<sub>2</sub> en rotación pura a cuatro temperaturas. Los valores de los coeficientes en rotación pura a 195 K y en vibración-rotación a 180 K han sido extrapolados empleando la ecuación 3.14. Los puntos marcados con asterisco han sido extrapolados utilizando valores de  $n_J$  calculados con solo dos temperaturas.

## Capítulo 7

# Resultados y conclusiones

## 7.1. Resultados

Los resultados obtenidos en el transcurso de la realización de este trabajo pueden clasificarse en dos grupos bien diferenciados. Por un parte se han obtenido, mediante espectroscopía Raman estimulada, parámetros de ensanchamiento en diferentes sistemas colisionales de interés. Por otra parte, y como paso previo para la realización de algunas de estas medidas, se ha llevado a cabo un desarrollo instrumental del espectrómetro Raman estimulada que ha ampliado considerablemente sus capacidades y que constituye un hito en sí mismo al demostrar las posibilidades de la utilización de esta técnica para el estudio de transiciones rotacionales en condiciones de baja señal.

Atendiendo a esta clasificación, los resultados obtenidos pueden resumirse como:

- Se han determinado valores de coeficientes de ensanchamiento por presión y *line mixing* para tres sistemas colisionales diferentes, en todos los cuales está presente la molécula de CO. Dado que no existían medidas similares previas obtenidas mediante espectroscopía Raman para ninguno de estos sistemas y que en todos ellos se han registrado espectros de la rama Q de la vibración fundamental, esta es la primera medida experimental de coeficientes de ensanchamiento puramente isotrópicos realizada en estos sistemas. Adicionalmente, para el sistema colisional CO-H<sub>2</sub> se han obtenido además coeficientes de ensanchamiento colisional en la rama S de rotación pura, que al ser de naturaleza anisotrópica permiten, por comparación con el mismo sistema en rotación-vibración, separar las contribuciones de las colisiones inelásticas de las de las colisiones con cambio de orientación. De forma pormenorizada los resultados principales para cada sistema son los siguientes:

1. Se han medido los coeficientes de ensanchamiento colisional de las líneas rovibracionales de la rama Q del fundamental ( $\nu=0 \rightarrow \nu=1$ ) del monóxido de carbono perturbado por nitrógeno. Se han obtenido dichos coeficientes para las líneas desde Q(0) hasta Q(11),

Q(15) y Q(19) para las temperaturas de 77, 195 y 298 K respectivamente. Estos resultados se han comparado con los cálculos de dinámica cuántica realizados por el profesor Franck Thibault de la Universidad de Rennes 1 que emplean el potencial desarrollado recientemente por el grupo de Liu et al. [84]. A su vez se han obtenido también los parámetros de *line mixing* hasta las líneas Q(8) y Q(5) para las temperaturas de 77 y 195 K y se han comparado con los mismos coeficientes disponibles hasta Q(6) obtenidos mediante cálculos teóricos. La comparación con los resultados teóricos tanto de los coeficientes de ensanchamiento como los parámetros de *line mixing* muestra un buen acuerdo para todo el conjunto de valores exceptuando una pequeña, pero clara, subestimación de los valores calculados para las líneas de Q(1) a Q(4).

2. Se han realizado medidas del sistema complementario al descrito anteriormente en el que la molécula activa esta vez es el nitrógeno y la molécula perturbadora es el monóxido de carbono. Estas medidas se han realizado también en la rama Q del fundamental ( $\nu=0 \rightarrow \nu=1$ ). Se han obtenido los coeficientes de ensanchamiento colisional desde la línea Q(0) hasta las líneas Q(10), Q(14) y Q(20) a las mismas tres temperaturas de 77, 195 y 298 K respectivamente y se han obtenido los coeficientes de *line mixing* hasta la línea Q(3) a 77 K. Estos resultados se han comparado con los cálculos llevados a cabo por el profesor Thibault que esta vez se han realizado bajo dos enfoques, el primero de ellos mediante cálculos de dinámica cuántica de forma similar al caso del sistema CO-N<sub>2</sub> y el segundo mediante la corrección ECS. La comparación entre los resultados experimentales y los calculados muestra una buena concordancia. Se ha observado una ligera discrepancia entre los valores calculados y experimentales para las líneas de Q(1) a Q(4) como en el caso anterior.
3. Se han medido los coeficientes de ensanchamiento colisional del sis-

tema CO-H<sub>2</sub> en su rama Q del fundamental ( $\nu=0 \rightarrow \nu=1$ ) desde la línea Q(0) hasta la Q(11) a 77 K, hasta la Q(16) a 195 K y hasta la Q(19) a 298 K. También se han obtenido los coeficientes de *line mixing* hasta la línea Q(6) a 77 K y 195 K y para las líneas Q(0) y Q(1) a 298 K. A su vez estos resultados se han comparado con los cálculos de dinámica cuántica obtenidos por el profesor Franck Thibault de la Universidad de Rennes 1 mostrando una buena concordancia.

4. Gracias a la ampliación de la técnica a la región de baja frecuencia se ha podido estudiar el sistema CO-H<sub>2</sub> en su rama S de rotación pura y medir los coeficientes de ensanchamiento colisional de las líneas rotacionales. Para ello además se ha tenido que trabajar con asimetrías provocadas por el efecto Stark AC e incluir este en el tratamiento de los espectros. De esta forma se han podido medir los coeficientes de ensanchamiento colisional de las líneas de S(0) a S(12) a 77 K, de S(0) a S(17) a 195 K y de S(1) a S(20) a 298 K, siendo esta la primera vez que se ha obtenido información colisional utilizando una técnica SRS rotacional. Además, estos valores se han comparado con datos obtenidos tanto mediante técnicas IR como con los cálculos de dinámica cuántica obtenidos por el profesor Franck Thibault, mostrando una excelente concordancia en ambos casos con la excepción de la línea S(1).
- Se han ampliado las capacidades del espectrómetro SRS al estudio de transiciones rotacionales puras de frecuencias muy bajas. En consecuencia se ha tenido que solucionar el problema de mezclar y separar haces con una diferencia en frecuencias pequeña sin tener que sacrificar la sensibilidad. Esto se ha logrado introduciendo elementos ópticos que permiten la mezcla y separación de dichos haces de manera colineal mediante el uso de polarizaciones cruzadas y un posterior filtrado. Esta mejora permite la utilización a su vez de un triple paso en la célula, lo que no sería posible en un método de haces cruzados. Esta ampliación necesaria para

medir uno de los sistemas conlleva un aumento significativo de cara al futuro de las capacidades experimentales del laboratorio.

## 7.2. Conclusiones

Gracias a las comparaciones efectuadas entre los resultados de los distintos sistemas que se han estudiado anteriormente podemos llegar a las siguientes conclusiones:

- La comparación entre los sistemas CO-N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>-CO muestra una similitud a todas las temperaturas en el comportamiento con  $J$  de los coeficientes de ensanchamiento colisional. Sin embargo estos son aproximadamente un 20 % mayores en el sistema CO-N<sub>2</sub>. Esto se debe a que el N<sub>2</sub> tiene menos canales energéticos accesibles mediante relajación colisional ya que presenta formas *orto* y *para* debido a la simetría de su función de onda nuclear.
- Tanto en el caso del sistema CO-N<sub>2</sub> como en el del N<sub>2</sub>-CO se observa una discrepancia entre los valores de los coeficientes de ensanchamiento colisional experimentales y los teóricos, observándose unos valores teóricos para las líneas Q(1) a Q(4) inferiores a los experimentales. Teniendo en cuenta que ambos sistemas comparten el mismo potencial es posible que exista algún tipo de imprecisión en el potencial empleado en los cálculos ya que no reproduce fielmente la interacción intermolecular. Esta discrepancia entre teoría y experimento muestra la capacidad de la técnica para contrastar resultados teóricos con resultados experimentales.
- Se ha observado al comparar los resultados del sistema CO-H<sub>2</sub> en vibración-rotación con el mismo sistema en rotación que los coeficientes de ensanchamiento por presión son diferentes para las ramas Q y S. Este es un resultado esperado. En el caso de la rama Q los coeficientes de ensanchamiento son isotrópicos y no incluyen el efecto de las colisiones elásticas con cambio en la orientación molecular mientras que en la rama S de-

tación pura los coeficientes son anisotrópicos y se observa el efecto tanto de las colisiones elásticas con cambio en la orientación molecular como de las inelásticas. Como consecuencia se observa que los valores de coeficientes de ensanchamiento son mayores para la rama S en comparación con la rama Q. El peso relativo de las colisiones elásticas con reorientación (parte anisotrópica) aumenta al bajar la temperatura. Esto provoca que la diferencia entre coeficientes alcance un valor medio de un  $\sim 8\%$  a 77 K.



## Capítulo 8

# Anexo: fundamentos de la espectroscopía Raman estimulada

## 8.1. Susceptibilidad de tercer orden

Una molécula en presencia de un campo eléctrico oscilante  $\vec{E}$  sufre una interacción cuya consecuencia, debida a la deformación de su nube electrónica, es la aparición de un momento dipolar inducido  $\vec{\mu}$  que viene descrito según la ecuación

$$\vec{\mu} = \tilde{\alpha}\vec{E}, \quad (8.1)$$

donde  $\alpha$  es el tensor de polarizabilidad molecular [157]. Ampliando este concepto, si en lugar de una molécula aislada nos queremos referir a un sistema macroscópico la ecuación (8.1) toma la forma

$$\vec{P} = \tilde{\chi}\vec{E}, \quad (8.2)$$

donde  $\vec{P}$  se conoce como vector polarización. En este caso  $\tilde{\chi}$  se conoce como susceptibilidad dieléctrica y describe la forma en la que el campo eléctrico  $\vec{E}$  interacciona con el sistema macroscópico, de forma que nos indica las características de modulo, dirección y sentido del vector  $\vec{P}$ . En general la forma explícita de  $\tilde{\chi}$  no se conoce, por tanto tampoco la de  $\vec{P}$ ; debido a esto es habitual expresar  $\vec{P}$  como un desarrollo en serie de potencias de la forma

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \epsilon_0[\tilde{\chi}^{(1)}\vec{E}(\vec{r}, t) + \tilde{\chi}^{(2)}\vec{E}(\vec{r}, t)\vec{E}(\vec{r}, t) + \tilde{\chi}^{(3)}\vec{E}(\vec{r}, t)\vec{E}(\vec{r}, t)\vec{E}(\vec{r}, t) + \dots], \quad (8.3)$$

donde  $\tilde{\chi}^{(1)}$ ,  $\tilde{\chi}^{(2)}$  y  $\tilde{\chi}^{(3)}$  reciben los nombres de susceptibilidades dieléctricas de primer, segundo y tercer orden. Así sucesivamente hasta  $\tilde{\chi}^{(n)}$ . La susceptibilidad tiene una naturaleza matemática tensorial, con la dimensión y número de elementos del tensor determinados por el orden  $n$  del mismo. De esta forma:

$$\tilde{\chi}^{(1)} = \begin{pmatrix} \tilde{\chi}_{xx} & \tilde{\chi}_{xy} & \tilde{\chi}_{xz} \\ \tilde{\chi}_{yx} & \tilde{\chi}_{yy} & \tilde{\chi}_{yz} \\ \tilde{\chi}_{zx} & \tilde{\chi}_{zy} & \tilde{\chi}_{zz} \end{pmatrix} \quad (8.4)$$

$$\tilde{\chi}^{(2)} = \left( \left( \begin{array}{ccc} \tilde{\chi}_{xxx} & \tilde{\chi}_{xxy} & \tilde{\chi}_{xxz} \\ \tilde{\chi}_{xyx} & \tilde{\chi}_{xyy} & \tilde{\chi}_{xyz} \\ \tilde{\chi}_{xzx} & \tilde{\chi}_{xzy} & \tilde{\chi}_{xzz} \end{array} \right), \left( \begin{array}{ccc} \tilde{\chi}_{yxx} & \tilde{\chi}_{yyx} & \tilde{\chi}_{yxz} \\ \tilde{\chi}_{yyx} & \tilde{\chi}_{yyy} & \tilde{\chi}_{yyz} \\ \tilde{\chi}_{yzx} & \tilde{\chi}_{yzy} & \tilde{\chi}_{yzz} \end{array} \right), \left( \begin{array}{ccc} \tilde{\chi}_{zxx} & \tilde{\chi}_{zxy} & \tilde{\chi}_{zxz} \\ \tilde{\chi}_{zyx} & \tilde{\chi}_{zyy} & \tilde{\chi}_{zyz} \\ \tilde{\chi}_{zxx} & \tilde{\chi}_{zzy} & \tilde{\chi}_{zzz} \end{array} \right) \right) \quad (8.5)$$

$$\tilde{\chi}^{(3)} = \left( \left( \begin{array}{ccc} \tilde{\chi}_{xxxx} & \tilde{\chi}_{xxxxy} & \tilde{\chi}_{xxxzx} \\ \tilde{\chi}_{xxxxy} & \tilde{\chi}_{xxxxy} & \tilde{\chi}_{xxxzy} \\ \tilde{\chi}_{xxxzx} & \tilde{\chi}_{xxxzy} & \tilde{\chi}_{xxxzz} \end{array} \right), \left( \begin{array}{ccc} \tilde{\chi}_{xyxx} & \tilde{\chi}_{xyxy} & \tilde{\chi}_{xyxz} \\ \tilde{\chi}_{xyxy} & \tilde{\chi}_{xyyy} & \tilde{\chi}_{xyyz} \\ \tilde{\chi}_{xyxz} & \tilde{\chi}_{xyzy} & \tilde{\chi}_{xyzz} \end{array} \right), \left( \begin{array}{ccc} \tilde{\chi}_{zxxx} & \tilde{\chi}_{zxxy} & \tilde{\chi}_{zxxz} \\ \tilde{\chi}_{zxxy} & \tilde{\chi}_{zxxy} & \tilde{\chi}_{zxzy} \\ \tilde{\chi}_{zxxz} & \tilde{\chi}_{zxzy} & \tilde{\chi}_{zxxz} \end{array} \right) \right) \quad (8.6)$$

$$\tilde{\chi}^{(n)} \begin{cases} n + 1 \text{ dimensiones} \\ 3^{n+1} \text{ componentes} \end{cases} \quad (8.7)$$

Cada una de estas susceptibilidades implica distintos procesos de interacción del sistema con el campo eléctrico. A partir de la susceptibilidad de primer orden  $\tilde{\chi}^{(1)}$  se pueden explicar procesos lineales como la absorción, mientras que las susceptibilidades de segundo, tercer y órdenes superiores son las responsables de los procesos no lineales. La susceptibilidad de segundo orden  $\tilde{\chi}^{(2)}$  es la responsable de procesos como el cambio lineal del índice de refracción al aplicar un campo eléctrico en un material (efecto Pockels), el doblado de frecuencia o la generación de frecuencia suma y diferencia entre otros procesos. Por último, la susceptibilidad de tercer orden da cuenta de procesos a cuatro frecuencias, como la variación cuadrática del índice de refracción al aplicar un campo eléctrico (efecto Kerr) o absorciones bifotónicas. Dentro de los procesos

a cuatro frecuencias se encuentran las espectroscopías Raman coherentes. Por lo tanto en adelante solo nos centraremos en la susceptibilidad de tercer orden.

A la hora de estudiar los procesos de interacción de un campo eléctrico con la materia es conveniente usar la notación exponencial de Fourier. De esta forma las expresiones del campo eléctrico  $\vec{E}$  y del vector de polarizabilidad  $\vec{P}$  pueden escribirse como

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_{j=-N}^{j=N} \frac{1}{2} \vec{E}(\omega_j \vec{r}) \exp[-i(\omega_j t - \vec{k}_j \vec{r})], \quad (8.8)$$

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \sum_{k=-N}^{k=N} \frac{1}{2} \vec{P}(\omega_k \vec{r}) \exp[-i\omega_k t], \quad (8.9)$$

donde  $N$  corresponde al número de campos eléctricos diferentes implicados en el proceso. Considerando solo la susceptibilidad de tercer orden de la ecuación (8.3) para los campos  $\vec{E}_a$ ,  $\vec{E}_b$  y  $\vec{E}_c$  con frecuencias  $\omega_a$ ,  $\omega_b$  y  $\omega_c$  tenemos que

$$\vec{P}^{(3)}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 [\tilde{\chi}^{(3)} \vec{E}_a(\vec{r}, t) \vec{E}_b(\vec{r}, t) \vec{E}_c(\vec{r}, t)] \quad (8.10)$$

donde  $\vec{P}^{(3)}(\vec{r}, t)$  se refiere a la contribución de orden tres al vector de polarizabilidad. Las expresiones de las ecuaciones (8.8) y (8.9) pueden sustituirse en la ecuación (8.10) teniendo en cuenta que las frecuencias implicadas deben cumplir la condición  $\omega_p = \omega_a + \omega_b + \omega_c$  donde  $\omega_p$  es la frecuencia resultante de las interacciones de las frecuencias  $\omega_a$ ,  $\omega_b$  y  $\omega_c$ . Además podemos expresar el tensor de susceptibilidad de orden tres, ecuación (8.6), como el sumatorio sobre  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  correspondiente a las coordenadas cartesianas  $x$ ,  $y$  y  $z$ . Estas a su vez pueden expresarse como el sumatorio sobre  $a$ ,  $b$  y  $c$  correspondiente a las frecuencias  $\omega_a$ ,  $\omega_b$  y  $\omega_c$ . De esta forma tenemos que la contribución de orden tres del vector polarizabilidad,  $P_\mu^{(3)}$ , para la componente cartesiana  $\mu$  viene dada por:

$$\begin{aligned}
P_\mu^{(3)}(\omega_p, \vec{r}) &= \frac{\epsilon_0 D_{abc}}{4} \sum_{a,b,c} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} [\tilde{\chi}_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_p; \omega_a; \omega_b; \omega_c) \\
&\times E_\alpha(\omega_a, \vec{r}) E_\beta(\omega_b, \vec{r}) E_\gamma(\omega_c, \vec{r}) \times \exp[i(\vec{k}_a + \vec{k}_b + \vec{k}_c)\vec{r}]]
\end{aligned} \tag{8.11}$$

En la ecuación (8.11) aparece además un factor  $D_{abc}$  que da cuenta de la degeneración del sistema.

## 8.2. Tratamiento mediante matrices densidad

Como hemos indicado antes, la susceptibilidad es una característica de un sistema y esta depende de su estructura electrónica y molecular. Debido a esto es necesario emplear un enfoque cuántico para obtener la expresión de la susceptibilidad de tercer orden [158–160].

Si consideramos un sistema cualquiera regido por una función de onda  $\Psi$ , podemos establecer el operador matriz densidad como

$$\rho = |\overline{\Psi}\rangle \langle \Psi|. \tag{8.12}$$

Haciendo uso del teorema del valor medio, por el cual el valor esperado asociado a un operador  $A$  viene dado por  $\langle A \rangle = \overline{\langle \Psi | A | \Psi \rangle}$ , para el operador de polarizabilidad,  $P$ , tendremos, pues

$$\langle P \rangle = \overline{\langle \Psi | P | \Psi \rangle}. \tag{8.13}$$

Haciendo uso entonces de la ecuación (8.12)

$$\langle P \rangle = \text{Traza}(\rho P). \tag{8.14}$$

Aplicando la ecuación (8.12) y la ecuación de Schrödinger podemos obtener la ecuación de Liouville

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho], \tag{8.15}$$

donde el hamiltoniano,  $H$ , se puede descomponer en tres términos

$$H = H_0 + H_{\text{Int}} + H_T, \quad (8.16)$$

donde  $H_0$  representa el hamiltoniano del sistema sin perturbar mientras que  $H_{\text{Int}}$  representa el hamiltoniano de la interacción con el campo eléctrico, que puede definirse como

$$H_{\text{Int}} = e\vec{r}\vec{E} \quad (8.17)$$

y  $H_T$  representa la perturbación debida a la interacción del sistema con el medio, que lo lleva hacia el equilibrio térmico. Sustituyendo las tres componentes del hamiltoniano en la ecuación (8.15) tenemos

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [H_0 + H_{\text{Int.}} + H_T, \rho], \quad (8.18)$$

ecuación que también podemos expresar como

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [H_0 + H_{\text{Int.}}, \rho] + \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_T, \quad (8.19)$$

donde

$$\left( \frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_T = \frac{1}{i\hbar} [H_T, \rho]. \quad (8.20)$$

Para tener un sentido físico claro de los elementos de  $\rho$  podemos usar los vectores  $|n\rangle$  como vectores de base y por tanto expresar  $|\Psi\rangle$  como combinación lineal  $|\Psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle$ . De esta forma obtenemos que los valores diagonales de la matriz densidad  $\rho_{nn}$  se pueden expresar como

$$\rho_{nn} = \langle n | \rho | n \rangle = \overline{|a_n|^2}. \quad (8.21)$$

Estos valores de la diagonal de la matriz densidad representan la población del sistema para el estado  $|n\rangle$  y su distribución de población en equilibrio térmico. Por otro lado, los elementos fuera de la diagonal de la matriz de densidad,  $\rho_{nn'} = \langle n | \rho | n' \rangle = \overline{|a_n a_{n'}|}$ , dan cuenta de los estados con una mezcla

entre estados  $|n\rangle$  y  $|n'\rangle$ . Dichos elementos, debido a la distribución aleatoria de fase, tienen valor cero,  $\rho_{nn'}^0 = 0$ , cuando se alcanza el equilibrio térmico. Si consideramos la tasa de transición térmica entre estados  $|n\rangle$  y  $|n'\rangle$  como  $W_{n\rightarrow n'}$  tendremos que la tasa de relajación para un exceso de población en el estado  $|n\rangle$  vendrá dada por

$$\left(\frac{\partial\rho_{nn}}{\partial t}\right)_{\text{Relajación}} = \sum_{n'} [W_{n'\rightarrow n}\rho_{n'n'} - W_{n\rightarrow n'}\rho_{nn}] \quad (8.22)$$

mientras que si nos encontramos en equilibrio térmico tendremos la expresión

$$\frac{\partial\rho_{nn}^{(0)}}{\partial t} = \sum_{n'} [W_{n'\rightarrow n}\rho_{n'n'}^{(0)} - W_{n\rightarrow n'}\rho_{nn}^{(0)}] = 0. \quad (8.23)$$

Ambas ecuaciones pueden expresarse agrupadas como

$$\frac{\partial}{\partial t}[(\rho_{nn})_{\text{Relajación}} - \rho_{nn}^{(0)}] = \sum_{n'} [W_{n'\rightarrow n}(\rho_{n'n'} - \rho_{n'n'}^{(0)}) - W_{n\rightarrow n'}(\rho_{nn} - \rho_{nn}^{(0)})]. \quad (8.24)$$

Debido a la complejidad del cálculo de los elementos no diagonales [161] es común emplear una aproximación de decaimiento exponencial para la coherencia de fase de forma que

$$\left(\frac{\partial\rho_{nn'}}{\partial t}\right)_{\text{Relajación}} = -\Gamma_{nn'}\rho_{nn'}. \quad (8.25)$$

A partir de las expresiones conocidas para  $H_0$ ,  $H_{\text{Int}}$  y  $(\partial\rho/\partial t)_{\text{Relajación}}$  podría pensarse que la ecuación de Liouville (8.19) en conjunto con la ecuación (8.14) pueden describir completamente el comportamiento del sistema al interactuar con el campo eléctrico. Sin embargo, resolver estas ecuaciones presenta dificultades a excepción de algunos sistemas concretos. Para salvar esta dificultad es normal expresar los elementos de la matriz densidad como un desarrollo en serie para así poder hallar una solución aproximada mediante el cálculo de perturbaciones. De esta forma, la matriz densidad, puede ser

expresada como

$$\rho = \rho^{(0)} + \rho^{(1)} + \rho^{(2)} + \rho^{(3)} + \dots \quad (8.26)$$

mientras que,  $\langle P \rangle$  se puede expresar como

$$\langle P \rangle = \langle P^{(0)} \rangle + \langle P^{(1)} \rangle + \langle P^{(2)} \rangle + \langle P^{(3)} \rangle + \dots, \quad (8.27)$$

donde

$$\langle P^{(n)} \rangle = \text{Traza}(\rho^{(n)} P), \quad (8.28)$$

siendo  $\rho^{(0)}$  es el operador de la matriz densidad para el equilibrio térmico. Además, si asumimos que el sistema no posee una polarización permanente tenemos que  $\langle P^{(0)} \rangle = 0$ . Si ahora introducimos la expansión en serie de  $\rho$ , ecuación (8.26), en la ecuación de Liouville (8.19) considerando el hamiltoniano de interacción,  $H_{\text{Int}}$ , como una perturbación de primer orden se obtienen las expresiones

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} [(H_0, \rho^{(1)})] + (H_{\text{Int}}, \rho^{(0)}) + \left( \frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial t} \right)_{\text{Relajación}}, \\ \frac{\partial \rho^{(2)}}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} [(H_0, \rho^{(2)})] + (H_{\text{Int}}, \rho^{(1)}) + \left( \frac{\partial \rho^{(2)}}{\partial t} \right)_{\text{Relajación}}, \\ \frac{\partial \rho^{(3)}}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} [(H_0, \rho^{(3)})] + (H_{\text{Int}}, \rho^{(2)}) + \left( \frac{\partial \rho^{(3)}}{\partial t} \right)_{\text{Relajación}}. \end{aligned} \quad (8.29)$$

Como se puede observar, cada nueva ecuación contiene las anteriores, lo que origina que estas aumenten en complejidad. Por ejemplo, desarrollando  $(\partial \rho^{(3)} / \partial t)$  tenemos



$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho^{(3)}}{\partial t} = & \frac{1}{i\hbar} [(H_0, \rho^{(3)})] + (H_{\text{Int}}, \rho^{(2)}) + \frac{1}{i\hbar} [(H_0, \rho^{(2)})] + (H_{\text{Int}}, \rho^{(1)}) \\ & + \frac{1}{i\hbar} [(H_0, \rho^{(1)})] + (H_{\text{Int}}, \rho^{(0)}) + \left( \frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial t} \right)_{\text{Relajaci3n}}. \end{aligned} \quad (8.30)$$

Debido al inter3s de estudiar la interacci3n con un campo el3ctrico que puede descomponerse en sus componentes de Fourier, como se ve en la ecuaci3n 8.8, podemos tratar igual al hamiltoniano de interacci3n,  $H_{\text{Int}}$ , expres3ndose de la forma

$$H_{\text{Int}} = \sum_i H_{\text{Int}}(\omega_i), \quad (8.31)$$

donde

$$H_{\text{Int}}(\omega_i) \propto \vec{E}_i \exp(-i\omega_i t). \quad (8.32)$$

Por otro lado, tambi3n el operador  $\rho^{(n)}$  podr3 ser expandido en serie de Fourier de sus componentes de frecuencia

$$\rho^{(n)} = \sum_j \rho^{(n)}(\omega_j), \quad (8.33)$$

teniendo en cuenta que

$$\frac{\partial \rho^{(n)}(\omega_j)}{\partial t} = -i\omega_j \rho^{(n)}(\omega_j). \quad (8.34)$$

De esta forma las ecuaciones 8.29 pueden resolverse para cada componente  $\rho^{(n)}(\omega_j)$ . Esto lleva a la obtenci3n de una serie de mayor complejidad seg3n aumenta el orden de  $\rho^{(n)}$ . Una vez conocidas estas expresiones para los diferentes ordenes de la matriz densidad se pueden derivar de forma directa [158]. Si tenemos en cuenta la forma de los elementos del tensor de susceptibilidad de tercer orden, en los que estamos interesados, podemos expresar cada elemento para un tr3o de frecuencias de acuerdo a la notaci3n de Maker y Terhune [162] como un sumatorio de la forma

$$\tilde{\chi}_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_p; \omega_a; \omega_b; \omega_c) = \frac{N}{6\epsilon_0\hbar^3} \sum_{g,k,t,j} [\rho_{hh}^0(\text{suma de 48 términos})]. \quad (8.35)$$

Haciendo un desarrollo completo de las ecuaciones 8.29 estos 48 términos que se muestran en la tabla 8.1 surgen de forma explícita.

En estos términos están reflejadas todas las interacciones posibles de los procesos de tercer orden entre la materia y cuatro campos  $E_a$ ,  $E_b$ ,  $E_c$  y  $E_p$ . Cuando el valor de estos términos se maximiza también lo hace el elemento del tensor de susceptibilidad de tercer orden y por tanto se produce una respuesta más intensa. Para maximizar el valor de estos términos se debe cumplir que el denominador sea lo más pequeño posible. De esta manera se pueden encontrar condiciones en las que las frecuencias del campo maximizan algunos procesos concretos en los que se cumple esta condición. Debemos buscar combinaciones de frecuencias de las formas  $\omega_p = \omega_a - \omega_c$  y  $\omega_p = \omega_b - \omega_c$  ya que los términos que cumplen estas condiciones son los que dan expresiones que pueden relacionarse con el tensor de polarizabilidad Raman.

Buscar estas condiciones de resonancia en los 48 términos de la tabla 8.1 puede resultar tedioso y por ello Bloembergen [163] han agrupado estos términos en tan solo 12. Las condiciones empleadas para ello se basan en que los términos no paramétricos del (13) al (48) se pueden agrupar en tripletes de acuerdo al orden temporal de las interacciones. Estos 48 términos pueden reducirse a las 12 expresiones que se muestran en la tabla 8.2

Los factores  $K_1$  y  $K_2$  en las condiciones de un experimento Raman coherente van a ser próximos a cero. Para que los factores  $K_1$  y  $K_2$  sean cero debe cumplirse que  $\Gamma_{kt} - \Gamma_{kg} - \Gamma_{gj} = 0$  y que  $\Gamma_{kt} - \Gamma_{kg} - \Gamma_{gj} = \Gamma_{kg} - \Gamma_{tg} - \Gamma_{kj} = 0$ . Estos valores de  $K_1$  y  $K_2$  dependientes de las anchuras de líneas se alcanzan para presiones bajas para las que las anchuras de línea se aproximan mucho a la anchura natural. De esta, forma podemos asumir que para presiones suficientemente bajas en un experimento Raman coherente los términos que multiplican a  $K_1$  y  $K_2$  son despreciables.

$$\begin{aligned}
(1) \quad & \frac{\gamma\beta\alpha\mu}{(\omega_{kg}+\omega_c)(\omega_{tg}+\omega_b-\omega_b)(\omega_{jg}+\omega_p)} & (25) \quad & \frac{\beta\alpha\mu\gamma}{(\omega_{gj}+\omega_c)(\omega_{kj}-\omega_b+\omega_c)(\omega_{jt}^*+\omega_p)} \\
(2) \quad & \frac{\gamma\alpha\beta\mu}{(\omega_{kg}+\omega_c)(\omega_{tg}+\omega_c-\omega_a)(\omega_{jg}+\omega_p)} & (26) \quad & \frac{\beta\alpha\mu\gamma}{(\omega_{kg}-\omega_b)(\omega_{kj}-\omega_b+\omega_c)(\omega_{jt}^*+\omega_p)} \\
(3) \quad & \frac{\beta\gamma\alpha\mu}{(\omega_{kg}-\omega_b)(\omega_{tg}+\omega_b+\omega_c)(\omega_{jt}+\omega_p)} & (27) \quad & \frac{\beta\alpha\mu\gamma}{(\omega_{kg}-\omega_b)(\omega_{tg}-\omega_a-\omega_b)(\omega_{jt}^*+\omega_p)} \\
(4) \quad & \frac{\alpha\gamma\beta\mu}{(\omega_{kg}-\omega_a)(\omega_{tg}-\omega_a+\omega_c)(\omega_{jt}+\omega_p)} & (28) \quad & \frac{\beta\alpha\mu\gamma}{(\omega_{gj}+\omega_c)(\omega_{kj}-\omega_a+\omega_c)(\omega_{jt}^*+\omega_p)} \\
(5) \quad & \frac{\beta\alpha\gamma\mu}{(\omega_{kg}-\omega_b)(\omega_{tg}-\omega_b-\omega_a)(\omega_{jt}+\omega_p)} & (29) \quad & \frac{\beta\alpha\mu\gamma}{(\omega_{kg}-\omega_a)(\omega_{kj}-\omega_a-\omega_b)(\omega_{jt}^*+\omega_p)} \\
(6) \quad & \frac{\alpha\beta\gamma\mu}{(\omega_{kg}-\omega_a)(\omega_{tg}-\omega_a-\omega_b)(\omega_{jt}+\omega_p)} & (30) \quad & \frac{\beta\alpha\mu\gamma}{(\omega_{kg}-\omega_a)(\omega_{tg}-\omega_a-\omega_b)(\omega_{jt}^*+\omega_p)} \\
(7) \quad & \frac{\mu\alpha\beta\gamma}{(\omega_{jg}^*-\omega_c)(\omega_{tg}^*+\omega_b-\omega_c)(\omega_{kg}^*+\omega_p)} & (31) \quad & \frac{\alpha\mu\beta\gamma}{(\omega_{jg}^*-\omega_c)(\omega_{tg}^*-\omega_b+\omega_c)(\omega_{kt}+\omega_p)} \\
(8) \quad & \frac{\mu\beta\alpha\gamma}{(\omega_{jg}^*-\omega_c)(\omega_{tg}^*+\omega_a-\omega_c)(\omega_{kg}^*+\omega_p)} & (32) \quad & \frac{\alpha\mu\beta\gamma}{(\omega_{gj}+\omega_c)(\omega_{kj}-\omega_a+\omega_c)(\omega_{kt}+\omega_p)} \\
(9) \quad & \frac{\mu\alpha\gamma\beta}{(\omega_{jg}^*+\omega_b)(\omega_{tg}^*+\omega_b-\omega_c)(\omega_{kg}^*+\omega_p)} & (33) \quad & \frac{\alpha\mu\beta\gamma}{(\omega_{kg}-\omega_a)(\omega_{kj}-\omega_b+\omega_c)(\omega_{kt}+\omega_p)} \\
(10) \quad & \frac{\mu\beta\gamma\alpha}{(\omega_{jg}^*+\omega_a)(\omega_{tg}^*+\omega_a-\omega_c)(\omega_{kg}^*+\omega_p)} & (34) \quad & \frac{\alpha\mu\gamma\beta}{(\omega_{jg}^*+\omega_b)(\omega_{tg}^*-\omega_b+\omega_c)(\omega_{kt}+\omega_p)} \\
(11) \quad & \frac{\mu\gamma\alpha\beta}{(\omega_{jg}^*+\omega_b)(\omega_{tg}^*+\omega_b+\omega_a)(\omega_{kg}^*+\omega_p)} & (35) \quad & \frac{\alpha\mu\gamma\beta}{(\omega_{gj}-\omega_b)(\omega_{kj}-\omega_a-\omega_b)(\omega_{kt}+\omega_p)} \\
(12) \quad & \frac{\mu\gamma\alpha\beta}{(\omega_{jg}^*+\omega_a)(\omega_{tg}^*+\omega_a+\omega_b)(\omega_{kg}^*+\omega_p)} & (36) \quad & \frac{\alpha\mu\gamma\beta}{(\omega_{kg}-\omega_a)(\omega_{kj}-\omega_a-\omega_b)(\omega_{kt}+\omega_p)} \\
(13) \quad & \frac{\gamma\beta\mu\alpha}{(\omega_{gj}-\omega_a)(\omega_{kj}-\omega_a+\omega_c)(\omega_{jt}^*+\omega_p)} & (37) \quad & \frac{\beta\mu\alpha\gamma}{(\omega_{jg}^*-\omega_c)(\omega_{tg}^*-\omega_a+\omega_c)(\omega_{kt}+\omega_p)} \\
(14) \quad & \frac{\gamma\beta\mu\alpha}{(\omega_{kg}+\omega_c)(\omega_{kj}-\omega_a+\omega_c)(\omega_{jt}^*+\omega_p)} & (38) \quad & \frac{\beta\mu\alpha\gamma}{(\omega_{gj}+\omega_c)(\omega_{kj}-\omega_b+\omega_c)(\omega_{kt}+\omega_p)} \\
(15) \quad & \frac{\gamma\beta\mu\alpha}{(\omega_{kg}+\omega_c)(\omega_{tg}-\omega_b+\omega_c)(\omega_{jt}^*+\omega_p)} & (39) \quad & \frac{\beta\mu\alpha\gamma}{(\omega_{kg}-\omega_b)(\omega_{kj}-\omega_b+\omega_c)(\omega_{kt}+\omega_p)} \\
(16) \quad & \frac{\beta\gamma\mu\alpha}{(\omega_{gj}-\omega_c)(\omega_{kj}-\omega_a-\omega_b)(\omega_{jt}^*+\omega_p)} & (40) \quad & \frac{\beta\mu\gamma\alpha}{(\omega_{jg}^*+\omega_a)(\omega_{tg}^*-\omega_a+\omega_c)(\omega_{kt}+\omega_p)} \\
(17) \quad & \frac{\beta\gamma\mu\alpha}{(\omega_{kg}-\omega_b)(\omega_{kj}-\omega_a-\omega_b)(\omega_{jt}^*+\omega_p)} & (41) \quad & \frac{\beta\mu\gamma\alpha}{(\omega_{gj}-\omega_a)(\omega_{kj}-\omega_a-\omega_b)(\omega_{kt}+\omega_p)} \\
(18) \quad & \frac{\beta\gamma\mu\alpha}{(\omega_{kg}-\omega_b)(\omega_{tg}-\omega_b+\omega_c)(\omega_{jt}^*+\omega_p)} & (42) \quad & \frac{\beta\mu\gamma\alpha}{(\omega_{kg}-\omega_b)(\omega_{kj}-\omega_a-\omega_b)(\omega_{kt}+\omega_p)} \\
(19) \quad & \frac{\gamma\alpha\mu\beta}{(\omega_{gj}-\omega_b)(\omega_{kj}-\omega_b+\omega_c)(\omega_{jt}^*+\omega_p)} & (43) \quad & \frac{\gamma\mu\alpha\beta}{(\omega_{jg}^*-\omega_b)(\omega_{tg}^*-\omega_a-\omega_b)(\omega_{kt}+\omega_p)} \\
(20) \quad & \frac{\gamma\alpha\mu\beta}{(\omega_{kg}+\omega_c)(\omega_{kj}-\omega_b+\omega_c)(\omega_{jt}^*+\omega_p)} & (44) \quad & \frac{\gamma\mu\alpha\beta}{(\omega_{gj}+\omega_b)(\omega_{kj}-\omega_b+\omega_c)(\omega_{kt}+\omega_p)} \\
(21) \quad & \frac{\gamma\alpha\mu\beta}{(\omega_{kg}+\omega_c)(\omega_{kj}-\omega_a+\omega_c)(\omega_{jt}^*+\omega_p)} & (45) \quad & \frac{\gamma\mu\alpha\beta}{(\omega_{kg}-\omega_c)(\omega_{kj}-\omega_b+\omega_c)(\omega_{kt}+\omega_p)} \\
(22) \quad & \frac{\alpha\gamma\mu\beta}{(\omega_{gj}-\omega_b)(\omega_{kj}-\omega_a-\omega_b)(\omega_{jt}^*+\omega_p)} & (46) \quad & \frac{\gamma\mu\beta\alpha}{(\omega_{jg}^*+\omega_a)(\omega_{tg}^*-\omega_a-\omega_b)(\omega_{kt}+\omega_p)} \\
(23) \quad & \frac{\alpha\gamma\mu\beta}{(\omega_{kg}-\omega_a)(\omega_{kj}-\omega_a-\omega_b)(\omega_{jt}^*+\omega_p)} & (47) \quad & \frac{\gamma\mu\beta\alpha}{(\omega_{gj}-\omega_a)(\omega_{kj}-\omega_a+\omega_c)(\omega_{kt}+\omega_p)} \\
(24) \quad & \frac{\alpha\gamma\mu\beta}{(\omega_{kg}-\omega_a)(\omega_{tg}-\omega_a+\omega_c)(\omega_{jt}^*+\omega_p)} & (48) \quad & \frac{\gamma\mu\beta\alpha}{(\omega_{kg}-\omega_c)(\omega_{kj}-\omega_a+\omega_c)(\omega_{kt}+\omega_p)}
\end{aligned}$$

Tabla 8.1: Términos del sumatorio del tensor de susceptibilidad de tercer orden de la ecuación (8.35).

$$\begin{aligned}
(1) \quad & \frac{1}{(\omega_{kg} + \omega_c)(\omega_{tg} - (\omega_b - \omega_c))} \left( \frac{\gamma\beta\alpha\mu}{\omega_{jg} - \omega_p} + \frac{\gamma\beta\mu\alpha(1 + K_1(\Omega_3, \Omega_2))}{\omega_{jg}^* + \omega_a} \right) \\
(2) \quad & \frac{1}{(\omega_{kg} - \omega_b)(\omega_{tg} - (\omega_b - \omega_c))} \left( \frac{\beta\gamma\alpha\mu}{\omega_{jg} - \omega_p} + \frac{\beta\gamma\mu\alpha(1 + K_1(\Omega_3, \Omega_1))}{\omega_{jg}^* + \omega_a} \right) \\
(3) \quad & \frac{1}{(\omega_{kg} + \omega_c)(\omega_{tg} - (\omega_a - \omega_c))} \left( \frac{\gamma\alpha\beta\mu}{\omega_{jg} - \omega_p} + \frac{\beta\gamma\mu\alpha(1 + K_1(\Omega_2, \Omega_3))}{\omega_{jg}^* + \omega_b} \right) \\
(4) \quad & \frac{1}{(\omega_{kg} - \omega_a)(\omega_{tg} - (\omega_a - \omega_c))} \left( \frac{\alpha\gamma\beta\mu}{\omega_{jg} - \omega_p} + \frac{\alpha\gamma\mu\beta(1 + K_1(\Omega_2, \Omega_1))}{\omega_{jg}^* + \omega_b} \right) \\
(5) \quad & \frac{1}{(\omega_{kg} - \omega_b)(\omega_{tg} - (\omega_a + \omega_b))} \left( \frac{\beta\alpha\gamma\mu}{\omega_{jg} - \omega_p} + \frac{\beta\alpha\mu\gamma(1 + K_1(\Omega_1, \Omega_3))}{\omega_{jg}^* - \omega_c} \right) \\
(6) \quad & \frac{1}{(\omega_{kg} - \omega_a)(\omega_{tg} - (\omega_a + \omega_b))} \left( \frac{\alpha\beta\gamma\mu}{\omega_{jg} - \omega_p} + \frac{\alpha\beta\mu\gamma(1 + K_1(\Omega_1, \Omega_2))}{\omega_{jg}^* - \omega_c} \right) \\
(7) \quad & \frac{1}{(\omega_{jg}^* + \omega_c)(\omega_{tg}^* + (\omega_b - \omega_c))} \left( \frac{\mu\alpha\beta\gamma}{\omega_{kg}^* + \omega_p} + \frac{\alpha\mu\beta\gamma(1 + K_2(\Omega_3, \Omega_2))}{\omega_{kg} - \omega_a} \right) \\
(8) \quad & \frac{1}{(\omega_{jg}^* + \omega_b)(\omega_{tg}^* + (\omega_b - \omega_c))} \left( \frac{\mu\alpha\gamma\beta}{\omega_{kg}^* + \omega_p} + \frac{\alpha\mu\gamma\beta(1 + K_2(\Omega_3, \Omega_1))}{\omega_{kg} - \omega_a} \right) \\
(9) \quad & \frac{1}{(\omega_{jg}^* - \omega_c)(\omega_{tg}^* + (\omega_a - \omega_c))} \left( \frac{\mu\beta\alpha\gamma}{\omega_{kg}^* + \omega_p} + \frac{\beta\mu\alpha\gamma(1 + K_2(\Omega_2, \Omega_3))}{\omega_{kg} - \omega_b} \right) \\
(10) \quad & \frac{1}{(\omega_{jg}^* + \omega_a)(\omega_{tg}^* + (\omega_a - \omega_c))} \left( \frac{\mu\beta\gamma\alpha}{\omega_{kg}^* + \omega_p} + \frac{\beta\mu\gamma\alpha(1 + K_2(\Omega_2, \Omega_1))}{\omega_{kg} - \omega_b} \right) \\
(11) \quad & \frac{1}{(\omega_{jg}^* + \omega_b)(\omega_{tg}^* + (\omega_a + \omega_b))} \left( \frac{\mu\gamma\alpha\beta}{\omega_{kg}^* + \omega_p} + \frac{\gamma\mu\alpha\beta(1 + K_2(\Omega_1, \Omega_3))}{\omega_{kg} + \omega_c} \right) \\
(12) \quad & \frac{1}{(\omega_{jg}^* + \omega_a)(\omega_{tg}^* + (\omega_a + \omega_b))} \left( \frac{\mu\gamma\beta\alpha}{\omega_{kg}^* + \omega_p} + \frac{\gamma\mu\beta\alpha(1 + K_2(\Omega_1, \Omega_2))}{\omega_{kg} + \omega_c} \right)
\end{aligned}$$

$$K_1(\Omega_u, \Omega_v) = \frac{i(\Gamma_{kt} - \Gamma_{kg} - \Gamma_{gj}) + i(\Gamma_{kt} - \Gamma_{kg} - \Gamma_{gj}) \left( \frac{\omega_{tg} - \Omega_u}{\omega_{kt} - \Omega_v} \right)}{\omega_{tj} - \omega_p}$$

$$K_2(\Omega_u, \Omega_v) = \frac{i(\Gamma_{kg} - \Gamma_{tg} - \Gamma_{kj}) + i(\Gamma_{kt} - \Gamma_{kg} - \Gamma_{gj}) \left( \frac{\omega_{tg}^* + \Omega_u}{\omega_{kt} - \Omega_v} \right)}{\omega_{tk}^* - \omega_p}$$

$$\Omega_1 = \omega_a + \omega_b, \quad \Omega_2 = \omega_a - \omega_c, \quad \Omega_3 = \omega_b - \omega_c$$

Tabla 8.2: Expresión compacta de los términos del sumatorio del tensor de susceptibilidad de tercer orden de la ecuación (8.35).

Por otro lado, teniendo en cuenta una transición entre los estados inicial,  $i$ , y final,  $f$ ,  $\omega_p$  es igual a  $\omega_{tg} = \omega_{if}$ . Si además de esto tenemos en cuenta la condición de resonancia tendremos que  $\omega_{if} = \omega_b - \omega_c$ . O lo que es lo mismo,  $\omega_{if} - (\omega_b - \omega_c) = 0$ .

Hay que tener en cuenta que la elección de las frecuencias  $\omega_b$  y  $\omega_c$  es arbitraria y se podrían tener en cuenta también resonancias donde esté implicada la frecuencia  $\omega_a$  en lugar de cualquiera de las otras dos.

Teniendo en cuenta entonces la condición anterior podemos observar que las ecuaciones etiquetadas en la tabla 8.2 como (1) y (2) cumplen dicha condición de resonancia. Además podemos tener en cuenta el caso de una transición  $\omega_{fi}$  de forma que también se cumpla esta condición para las ecuaciones etiquetadas en la tabla 8.2 como (7) y (8). Los restantes términos no resonantes se pueden entonces agrupar en un término que llamaremos  $\chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)NoResonante}$  lo que nos permite reducir la expresión 8.35 a una expresión más sencilla, la cual referida a todas las posibles transiciones con frecuencia  $\omega_b - \omega_c$  entre los pares de estados inicial y final ( $t$  y  $g$ ) queda

$$\begin{aligned} \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_p; \omega_a; \omega_b; \omega_c) = & \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)NR} + \frac{N}{6\epsilon_0\hbar^3} \sum_{t,g} \left\{ \frac{1}{\omega_{tg} - (\omega_b - \omega_c)} \right. \\ & \times \sum_j \left( \frac{\mu\alpha}{\omega_{jg}^* + \omega_a} + \frac{\alpha\mu}{\omega_{jg} - \omega_p} \right) \\ & \times \sum_k \left[ \left( \rho_{tt}^{(0)} \frac{\beta\gamma}{\omega_{kg} - \omega_b} + \frac{\gamma\beta}{\omega_{kg} + \omega_c} \right) \right. \\ & \left. \left. - \rho_{jj}(0) \left( \frac{\beta\gamma}{\omega_{kg}^* - \omega_b} + \frac{\gamma\beta}{\omega_{kg}^* + \omega_c} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (8.36)$$

Esta expresión puede simplificarse aún más teniendo en cuenta que los valores de los sumatorios sobre  $j$  y  $k$  para resonancias Raman son casi despreciables al estar lejos de la resonancia, por lo que se puede despreciar su parte imaginaria. Por tanto, si introducimos  $\Omega_{if}$  para referirnos a la parte real de  $\omega_{if}$   $\Omega_{if} = (E_f - E_i)/\hbar$  y consideramos que las frecuencias  $\Omega_{if}$  y  $\omega_{if}$  tienen

un valor similar en ausencia de resonancias e introduciendo un *detuning* de la resonancia igual a  $\Delta_{tg} = \Omega_{tg} - \omega_b - \omega_c$  podemos llegar a la expresión

$$\begin{aligned} & \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)}(-\omega_p; \omega_a; \omega_b; \omega_c) \\ &= \chi_{\mu\alpha\beta\gamma}^{(3)NR} + \frac{N}{6\epsilon_0\hbar^3} \sum_{t,g} \frac{\rho_{tt}^{(0)} - \rho_{hh}^{(0)}}{\Delta_{tg} - i\Gamma_{tg}} (\alpha_{\alpha\mu}(\omega_p))_{gj} (\alpha_{\gamma\beta}(\omega_b))_{gj}, \end{aligned} \quad (8.37)$$

donde  $\alpha_{\alpha\mu}(\omega_p)_{gj}$  corresponde a las componentes de primer orden del tensor de polarizabilidad Raman para una transición entre los estados  $g$  y  $j$  a una frecuencia  $\omega_p$ . Este resultado es importante porque permite relacionar los procesos de tercer orden que se han tratado anteriormente (específicamente, los que se han seleccionado con la condición  $\omega_{if} = \omega_b - \omega_c$ ) con los procesos Raman espontáneos, y de ese modo podemos llegar a la conclusión de que tienen las mismas reglas de selección.

Observando la ecuación 8.37 podemos diferenciar que el tensor de polarizabilidad Raman de tercer orden dependerá, pues, de una parte no resonante, una real y otra imaginaria de la forma  $\chi^{(3)} = \chi^{(3)NR} + \chi^{(3)} + i\chi^{(3)}$ , donde la parte real tiene forma de una curva lorentziana y la parte imaginaria tiene forma de una curva dispersiva.

### 8.3. Condiciones de ajuste de fase

Los vectores de onda de los campos implicados deben cumplir unas condiciones geométricas específicas debido a que la velocidad de cada uno de ellos es diferente ya que el índice de refracción del medio varía con la frecuencia. A estas condiciones se las conoce como ajuste de fase y son la manifestación de un efecto de interferencia derivado del carácter macroscópico de la muestra que deseamos estudiar. En cada una de las moléculas de la muestra que experimentan un fenómeno de Raman estimulado se generan al mismo tiempo diferentes radiaciones de las posibles frecuencias resultantes de las combinaciones de los tres campos implicados. De esta forma, solo en ciertas direcciones las fases

de los dipolos oscilantes generan interferencias constructivas cuyo resultado es una radiación coherente y colimada en dicha dirección.

Sea  $\vec{k}_i$  el vector de onda cuyo módulo es igual al índice de refracción del medio,  $n_i$ , multiplicado por la relación entre la frecuencia de la onda,  $\omega_i$ , y la velocidad de la luz,  $c$ ,

$$|k_i| = n_i \frac{\omega_i}{c}. \quad (8.38)$$

Se debe cumplir para conservar el momento de los fotones implicados que los vectores de onda de los campos participantes en la interacción de frecuencias  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  y  $\omega_4$  sean

$$\vec{k}_4 = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3. \quad (8.39)$$

En el caso general de las técnicas de Raman coherentes donde hay implicadas cuatro frecuencias (en realidad se emplean tres haces de distinta frecuencia que a través del acoplamiento con el medio generan un cuarto haz que es combinación lineal de las frecuencias anteriores) tendremos un ajuste de fase como se muestra en la siguiente figura.

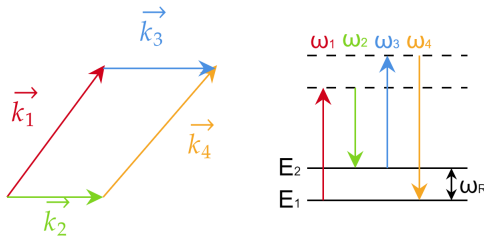


Figura 8.1: Ajuste de fase en procesos Raman coherentes.

Estas técnicas que emplean cuatro haces de distinta longitud de onda (técnicas a cuatro colores) son muy complejas y en la práctica se suelen simplificar empleando dos frecuencias degeneradas para la excitación, lo que se traduce en el empleo de solo dos haces láser.

Esta simplificación limita las posibles combinaciones de frecuencias reduciéndolas a solo cuatro como se mostró en la figura 1.4 de la sección 1.2.

En el caso de tratarse de la técnica CARS,, donde hay implicadas tres frecuencias diferentes,  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  y  $\omega_4$ , se debe cumplir

$$\vec{k}_4 = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_1 = 2\vec{k}_1 - \vec{k}_2. \quad (8.40)$$

Tendremos un ajuste de fase como el que se muestra en la siguiente figura.

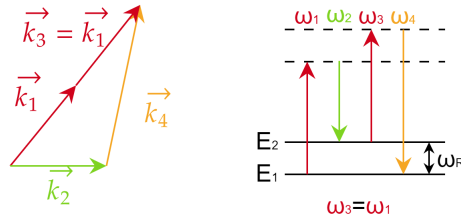


Figura 8.2: Ajuste de fase en procesos CARS

Por último, y en el caso que nos ocupa en la presente tesis, tenemos la espectroscopía SRLS donde hay implicadas dos frecuencias ( $\omega_4 = \omega_1$  y  $\omega_3 = \omega_2$ ). Por tanto,

$$\vec{k}_4 = \vec{k}_1 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_2 \quad (8.41)$$

Por lo que tendremos un ajuste de fase como el de la siguiente figura.

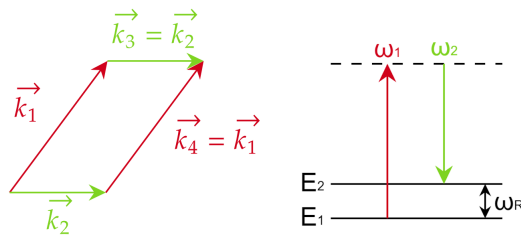


Figura 8.3: Ajuste de fase en procesos SRLS.



Existen pues entre los cuatro procesos dos de ellos (CARS y CSRS) que generan frecuencias nuevas diferentes a las empleadas en la excitación; por tanto estas técnicas se basan en la detección de nuevas frecuencias. Por otro lado, en las otras dos técnicas (SRLS y SRGS) se generan frecuencias ya existentes y con un ajuste de fase automático (se propagan en la misma dirección que los haces incidentes) lo que conlleva a que lo que se detecta es una interferencia de la nueva señal con los haces de excitación. Si esta interferencia detectada es constructiva tendremos una técnica SRGS mientras que si se detecta la interferencia destructiva tendremos una técnica de SRLS.



## Capítulo 9

# Bibliografía



# Bibliografía

- [1] A. Smekal, “Zur Quantentheorie der dispersion,” *Naturwissenschaften*, vol. 11, no. 43, pp. 873–875, 1923.
- [2] C. V. Raman and K. S. Krishnan, “A new type of secondary radiation,” *Nature*, vol. 121, no. 3048, pp. 501–502, 1928.
- [3] T. Maiman, *Stimulated optical radiation in ruby*. University of Chicago Press, 2010.
- [4] A. L. Schawlow and C. H. Townes, “Infrared and optical Masers,” *Physical Review*, vol. 112, no. 6, p. 1940, 1958.
- [5] H. Ebert, “Zur anwendung des Doppler’schen principes auf leuchtende gasmolecüle,” *Annalen der Physik*, vol. 272, no. 2, pp. 466–473, 1889.
- [6] L. Rayleigh, “XXXV. On the limit to interference when light is radiated from moving molecules,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 27, no. 167, pp. 298–304, 1889.
- [7] A. A. Michelson, “On the broadening of spectral lines,” *The Astrophysical Journal*, vol. 2, p. 251, 1895.
- [8] G. Jaumann, “A contribution to the Theory of Radiation,” *The Astrophysical Journal*, vol. 2, pp. 215–223, 1895.
- [9] P. Zeeman, “VII. Doublets and triplets in the spectrum produced by external magnetic forces,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 44, no. 266, pp. 55–60, 1897.
- [10] G. W. Walker, “LXVI. On unsymmetrical broadening of spectral lines,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 6, no. 34, pp. 536–540, 1903.
- [11] J. Stark, “Observation of the separation of spectral lines by an electric field,” *Nature*, vol. 92, no. 2301, pp. 401–401, 1913.

- [12] G. Jauncey, "The effect of damping on the width of X-ray spectrum lines," *Physical Review*, vol. 19, no. 1, p. 64, 1922.
- [13] G. N. Lewis and J. E. Mayer, "The quantum laws and the uncertainty principle of Heisenberg," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 15, no. 2, pp. 127–139, 1929.
- [14] V. Weisskopf, "The intensity and structure of spectral lines," *The Observatory*, vol. 56, pp. 291–308, 1933.
- [15] W. Lenz, "Allgemeine theorie der verbreiterung von spektrallinien," *Zeitschrift für Physik*, vol. 80, no. 7, pp. 423–447, 1933.
- [16] E. Lindholm, "The intensity and structure of spectral lines," *Arkiv Mat. Astron. Fysik*, vol. 32A 17, 1946.
- [17] R. G. Breene, "Line shape," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 29, pp. 94–143, Jan 1957. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.29.94>
- [18] R. Dicke, "The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines," *Physical Review*, vol. 89, no. 2, p. 472, 1953.
- [19] S. Bloom and H. Margenau, "Quantum theory of spectral line broadening," *Physical Review*, vol. 90, no. 5, p. 791, 1953.
- [20] P. W. Anderson, "Pressure broadening in the microwave and infra-red regions," *Physical Review*, vol. 76, no. 5, p. 647, 1949.
- [21] S. H. Autler and C. H. Townes, "Stark effect in rapidly varying fields," *Physical Review*, vol. 100, no. 2, p. 703, 1955.
- [22] M. Baranger, "General impact theory of pressure broadening," *Physical Review*, vol. 112, no. 3, p. 855, 1958.
- [23] R. G. Gordon, "Molecular motion in infrared and Raman spectra," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, no. 4, pp. 1307–1312, 1965.
- [24] R. G. Gordon, "Theory of the width and shift of molecular spectral lines in gases," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 44, no. 8, pp. 3083–3089, 1966.
- [25] A. Lightman and A. Ben-Reuven, "Line mixing by collisions in the far-infrared spectrum of ammonia," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 50, no. 1, pp. 351–353, 1969.
- [26] W. B. Neilsen and R. G. Gordon, "On a semiclassical study of molecular collisions. I. General method," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 58, no. 10, pp. 4131–4148, 1973.

- [27] S. W. Seemann, E. E. Borbas, J. Li, W. P. Menzel, and L. E. Gumley, "MODIS atmospheric profile retrieval algorithm theoretical basis document," *Cooperative Institute for Meteorological Satellite Studies, University of Wisconsin-Madison, Madison, WI, Version*, vol. 6, 2006.
- [28] I. Gordon, L. Rothman, R. Hargreaves, R. Hashemi, E. Karlovets, F. Skinner, E. Conway, C. Hill, R. Kochanov, Y. Tan *et al.*, "The HITRAN2020 molecular spectroscopic database," *Journal of quantitative spectroscopy and radiative transfer*, vol. 277, p. 107949, 2022.
- [29] N. Jacquinet-Husson, N. Scott, A. Chédin, L. Crépeau, R. Armante, V. Capelle, J. Orphal, A. Coustenis, C. Boone, N. Poulet-Crovisier *et al.*, "The GEISA spectroscopic database: Current and future archive for Earth and planetary atmosphere studies," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 109, no. 6, pp. 1043–1059, 2008.
- [30] F. W. Irion, M. R. Gunson, G. C. Toon, A. Y. Chang, A. Eldering, E. Mahieu, G. L. Manney, H. A. Michelsen, E. J. Moyer, M. J. Newchurch, G. B. Osterman, C. P. Rinsland, R. J. Salawitch, B. Sen, Y. L. Yung, and R. Zander, "Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy (ATMOS) Experiment version 3 data retrievals," *Appl. Opt.*, vol. 41, no. 33, pp. 6968–6979, Nov 2002.
- [31] R. Clancy, B. Sandor, and G. Moriarty-Schieven, "A measurement of the 362 GHz absorption line of Mars atmospheric H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>," *Icarus*, vol. 168, no. 1, pp. 116–121, 2004.
- [32] V. Kofman, G. Villanueva, T. Fauchez, G. Liuzzi, S. Faggi, and S. Stone, "Combining spectral databases to simulate molecular absorption in diverse exoplanetary atmospheres," in *European Planetary Science Congress*, 2022, pp. EPSC2022–619.
- [33] G. Tinetti, J. Tennyson, C. A. Griffith, and I. Waldmann, "Water in exoplanets," *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 370, no. 1968, pp. 2749–2764, 2012.
- [34] E. J. Barton, C. Hill, S. N. Yurchenko, J. Tennyson, A. S. Dudaryonok, and N. N. Lavrentieva, "Pressure-dependent water absorption cross sections for exoplanets and other atmospheres," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 187, pp. 453–460, 2017.
- [35] M. Woyde and W. Stricker, "The application of CARS for temperature measurements in high pressure combustion systems," *Applied Physics B*, vol. 50, no. 6, pp. 519–525, 1990.
- [36] R. Hall, "CARS spectra of combustion gases," *Combustion and Flame*, vol. 35, pp. 47–60, 1979.

- [37] D. Klick, K. A. Marko, and L. Rimai, "Broadband single-pulse CARS spectra in a fired internal combustion engine," *Applied Optics*, vol. 20, no. 7, pp. 1178–1181, 1981.
- [38] J. H. Stufflebeam and A. C. Eckbreth, "CARS diagnostics of solid propellant combustion at elevated pressure," *Combustion science and technology*, vol. 66, no. 4-6, pp. 163–179, 1989.
- [39] D. V. Murphy, M. B. Long, R. K. Chang, and A. C. Eckbreth, "Spatially resolved coherent anti-stokes raman spectroscopy from a line across a CH<sub>4</sub> jet," *Optics Letters*, vol. 4, no. 6, pp. 167–169, 1979.
- [40] N. P. Organisation, "Sir Chandrasekhara Venkata Raman," 2022, <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1930/raman/facts/>, Visitado en 2-11-2022.
- [41] C. Ramaswamy, "Raman effect in diamond," *Nature*, vol. 125, no. 3158, pp. 704–704, 1930.
- [42] R. M. Bell and W. Fredrickson, "Raman spectra of sulphuric acid," *Physical Review*, vol. 37, no. 12, p. 1562, 1931.
- [43] E. F. Barker, "Raman lines and infra-red bands in nitrous oxide," *Nature*, vol. 129, no. 3247, pp. 132–133, 1932.
- [44] F. F. Cleveland and M. Murray, "Inexpensive apparatus for study of the Raman effect," *American Journal of Physics*, vol. 5, no. 6, pp. 270–272, 1937.
- [45] E. Woodbury and W. Ng, "Ruby laser operation in near IR," *Proceedings of the Institute of Radio Engineers*, vol. 50, no. 11, p. 2367, 1962.
- [46] G. Eckhardt, R. Hellwarth, F. McClung, S. Schwarz, D. Weiner, and E. Woodbury, "Stimulated Raman scattering from organic liquids," *Physical Review Letters*, vol. 9, no. 11, p. 455, 1962.
- [47] R. Terhune, "Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy," *Bull. Am. Phys. Soc.*, vol. 8, p. 359, 1963.
- [48] W. M. Tolles, J. W. Nibler, J. McDonald, and A. B. Harvey, "A review of the theory and application of coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS)," *Applied Spectroscopy*, vol. 31, no. 4, pp. 253–271, 1977.
- [49] J. A. Cina and P. A. Kovac, "How fissors works: Observing vibrationally adiabatic conformational change through femtosecond stimulated Raman spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 117, no. 29, pp. 6084–6095, 2013.



- [50] N. Mayorkas, S. Izbitski, A. Bernat, and I. Bar, "Simultaneous ionization-detected stimulated Raman and visible-visible-ultraviolet hole-burning spectra of two tryptamine conformers," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, no. 5, pp. 603–607, 2012.
- [51] C. W. Freudiger, W. Min, B. G. Saar, S. Lu, G. R. Holtom, C. He, J. C. Tsai, J. X. Kang, and X. S. Xie, "Label-free biomedical imaging with high sensitivity by stimulated Raman scattering microscopy," *Science*, vol. 322, no. 5909, pp. 1857–1861, 2008.
- [52] H. Frostig, O. Katz, A. Natan, and Y. Silberberg, "Single-pulse stimulated Raman scattering spectroscopy," *Optics letters*, vol. 36, no. 7, pp. 1248–1250, 2011.
- [53] D. Fu, G. Holtom, C. Freudiger, X. Zhang, and X. S. Xie, "Hyperspectral imaging with stimulated Raman scattering by chirped femtosecond lasers," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, no. 16, pp. 4634–4640, 2013.
- [54] Q. Cheng, Y. Miao, J. Wild, W. Min, and Y. Yang, "Emerging applications of stimulated Raman scattering microscopy in materials science," *Matter*, vol. 4, no. 5, pp. 1460–1483, 2021.
- [55] Y. Li, B. Shen, S. Li, Y. Zhao, J. Qu, and L. Liu, "Review of stimulated Raman scattering microscopy techniques and applications in the biosciences," *Advanced Biology*, vol. 5, no. 1, p. 2000184, 2021.
- [56] A. Owyong and E. D. Jones, "Stimulated Raman spectroscopy using low-power cw lasers," *Optics letters*, vol. 1, no. 5, pp. 152–154, 1977.
- [57] A. Owyong, C. W. Patterson, and R. S. McDowell, "Cw stimulated Raman gain spectroscopy of the  $\nu_1$  fundamental of methane," *Chemical Physics Letters*, vol. 59, no. 1, pp. 156–162, 1978.
- [58] P. Esherick and A. Owyong, "High-resolution stimulated Raman spectroscopy," Sandia National Labs., Albuquerque, NM (USA), Tech. Rep., 1982.
- [59] A. Omont, "Molecules in galaxies," *Reports on Progress in Physics*, vol. 70, no. 7, p. 1099, 2007.
- [60] O. Badr and S. Probert, "Carbon monoxide concentration in the Earth's atmosphere," *Applied Energy*, vol. 49, no. 2, pp. 99–143, 1994.
- [61] N. D. Sze, "Anthropogenic CO emissions: Implications for the atmospheric CO-OH-CH<sub>4</sub> cycle," *Science*, vol. 195, no. 4279, pp. 673–675, 1977.
- [62] S. C. Wofsy, "Interactions of CH<sub>4</sub> and CO in the Earth's atmosphere," *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, vol. 4, no. 1, pp. 441–469, 1976.

- [63] J. Fishman and P. J. Crutzen, "The origin of ozone in the troposphere," *Nature*, vol. 274, no. 5674, pp. 855–858, 1978.
- [64] J. Fishman and W. Seiler, "Correlative nature of ozone and carbon monoxide in the troposphere: Implications for the tropospheric ozone budget," *Journal of Geophysical Research: Oceans*, vol. 88, no. C6, pp. 3662–3670, 1983.
- [65] M. Khalil and R. Rasmussen, "The global cycle of carbon monoxide: Trends and mass balance," *Chemosphere*, vol. 20, no. 1-2, pp. 227–242, 1990.
- [66] B. Bézard, E. Lellouch, D. Strobel, J.-P. Maillard, and P. Drossart, "Carbon monoxide on Jupiter: Evidence for both internal and external sources," *Icarus*, vol. 159, no. 1, pp. 95–111, 2002.
- [67] K. S. Noll, R. Knacke, T. Geballe, and A. Tokunaga, "Detection of carbon monoxide in Saturn," *The Astrophysical Journal*, vol. 309, pp. L91–L94, 1986.
- [68] K. Lodders and B. Fegley Jr, "The origin of carbon monoxide in Neptune's atmosphere," *Icarus*, vol. 112, no. 2, pp. 368–375, 1994.
- [69] T. Encrenaz, E. Lellouch, P. Drossart, H. Feuchtgruber, G. Orton, and S. Atreya, "First detection of carbon monoxide in the atmosphere of Uranus," *The Messenger*, vol. 115, pp. 35–36, 2004.
- [70] P. Connes, J. Connes, L. Kaplan, and W. Benedict, "Carbon monoxide in the Venus atmosphere," *The Astrophysical Journal*, vol. 152, pp. 731–743, 1968.
- [71] L. D. Kaplan, J. Connes, and P. Connes, "Carbon monoxide in the martian atmosphere," *The Astrophysical Journal*, vol. 157, p. L187, 1969.
- [72] T. C. Owen, T. L. Roush, D. P. Cruikshank, J. L. Elliot, L. A. Young, C. De Bergh, B. Schmitt, T. R. Geballe, R. H. Brown, and M. J. Bartholomew, "Surface ices and the atmospheric composition of Pluto," *Science*, vol. 261, no. 5122, pp. 745–748, 1993.
- [73] B. L. Lutz, C. De Bergh, and T. Owen, "Titan: Discovery of carbon monoxide in its atmosphere," *Science*, vol. 220, no. 4604, pp. 1374–1375, 1983.
- [74] D. P. Cruikshank, T. L. Roush, T. C. Owen, T. R. Geballe, C. De Bergh, B. Schmitt, R. H. Brown, and M. J. Bartholomew, "Ices on the surface of Triton," *Science*, vol. 261, no. 5122, pp. 742–745, 1993.
- [75] N. Madhusudhan and S. Seager, "A temperature and abundance retrieval method for exoplanet atmospheres," *The Astrophysical Journal*, vol. 707, no. 1, p. 24, 2009.

- [76] R. J. de Kok, M. Brogi, I. A. Snellen, J. Birkby, S. Albrecht, and E. J. de Mooij, "Detection of carbon monoxide in the high-resolution day-side spectrum of the exoplanet HD 189733b," *Astronomy & Astrophysics*, vol. 554, p. A82, 2013.
- [77] N. Madhusudhan, J. Harrington, K. B. Stevenson, S. Nymeyer, C. J. Campo, P. J. Wheatley, D. Deming, J. Blečić, R. A. Hardy, N. B. Lust *et al.*, "A high C/O ratio and weak thermal inversion in the atmosphere of exoplanet WASP-12b," *Nature*, vol. 469, no. 7328, pp. 64–67, 2011.
- [78] C. He, S. M. Hörst, S. Riemer, J. A. Sebree, N. Pauley, and V. Vuitton, "Carbon monoxide affecting planetary atmospheric chemistry," *The Astrophysical Journal Letters*, vol. 841, no. 2, p. L31, 2017.
- [79] B. Elmegreen, C. Lada, and D. Dickinson, "The structure and extent of the giant molecular cloud near M17," *The Astrophysical Journal*, vol. 230, p. 415, 1979.
- [80] R. Wilson, K. Jefferts, and A. Penzias, "Carbon monoxide in the Orion nebula," *The Astrophysical Journal*, vol. 161, p. L43, 1970.
- [81] S. Mufson, J. Lyon, and P. Marionni, "The detection of carbon monoxide emission in planetary nebulae," *The Astrophysical Journal*, vol. 201, pp. L85–L89, 1975.
- [82] D. Whittet and W. Duley, "Carbon monoxide frosts in the interstellar medium," *The Astronomy and Astrophysics Review*, vol. 2, no. 3, pp. 167–189, 1991.
- [83] M. H. Karimi-Jafari, A. Maghari, and A. Farjamnia, "Intermolecular Potential Energy Surface of the N<sub>2</sub>-CO dimer: Ab initio investigation and analytical representation," *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, no. 6, pp. 1143–1151, 2011.
- [84] J.-M. Liu, Y. Zhai, X.-L. Zhang, and H. Li, "Intermolecular configurations dominated by quadrupole-quadrupole electrostatic interactions: explicit correlation treatment of the five-dimensional potential energy surface and infrared spectra for the CO-N<sub>2</sub> complex," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, pp. 2036–2047, 2018.
- [85] L. A. Surin, I. V. Tarabukin, S. Schlemmer, Y. N. Kalugina, and A. van der Avoird, "Ab initio potential and rotational spectra of the CO-N<sub>2</sub> complex," *J. Chem. Phys.*, vol. 148, p. 044313, 2018.
- [86] H. Cybulski, C. Henriksen, R. Dawes, X.-G. Wang, N. Bora, G. Avila, T. Carrington Jr., and B. Fernández, "Ab initio study of the CO-N<sub>2</sub> complex: a new highly accurate intermolecular potential energy surface and rovibrational spectrum," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, pp. 12624–12636, 2018.

- [87] A. Predoi-Cross, C. Luo, P. M. Sinclair, J. R. Drummond, and A. D. May, "Line broadening and temperature exponent of the fundamental band in CO-N<sub>2</sub> mixtures," *Journal of Molecular Spectroscopy*, no. 198, pp. 291–303, 1999.
- [88] T. Nakazawa and M. Tanaka, "Measurements of intensities and self- and foreign-gas-broadened half-widths of spectral lines in the CO fundamental band," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, vol. 28, no. 5, pp. 409–416, 1982.
- [89] A. Predoi-Cross, J. P. Bouanich, D. C. Benner, A. D. May, and J. R. Drummond, "Broadening, shifting and line asymmetries in the  $2 \leftarrow 0$  band of CO and CO-N<sub>2</sub>: Experimental results and theoretical calculations," *J. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 1, pp. 158–168, 2000.
- [90] V. M. Devi, A. Predoi-Cross, D. C. Benner, M. Smith, C. Rinsland, and A. Mantz, "Self- and H<sub>2</sub>-broadened width and shift coefficients in the  $2 \leftarrow 0$  band of <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O: revisited," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 228, no. 2, pp. 580–592, 2004.
- [91] B. J. Connor and H. Radford, "Pressure broadening of the CO J = 1-0 rotational transition by N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and air," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 119, no. 1, pp. 229–231, 1986.
- [92] J. Colmont and N. Monnanteuil, "Self, nitrogen and oxygen broadening of the 115-GHz line of carbon monoxide," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 35, no. 2, pp. 81–85, feb 1986.
- [93] N. Nissen, J. Doose, A. Guarnieri, H. Mäder, V. N. Markov, G. Y. Golubyatnikov, I. I. Leonov, V. N. Shanin, and A. F. Krupnov, "Foreign gas broadening studies of the J' ← J = 1 ← 0 rotational line of CO by frequency and time domain techniques," *Z. Naturforsch.*, vol. 54a, pp. 218–224, 1999.
- [94] C. Puzzarini, L. Dore, and G. Cazzoli, "A comparison of lineshape models in the analysis of modulated and natural rotational line profiles: Application to the pressure broadening of OCS and CO," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 216, pp. 428–436, 2002.
- [95] N. Semmoud-Monnanteuil and J. Colmont, "Pressure broadening of millimeter lines of carbon monoxide," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 126, no. 1, pp. 210–219, nov 1987.
- [96] D. Priem, F. Rohart, J. M. Colmont, G. Włodarczak, and J. P. Bouanich, "Lineshape study of the J = 3 ← 2 rotational transition of CO perturbed by N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>," *Journal of Molecular Structure*, no. 517-518, pp. 435–454, 2000.

- [97] V. N. Markov, G. Y. Golubiantnikov, V. A. Savin, D. A. Sergeev, A. Guarnieri, and H. Mädler, "Line broadening and shifting studies of the  $J=5 \leftarrow 4$  transition of carbon monoxide perturbed by CO, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub>," *Journal of Molecular Spectroscopy*, no. 212, pp. 1–5, 2002.
- [98] J.-M. Colmont, L. Nguyen, F. Rohart, and G. Wlodarczak, "Lineshape analysis of the  $J=3-2$  and  $J=5-4$  rotational transitions of room temperature CO broadened by N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and noble gases," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 246, pp. 86–97, 2007.
- [99] L. Rahn and R. E. Palmer, "Studies of nitrogen self-broadening at high temperature with inverse Raman spectroscopy," *JOSA B*, vol. 3, no. 9, pp. 1164–1169, 1986.
- [100] G. Rosasco, W. Lempert, W. Hurst, and A. Fein, "Line interference effects in the vibrational Q-branch spectra of N<sub>2</sub> and CO," *Chemical Physics Letters*, vol. 97, no. 4-5, pp. 435–440, 1983.
- [101] B. Lavorel, G. Millot, R. Saint-Loup, C. Wenger, H. Berger, J. Sala, J. Bonamy, and D. Robert, "Rotational collisional line broadening at high temperatures in the N<sub>2</sub> fundamental Q-branch studied with stimulated Raman spectroscopy," *Journal de Physique*, vol. 47, no. 3, pp. 417–425, 1986.
- [102] L. Gomez, D. Bermejo, P. Joubert, and J. Bonamy, "Theoretical and experimental analysis of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> stimulated Raman spectra," *Molecular Physics*, vol. 104, no. 12, pp. 1869–1878, 2006.
- [103] L. Gómez, R. Z. Martínez, D. Bermejo, F. Thibault, P. Joubert, B. Bussery-Honvault, and J. Bonamy, "Q-branch linewidths of N<sub>2</sub> perturbed by H<sub>2</sub>: Experiments and quantum calculations from an ab initio potential," *The Journal of chemical physics*, vol. 126, no. 20, p. 204302, 2007.
- [104] M. Gonze, R. Saint-Loup, J. Santos, B. Lavorel, R. Chaux, G. Millot, H. Berger, L. Bonamy, J. Bonamy, and D. Robert, "Collisional line broadening and line shifting in N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> mixture studied by inverse Raman spectroscopy," *Chemical physics*, vol. 148, no. 2-3, pp. 417–428, 1990.
- [105] A. Picard-Bersellini, R. Charneau, and P. Brechignac, "Pressure broadening of CO infrared lines perturbed by H<sub>2</sub> and He," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 78, no. 10, pp. 5900–5904, 1983.
- [106] T. Drascher, T. Giesen, T. Wang, N. Schmücker, R. Schieder, G. Winnewisser, P. Joubert, and J. Bonamy, "Temperature-dependent line shift and broadening of CO infrared transitions," *Journal of molecular spectroscopy*, vol. 192, no. 2, pp. 268–276, 1998.
- [107] A. J. Mannucci, "Heterodyne spectroscopy of carbon monoxide lines perturbed by hydrogen and helium," *The Journal of chemical physics*, vol. 95, no. 11, pp. 7795–7805, 1991.

- [108] P. Varanasi, S. Chudamani, and S. Kapur, "Diode laser measurements of CO line widths at planetary atmospheric temperatures," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 38, no. 3, pp. 167–171, 1987.
- [109] K. Sung and P. Varanasi, "Hydrogen-broadened half-widths and hydrogen-induced line shifts of  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  relevant to the Jovian atmospheric spectra," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 85, no. 2, pp. 165–182, 2004.
- [110] L. Régalia-Jarlot, X. Thomas, P. Von der Heyden, and A. Barbe, "Pressure-broadened line widths and pressure-induced line shifts coefficients of the (1-0) and (2-0) bands of  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 91, no. 2, pp. 121–131, 2005.
- [111] M. Le Moal and F. Severin, " $\text{N}_2$  and  $\text{H}_2$  broadening parameters in the fundamental band of CO," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 35, no. 2, pp. 145–152, 1986.
- [112] T. C. James and E. K. Plyler, "Linewidths in the 2-0 band of carbon monoxide broadened by nitrogen and hydrogen," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 40, no. 1, pp. 221–223, 1964.
- [113] J.-P. Bouanich and C. Brodbeck, "Mesure des largeurs et des déplacements des raies de la bande  $0\leftarrow 2$  de CO autoperturbe et perturbée par  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}$  et  $\text{CO}_2$ ," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 13, no. 1, pp. 1–7, 1973.
- [114] K. Esteki, A. Predoi-Cross, C. Povey, S. Ivanov, A. Ghoufi, F. Thibault, and M. A. H. Smith, "Room temperature self- and  $\text{H}_2$ -broadened line parameters of carbon monoxide in the first overtone band: Theoretical and revised experimental results," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 203, pp. 309–324, 2017.
- [115] A. Padmanabhan, T. Tzanetakis, A. Chanda, and M. Thomson, "Study of pressure broadening effects of  $\text{H}_2$  on  $\text{CO}_2$  and CO in the near infrared region between 6317 and 6335  $\text{cm}^{-1}$  at room temperature," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 133, pp. 81–90, 2014.
- [116] M. Mengel, D. C. Flatin, and F. C. De Lucia, "Theoretical and experimental investigation of pressure broadening and line shift of carbon monoxide in collision with hydrogen between 8 and 600 K," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 9, pp. 4069–4075, 2000.
- [117] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*. Springer, 2008, vol. 2.
- [118] R. G. Gordon, "Semiclassical theory of spectra and relaxation in molecular gases," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 45, no. 5, pp. 1649–1655, 1966.

- [119] W. B. Neilsen and R. G. Gordon, "On a semiclassical study of molecular collisions. II. Application to HCl-argon," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 58, no. 10, pp. 4149–4170, 1973.
- [120] R. Shafer and R. G. Gordon, "Quantum scattering theory of rotational relaxation and spectral line shapes in H<sub>2</sub>-He gas mixtures," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 58, no. 12, pp. 5422–5443, 1973.
- [121] G. Birnbaum, "Microwave pressure broadening and its application to intermolecular forces," *Advances in Chemical Physics: Intermolecular Forces*, pp. 487–548, 1967.
- [122] D. A. Long, *The Raman effect*. John Wiley & Sons Ltd, 2002.
- [123] D. Paredes-Roibás, R. Z. Martínez, H. Jóźwiak, and F. Thibault, "Collisional line broadening and mixing in the Raman spectrum of CO perturbed by N<sub>2</sub>: Experimental measurements and theoretical calculations," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 275, p. 107868, 2021.
- [124] J. Bonamy, D. Robert, and C. Boulet, "Simplified models for the temperature dependence of linewidths at elevated temperatures and applications to CO broadened by Ar and N<sub>2</sub>," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 31, no. 1, pp. 23–34, 1984.
- [125] A. Lévy, N. Lacome, and C. Chackerian Jr, "Collisional line mixing," *Spectroscopy of the Earth's atmosphere and interstellar medium*, pp. 261–337, 1992.
- [126] J.-M. Hartmann, C. Boulet, and D. Robert, *Collisional Effects on Molecular Spectra*. Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [127] P. Rosenkranz, "Shape of the 5 mm oxygen band in the atmosphere," *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 23, no. 4, pp. 498–506, 1975.
- [128] R. Ciuryło and J. Szudy, "Line-mixing and collision-time asymmetry of spectral line shapes," *Physical Review A*, vol. 63, no. 4, p. 042714, 2001.
- [129] S. G. Rautian and I. I. Sobel'man, "The effect of collisions on the Doppler broadening of spectral lines," *Soviet Physics Uspekhi*, vol. 9, no. 5, p. 701, 1967.
- [130] L. Galatry, "Simultaneous effect of Doppler and foreign gas broadening on spectral lines," *Physical Review*, vol. 122, no. 4, p. 1218, 1961.
- [131] R. Z. Martínez and D. Bermejo, "Experimental determination of the rate of V-V collisional relaxation in <sup>14</sup>N<sub>2</sub> in its ground (X<sup>1</sup> Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) electronic state between 77 and 300 K," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 19, pp. 12 661–12 672, 2015.

- [132] F. Thibault, B. Corretja, A. Viel, D. Bermejo, R. Z. Martínez, and B. Bussery-Honvault, "Linewidths of  $C_2 H_2$  perturbed by  $H_2$ : experiments and calculations from an ab initio potential," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, no. 35, pp. 5419–5428, 2008.
- [133] J. Santos, P. Cancio, J. Domenech, J. Rodriguez, and D. Bermejo, "Accurate wavenumber measurement in high resolution stimulated Raman spectroscopy (SRS) by using an infrared standard.  $\nu_1$  fundamental of  $^{12}CH_4$ ," *Laser Chemistry*, vol. 12, no. 1-2, pp. 53–63, 1992.
- [134] G. Di Lonardo, L. Fusina, A. Baldan, R. Martínez, and D. Bermejo, "High resolution infrared and Raman spectroscopy of  $\nu_2$  and associated combination and hot bands of  $^{13}C^{12}CD_2$ ," *Molecular Physics*, vol. 109, no. 21, pp. 2533–2542, 2011.
- [135] J. L. Doménech Martínez, *Tesis doctoral: Espectroscopía Infrarroja de muy alta resolución. Construcción de un espectrómetro por diferencia de frecuencias*. Universidad Complutense de Madrid, 1990.
- [136] F. Thibault, R. Martinez, J. Domenech, D. Bermejo, and J.-P. Bouanich, "Raman and infrared linewidths of CO in Ar," *The Journal of chemical physics*, vol. 117, no. 6, pp. 2523–2531, 2002.
- [137] H. Foley, "The pressure broadening of spectral lines," *Physical Review*, vol. 69, no. 11-12, p. 616, 1946.
- [138] M. Mizushima, "The theory of pressure broadening and its application to microwave spectra," *Physical Review*, vol. 83, no. 1, p. 94, 1951.
- [139] G. Peach, "Theory of the pressure broadening and shift of spectral lines," *Advances in Physics*, vol. 30, no. 3, pp. 367–474, 1981.
- [140] G. Peach, "Unified theories of the pressure broadening and shift of spectral lines. I. General formulation for multipole interactions," *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 17, no. 13, p. 2599, 1984.
- [141] B. Al-Saqabi and G. Peach, "Unified theories of the pressure broadening and shift of spectral lines. II. Van der Waals interactions," *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 20, no. 6, p. 1175, 1987.
- [142] G. Herzberg, *Molecular Spectra and molecular structure. Vol. II*. Read Books Ltd, 2013.
- [143] D. Paredes-Roibás, R. Z. Martínez, and F. Thibault, "Measurements and calculations of collisional line broadening and mixing in the Raman spectrum of  $N_2$  perturbed by CO." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, p. 108560, 2023.



- [144] A. Faure, P. Jankowski, T. Stoecklin, and K. Szalewicz, "On the importance of full-dimensionality in low-energy molecular scattering calculations," *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, p. 28449, 2016.
- [145] F. Thibault, D. Paredes-Roibás, A. Viel, and R. Z. Martínez, "Measurements and calculations of collisional line parameters for Raman lines of CO perturbed by H<sub>2</sub>," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, *Enviado*.
- [146] M. F. L. Moal and F. Severin, "N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> broadening in the fundamental parameters band of CO," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, vol. 35, no. 2, pp. 145–152, 1986.
- [147] V. M. Devi, D. C. Benner, M. A. H. Smith, C. P. Rinsland, and A. W. Mantz, "Determination of self- and H<sub>2</sub>-broadening and shift coefficients in the 2-0 band of <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O using a multispectrum fitting procedure," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, vol. 75, pp. 455–471, 2002.
- [148] A. Predoi-Cross, C. Hnatovsky, K. Strong, J. R. Drummond, and D. C. Benner, "Temperature dependence of self- and N<sub>2</sub>-broadening and pressure-induced shifts in the J= 3 ← 0 band of CO," *Journal of Molecular Structure*, no. 695-696, pp. 269–286, 2004.
- [149] C. Penney, R. S. Peters, and M. Lapp, "Absolute rotational raman cross sections for N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub>," *JOSA*, vol. 64, no. 5, pp. 712–716, 1974.
- [150] W. R. Fenner, H. A. Hyatt, J. M. Kellam, and S. Porto, "Raman cross section of some simple gases," *JOSA*, vol. 63, no. 1, pp. 73–77, 1973.
- [151] L. A. Rahm, R. L. Farrow, M. Koszykowski, and P. Mattern, "Observation of an optical Stark effect on vibrational and rotational transitions," *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 8, p. 620, 1980.
- [152] R. Farrow and L. Rahm, "Optical Stark splitting of rotational Raman transitions," *Physical Review Letters*, vol. 48, no. 6, p. 395, 1982.
- [153] A. Owyong, R. A. Hill, and P. Esherick, "Optical Stark effects on pure-spin Raman transitions in molecular oxygen," *Optics letters*, vol. 8, no. 8, pp. 425–427, 1983.
- [154] R. Hill, A. Owyong, and P. Esherick, "Optical Stark effects in the stimulated Raman spectrum of molecular oxygen," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 112, no. 2, pp. 233–251, 1985.
- [155] W. Gardiner Jr, H. Pickett, and M. Proffitt, "Collisional linewidths of the EPR spectrum of molecular oxygen," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 74, no. 11, pp. 6037–6043, 1981.

- [156] S. Green, "Raman linewidths and rotationally inelastic collision rates in nitrogen," *The Journal of chemical physics*, vol. 98, no. 1, pp. 257–268, 1993.
- [157] J. R. Reitz, F. J. Milford, and J. M. T. C., *Fundamentos de la teoría electromagnética*, 1984.
- [158] Y.-R. Shen, *The principles of nonlinear optics*. Wiley, 1984.
- [159] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*. Academic press, 2020.
- [160] H. Rabin and C. Tang, *Quantum Electronics*. Academic press, 1976.
- [161] N. Bloembergen and Y.-R. Shen, "Quantum-theoretical comparison of nonlinear susceptibilities in parametric media, lasers, and Raman lasers," *Physical Review*, vol. 133, no. 1A, p. A37, 1964.
- [162] P. Maker and R. Terhune, "Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electric field strength," *Physical Review*, vol. 137, no. 3A, p. A801, 1965.
- [163] H. Bloembergen, N. Lotem and R. Lynch, "Infrared-laser-induced unimolecular reactions," *Indian J. Pure Appl. Phys*, vol. 16, p. 151, 1978.

## Capítulo 10

# Publicaciones

**10.1. Collisional line broadening and mixing in the Raman spectrum of CO perturbed by N<sub>2</sub>: Experimental measurements and theoretical calculations**



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Quantitative Spectroscopy &amp; Radiative Transfer

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jqsrt](http://www.elsevier.com/locate/jqsrt)

# Collisional line broadening and mixing in the Raman spectrum of CO perturbed by N<sub>2</sub>: Experimental measurements and theoretical calculations



Denís Paredes-Roibás<sup>a,b,1,\*</sup>, Raúl Z. Martínez<sup>a,2</sup>, Hubert Jóźwiak<sup>c,3</sup>, Franck Thibault<sup>d,4</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Estructura de la Materia, IEM-CSIC, Serrano 123, Madrid 28006, Spain

<sup>b</sup> Departamento de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), Paseo de la Senda del Rey 9, Madrid E-28040, Spain

<sup>c</sup> Institute of Physics, Faculty of Physics, Astronomy and Informatics, Nicolaus Copernicus University, Grudziadzka 5, Toruń 87-100, Poland

<sup>d</sup> Univ Rennes, CNRS, IPR (Institut de Physique de Rennes) UMR 6251, Rennes F-35000, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 1 June 2021

Revised 3 August 2021

Accepted 3 August 2021

Available online 4 August 2021

### Keywords:

Collisional broadening

Line mixing

Stimulated Raman spectroscopy

Quantum dynamical calculations

CO-N<sub>2</sub>

## ABSTRACT

We present a joint experimental and theoretical study of line broadening and mixing in the Q branch of the Raman spectrum of CO perturbed by N<sub>2</sub> at 77, 195 and 298 K. Advanced methods and facilities have been used for both aspects of the study: the experiments were conducted using a high-resolution stimulated Raman spectroscopy setup, while the calculations were performed using a quantum dynamical formalism and one of the most recent potential energy surfaces available. Line broadening coefficients were determined experimentally for rovibrational lines up to  $j = 11$  at 77 K,  $j = 15$  at 195 K and  $j = 19$  at 298 K, and calculated for lines up to  $j = 6$  at the three temperatures. Line mixing was also observed and coefficients measured for lines up to  $j = 8$  at 77 K and  $j = 5$  at 195 K, and again calculated up to  $j = 6$  at the three temperatures. A comparison shows an overall very good agreement between experiments and calculations for both sets of coefficients. Additional calculated data for the pure rotational R and S lines are also provided.

© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The CO-N<sub>2</sub> collisional system has been the object of numerous studies in the last decades. One of the attractions of the system lies in the possible formation of the CO-N<sub>2</sub> dimer and the study of its rovibrational energy levels, a topic that has seen a renewed interest in the last 10 years [1–4]. However, most of the attention this collisional system has received stems from its presence in a number of different environments and from the information that studies of its spectral features can provide about them. The closest of these environments is the Earth's atmosphere, mainly constituted by N<sub>2</sub> but with a trace presence of CO. The role of CO in different atmospheric processes like the CO-OH-CH<sub>4</sub> cycle [5,6], one of

the self-cleansing processes of the troposphere, coupled with the fact that part of this atmospheric CO originates from anthropogenic emissions [5], has attracted considerable interest.

Besides Earth, the presence of CO has been reported also in some bodies of our solar system with weak atmospheres that are covered by different ices. The sublimation of these ices produces atmospheres in which both CO and N<sub>2</sub> are present. This is the case of Pluto [7], Titan [8] and Triton [9], in which significant amounts of both molecules have been found by infrared spectroscopy. Furthermore, in exoplanetary atmospheres such as those of HD 209458b [10], HD 189733b [11] and WASP-12b [12], among other exoplanets [13], CO has also been detected. The possibility that CO plays a role in the formation of planetary hazes in these types of atmosphere has been explored [14].

Given that most of the measurements used for the remote determination of concentrations of molecular species, be it in the Earth's atmosphere, an exoplanetary atmosphere or an interstellar cloud, are obtained by spectroscopic means, both ground- and satellite-based, and that the shape of molecular spectra strongly depends on temperature and pressure changes, it is critical to have accurate knowledge of the pressure broadening and shift coefficients of the species under study at different temperatures for a

\* Corresponding author.

E-mail address: [denis.paredes@iem.cfmac.csic.es](mailto:denis.paredes@iem.cfmac.csic.es) (D. Paredes-Roibás).

<sup>1</sup> 0000-0003-4995-7252.

<sup>2</sup> 0000-0001-6554-324X.

<sup>3</sup> 0000-0001-6503-674X.

<sup>4</sup> 0000-0002-1279-8588.

successful extraction of the information contained in these spectra.

Other than atmospheric and astrophysical studies, there is also a number of technological applications in which the CO-N<sub>2</sub> system is involved. The most important one is probably combustion studies: the technique of coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS) is widely used for temperature measurement in combustion environments, usually through monitorization of the CARS spectrum of N<sub>2</sub> [15,16], but also for the determination of the concentration of species like CO [16], which often appear as minor combustion products. CARS has been used to determine temperatures and products concentration through monitorization of CO and N<sub>2</sub> spectra in combustion engines [17], diagnosis of solid propellants [18] or jet diffusions flames [19] among other combustion applications. Again, a good knowledge of the spectra of these molecules at different temperatures and pressures is key for the interpretation of the experimental data.

Due to the weak dipole moment of the CO molecule, the CO-N<sub>2</sub> collisional system can be studied using infrared (IR) spectroscopy. This is reflected in the large number of studies, both experimental and theoretical, performed on the P and R branches of the fundamental vibration of CO perturbed by N<sub>2</sub> carried out in the last decades. In particular, Nakazawa et al. [20,21] studied the R branch of CO self-perturbed and perturbed by N<sub>2</sub> at several temperatures. Drascher et al. [22] measured the collisional broadenings and shifts of R-branch lines perturbed by Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. Predoi-Cross et al. [23] studied the broadening and shifting of lines in the P and R branches of the rovibrational spectrum of CO perturbed by N<sub>2</sub> at 348 K. Besides the fundamental vibrational band, broadenings, shifts and asymmetries have also been measured in other IR-active bands like the  $v=0 \rightarrow 2$  [24] and  $v=0 \rightarrow 3$  [25] overtones. There are also a number of other works on specific pure rotational transitions such as  $j=0 \rightarrow 1$  [26–29],  $j=1 \rightarrow 2$  [29,30],  $j=2 \rightarrow 3$  [29,31],  $j=3 \rightarrow 4$  [29], and  $j=4 \rightarrow 5$  [32,33].

The only *ab initio* determination of CO linewidth parameters up to today was performed recently by Jóźwiak et al. [34] for the pure rotational R(0) line. The dynamical calculations to this end were performed on three recent potential energy surfaces (PES) for the CO-N<sub>2</sub> interacting pair [2–4]. We refer the reader to the numerous studies devoted to the R lines of CO perturbed by N<sub>2</sub> listed in Ref. [34].

Compared to the number of IR studies, experimental studies of CO perturbed by N<sub>2</sub> by means of Raman spectroscopy are scarce in the bibliography, and nearly all of them focus on pure rotational transitions. Afzelius et al. [35] obtained rotational CARS spectra in CO-N<sub>2</sub> mixtures in order to compare the experimental linewidths with the ones predicted by their model. More recently, collisional line broadening measurements on the pure rotational S branch of the Raman spectrum of CO perturbed by N<sub>2</sub> were performed by Hsu et al. [36]. An experimental study closer to the one presented in this article was conducted years ago by Roblin et al. [37]. CARS was used to record the Q branch of the fundamental vibration of CO perturbed by N<sub>2</sub>. The experiment, however, was performed at pressures between 1 and 100 atm, a much higher regime than the one explored in the present work, and the authors did not attempt to obtain experimental broadening or mixing coefficients.

Theoretical studies of line broadening and mixing coefficients for rovibrational Raman lines in this collisional system are also scarce. In the work of Roblin et al. [37], the transfer of intensity between lines due to line mixing was modeled via the semi-empirical modified energy gap law, the parameters of which were adjusted on the linewidths derived from the semi-classical method of Robert-Bonamy. The most recent calculation of Raman line broadening coefficients to date was performed by Afzelius et al. [38]. Using the Robert-Bonamy formalism, the authors calculated line broadening coefficients for the isotropic Raman Q branch lines

of the fundamental vibration of CO perturbed by N<sub>2</sub>, as well as for infrared R lines.

This work presents a study, both experimental and theoretical, of line broadening and mixing in the Raman spectrum of the fundamental vibrational band of CO perturbed by N<sub>2</sub> at 77, 195 and 298 K. Collisional line broadening and line mixing coefficients for the rovibrational lines in the Q branch of the band have been obtained by means of high resolution Raman spectroscopy and quantum dynamical calculations at three different temperatures. Both approaches are described in detail in the following sections.

## 2. Experimental part

### 2.1. Methods

The spectral line profiles analyzed in this work belong to rovibrational lines of the Q branch ( $\Delta j = 0$ ) in the Raman spectrum of the fundamental vibration ( $v=0 \rightarrow v=1$ ) of the molecule of CO perturbed by collisions with N<sub>2</sub>. The high resolution Raman spectra required for these analyses were obtained by means of an experimental setup based on the technique of stimulated Raman spectroscopy (SRS). SRS was initially demonstrated by Owyong with continuous (cw) laser sources [39], but the relatively low sensitivity of the technique led to the development of the quasi-continuous (quasi-cw) scheme in which one cw and one pulsed laser source are used [40,41]. Our setup follows this quasi-cw scheme. Through the years, different variations of the experimental setup have been used in our laboratory to obtain high resolution Raman spectra of rovibrational and pure rotational transitions for frequency [42], line profile [43] and even collisional energy transfer [44] studies. For the present work we set up a configuration similar to the one described in [45], with a number of relevant differences and modifications that are described in detail in the following paragraphs. An updated schematic layout of our setup is depicted in Fig. 1.

The cw probe beam is generated by a single-mode Ar<sup>+</sup> ion laser (Spectra-Physics 2080) tuned to the 529 nm emission line. The laser is frequency-stabilized and actively locked to a molecular reference, a hyperfine component of the electronic absorption spectrum of <sup>130</sup>Te<sub>2</sub> in the vapor phase. The transition at 18909.44611 cm<sup>-1</sup>, measured in our laboratory [46], has been used as reference throughout this work. The system is able to reach a linewidth, determined by the residual jitter, lower than 500 kHz ( $1.7 \times 10^{-5}$  cm<sup>-1</sup>). The output power of the laser is set to ~ 500 mW.

The pump beam is obtained by pulsed optical amplification of a cw tunable seed generated by a single-mode cw ring dye laser (Sirah Mattisse DS), operated with a solution of Rhodamine 6G for this experiment. A three-stage pulsed dye amplifier (Quanta-Ray PDA-1) with a solution of Kiton Red and pumped by the second harmonic of a 10 Hz Nd:YAG laser is used for the optical amplification of the cw seed. The resulting tunable pulses have near-Gaussian temporal and spectral shapes with ~ 12 ns of temporal full width at half maximum (FWHM) and ~ 70 MHz of spectral FWHM. Pulse energies of several tens of mJ can be reached.

Raman frequencies are obtained at any point by simple subtraction of the frequencies of the probe and pump beams. The frequency of the locked probe beam is well known and kept constant throughout the experiment, while the frequency of the tunable pump beam needs to be measured at every point (pulse). This task is performed by a high accuracy wavemeter (HighFinesse WSU-10), which provides a nominal accuracy of 10 MHz ( $3\sigma$ ) and is periodically calibrated using as a reference radiation a fraction of the frequency-locked probe beam.

Two different sample cells were used for this work, one made of Pyrex glass and the other one of stainless steel, in order to reach the various sample temperatures at which spectra were recorded.

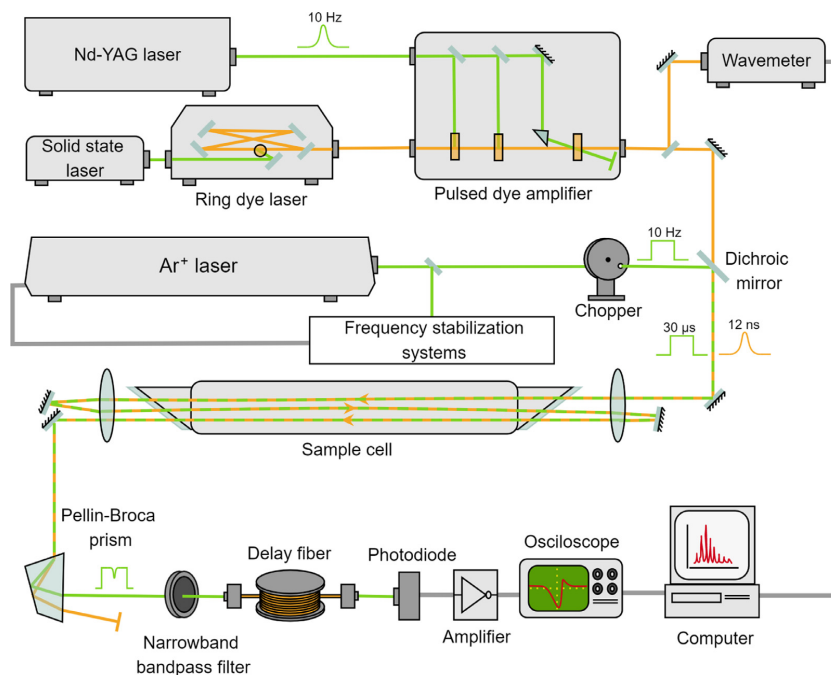


Fig. 1. Schematic experimental setup of the stimulated Raman loss experiment. For the sake of simplicity some of the elements mentioned in the text have been omitted.

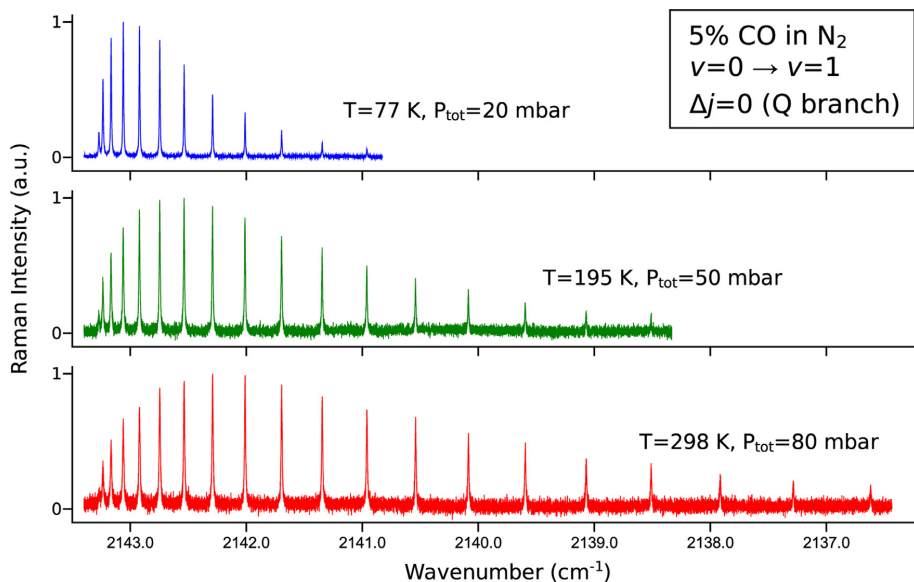
The Pyrex cell, consisting of a central cylindrical sample chamber and surrounding coolant and isolation chambers, has already been described in prior works [45,47]. In the present one it was used for the obtention of the 77 K spectra, with liquid nitrogen as coolant, and of the 298 K spectra. The stainless steel cell follows a similar design philosophy: an inner sample chamber of cylindrical shape with a length of  $\sim 90$  cm, an internal diameter of 2.5 cm and ultraviolet fused silica (UVFS) windows installed on both ends at Brewster's angle. The central part of this cylinder, up to a few centimeters from each end, is enclosed by a second, cuboidal-shaped stainless steel structure with its top face open (i.e. a stainless steel "box"). This box acts as a container for the coolant and allows the central body of the cell to be submerged in it. The outside of the box is insulated with a layer of styrofoam. This cell was used for the obtention of the 195 K spectra with dry ice as coolant.

Prior to its arrival to the sample cell, the probe beam goes through an electromechanical modulator ("chopper") synchronized with the Nd:YAG laser clock to produce square "pulses" of  $30 \mu\text{s}$  width at a repetition rate of 10 Hz to avoid saturation of the detection photodiode. The probe and pump beams, both vertically polarized, are spatially overlapped by means of a dichroic mirror, focused into the sample cell by an  $f = 500$  mm lens and recollimated by a similar lens after the cell. A triple pass is used to increase the sensitivity of the experiment. After this, the two beams are separated using two Pellin-Broca prisms. The pump beam is dumped, while the probe beam passes through a narrowband bandpass filter (Semrock MaxLine LL01-532-12.5) to block any residual pump light and is injected into a 100 m long multimode fiber. The role of the fiber is to introduce a delay of  $\sim 400$  ns in the detection of the Raman signal being carried by the probe beam, so that this detection and measurement stage is not affected by the electrical noise associated to the Q-switch electronics of the Nd:YAG laser. At the output of the fiber, the probe radiation is refocused on the surface

of a fast PIN photodiode (EG&G FND-100). The electrical output of this photodiode passes through a high-pass filter that removes the DC components and is fed to a transimpedance amplifier (FEMTO HCA-400M-5K-C), whose output is sent to a digital oscilloscope (Tektronix DPO7254) operating in Fast Frame (hardware-driven) mode. The oscilloscope, triggered synchronously by the Nd:YAG laser clock, digitizes and stores all the traces. Each one of these traces contains information about variations in the intensity of the probe laser in the temporal window corresponding to its interaction with a pump laser pulse inside the sample cell. Analyses of these data are performed in a separate computer with code specifically developed by us using the Matlab package, which carries out the necessary numerical integration of the traces as well as additional noise filtering, frequency assignment to each data point and other postprocessing tasks to produce the final Raman spectrum.

CO and  $\text{N}_2$  were provided by Air Liquide with purities  $>99.997\%$  and  $>99.999\%$  respectively. Prior to the obtention of CO- $\text{N}_2$  Raman spectra, several preparation runs were conducted with samples of pure CO at low pressures (2 to 8 mbar) and at the three temperatures of interest. These runs accomplished two main objectives:

- The determination of the Gaussian contribution present in the line profiles at each one of these temperatures. To this end, the experimental lines were fitted with Voigt profiles, and the results confirmed a minimal Lorentzian contribution, as expected at these pressures, and a dominant Gaussian contribution. This Gaussian contribution results from the convolution of the Doppler profile and the apparatus function, both of which are also Gaussian. Since the Doppler contribution for any line at a given temperature can be easily calculated, these measurements also allowed us to extract a value for the width of our Gaussian apparatus function, which was quantified as  $0.0021 \pm 0.0001 \text{ cm}^{-1}$  FWHM.



**Fig. 2.** Q-branch spectra of the fundamental band of CO perturbed by  $N_2$  at 77, 195 and 298 K. The nominal pressures have been selected to provide similar number densities.

- The determination of the optimum energy level for the pump pulses. While higher energies produce larger Raman signals, the spectral profiles also start to experience broadening and develop an asymmetry due to the AC Stark effect induced by the intense electromagnetic field of the laser pulses. Using a variable attenuator, trials were conducted at several pump pulse energies, and 10 mJ was determined to be the highest pulse energy past which –under our focusing conditions– Stark broadening started to be detectable in the line profiles. Consequently, all the spectra recorded for this work have been obtained with an energy of 10 mJ/pulse in the pump beam.

A CO partial pressure of 5% was used in all the CO- $N_2$  gas mixtures at all temperatures. The mixtures were prepared *in situ* in the same sample cell used to register the spectra and pressures were monitored at all times by means of capacitive gauges. After performing several tests, the following nominal pressure values were selected at each temperature:

- At 298 K, spectra were recorded at 20, 50, 80, 120 and 160 mbar of total pressure.
- At 195 K, spectra were recorded at 10, 25, 50, 80 and 110 mbar.
- At 77 K, spectra were recorded at 5, 12.5, 20, 30, 40 and 60 mbar.

Every spectrum was recorded at least twice at each nominal pressure. The scan speeds were adjusted according to the width of the spectral lines being registered, typically between 30 and 60 MHz/s. This translated into the experimental line profiles being sampled with between 40 and 60 points per FWHM.

## 2.2. Experimental results

Fig. 2 presents three Q-branch spectra of CO perturbed by  $N_2$  recorded in the course of this work, each one of them registered at one of the three selected temperatures. The nominal pressures of the spectra in the figure have been chosen so that the number densities of CO in the sample cell were similar for the three spectra, and they have been normalized to have the same maximum

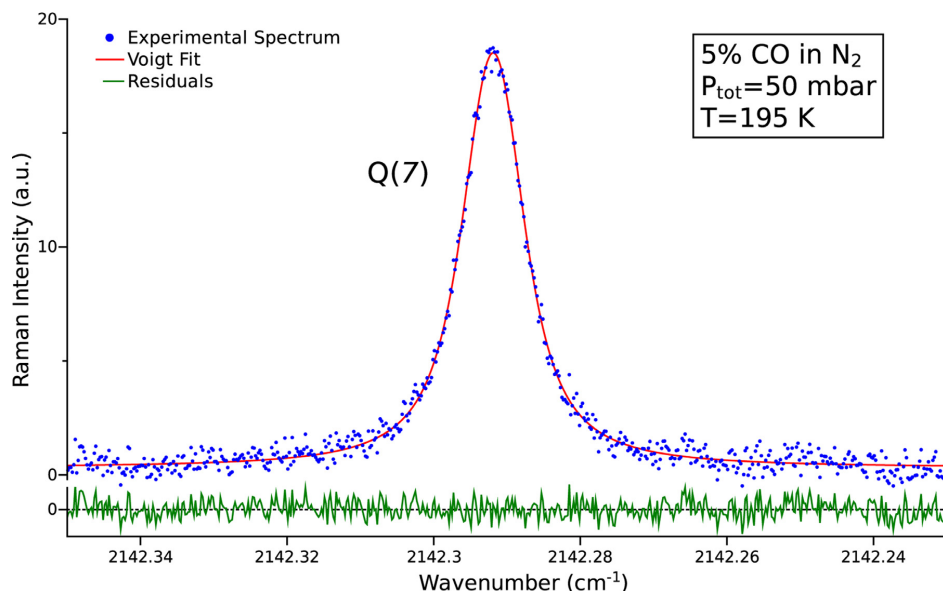
height. A simple visual inspection of the baseline noise reveals how, as temperature is reduced, the signal-to-noise (S/N) ratio of the spectrum improves due to the total population of the  $v=0$  vibrational level being distributed among fewer rotational states. An additional contributing factor is that the peaks in the three spectra being compared get slightly narrower due to the diminishing Doppler width.

For the 298 K spectra, rovibrational lines from Q(0) to Q(19) of the band could be registered with a good enough S/N ratio to provide reliable broadening data at all the pressures detailed at the end of Section 2.1. This interval is reduced to Q(0)–Q(15) at 195 K and Q(0)–Q(11) at 77 K. Despite the relatively low pressures used, the close proximity between rovibrational components in the band is enough to also produce detectable line interference, especially in the band head. We were able to obtain line mixing coefficients for all lines between Q(0) and Q(8) at 77 K and between Q(0) and Q(5) at 195 K. At 298 K, the poorer S/N ratio of the spectra prevented a similar determination, so we are unable to provide line mixing coefficients at this temperature.

The initial analysis of the line profiles in the spectra was carried out by performing multi-peak fits of the whole Q-branch spectrum. This procedure was conducted independently for each spectrum obtained at a given temperature and pressure. For the selection of the profiles used in the fits, and given that our spectra were obtained in a relatively low pressure range and that the two colliding molecules have the same mass, we initially considered a soft-collision (Galatry) profile. However, after testing the profile with different isolated lines in the spectra at different pressures, it became clear that no significant deviation from a Voigt profile (i.e., no Dicke narrowing) could be detected, at least under our experimental conditions and S/N ratio. Thus, Voigt profiles were selected for the fits. Notice that this initial analysis does not take into account the possible existence of line mixing.

The Voigt fits were initially conducted with both the Gaussian and Lorentzian widths left unconstrained for each line. After verifying that the Gaussian widths obtained across the whole band matched the one previously determined from the spectrum of pure



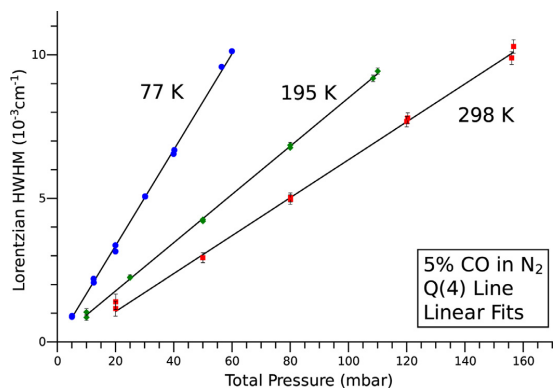


**Fig. 3.** Example of a Voigt fit of the Q(7) rovibrational line at 195 K and a total pressure of 50 mbar. The Gaussian and Lorentzian widths are 0.00450 and 0.00795  $\text{cm}^{-1}$  respectively. Residuals are plotted in the same vertical scale as the experimental spectrum.

CO at that temperature within the error of the fit for most of the lines, these Gaussian widths were constrained to that value for all lines and the Voigt fits were repeated, this time with only the Lorentzian width unconstrained. This procedure allows a more accurate determination of the Lorentzian widths of the weakest lines in the band, as well as being particularly useful when there is a large difference between the Gaussian and Lorentzian contributions to the line profile. Fig. 3 presents an example of one of the Voigt fits of an isolated rovibrational line at 195 K. No special pattern can be observed in the residuals.

Following this fitting procedure, a set of Lorentzian widths at different pressures is extracted for each rovibrational component of the band at each temperature. These widths are then subjected to a simple linear fit, the slope of which renders the collisional broadening coefficient for each line. Fig. 4 presents an example of the fits corresponding to the Q(4) line at the three temperatures of reference. It is clearly visible how the error bars assigned to the experimentally determined half widths at half maximum (HWHM) are larger for the higher temperatures. Despite this, and except for the first lines of the band—for which line mixing is noticeable as discussed below—the variation of the collisional widths with pressure is remarkably well fitted by this linear model in the range of pressures under study.

For the very first lines of the band, however, the residuals indicate that the use of Voigt profiles is not totally satisfactory. The effect, although subtle in our spectra at the relatively low pressures at which we have worked, indicates the presence of line mixing and is especially visible at 77 K due to the more favorable S/N ratio. Line mixing can be thought of as the consequence of an interference between the different paths that a molecule in a certain initial state can take to reach a final excited state ( $v=0, j=j \rightarrow v=1, j=j$  in our Q-branch example) when it is optically excited in the presence of significant collisional relaxation. Molecular collisions open new potential transition paths in which—for example—a molecule in  $v=0, j=j$  could first be collisionally promoted to  $v=0, j=j+1$ , then undergo radiative excitation (in our case via a



**Fig. 4.** Variation of the Lorentzian HWHM with pressure for the Q(4) line at the three experimental temperatures. The black lines represent linear fits of the data at each temperature. Error bars represent 1 standard error. Due to the small magnitude of the error intervals they are contained within the symbols at 77 K.

Raman process) to  $v=1, j=j+1$ , and finally relax, again through collisions, to  $v=1, j=j$ . This is an alternative path to the direct optical one with the same departure and destination states and with the optical part of the excitation having taken place through a different Q-branch transition. The presence of these alternative paths creates an interference that appears as cross-terms in the calculation of the transition probabilities [48,49]. In density matrix formalism, this phenomenon is characterized as a flow between different components of the optical coherence, i.e., the off-diagonal terms of the density matrix which couple different states of the active molecule, mediated by collisions [50,51].

From an observational point of view, line mixing manifests itself as a transference of intensity from one region of the spectrum to

another, thus altering the overall shape of the spectral band, sometimes dramatically if the coupling between lines is very strong. In a case like ours, in which the low pressures used produce only moderate line overlapping, the coupling is weak and an adequate line mixing model, as confirmed by prior works on this very band [52,53], is the profile of Rosenkranz [54]. Following Eq. (17) in Ref. [53] and Eq. (1) in Ref. [55] the intensity profile of the band at a given pressure can be described by the expression

$$I(\omega) = \sum_j S_j \frac{\Gamma_j + Y_j(\omega - \omega_j - \Delta_j)}{(\omega - \omega_j - \Delta_j)^2 + \Gamma_j^2}. \quad (1)$$

In this expression  $S_j$  are the line weights,  $\Gamma_j$  and  $\Delta_j$  are the collisional linewidths (HWHM) and shifts,  $\omega_j$  are the central frequencies of the unperturbed lines and  $Y_j$  are the line mixing coefficients. The parameters  $\Gamma_j$ ,  $\Delta_j$  and  $Y_j$  have a linear dependence with pressure in Rosenkranz's first-order approximation [54]. The shape of the whole band can thus still be calculated as a sum of the independent contributions of each rovibrational component, which can in turn be separated into one Lorentzian and one dispersive contribution. This expression accounts for the purely collisional contribution to the experimental linewidths: in order to compare it to the experimental spectra, the result of Eq. (1) needs to be convolved with the Gaussian contributions (Doppler + apparatus function) present in our spectra. To this end, a minimization Matlab code was developed to calculate a synthetic Rosenkranz profile according to Eq. (1), perform the convolution with the known Gaussian component numerically, and find the values of the parameters in Eq. (1) that minimize the difference between the calculated and experimental bands. When this code is run on an experimental spectrum, we obtain fitted values for the  $Y_j$  line mixing coefficients and  $\Gamma_j$  Lorentzian linewidths of each Q(j) rovibrational component of the band at that pressure and temperature. Line shifts in this band are expected to be between one and two orders of magnitude smaller than line broadenings [56–60], so we ignore them by simply considering  $(\omega_j - \Delta_j)$  a single parameter in the fit. For a given rotational component Q(j) at a given temperature several  $Y_j$  are obtained, one for each pressure at which the band has been recorded. By simply performing a linear fit of these  $Y_j$  coefficients against the pressure we obtain as slope a pressure-independent line mixing coefficient for that rotational line that we denote by  $Y_j^p$ , with  $Y_j^p \cdot p = Y_j$ .

The procedure described above was attempted with all the spectra recorded for this work at all temperatures, but the S/N ratio of the 298 K spectra did not allow a reliable determination of the line mixing coefficients from the experimental data. We have been able to obtain values for the coefficients and their associated collisional linewidths for the rovibrational lines between  $j = 0$  and  $j = 8$  at 77 K and between  $j = 0$  and  $j = 5$  at 195 K. An example of one of the fits of the experimental spectra, in this case at 77 K, is presented in Fig. 5, with the Lorentzian and dispersive contributions to the overall fit displayed separately. As expected, the Raman scattering is sublorentzian in the high wavenumber side of the band head while it is superlorentzian in the first microwindows.

The deviations of the Lorentzian linewidths  $\Gamma_j$  obtained from convolved Rosenkranz profiles with respect to the ones obtained with Voigt profiles are noticeable only for the first rovibrational lines of the band, with Q(0) being the most affected one. They become negligible, for our standard error intervals, beyond Q(3), where the widths determined by both the Voigt and Rosenkranz models converge. To illustrate the error introduced by the hypothetical neglect of line mixing in the analysis of these first components, Fig. 6 presents, for Q(0) at 77 K, a comparison between the Lorentzian linewidths extracted from the spectra at different pressures with the Voigt and Rosenkranz models. When a linear

fit is used on both sets of data to determine the collisional broadening coefficient it is clear that the Voigt data consistently underestimates the width of the rotational line. Since the effect grows markedly with pressure, the widths at higher pressures are more affected and a “blind” linear fit of Voigt data would end up yielding a significantly lower (~20%) value for the collisional broadening coefficient for this line.

Experimental values for the collisional broadening coefficients of CO perturbed by N<sub>2</sub> at 77, 195 and 298 K are plotted on Fig. 7. The coefficients at 77 and 195 K have been obtained using the Rosenkranz model described above, which renders the same result as a multi-peak Voigt fit for  $j > 3$ , while the ones at 298 K have been obtained with Voigt profiles.

Fig. 8 presents the values obtained for the  $Y_j^p$  line mixing coefficients. It is clear that the effect of line mixing in the spectrum is more noticeable in the first lines but becomes smaller as  $j$  grows and line overlap decreases.

The determination of the theoretical values reported in Figs. 7 and 8 is discussed in the next section. Before doing so, some experimental aspects merit to be further discussed. We considered but rejected the possibility of introducing a correction in the coefficients to account for CO self-perturbation: according to the bibliographic data available at 298 K, both experimental [52] and calculated [38], the line broadening coefficients for the Raman lines of pure CO in its Q branch have values that are only between 1 and 10% higher, depending on the rotational quantum number, than the coefficients we have obtained for the same lines in the CO-N<sub>2</sub> system. That the difference is small is not surprising given that both molecules have similar masses and the dipole moment of CO is rather weak. Since our CO-N<sub>2</sub> mixtures contain a 5% of CO, and working under the assumption of a simple additive behavior, our experimentally determined coefficients for CO-N<sub>2</sub> would be overestimating the “real” coefficients by a maximum of 0.5% in the worst case. This is significantly smaller than the uncertainty associated to our measurements (see Fig. 7). One final aspect that needs to be addressed in order to perform a comparison between our experimental broadening and mixing coefficients and calculated ones is the influence of the experimental polarization arrangement on the isotropic/anisotropic origin of the intensity of the spectral lines. Besides the population and degeneracy of the rovibrational levels, the observed intensity of a Q-branch Raman transition depends on the Placzek-Teller coefficients, the polarizability tensor invariants and the polarizations of the excitation and scattered radiations in the experimental layout. For an arrangement with parallel polarizations in the two beams, like the one we have used in this experiment, the dependence of the intensity  $I_j$  of a given line Q(j) on these factors is described by the equation [61]

$$I_j \propto \alpha'^2 + \frac{4}{45} \frac{j(j+1)}{(2j-1)(2j+3)} \gamma'^2, \quad (2)$$

where  $\alpha'$  and  $\gamma'$  are the derivatives of the trace and anisotropy invariants, respectively, of the Raman polarizability tensor. From Eq. (2) it clearly follows that the intensity of a Raman Q-branch transition recorded with parallel polarizations has both an isotropic (dependent on  $\alpha'$ ) and an anisotropic (dependent on  $\gamma'$ ) contribution, with only the Q(0) line being always purely isotropic. In order to calculate these contributions, we rewrite Eq. (2) as

$$I_j \propto 1 + \frac{4}{45} \frac{j(j+1)}{(2j-1)(2j+3)} \left(\frac{\gamma'}{\alpha'}\right)^2. \quad (3)$$

The ratio  $\left(\frac{\gamma'}{\alpha'}\right)$  can be obtained from the total band depolarization ratio, defined as

$$\rho = \frac{3\gamma'^2}{45\alpha'^2 + 4\gamma'^2} \quad (4)$$

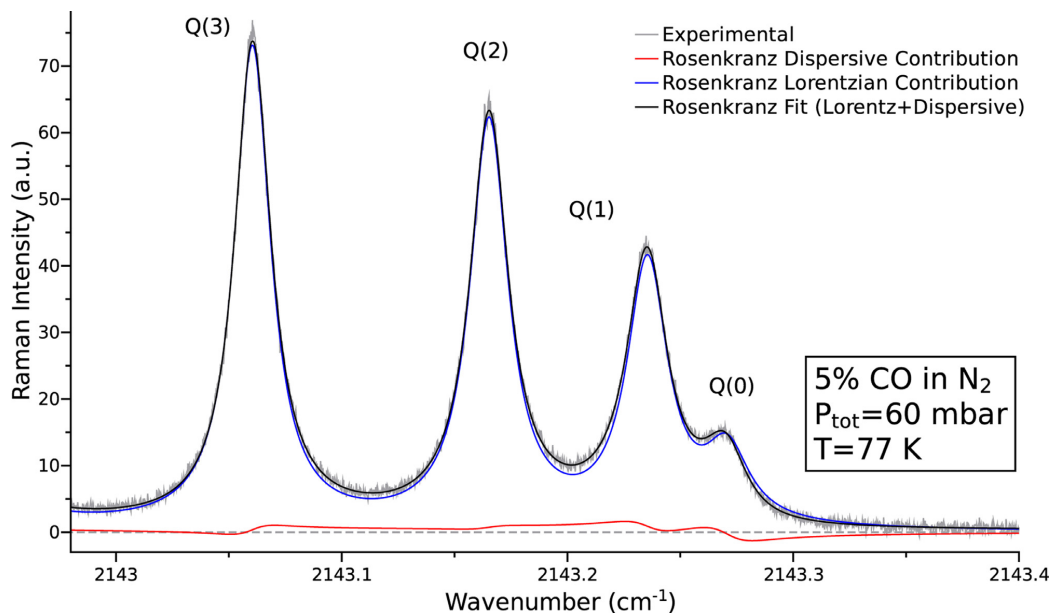


Fig. 5. Rosenkranz fit of the first CO Q-branch lines at 77 K and a total pressure of 60 mbar. The Lorentzian and dispersive contributions to the overall Rosenkranz profile are displayed separately to illustrate their relative magnitudes. They have already been convolved with a Gaussian function of  $0.0033 \text{ cm}^{-1}$  FWHM in order to reproduce the experimental data.

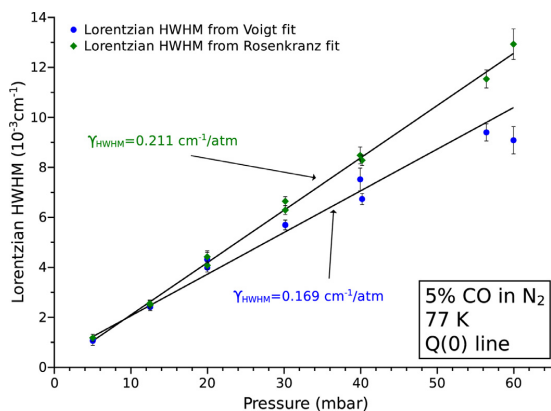


Fig. 6. Comparison of linear fits of the collisional HWHMs extracted for Q(0) at 77 K using a Voigt profile (circles) and a Rosenkranz profile (diamonds). Error bars represent 1 standard error.

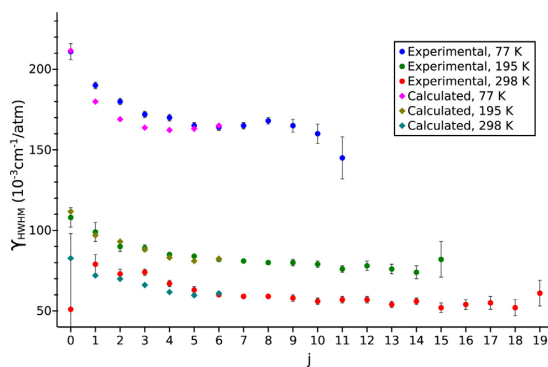


Fig. 7. Comparison between experimental and calculated values for the pressure broadening coefficients of CO in N<sub>2</sub> at 77, 195 and 298 K. Error bars in the experimental data represent 1 standard error.

Table 1  
Calculated percentage of isotropic and anisotropic intensity in the Raman Q-branch lines of the CO fundamental recorded with parallel polarizations.

<i>j</i>	0	1	2	3	4	5	6
<i>I</i> <sub>ISO</sub>	100%	92.68%	94.66%	95.00%	95.12%	95.18%	95.22%
<i>I</i> <sub>ANISO</sub>	0%	7.32%	5.34%	5.00%	4.88%	4.82%	4.78%

and for which several experimental measurements are available. These have been gathered in a previous work [53], where a value of  $2.22 \pm 0.05$  was proposed for  $\left(\frac{\gamma'}{\alpha'}\right)^2$ . Based on this number, Table 1 presents the calculated percentage of isotropic and anisotropic contributions to the intensity of the first components of the Q branch of CO. It can be seen that the anisotropic contribution is usually very small, of the order of five percent of the total intensity (it approaches 4.7% asymptotically). This is the reason why Q-branch Raman spectra of vibrations with low depolarization ratios like the present one are often approximated as

“isotropic spectra”, even though technically they are not purely isotropic beyond Q(0). The broadening and mixing coefficients we have obtained experimentally are thus a mixture of isotropic and anisotropic coefficients, but if to the small relative size of the anisotropic contribution we add the fact that the isotropic and anisotropic coefficients are normally very close in value (see for

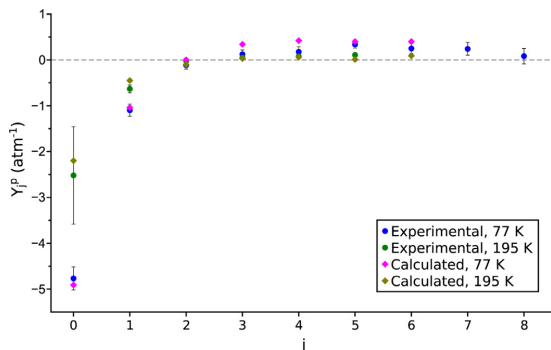


Fig. 8. Comparison between experimental and calculated values for the Rosenkranz line mixing coefficients  $Y_p^p$  of CO in  $N_2$  at 77 and 195 K. Error bars in the experimental data represent 1 standard error.

example Ref. [47], where both sets of broadening coefficients are calculated for a different collisional system) we can conclude that for this band our sets of experimental coefficients can be safely compared to isotropic calculated coefficients without introducing significant errors.

### 3. Theoretical part

#### 3.1. Potential energy surface

In the present work, quantum dynamical calculations were performed on the CO- $N_2$  potential energy surface of Liu et al. [2] already described and used by some of us in Ref. [34]. The Jacobi coordinates are described in the two preceding publications. Let us denote the CO and  $N_2$  monomers by the subscripts  $A$  and  $B$ . The nitrogen molecule bond length is fixed to its experimental ground state value,  $r_B = 1.100068$  Å resulting in a 5-dimensional potential  $V(r_A, R, \theta_A, \theta_B, \phi)$ . This dimension reduction is not a problem in our case, since  $N_2$  is the perturbing molecule and remains in its vibrational ground state in a wide range of temperatures relevant for our spectroscopic study. The code provided by Liu et al. [2] to generate their PES allows to average the PES over the intramolecular CO distance,  $r_A$ . We are thus able to consider the CO molecule either in its ground or first excited vibrational states. We furthermore denote this average over the CO vibrational wave functions  $\chi_v(r_A)$  with  $v = 0$  or 1 by:

$$\langle V(r_A, R, \theta_A, \theta_B, \phi) \rangle_{v=0} = \int_0^\infty \chi_v(r_A) V(r_A, R, \theta_A, \theta_B, \phi) \chi_v(r_A) dr_A. \quad (5)$$

We therefore neglect the rotational dependence of the CO wave functions, a limitation not severe for this molecule in its first rotational states.

For computing facilities these two PESs have been developed over bispherical harmonics:

$$\langle V(r_A, R, \theta_A, \theta_B, \phi) \rangle_{v=0} = \sum_{L_A, L_B, L} \langle V_{L_A, L_B, L}(r_A, R) \rangle_{v=0} I_{L_A, L_B, L}(\theta_A, \theta_B, \phi). \quad (6)$$

The angular functions are expressed in terms of spherical harmonics tied to the CO and  $N_2$  monomers [34,45,62–64]:

$$I_{L_A, L_B, L}(\theta_A, \theta_B, \phi = \phi_A - \phi_B) = \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} \times \sum_m (L_A m L_B - m | L_A L_B L 0) Y_{L_A, m}(\theta_A, \phi_A) Y_{L_B, -m}(\theta_B, \phi_B), \quad (7)$$

where  $(\dots | \dots)$  are Clebsch-Gordan coefficients and  $|m| \leq \min(L_A, L_B)$ . For computing reasons<sup>5</sup> we have retained 94 potential radial coupling terms for both vibrational states,  $\langle V_{L_A, L_B, L}(r_A, R) \rangle_{v=0}$ , with  $L_A = 0, 1, \dots, 10$ ,  $L_B = 0, 2, \dots, 8$ ,  $|L_A - L_B| \leq L \leq L_A + L_B$  and  $L_A + L_B + L$  even. Following Green [65,66] and MOLSCAT [67] idiosyncratic normalisation, the radial terms were obtained via Gauss-Legendre quadratures over the  $\theta$ 's and a Chebyshev quadrature over  $\phi$ :

$$\begin{aligned} \langle V_{L_A, L_B, L}(r_A, R) \rangle_{v=0} &= \frac{8\pi^2}{2L+1} \\ &\times \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{+1} d(\cos\theta_A) \int_{-1}^{+1} d(\cos\theta_B) \\ &\langle V(r_A, R, \theta_A, \theta_B, \phi) \rangle_{v=0} I_{L_A, L_B, L}(\theta_A, \theta_B, \phi). \end{aligned} \quad (8)$$

The first radial coupling terms are presented in Fig. 2 of Ref. [34]. They were generated on a regular grid from 4 to 200 bohrs with a constant step size of 0.2 bohrs.

#### 3.2. Quantum dynamical methods

In order to obtain scattering matrix elements to derive the line shape parameters (see below) we have used (for historical reasons) both the MOLSCAT code 14 [67] and the version recently published by Hutson and Sueur [68]. The close coupling (CC) method is the most accurate but unfortunately also the most time consuming. For the present system, as already discussed by Jóźwiak et al. [34] such calculations are not easy to carry<sup>6</sup> despite the ortho/para disparity in nitrogen that allows us to perform separate calculations for CO-o $N_2$  and CO-p $N_2$ . Neglecting any vibrational coupling terms we have performed four sets of calculations: two for CO-o $N_2$  or -p $N_2$  with the CO molecule in either  $v=0$  or  $v=1$ . Close coupling calculations were performed for total energies from 0.1  $\text{cm}^{-1}$  to a maximum of 300  $\text{cm}^{-1}$  and the coupled states approximation (CSA) was used up to 506  $\text{cm}^{-1}$ . Above this energy even the CSA is too time consuming. Readers interested in the CSA may consult Ref. [34] and references therein. The necessary generalized cross sections to compute the line shape parameters were obtained by different methods described in the next sections.

#### 3.3. Generalized cross sections

Following the pioneering work of Hess [69], the so-called generalized Hess method (GHM) provides the spectroscopic cross sections [70,71] for a spectroscopically active diatomic molecule in a bath of diatomic molecules:

$$\begin{aligned} \sigma_\lambda^{(q)}(v_i j_i', v_f j_f'; v_i j_i, v_f j_f'; j_2, j_2'; E_{kin}) \\ = \frac{\pi}{k^2} (-1)^{(\lambda + j_j - j_j' + j_2 - j_2')} \begin{pmatrix} j_i' \\ j_i \end{pmatrix}^{1/2} \\ \times \sum_{\ell, \ell', \bar{\ell}, \bar{\ell}'} (|\ell\rangle [\ell'] [\bar{\ell}] [\bar{\ell}'])^{1/2} i^{(\ell - \ell' - \bar{\ell} + \bar{\ell}')} (-1)^{\ell - \bar{\ell}'} \\ \times \begin{pmatrix} \ell & \bar{\ell} & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & \bar{\ell}' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

<sup>5</sup> Close coupling calculations are very time consuming and moreover we encountered memory size problems using more terms in this expansion.

<sup>6</sup> As an example, for CO-o $N_2$  at a total energy of 300  $\text{cm}^{-1}$  with a basis of 417 triplets  $(j_1, j_2, j_{12})$  and a total angular momentum  $J = 100$ , the number of open channels  $(j_1, j_2, j_{12}, l)$  is 3050.

$$\begin{aligned}
& \times \sum_{J_f} |J| \bar{J} \sum_{L, L', \bar{L}'} (|L| |L'| |L'|)^{1/2} \begin{Bmatrix} \lambda & \bar{\ell} & \ell' \\ j_2' & L' & \bar{L}' \end{Bmatrix} \\
& \times \begin{Bmatrix} \lambda & \bar{\ell} & \ell \\ j_2 & L & \bar{L} \end{Bmatrix} \begin{bmatrix} L & L' & j_f & j_f' \\ \bar{L} & j_i & \bar{L}' & j_i' \\ \lambda & j_f & J & j_i \end{bmatrix} \\
& \times \left[ \delta_{j_i j_i'} \delta_{j_f j_f'} \delta_{j_2 j_2'} \delta_{\ell \ell'} \delta_{\bar{\ell} \bar{\ell}'} \delta_{L L'} \delta_{L' L'} - \langle v_i j_i(j_2 \ell) L | S^J(E_{T_{12}}) | v_i j_i'(j_2' \ell') L' \rangle \right. \\
& \left. \times \langle v_f j_f(j_2 \bar{\ell}) \bar{L} | S^J(E_{T_{12}}) | v_f j_f'(j_2' \bar{\ell}') \bar{L}' \rangle \right]. \quad (9)
\end{aligned}$$

S-matrix elements are evaluated at the total energies  $E_{T_{12}} = E_{kin} + E_{v_i j_i} + E_{j_2}$  and  $E_{T_{12}} = E_{kin} + E_{v_f j_f} + E_{j_2}$ ,  $k$  is the modulus of the wave vector associated with the relative collisional energy,  $E_{kin} = (\hbar k)^2 / 2\mu$ , with  $\mu$  the reduced mass of the CO-N<sub>2</sub> system. These cross sections are expressed in Å<sup>2</sup> [72–74]. The vibrational quantum number  $v_2$  has been omitted since it is always 0 in our case for the nitrogen molecule. In Eq. (9), primes indicate post-collisional values,  $v_i j_i, v_f j_f$  designates a CO optical transition (denoted  $|l\rangle$ ) later on) and  $v_i j_i', v_f j_f'$  a line ( $|l'\rangle$ ) later on) to which the line  $|l\rangle$  is coupled by collisions.  $q$  designates the line type ( $q = 0$  for an isotropic Raman transition,  $q = 1$  for an electric dipole transition,  $q = 2$  for an anisotropic Raman transition). The coupling scheme is  $\bar{j}_2 + \bar{\ell} = \bar{L}$ , which in turn is coupled to the rotational angular momentum of the active molecule,  $j_i$ , to give the total angular momentum  $J$ .  $[X]$  stands for  $2X+1$ ,  $(: : :)$  refers to the 3-j symbol and  $\begin{bmatrix} : & : & : \\ : & : & : \\ : & : & : \end{bmatrix}$  to the 12-j symbol of the second

kind [75]. Eq. (9) leads to two kinds of cross-sections depending on the  $\lambda$  value, the rank of the velocity of the active molecule. For  $\lambda = 0$  one recovers [70–72,76,77] the standard generalized spectroscopic cross section [48,49] leading to the relaxation matrix [78,79]. The simplified expression of Eq. (9) for the diagonal cross sections (pressure broadening and shift) is given by equations 4–6 of Ref. [80] in the case of isotropic Raman Q lines. The  $\lambda = 1$  value is associated with velocity-changing collisions. Finally, Eq. (9) is valid whatever the kind of the optical transition and allows the calculations of both the diagonal and off-diagonal cross sections. Since in the present study we are dealing with the Q lines in Eq. (9) we have  $j_i = j_f$  and  $j_i' = j_f'$  as well.

Starting from Eq. (9), specialized to the Q(0) line for which  $j_i = j_f = 0$ ,  $v_i = 0$  and  $v_f = 1$ , we have performed a full CC calculation using our GHM code [81] to determine the diagonal cross sections in the cases  $\lambda=0$  and  $\lambda=1$  (note that in MOLSCAT codes the calculation of such cross sections is not implemented). Because the present experiment cannot allow to see the effects of the velocity-changing collisions, tied to  $\lambda=1$ , on the spectral line shapes, the theoretical velocity changing collision frequencies are only presented in Appendix A. The exact pressure broadening coefficients obtained by this method are also provided in this Appendix.

As stated above, for  $\lambda = 0$  the real part of the diagonal ( $|l\rangle = |l'\rangle$ ) cross section is the pressure broadening cross sections which includes two contributions, one coming from elastic collisions and one coming from the inelastic ones for the active molecule [79,80,82–84]. The neglect of the first contribution leads to the so-called random phase approximation (RPA):

$$\begin{aligned}
& \sigma_0^{(q)}(v_i j_i, v_f j_f; v_i j_i, v_f j_f; j_2 j_2') \\
& = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{j_1 \neq j_i} \sigma(v_i j_i j_2 \rightarrow v_i j_1 j_2') + \sum_{j_1 \neq j_f} \sigma(v_f j_f j_2 \rightarrow v_f j_1 j_2') \right\}. \quad (10)
\end{aligned}$$

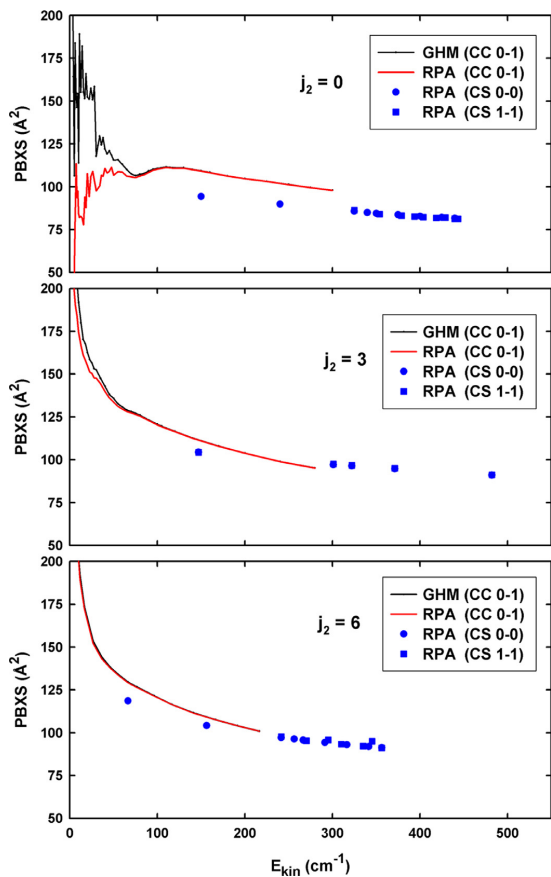


Fig. 9. Partial pressure broadening cross sections, as a function of the kinetic energy, for the Q(0) line and  $j_2 = 0, 3$  and 6. The black line is the result of our GHM code [81], this is the most exact calculation; red lines are the CC results of the RPA (see text); blue squares and disks are the results of our CSA calculations either in  $v=0$  or in  $v=1$  [88].

We furthermore define a partial pressure broadening cross section as

$$\sigma_0^{(q)}(j_i, j_f; j_i, j_f; j_2) = \sum_{j_2'} \sigma_0^{(q)}(j_i, j_f; j_i, j_f; j_2, j_2') \quad (11)$$

whatever the method used for determining it (we have dropped the  $v$ 's for short). Figures 9 and 10 provide examples of such partial cross sections for the Q(0) and Q(6) lines of the fundamental CO band. One can check that the RPA is accurate for kinetic energies larger than about 50 cm<sup>-1</sup>, and that the summations of bi-states to bi-states ordinary cross sections are very similar in both vibrational states ( $v = 0$  and 1). The first fact is related to the predominant importance of the inelastic collisions for this system, at least for kinetic energies larger than  $\sim 50$  cm<sup>-1</sup>, as it is for comparable ones (e.g. CO-Ar [47], CO<sub>2</sub>-He [85] or -Ar [86]). The second observation is due to the fact that the vibrationally averaged PESs in  $v = 0$  and in  $v = 1$  are very similar and that the rovibrational energy levels spacing is very close in both CO vibrational states. Moreover, these figures show that the CSA is quite good, as expected as the kinetic energy and  $j_2$  increase. In addition, even if it is not obvious from these figures, these partial cross sec-

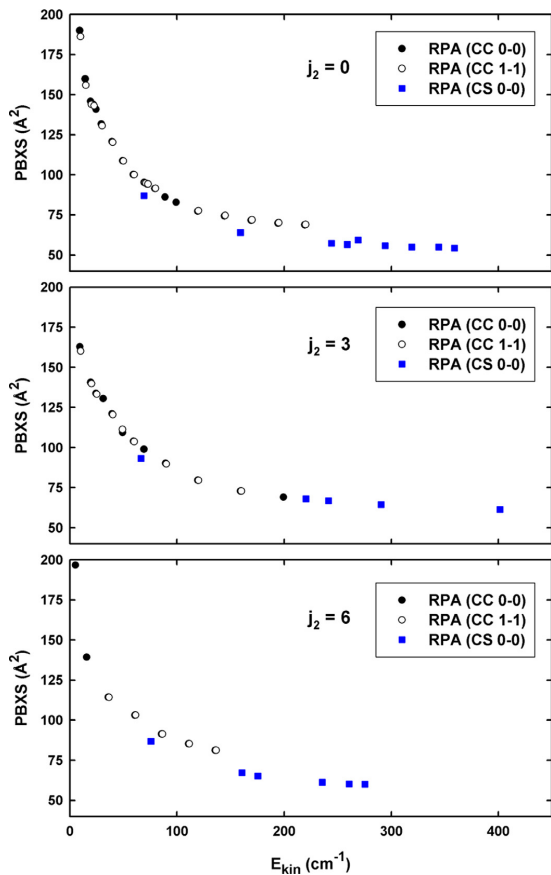


Fig. 10. Partial pressure broadening cross sections, as a function of the kinetic energy, for the Q(6) line and  $j_2 = 0, 3$  and 6. The black disks result from bi-states to bi-states CC XS in  $v=0$ ; black circles result from bi-states to bi-states CC XS in  $v=1$ ; blue squares are the results of our CSA calculations in  $v=0$ .

tions are very similar as  $j_2$  increases; this point has been extensively discussed for this system in Ref. [34] (see Fig. 6 therein) and shown in previous works ( $N_2$ - $H_2$  [62],  $C_2H_2$ - $H_2$ , - $D_2$  [45,87],  $C_2H_2$ - $N_2$  [64] and  $N_2$ - $N_2$  [43]). Consequently, for  $j_2 > 7$  we have set the partial pressure broadening cross section (Eq. (11)) equal to a weighted sum of ortho and para contributions determined for  $j_2 \leq 7$ .

### 3.4. Relaxation matrix elements

In order to compare the results of our calculations with experimental values we formally construct, within the impact approximation, the relaxation matrix  $W_{l'l}$  elements [48,49,78,79]:

$$\langle \langle l' | W^{(q)} | l \rangle \rangle = \frac{n \bar{v}_T}{2\pi c} \langle \sigma_0^{(q)}(l', l; E_{kin}) \rangle \quad (12)$$

where  $n$  is the ( $N_2$ ) density number (assuming that self perturbation is negligible),  $\bar{v}_T$  the mean relative speed at the temperature  $T$ , and the denominator converts angular frequency to wavenumber (in  $cm^{-1}$  with the speed of light  $c$  expressed in  $cm/s$ ). The thermally averaged cross sections over the Maxwell-Boltzmann distri-

bution kinetic energies being given by

$$\langle \sigma_0^{(q)}(l', l; E_{kin}) \rangle = \sum_{j_2} \rho(j_2) \langle \sigma_0^{(q)}(j'_i, j'_f; j_i, j_f; j_2; E_{kin}) \rangle, \quad (13)$$

with the thermally averaged partial cross section

$$\langle \sigma_0^{(q)}(j'_i, j'_f; j_i, j_f; j_2; E_{kin}) \rangle = \frac{1}{(k_B T)^2} \int_0^\infty E_{kin} e^{-E_{kin}/k_B T} \sigma_0^{(q)}(j'_i, j'_f; j_i, j_f; j_2; E_{kin}) dE_{kin} \quad (14)$$

and the thermal equilibrium populations given by

$$\rho(j_2) = w_{j_2} (2j_2 + 1) \exp(-E_{j_2}/k_B T) / Z(T). \quad (15)$$

The nuclear spin weights  $w_{j_2}$  are equal to 2/3 for  $oN_2$  and 1/3 for  $pN_2$ ;  $Z(T)$  is the rotational partition function. Making use of our GHM code [81] we have all the necessary equations to generate the pressure broadening coefficients  $\gamma_l = W_{ll}^{(0)}$  for the Q(0) line of the fundamental band of CO at various temperatures. For the other lines (as well also for the Q(0) line for comparison) we made use of the CC and CSA bi-state to bi-state ordinary cross sections. Therefore a few more equations are needed.

For (hypothetical) isotropic Raman lines in a fixed vibrational states a generalized spectroscopic cross section is exactly a negated state to state cross section [48,66]:

$$\sigma_0^{(0)}(j'_1 j'_i; j_1 j_i; j_2 j'_2; E_{kin}) = -\sigma(j_1 j_2 \rightarrow j'_1 j'_2; E_{kin}). \quad (16)$$

Moreover, the sum rule is exact [48,49,66] leading to the expression of the diagonal relaxation matrix elements in terms of the off-diagonal ones:

$$W_{ll}^{(0)} = - \sum_{l' \neq l} W_{l'l}^{(0)}. \quad (17)$$

The off-diagonal terms being simply a weighted sum of standard rate constants:

$$W_{l'l}^{(0)} = - \sum_{j_2 j'_2} \rho(j_2) R(j_1 j_2 \rightarrow j'_1 j'_2). \quad (18)$$

We are now in position to apply the RPA using our CC and CSA rates:

$$\begin{aligned} \gamma_l &= \langle \langle l' | W^{(q)} | l \rangle \rangle = \langle \langle v_i j_i v_f j_f | W^{(q)} | v_i j_i v_f j_f \rangle \rangle \\ &= \frac{1}{2} \{ \langle \langle v_i j_i v_f j_i | W^{(0)} | v_i j_i v_f j_i \rangle \rangle \\ &\quad + \langle \langle v_i j_f v_f j_f | W^{(0)} | v_i j_f v_f j_f \rangle \rangle \}. \end{aligned} \quad (19)$$

Note that we have considered that Eq. (19) holds whatever the order of the radiation-matter interaction,  $q$ , which is the essence of the RPA. Because the state to state cross sections in  $v = 0$  and in  $v = 1$  are very close we have also performed an average (that is not the RPA) for the off-diagonal relaxation matrix elements:

$$\begin{aligned} \langle \langle l' | W^{(0)} | l \rangle \rangle &= \frac{1}{2} \{ \langle \langle v_i j'_i v_i j'_f | W^{(0)} | v_i j_i v_f j_f \rangle \rangle \\ &\quad + \langle \langle v_f j'_i v_f j'_f | W^{(0)} | v_f j_i v_f j_f \rangle \rangle \}. \end{aligned} \quad (20)$$

This allows us to define an averaged line mixing parameter [48,49,53,54,89,90] for isotropic Raman Q lines of the fundamental band:

$$Y_{l,0-1band} = \frac{1}{2} \{ Y_{l,v=0} + Y_{l,v=1} \} \quad (21)$$

with

$$Y_{l,v} = 2 \sum_{l' \neq l} \frac{W_{l'l,v}}{\sigma_l - \sigma_{l'}} \quad (22)$$

where  $\sigma_l$  is the line position. Because a relaxation matrix element  $W_{l'l,v}$  is derived from rate constants in a given vibrational level, any imaginary part is neglected.

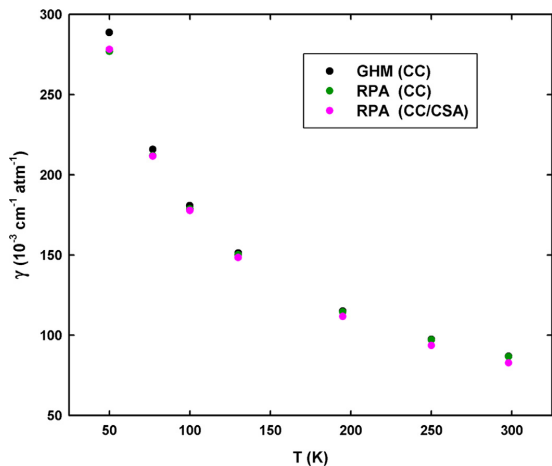


Fig. 11. Pressure broadening coefficients at selected temperatures for the Q(0) line of the 0–1 band using the generalized Hess method, the random phase approximation from our CC rates or mixed CC/CSA rates.

### 3.5. Theoretical coefficients

Due to our limited grid in kinetic energies, up to 300 cm<sup>-1</sup> and 506 cm<sup>-1</sup> for our CC and CSA calculations respectively, in order to perform the thermal average (Eq. (14)), the cross sections were extrapolated up to 2000 cm<sup>-1</sup> using a polynomial form in  $a + b/E_{kin}$ , where  $a$  and  $b$  are fitted constants. Therefore our mixed CC/CSA calculations are mainly CC results below 100 K and more affected by the CSA calculations and this extrapolation at 300 K.

First we come back to the Q(0) line of the fundamental band and discuss its pressure broadening coefficients at various temperatures. Fig. 11 compares 3 kinds of calculations. As compared to our “exact” GHM calculations this figures shows that the RPA values obtained from our CC set are very good even at the lowest temperature (50 K). Our RPA values deduced from our mixed set of CC/CSA cross sections are in very good agreement with the GHM values except at 50 K for which the agreement is nonetheless not bad. Appendix A provides the GHM parameters for the Q(0) line and the table therein shows the detailed comparison for the HWHM determined with the RPA and the GHM. Note that the sum rule, Eq. (17), is verified to better than 5% with our exact GHM coefficients. Recall that the RPA is expected to work better as  $T$  and  $j$  increase [83,85,86,91]. Therefore, we conclude that our RPA deduced from our CC/CSA calculations should be quite accurate between 50 and 300 K for all the studied lines. Fig. 12 displays such results for the Q( $j = 0 - 6$ ) lines.

In order to determine the line mixing coefficients for the Q(0) to Q(6) isotropic Raman lines we have considered a truncated relaxation matrix including the first 11 lines. Convergence tests show that in fact 90% of a line mixing parameter is due to the four neighbouring lines.

As an additional work, on the basis of the RPA, we have calculated the inelastic contribution to the pressure broadening coefficient for pure rotational Stokes lines and electric dipole R lines. Results are given in Appendix B.

## 4. Results and discussion

The main goal of the work presented in this article is the obtention of collisional line broadening and line mixing coefficients for isotropic Q-branch Raman lines of the fundamental of CO in nitro-

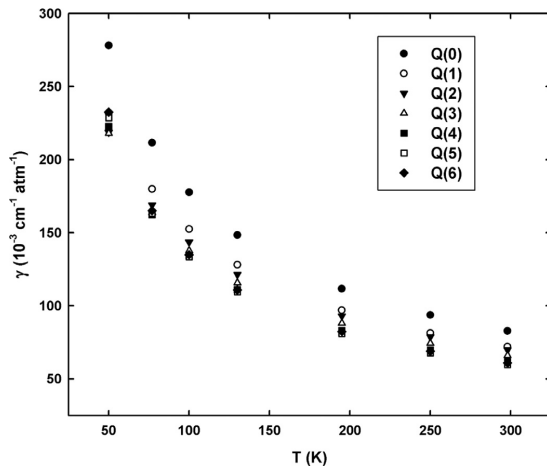


Fig. 12. Pressure broadening coefficients at selected temperatures for the Q(0) to Q(6) lines of the fundamental band in N<sub>2</sub> calculated with our mixed set of CC/CSA rate constants and the RPA.

Table 2

Experimental and calculated collisional broadening coefficients  $\gamma_{HWHM}$  for the Q branch of the  $v=0 \rightarrow v=1$  band of CO in N<sub>2</sub> at 77, 195 and 298 K. Numbers in parentheses are given in units of the last significant digit and represent 1 standard error. Units are 10<sup>-3</sup> cm<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>.

j	$\gamma_{HWHM}$ (77 K)		$\gamma_{HWHM}$ (195 K)		$\gamma_{HWHM}$ (298K)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
0	211(5)	211.5	108(6)	111.7	51(47)	82.7
1	190(2)	180.0	99(6)	96.9	79(6)	72.0
2	180(2)	169.0	90(3)	93.0	73(3)	69.9
3	172(2)	163.8	89(2)	88.1	74(2)	66.1
4	170(2)	162.3	85(1)	83.1	67(2)	61.7
5	165(2)	163.1	84(1)	81.0	63(2)	59.7
6	164(2)	165.0	82(1)	82.4	60(1)	60.9
7	165(2)		81(1)		59(1)	
8	168(2)		80(1)		59(1)	
9	165(4)		80(2)		58(2)	
10	160(6)		79(2)		56(2)	
11	145(13)		76(2)		57(2)	
12			78(3)		57(2)	
13			76(3)		54(2)	
14			74(4)		56(2)	
15			82(11)		52(3)	
16					54(3)	
17					55(4)	
18					52(5)	
19					61(8)	

gen baths at different temperatures. This has been carried out independently from both an experimental and a theoretical point of view as described in the preceding sections. The final results from both approaches are presented jointly in Tables 2 and 3. In order to facilitate their comparison they are also displayed simultaneously in Figs. 7 (broadening coefficients) and 8 (line mixing coefficients).

For the broadening coefficients the results show very good agreement between experiment and calculation. In fact, the agreement is excellent at 195 K, with nearly all the calculated coefficients within the estimated error interval of the experimentally determined values. It is still very good at 77 K, with an average deviation between theory and experiment of only 3.25% (with a maximum of 6.1% for  $j = 2$ ). For 298 K, and if we exclude the coefficient for  $j = 0$ , whose experimental determination shows a very large uncertainty, the average deviation between experiment and

**Table 3**

Experimental and calculated Rosenkranz line mixing coefficients  $Y_j^p$  for the Q(*j*) lines at 77, 195 and 298 K (calculated only) in the fundamental band of CO in N<sub>2</sub>. Numbers in parentheses are given in units of the last significant digit and represent 1 standard error. Units are atm<sup>-1</sup>.

<i>j</i>	$Y_j^p$ (77 K)		$Y_j^p$ (195 K)		$Y_j^p$ (298 K)
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Calc.
0	-4.8(3)	-4.9	-2.5(11)	-2.2	-1.6
1	-1.1(2)	-1.0	-0.63(9)	-0.5	-0.3
2	-0.12(9)	0.0	-0.02(6)	-0.1	-0.1
3	0.12(9)	0.3	0.05(6)	0.0	0.0
4	0.18(11)	0.4	0.08(6)	0.1	0.0
5	0.34(8)	0.4	0.11(6)	0.0	0.0
6	0.25(11)	0.4		0.1	0.05
7	0.24(2)				
8	0.1(2)				

calculation is 6.4% with a maximum of 10.5% for  $j = 3$ . While not as good as for the other two temperatures, it is still a satisfactory agreement. From Fig. 7 it is also clearly visible that the calculated coefficients are generally very close to the experimental ones for  $j = 0$  (again with the exception of 298 K) and  $j = 6$  but tend to slightly underestimate them for  $j = 1, \dots, 4$ . This is especially noticeable at 77 and 298 K, since the differences are larger and the pattern is easier to see at these temperatures.

The agreement in the line mixing coefficients is also very good, as shown in Fig. 8. The largest relative differences happen at 77 K for  $j = 3$  and  $j = 4$ . The origin of the discrepancy is difficult to pinpoint, as it may lie in either the experimental or theoretical side, or in both of them: from the experimental side, an accurate experimental determination of line mixing coefficients when their values get close to zero, as is the case for these lines, pushes the limits of a technique like SRS, which produces worse S/N ratios than those of typical IR absorption experiments and can be affected by noises of non-statistical nature like drifts in laser power or beam alignment.

From the calculations point of view, the accuracy of the predicted line broadening and mixing coefficients is going to be affected by the approximations used. Namely the use of the random phase approximation, and thus the neglect of the elastic contributions and of a vibrational phase shift, the use of a mixed set of CC/CSA rates and the limitation of our grid in kinetic energies. In particular the neglect of the elastic contributions should lead to an underestimation of the PB (pressure broadening) coefficients at low temperatures. Contrarily, our limited grid will affect more our calculated values as the temperature increases. Despite this, both the calculated pressure broadening and mixing coefficients follow the main trend with both  $j$  and  $T$  when compared to the present experimental values. Moreover, the line mixing parameters compare well to previous evaluations for the same band of CO in helium baths [53]. In view of this, the overall present level of agreement found between theory and experiment for the line broadening and mixing coefficients can be considered very satisfactory.

## 5. Conclusions

The work described throughout this article consists of a joint experimental and theoretical study of the pressure dependence of the shapes of the spectral lines in the rovibrational Raman Q-branch of the CO molecule in a bath of N<sub>2</sub>. Quantitative data on line broadening and mixing in the CO-N<sub>2</sub> collisional system at temperatures between 77 and 298 K, in the form of broadening and mixing coefficients, have been obtained in parallel by both the experimental and theoretical branches of the study. These coeffi-

cients and the comparison between their experimental and calculated values constitute the main result of this work.

From the experimental point of view, the CO-N<sub>2</sub> collisional system had never before been studied by rovibrational Raman spectroscopy with this level of instrumental resolution. Furthermore, the few experimental studies of the system available in the bibliography do not provide broadening or mixing coefficients for this band. We are thus presenting a completely new and valuable experimental data set from which future studies using Raman spectroscopy can benefit.

From the theoretical point of view, this is also the first time that advanced, quantum dynamical calculations are used to obtain broadening and mixing data on this Raman band in the CO-N<sub>2</sub> collisional system, since previous studies made use of semiempirical methods. The advanced calculation methodology has been coupled with the use of a very modern, state-of-the-art PES. The very good agreement found between our experimental and theoretical results is a robust indication of the accuracy of the methodologies used and, especially, of the reliability of the data sets obtained. The results presented here might also be considered as yet another validation of the PES of Liu et al. [2].

Regarding the potential impact of our results, the CO-N<sub>2</sub> collisional system is present in a number of different fields, as reviewed in the introduction. Future studies in these fields can benefit from our data. Any measurements using rovibrational Raman spectroscopy (typically CARS) to determine the concentration of CO in a CO-N<sub>2</sub> mixture can use our broadening and mixing coefficients to this end. In the case of combustion studies, which generally take place at higher temperatures than the ones covered in this study, the fact that our data have been obtained at several temperatures can be used for an extrapolation of the coefficients to the region of interest using the well-known temperature power law for the pressure broadening coefficients.

The knowledge of broadening and line mixing coefficients is also necessary for an adequate modeling of planetary atmospheres, both terrestrial and of other bodies, in which the presence of CO and N<sub>2</sub> has been detected. Since most atmospheric and astrophysical spectroscopic measurements are carried out by means of absorption techniques (infrared or microwave), the additional theoretical values reported for the pure rotational R- and S- lines might be of particular importance. For instance, the results reported here can be used as initial parameters in a fit of experimental spectra (both pure rotational and, due to a small contribution from the rovibrational phase-shift, of the fundamental band).

Finally, the values we have determined may be also used as a reference data for future theoretical studies of line-shape parameters of rovibrational transitions.

## Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## CRedit authorship contribution statement

**Denís Paredes-Roibás:** Writing – original draft. **Raúl Z. Martínez:** Writing – original draft. **Hubert Jóźwiak:** Writing – original draft. **Franck Thibault:** Writing – original draft.

## Acknowledgement

D. Paredes-Roibás and R. Z. Martínez acknowledge the funding received from Project FIS2017-84391-C2-1-P of Ministerio de Economía y Competitividad. H. Jóźwiak's contribution is supported



by the National Science Centre in Poland through Project No. 2018/31/B/ST2/00720.

**Appendix A. Additional close coupling line shape parameters for the Q(0) line**

In this first appendix we provide the line shape parameters, excluding the line mixing one, at various temperatures for the Q(0) line as deduced from our close coupling calculations and the GHM method. We remind the reader that the frequency of the velocity changing collisions leading to the Dicke narrowing are given by Martínez et al. [73], Thibault et al. [74,92], Jóźwiak et al. [93]:

$$\tilde{\nu}_{opt} \equiv \tilde{\omega}_R - \tilde{\omega}_A. \tag{S1}$$

In Hess notations [69,71]  $\tilde{\omega}_A \equiv \tilde{\omega}_0^{00}(q)$  is nothing else but the complex diagonal relaxation matrix element ( $\gamma - i\delta$ ) and the relaxation frequency  $\tilde{\omega}_R$  is linked to the combined effect of the translational and internal motions. It is expressed in terms of two, mass weighted, collision integrals:

$$\tilde{\omega}_R = n_b \frac{m_a}{m_a + m_b} \tilde{\omega}_0^{00}(q) + \frac{2}{3} n_b \frac{m_b}{m_a + m_b} \tilde{\omega}_1^{11}(q), \tag{S2}$$

where  $m_a$  is the mass of the optically active molecule (CO) and  $m_b$  the mass of the perturber ( $N_2$ ). The collision integrals [94] are derived from the GHM cross sections (Eq. (8)):

$$\tilde{\omega}_\lambda^{s,s'}(q) = \tilde{\nu}_r \int dx x^{(s+s'+2)/2} e^{-x} \sigma_\lambda^{(a)}(E_{kin} = xk_B T). \tag{S3}$$

Table A.1 gathers the line shape parameters as provided by the GHM method for the Q(0) line of the fundamental of CO in  $N_2$ . One can see that the RPA slightly underestimates the actual PB coefficients, especially at the lowest temperatures. Moreover, the magnitude of the line shift, due to the difference of the crossed products of elastic scattering amplitudes in the ground and excited vibrational states (Eq. (6)a of Ref. [80]), is smaller than 5% of the PB coefficients, justifying a posteriori their neglect in the experimental work. Finally, the effect of the velocity changing collisions has been disregarded in the experimental spectra but Table A.1 shows that in fact the real part of the complex Dicke parameter is not negligible (for comparison with a similar system, CO in argon baths, see Ref. [95]).

**Table A1**

Line shape parameters for the Raman Q(0) line of the fundamental band of CO in  $N_2$ , in  $10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ , and for selected temperatures: pressure broadening coefficients ( $\gamma_0$ ) (and the RPA value), pressure shift coefficients ( $\delta_0$ ), real and imaginary parts of the complex Dicke parameter ( $\tilde{\nu}_{opt}$ ).

T(K)	RPA	$\gamma_0$	$\delta_0$	$\tilde{\nu}_{opt}^r$	$\tilde{\nu}_{opt}^i$
50	276.9	288.7	-13.4	46.9	4.8
77	211.8	215.9	-6.9	31.4	1.8
100	178.7	180.8	-4.9	25.0	1.0
130	150.1	151.3	-3.5	20.2	0.5
195	114.5	114.9	-2.3	15.2	0.1
250	97.1	97.4	-1.9	13.2	0.0
298	86.6	86.8	-1.6	12.0	0.0

**Appendix B. Pressure broadening coefficients for S and R lines**

In this second appendix we provide the inelastic contributions to the pressure broadening coefficients, at 77, 195 and 298 K, for the first pure rotational Stokes and R lines. These values are obtained from our mixed CC/CSA set of rate constants used in conjunction with the random phase approximation (Eq. (18)). It is well known that if vibration and rotation-vibration interaction is neglected (i.e. in a rigid rotor approximation) the collisional width

**Table B1**

Inelastic contribution to the pressure broadening coefficients, in  $10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ , for the rotational S(0) to S(4) lines of CO in  $N_2$  at selected temperatures.

T(K)	S(0)	S(1)	S(2)	S(3)	S(4)
77	190.0	171.8	165.6	163.3	163.3
195	102.7	93.1	88.2	84.3	82.0
298	76.8	69.7	65.9	62.7	60.6

**Table B2**

Inelastic contribution to the pressure broadening coefficients, in  $10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ , for the rotational R(0) to R(5) lines of CO in  $N_2$  and a comparison with the experimental data at selected temperatures.

T(K)		R(0)	R(1)	R(2)	R(3)	R(4)	R(5)	
77	This work	195.6	174.4	166.2	163.0	162.6	163.6	
	195	This work	105.6	95.5	90.1	85.8	82.3	80.5
	Ref. [26]		104.2					
	Ref. [27]		119.7					
	Ref. [28]		109.06					
	Ref. [30]			104.9				
Ref. [31]				101.7				
195	Ref. [34]	117.98						
	Ref. [34] <sup>a</sup>	112.82						
	298	This work	78.9	71.8	67.8	64.1	61.1	60.3
	Ref. [26]		76.2					
	Ref. [27]		83.1					
	Ref. [28]		79.70					
	Ref. [29] <sup>b</sup>		78.80	73.45	69.65	68.90		
	Ref. [30]			76.6				
	Ref. [31]				71.14			
	Ref. [32] <sup>c</sup>							66.1
Ref. [33] <sup>b</sup>							64.0	
Ref. [34]	87.31							
Ref. [34] <sup>a</sup>	83.49							

<sup>a</sup>Calculations including the speed-dependence of the broadening.

<sup>b</sup>Measurements performed for <sup>13</sup>CO at T = 296 K.

<sup>c</sup>Measurements performed at T = 295 K.

of an isotropic Raman line is exactly given by inelastic events. For R and S lines, in addition to the inelastic contribution, the elastic events come into play through reorienting collisions. Such data for R lines are obviously interesting for remote sensing of the atmosphere, while the HWHM of pure rotational S lines may be of interest for the study of combustion processes. Our data, considered as primary pressure broadening coefficients, are not expected to be highly accurate, but may serve as initial parameters in a fit of experimental spectra. One may also use them to guess the temperature dependence of the pressure broadening coefficients essentially between 195 and 300 K. Finally, note that the inelastic contributions are roughly the same (to about a few percent) for lines of the fundamental band because of the weak vibrational dependence of the PES and a small change of the CO rotational constant in the excited vibrational state. However, for the fundamental band of CO the vibrational dependence of the interaction potential will induce an additional elastic rovibrational dephasing contribution through the S-matrix elements involved in the expression of the generalized spectroscopic cross section (Eq. (9)). Nevertheless, this contribution is expected to be quite small above room temperature, as is the reorientational contribution (the latter being more true as j increases).

Table B.1 provides the results for Raman S lines. Unfortunately, we are not aware of experimental measurements to compare with, although we note that Hsu et al. [36] reported the data for the pure rotational S(6–15) lines. Table B.2 provides our results for R lines. They are compared with experimental values available in the literature for the pure rotational R(0) [26–29], R(1) [29,30], R(2) [29,31] and R(4) [32,33] lines and with our CSA calculations from the previous work [34]. In the latter case, we refer to the values

of  $\gamma_0$  and  $\gamma^\dagger$  (collisional width which includes the effect of speed-dependence of the broadening, see Sec. IV in Ref. [34]), obtained from the PES of Liu et al. [2]. Values of the pressure broadening coefficients at 195 K were determined from Refs. [26–28,30,31,34] using the power-law dependence of  $\gamma_0(T)$ . We note that the values from Refs. [29] and [33] are reported for the  $^{13}\text{CO}$  molecule, although, as pointed out by the authors, the dependence of collisional width on the isotope of carbon is negligible. Lack of isotopic dependence in the pressure broadening coefficients was also observed for the self-broadened OCS lines [29], as well as for the Ar-perturbed lines of CO [96] and He-perturbed lines of  $\text{CO}_2$  [97]. Our results also compare quite well with measurements performed in the fundamental band [20–23] and even in the first and second overtones [24,25].

Finally, our calculated values for Q and R lines agree quite well with the most recent extensive calculations [38] performed on the basis of the semi-classical Robert-Bonamy formalism using a semi-empirical PES, the isotropic part of which was adjusted to match experimental data. These authors have shown that, at room temperature, the elastic reorientational contribution to the linewidth of the S (and thus R) lines is smaller than  $3 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$  for  $j < 4$  and smaller than  $1 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$  for higher  $j$ 's, thus justifying the RPA.

## References

- [1] Karimi-Jafari MH, Maghari A, Farjamnia A. Intermolecular potential energy surface of the  $\text{N}_2\text{-CO}$  dimer: ab initio investigation and analytical representation. *J Phys Chem A* 2011;115(6):1143–51. doi:10.1021/jp11279t.
- [2] Liu J-M, Zhai Y, Zhang X-L, Li H. Intermolecular configurations dominated by quadrupole-quadrupole electrostatic interactions: explicit correlation treatment of the five-dimensional potential energy surface and infrared spectra for the  $\text{CO-N}_2$  complex. *Phys Chem Chem Phys* 2018;20:2036–47. doi:10.1039/c7cp06854a.
- [3] Surin LA, Tarabukin IV, Schlemmer S, Kalugina VN, van der Avoird A. *Ab initio* potential and rotational spectra of the  $\text{CO-N}_2$  complex. *J Chem Phys* 2018;148:044313. doi:10.1063/1.5013115.
- [4] Cybulski H, Henriksen C, Dawes R, Wang X-G, Bora N, Avila G, et al. *Ab initio* study of the  $\text{CO-N}_2$  complex: a new highly accurate intermolecular potential energy surface and rovibrational spectrum. *Phys Chem Chem Phys* 2018;20:12624–36. doi:10.1039/c8cp01373j.
- [5] Sze ND. Anthropogenic CO emissions: implications for the atmospheric  $\text{CO-OH-CH}_4$  cycle. *Science* 1977;195(4279):673–5. doi:10.1126/science.195.4279.673.
- [6] Wofsy SC. Interactions of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}$  in the Earth's atmosphere. *Annu Rev Earth Planet Sci* 1976;4(1):441–69.
- [7] Owen TC, Roush TL, Cruikshank DP, Elliot JL, Young LA, De Bergh C, et al. Surface ices and the atmospheric composition of Pluto. *Science* 1993;261(5122):745–8. doi:10.1126/science.261.5122.745.
- [8] Lutz BL, De Bergh C, Owen T. Titan: discovery of carbon monoxide in its atmosphere. *Science* 1983;220(4604):1374–5. doi:10.1126/science.220.4604.1374.
- [9] Cruikshank DP, Roush TL, Owen TC, Geballe TR, De Bergh C, Schmitt B, et al. Ices on the surface of Triton. *Science* 1993;261(5122):742–5. doi:10.1126/science.261.5122.742.
- [10] Madhusudhan N, Seager S. A temperature and abundance retrieval method for exoplanet atmospheres. *Astrophys J* 2009;707(1):24. doi:10.1088/0004-637x/707/1/24.
- [11] de Kok RJ, Brogi M, Snellen IA, Birkby J, Albrecht S, de Mooij EJ. Detection of carbon monoxide in the high-resolution day-side spectrum of the exoplanet HD 189733b. *Astron Astrophys* 2013;554:A82. doi:10.1051/0004-6361/201321381.
- [12] Madhusudhan N, Harrington J, Stevenson KB, Nymeyer S, Campo CJ, Wheatley PJ, et al. A high C/O ratio and weak thermal inversion in the atmosphere of exoplanet WASP-12b. *Nature* 2011;469(7328):64–7. doi:10.1038/nature09602.
- [13] He C, Hörst SM, Riemer S, Sebree JA, Pauley N, Vuitton V. Carbon monoxide affecting planetary atmospheric chemistry. *Astrophys J Lett* 2017;841(2):L31. doi:10.3847/2041-8213/a744cc.
- [14] Hörst SM, Tolbert MA. The effect of carbon monoxide on planetary haze formation. *Astrophys J* 2014;781(53):1–5. doi:10.1088/0004-637x/781/1/53.
- [15] Woyle M, Stricker W. The application of CARS for temperature measurements in high pressure combustion systems. *Appl Phys B* 1990;50(6):519–25. doi:10.1007/BF00408778.
- [16] Hall R. CARS spectra of combustion gases. *Combust Flame* 1979;35:47–60. doi:10.1016/0010-2180(79)90006-3.
- [17] Klick D, Marko KA, Rimai L. Broadband single-pulse CARS spectra in a fired internal combustion engine. *Appl Opt* 1981;20(7):1178–81. doi:10.1364/AO.20.001178.
- [18] Stufflebeam JH, Eckbreth AC. CARS diagnostics of solid propellant combustion at elevated pressure. *Combust Sci Technol* 1989;66(4–6):163–79. doi:10.1080/00102208908947147.
- [19] Bergmann V, Meier W, Wolff D, Stricker W. Application of spontaneous Raman and Rayleigh scattering and 2D LIF for the characterization of a turbulent  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{N}_2$  jet diffusion flame. *Appl Phys B* 1998;66(4):489–502. doi:10.1007/s003400050424.
- [20] Nakazawa T, Tanaka M. Measurements of intensities and self- and foreign-gas-broadened half-widths of spectral lines in the  $\text{CO}$  fundamental band. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 1982;28(5):409–16. doi:10.1016/0022-4073(82)90006-1.
- [21] Nakazawa T, Tanaka M. Intensities, half-widths and shapes of spectral lines in the fundamental band of  $\text{CO}$  at low temperatures. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 1982;28(6):471–80. doi:10.1016/0022-4073(82)90013-9.
- [22] Drascher T, Giesen TF, Wang TY, Schmücker N, Schieder R, Winnewisser G, et al. Temperature-dependent line shift broadening of  $\text{CO}$  infrared transitions. *J Mol Spectrosc* 1998;192(2):268–76. doi:10.1006/jmsp.1998.7694.
- [23] Predoi-Cross A, Luo C, Sinclair PM, Drummond JR, May AD. Line broadening and temperature exponent of the fundamental band in  $\text{CO-N}_2$  mixtures. *J Mol Spectrosc* 1999;198(2):291–303. doi:10.1006/jmsp.1999.7940.
- [24] Predoi-Cross A, Bouanich JP, Benner DC, May AD, Drummond JR. Broadening, shifting, and line asymmetries in the 2-0 band of  $\text{CO}$  and  $\text{CO-N}_2$ : experimental results and theoretical calculations. *J Chem Phys* 2000;113(1):158–68. doi:10.1063/1.481783.
- [25] Predoi-Cross A, Hnatovsky C, Strong K, Drummond JR, Benner DC. Temperature dependence of self- and  $\text{N}_2$ -broadening and pressure-induced shifts in the  $j = 3 \leftarrow 0$  band of  $\text{CO}$ . *J Mol Struct* 2004;695–696:269–86. doi:10.1016/j.molstruc.2003.12.043.
- [26] Connor BJ, Radford H. Pressure broadening of the  $\text{CO } j = 1-0$  rotational transition by  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , and air. *J Mol Spectrosc* 1986;119(1):229–31. doi:10.1016/0022-2852(86)90217-1.
- [27] Colmont J, Monnanteuil N. Self, nitrogen and oxygen broadening of the 115-GHz line of carbon monoxide. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 1986;35(2):81–5. doi:10.1016/0022-4073(86)90105-6.
- [28] Nissen N, Doose J, Guarnieri A, Mäder H, Markov VN, Golubiatnikov GY, et al. Foreign gas broadening studies of the  $j' \leftarrow j = 1 \leftarrow 0$  rotational line of  $\text{CO}$  by frequency and time domain techniques. *Z Naturforsch* 1999;54a:218–24. doi:10.1515/zna-1999-3-410.
- [29] Puzzarini C, Dore L, Cazzoli G. A comparison of lineshape models in the analysis of modulated and natural rotational line profiles: application to the pressure broadening of OCS and  $\text{CO}$ . *J Mol Spectrosc* 2002;216:428–36. doi:10.1006/jmsp.2002.8663.
- [30] Semmoud-Monnanteuil N, Colmont J. Pressure broadening of millimeter lines of carbon monoxide. *J Mol Spectrosc* 1987;126(1):210–19. doi:10.1016/0022-2852(87)90092-0.
- [31] Priem D, Rohart F, Colmont JM, Włodarczak G, Bouanich JP. Lineshape study of the  $j = 3 \leftarrow 2$  rotational transition of  $\text{CO}$  perturbed by  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$ . *J Mol Struct* 2000;517–518:435–54. doi:10.1016/S0022-2860(99)00268-9.
- [32] Markov VN, Golubiatnikov GY, Savin VA, Sergeev DA, Guarnieri A, Mäder H. Line broadening and shifting studies of the  $j = 5 \leftarrow 4$  transition of carbon monoxide perturbed by  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ , and  $\text{O}_2$ . *J Mol Spectrosc* 2002(212):1–5. doi:10.1006/jmsp.2001.8504.
- [33] Colmont J-M, Nguyen L, Rohart F, Włodarczak G. Lineshape analysis of the  $j = 3 \leftarrow 2$  and  $j = 5 \leftarrow 4$  rotational transitions of room temperature  $\text{CO}$  broadened by  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  and noble gases. *J Mol Spectrosc* 2007;246:86–97. doi:10.1016/j.jms.2007.08.003.
- [34] Jóźwiak H, Thibault F, Cybulski H, Wcisło P. *Ab initio* investigation of the  $\text{CO-N}_2$  quantum scattering: the collisional perturbation of the pure rotational R(0) line in  $\text{CO}$ . *J Chem Phys* 2021;154:054314. doi:10.1063/5.0040438.
- [35] Afzelius M, Brackmann C, Vestin F, Bengtsson P-E. Pure rotational coherent anti-stokes raman spectroscopy in mixtures of  $\text{CO}$  and  $\text{N}_2$ . *Appl Opt* 2004;43(36):6664–72. doi:10.1364/AO.43.006664.
- [36] Hsu PS, Stauffer HU, Jiang N, Gord JR, Roy S. Direct measurements of collisional raman line broadening in the S-branch transitions of  $\text{CO}$  perturbed by  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ , and  $\text{CO}_2$ . *Appl Opt* 2019;58(10):C1–6. doi:10.1364/AO.58.0000C1.
- [37] Roblin A, Bonamy J, Robert D, Lefebvre M, Péalat M. Rotational relaxation model for  $\text{CO-N}_2$ : prediction of CARS profiles and comparison with experiment. *J Phys II* 1992;2:285–94. doi:10.1051/jp2:1992134.
- [38] Afzelius M, Bengtsson P-E, Bonamy J. Semiclassical calculations of collision line broadening in Raman spectra of  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}$  mixtures. *J Chem Phys* 2004;120(18):8616–23. doi:10.1063/1.1689957.
- [39] Ouyoung A, Jones ED. Stimulated Raman spectroscopy using low-power cw lasers. *Opt Lett* 1977;1(5):152–4. doi:10.1364/OL.1.000152.
- [40] McDowell RS, Patterson CW, Ouyoung A. Quasi-cw inverse Raman spectroscopy of the  $\nu_1$  fundamental of  $^{13}\text{CH}_4$ . *J Chem Phys* 1980;72(2):1071–6. doi:10.1063/1.439247.
- [41] Esherick P, Ouyoung A. High resolution stimulated Raman spectroscopy. *Advances in IR and Raman Spectroscopy*, vol. 9. Heyden; 1983.
- [42] Martínez RZ, Bermejo D, Wcisło P, Thibault F. Accurate wavenumber measurements for the  $\text{S}_0(0)$ ,  $\text{S}_0(1)$ , and  $\text{S}_0(2)$  pure rotational Raman lines of  $\text{D}_2$ . *J Raman Spectrosc* 2019;50:127–9. doi:10.1002/jrs.5499.
- [43] Thibault F, Martínez RZ, Bermejo D, Gómez L. Collisional line widths of auto-perturbed  $\text{N}_2$ : measurements and quantum calculations. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2011;112(16):2542–51. doi:10.1016/j.jqsrt.2011.07.006.

- [44] Martínez RZ, Bermejo D. Experimental determination of the rate of V-V collisional relaxation in  $^{14}\text{N}_2$  in its ground ( $X^1\Sigma_g^+$ ) electronic state between 77 and 300 K. *Phys Chem Chem Phys* 2015;17:12661–72. doi:10.1039/C5CP01264C.
- [45] Thibault F, Corretja B, Viel A, Bermejo D, Martínez RZ, Bussery-Honvault B. Linewidths of  $\text{C}_2\text{H}_2$  perturbed by  $\text{H}_2$ : experiments and calculations from an ab initio potential. *Phys Chem Chem Phys* 2008;10:5419–28. doi:10.1039/B804306J.
- [46] Di Leonardo G, Fusina L, Baldan A, Martínez RZ, Bermejo D. High resolution infrared and Raman spectroscopy of  $\nu_2$  and associated combination and hot bands of  $^{13}\text{C}^{12}\text{CD}_2$ . *Mol Phys* 2011;109(21):2533–42. doi:10.1080/00268976.2011.621457.
- [47] Thibault F, Martínez RZ, Domenech JL, Bermejo D, Bouanich J-P. Raman and infrared linewidths of CO in Ar. *J Chem Phys* 2002;117(6):2523–31. doi:10.1063/1.1494975.
- [48] Lévy A, Lacomme N, Chackerian C. Collisional line mixing. In: Rao KN, Weber A, editors. *Spectroscopy of the Earth's atmosphere and interstellar medium*. Academic Press; 1992. p. 261–337. doi:10.1016/B978-0-12-580645-9.50008-3. ISBN 978-0-12-580645-9.
- [49] Hartmann J-M, Boulet C, Robert D. *Collisional effects on molecular spectra*. Amsterdam: Elsevier; 2008.
- [50] May AD. Molecular dynamics and a simplified master equation for spectral line shapes. *Phys Rev A* 1999;59:3495–505. doi:10.1103/PhysRevA.59.3495.
- [51] May A, Liu W-K, McCourt F, Ciurylo R, Stoker JS-F, Shapiro D, et al. The impact theory of spectral line shapes: a paradigm shift. *Can J Phys* 2013;91(11):879–95. doi:10.1139/cjp-2012-0345.
- [52] Rosasco GJ, Lempert W, Hurst WS, Fein A. Line interference effects in the vibrational Q-branch spectra of  $\text{N}_2$  and CO. *Chem Phys Lett* 1983;97(4,5):435–40. doi:10.1016/0009-2614(83)80524-7.
- [53] Boisssoles J, Thibault F, Domenech JL, Bermejo D, Boulet C, Hartmann JM. Temperature dependence of line mixing effects in the stimulated raman Q-branch of CO in He: a further test of close coupling calculations. *J Chem Phys* 2001;115(16):7420–8. doi:10.1063/1.13994752.
- [54] Rosenkranz PV. Shape of the 5 mm oxygen band in the atmosphere. *IEEE Trans Antennas Propag* 1975;AP-23(4):498–506. doi:10.1109/TAP.1975.1141119.
- [55] Ciurylo R, Szudy J. Line-mixing and collision-time asymmetry of spectral line shapes. *Phys Rev A* 2001;63:042714. doi:10.1103/PhysRevA.63.042714.
- [56] Anselm N, Yamada K, Schieder R, Winniewisser G. Measurements of foreign gas pressure shift and broadening effects in the (1-0) band of CO with  $\text{N}_2$  and Ar. *J Mol Spectrosc* 1993;161(1):284–96. doi:10.1006/jmsp.1993.1234.
- [57] Hamdouni A, Barbe A, Plateaux J-J, Langlois V, Dana V, Mandin J-Y, et al. Measurements of  $\text{N}_2$ -induced shifts and broadening coefficients of lines in CO fundamental from fourier transform spectra. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 1993;50(3):247–55. doi:10.1016/0022-4073(93)90075-s.
- [58] Mandin J, Dana V, Badaoui M, Barbe A, Hamdouni A, Plateaux J. Measurements of pressure-broadening and pressure-shifting coefficients from FT spectra. *J Mol Spectrosc* 1994;164(2):328–37. doi:10.1006/jmsp.1994.1078.
- [59] Sinclair P, Duggan P, Berman R, May A, Drummond J. Line broadening, shifting, and mixing in the fundamental band of CO perturbed by  $\text{N}_2$  at 301 K. *J Mol Spectrosc* 1997;181(1):41–7. doi:10.1006/jmsp.1996.7158.
- [60] Luo C, Berman R, Predoi-Cross A, Drummond J, May A. Lineshifts in the fundamental band of CO: confirmation of experimental results for  $\text{N}_2$  and comparison with theory. *J Mol Spectrosc* 1999;196(2):290–5. doi:10.1006/jmsp.1999.7866.
- [61] Long DA. *The Raman effect*. Chichester, West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd; 2002.
- [62] Gomez L, Martínez RZ, Bermejo D, Thibault F, Joubert P, Bussery-Honvault B, et al. Q-branch linewidths of  $\text{N}_2$  perturbed by  $\text{H}_2$ : experiments and quantum calculations from an ab initio potential. *J Chem Phys* 2007;126(20):204302. doi:10.1063/1.2731789.
- [63] Thibault F, Gomez L, Ivanov SV, Buziykin OG, Boulet C. Comparison of quantum, semi-classical and classical methods in the calculation of nitrogen self-broadened linewidths. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2012;113(15):1887–97. doi:10.1016/j.jqsrt.2012.06.003.
- [64] Thibault F, Martínez RZ, Bermejo D, Ivanov SV, Buziykin OG, Ma Q. An experimental and theoretical study of nitrogen-broadened acetylene lines. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2014;142:17–24. doi:10.1016/j.jqsrt.2014.03.009.
- [65] Green S. Rotational excitation in  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2$  collisions: close-coupling calculations. *J Chem Phys* 1975;62(6):2271–7. doi:10.1063/1.430752.
- [66] Green S. Raman linewidths and rotationally inelastic collision rates in nitrogen. *J Chem Phys* 1993;98(1):257–68. doi:10.1063/1.464671.
- [67] Hutson JM., Green S. MOLSCAT version 14, Collaborative Computational Project 6 of the UK Science and Engineering Research Council, Daresbury Laboratory, UK1995;.
- [68] Hutson JM, Sueur CRL. MOLSCAT: a program for non-reactive quantum scattering calculations on atomic and molecular collisions. *Comput Phys Commun* 2019;241:9–18. doi:10.1016/j.cpc.2019.02.014.
- [69] Hess S. Kinetic theory of spectral line shapes, the transition between Doppler broadening and collisional broadening. *Physica* 1972;61:80–94. doi:10.1016/0031-8914(72)90035-3.
- [70] Corey GC, McCourt FR. Dicke narrowing and collisional broadening of spectral lines in dilute molecular gases. *J Chem Phys* 1984;81:2318–29. doi:10.1063/1.447930.
- [71] Monchick L, Hunter LW. Diatomic-diatom molecular collision integrals for pressure broadening and Dicke narrowing: a generalization of Hess's theory. *J Chem Phys* 1986;85:713–18. doi:10.1063/1.451277.
- [72] Demeio L, Green S, Monchick L. Effects of velocity changing collisions on line shapes of HF in Ar. *J Chem Phys* 1995;102:9160–6. doi:10.1063/1.468864.
- [73] Martínez RZ, Bermejo D, Thibault F, Wcislo P. Testing the ab initio quantum-scattering calculations for the  $\text{D}_2$ -He benchmark system with stimulated Raman spectroscopy. *J Raman Spectrosc* 2018;49(8):1339–49. doi:10.1002/jrs.5391.
- [74] Thibault F, Martínez RZ, Bermejo D, Wcislo P. Line-shape parameters for the first rotational lines of HD in He. *Mol Astrophys* 2020;19:100063. doi:10.1016/j.molap.2020.100063.
- [75] Yutsis A.P., Levinson I.B., Vanagas V.V. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations; 1962. doi:10.1007/978-3-662-10403-3.
- [76] Schaefer J, Monchick L. Line shape cross sections of HD immersed in He and  $\text{H}_2$  gas. I. Pressure broadening cross sections. *J Chem Phys* 1987;87:171–81. doi:10.1063/1.453612.
- [77] Schaefer J, Monchick L. Line broadening of HD immersed in He and  $\text{H}_2$  gas. *Astron Astrophys* 1992;265:859–68.
- [78] Fano U. Pressure broadening as a prototype of relaxation. *Phys Rev* 1963;131:259–68. doi:10.1103/PhysRev.131.259.
- [79] Ben-Reuven A. Impact broadening of microwave spectra. *Phys Rev* 1966;145:7–22. doi:10.1103/PhysRev.145.7.
- [80] Blackmore R, Green S, Monchick L. Polarized  $\text{D}_2$  Stokes-Raman Q branch broadened by He: a numerical calculation. *J Chem Phys* 1988;88(7):4113–19. doi:10.1063/1.453818.
- [81] Thibault F, Jóźwiak H. Code for pressure broadening, shift and complex Dicke cross sections for 2 diatomics. *Mendeley Data*, V2; 2021. doi:10.17632/tldvqvw2r272.
- [82] Baranger M. General impact theory of pressure broadening. *Phys Rev* 1958;112:855–65. doi:10.1103/PhysRev.112.855.
- [83] DePristo AE, Rabitz H. The effect of elastic and reorientation collisions on vibration-rotation lineshapes: a semi-empirical approach. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 1979;22(1):65–79. doi:10.1016/0022-4073(79)90107-9.
- [84] Blackmore R. A modified Boltzmann kinetic equation for line shape functions. *J Chem Phys* 1987;87(2):791–800. doi:10.1063/1.453286.
- [85] Thibault F, Caill B, Boisssoles J, Launay JM. Experimental and theoretical  $\text{CO}_2$ -He pressure broadening cross sections. *J Chem Phys Chem Phys* 2000;2:5404–10. doi:10.1039/B006224N.
- [86] Thibault F, Caill B, Buldyreva J, Chrysois M, Hartmann J-M, Bouanich J-P. Experimental and theoretical  $\text{CO}_2$ -Ar pressure-broadening cross sections and their temperature dependence. *Phys Chem Chem Phys* 2001;3:3924–33. doi:10.1039/B103625B.
- [87] Thibault F, Fuller E, Grabow K, Hardwick J, Marcus C, Marston D, et al. Experimental line broadening and line shift coefficients of the acetylene  $\nu_1 + \nu_3$  band pressurized by hydrogen and deuterium and comparison with calculations. *J Mol Spectrosc* 2009;256(1):17–27. doi:10.1016/j.jms.2009.01.011.
- [88] Thibault F. Pressure broadening and shift code for 2 diatomics - coupled states approximation. *Mendeley Data*, V2; 2020. doi:10.17632/ykxz36nwry2.
- [89] Smith EW. Absorption and dispersion in the  $\text{O}_2$  microwave spectrum at atmospheric pressures. *J Chem Phys* 1981;74(12):6658–73. doi:10.1063/1.441112.
- [90] Thibault F, Boisssoles J, Le Doucen R, Farrenq R, Morillon-Chapey M, Boulet C. Line-by-line measurements of interference parameters for the 0–1 and 0–2 bands of CO in He, and comparison with coupled-states calculations. *J Chem Phys* 1992;97(7):4623–32. doi:10.1063/1.463865.
- [91] DePristo AE, Rabitz H. On the use of various scaling theories in the deconvolution of rotational relaxation data: application to pressure-broadened linewidth measurements. *J Chem Phys* 1978;69(2):902–11. doi:10.1063/1.436606.
- [92] Thibault F, Patkowski K, Zuchowski P, Jóźwiak H, Wcislo P, Ciurylo R. Rovibrational line-shape parameters for  $\text{H}_2$  in He and new  $\text{H}_2$ -He potential energy surface. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2017;202:308. doi:10.1016/j.jqsrt.2017.08.014.
- [93] Jóźwiak H, Thibault F, Stolarczyk N, Wcislo P. Ab initio line-shape calculations for the S and O branches of  $\text{H}_2$  perturbed by He. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2018;219:313–22. doi:10.1016/j.jqsrt.2018.08.023.
- [94] Hirschfelder JO, Curtiss CF, Bird RB. *Molecular theory of gases and liquids*. 4th. Wiley; 1967.
- [95] Kowzan G, Cybulski H, Wcislo P, Słowiński M, Viel A, Masłowski P, et al. Sub-percent agreement between ab initio and experimental collision-induced line shapes of carbon monoxide perturbed by argon. *Phys Rev A* 2020;102:012821. doi:10.1103/PhysRevA.102.012821.
- [96] Mantz A, Thibault F, Cacheiro J, Fernandez B, Pedersen T, Koch H, et al. Argon broadening of the  $^{13}\text{C}$  R(0) and R(7) transitions in the fundamental band at temperatures between 80 and 297 K: comparison between experiment and theory. *J Mol Spectrosc* 2003;222(2):131–41. doi:10.1016/S0022-2852(03)00200-5.
- [97] Deng W, Mondelain D, Thibault F, Camy-Peyret C, Mantz AW. Experimental He-pressure broadening for the R(10) and P(2) lines in the  $\nu_2$  band of  $^{13}\text{CO}_2$ , and experimental pressure shifts for R(10) measured at several temperatures between 300K and 100K. *J Mol Spectrosc* 2009;256(1):102–8. doi:10.1016/j.jms.2009.02.021.

- 10.2.** Measurements and calculations of collisional line broadening and mixing in the Raman spectrum of  $\text{N}_2$  perturbed by CO.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Quantitative Spectroscopy &amp; Radiative Transfer

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jqsrt](http://www.elsevier.com/locate/jqsrt)

# Measurements and calculations of collisional line broadening and mixing in the Raman spectrum of N<sub>2</sub> perturbed by CO

Denís Paredes-Roibás<sup>a,b,\*</sup>, Raúl Z. Martínez<sup>a</sup>, Franck Thibault<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Estructura de la Materia, IEM-CSIC, Serrano 123, Madrid 28006, Spain

<sup>b</sup>Departamento de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), Campus de Las Rozas, Avenida de Esparta, 9. Ctra. de las Rozas al Escorial Km. 5 (Urb. Monterrozas), Las Rozas 28232, Madrid, Spain

<sup>c</sup>Univ Rennes, CNRS, IPR (Institut de Physique de Rennes)-UMR 6251, Rennes F-35000, France



## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 24 January 2023

Revised 25 February 2023

Accepted 27 February 2023

Available online 5 March 2023

### Keywords:

Collisional broadening

Line mixing

Stimulated Raman spectroscopy

Quantum dynamical calculations

N<sub>2</sub>-CO

## ABSTRACT

Measurements in the rotationally-resolved Q branch of the Raman spectrum of the fundamental vibration ( $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ ) of N<sub>2</sub> perturbed by CO have been conducted at three temperatures, 77, 195 and 298 K, in order to obtain broadening and mixing coefficients for the different rovibrational lines observed. In parallel with these measurements, calculations have also been performed on the system at the same three temperatures to obtain theoretical values for the coefficients. The experiments have been carried out using high-resolution stimulated Raman spectroscopy (SRS), while for the calculations two different approaches have been explored: a quantum dynamical calculation and a parametric one utilizing the energy-corrected sudden (ECS) approximation. Comparison between experiment and calculations show good agreement for both the quantum dynamical and the ECS calculated values. This is, to our knowledge, the first reported experimental determination of collisional line broadening and mixing coefficients in the spectrum of N<sub>2</sub> perturbed by CO. We also present a brief comparison with the results of prior calculations and with measurements conducted not long ago in the reverse collisional system (i.e., CO perturbed by N<sub>2</sub>).

© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The collisional system formed by the molecules of CO and N<sub>2</sub> has been studied by numerous authors from both the experimental and theoretical points of view. One of the most recent works, in which both experimental and calculated line broadening and mixing coefficients for lines in the Q branch of the Raman spectrum of CO perturbed by N<sub>2</sub> were reported, was carried out by some of us [1]. One common aspect in most of these works – including ours – is that the system has been studied almost exclusively from the point of view of CO as the “active” molecule (i.e., the molecule whose spectrum shows the collisional effects), with N<sub>2</sub> in the role of the perturber species. There are several reasons for this: first and foremost, CO has a permanent dipole moment that allows its detection and study by means of infrared (IR) and microwave (MW) spectroscopies, much more common than the Raman or quadrupole techniques required to record spectra of N<sub>2</sub>. This also makes CO a much better candidate for spectroscopic detection and studies in remote environments (e.g., plane-

tary atmospheres or interstellar clouds), since these observations generally rely on IR and MW techniques. Environments in which the presence of both CO and N<sub>2</sub> has been detected in nature include the atmospheres of planetary bodies like Earth, Titan, Pluto and Triton [2–5]. Earth's atmosphere is a prime example of a planetary atmosphere in which CO is present as a trace species while N<sub>2</sub> is present in large concentrations, thus making broadening data of CO perturbed by N<sub>2</sub> very valuable for the correct interpretation of any spectroscopic atmospheric studies involving the molecule of CO.

Conversely, there are no experimental and very few theoretical studies of this same collisional pair with N<sub>2</sub> as the perturbed molecule and CO as the perturber (henceforth abbreviated as the N<sub>2</sub>-CO system). Besides atmospheric and astrophysical studies, there are other fields of application in which the availability of accurate N<sub>2</sub>-CO line broadening and mixing data would prove valuable. One of these is combustion diagnostics, in which the technique of coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS) is commonly used for temperature mapping in flames, engines and jets. This mapping is frequently based on the acquisition and modeling of the Raman spectrum of the N<sub>2</sub> present in combustion mixtures. CO is often present among the combustion products, normally as a minor constituent of the mixture but in concentra-

\* Corresponding author at: Instituto de Estructura de la Materia, IEM-CSIC, Serrano 123, 28006 Madrid, Spain.

E-mail address: [denis.paredes@iem.cfmac.csic.es](mailto:denis.paredes@iem.cfmac.csic.es) (D. Paredes-Roibás).

tions that sometimes may reach a few percent [6] and more. In these cases, incorporating the line broadening and mixing caused by CO in the Raman spectrum of N<sub>2</sub> to the models would improve the accuracy of the temperature results obtained. Afzelius et al. investigated this very problem [7] by conducting CARS thermometry experiments and modelizations in mixtures of CO and N<sub>2</sub> and concluded that "... In particular, it is shown that the CO concentration measurement was more accurate if N<sub>2</sub>-CO and CO-N<sub>2</sub> line-broadening coefficients were included in the calculation".

From a more fundamental point of view, the availability of N<sub>2</sub>-CO experimental broadening and mixing data would make it possible to compare them with the results of different types of calculations, thus allowing the validation of potential energy surfaces (PES) and the evaluation of different calculation methods and approximations.

This article presents a joint experimental and theoretical study of the N<sub>2</sub>-CO collisional system, more specifically of the line broadening and mixing in the Q branch of the Raman spectrum of the fundamental vibration ( $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ ) of N<sub>2</sub> perturbed by collisions with CO. These are, to our knowledge, the first experimental line broadening and mixing measurements conducted on the N<sub>2</sub>-CO system. Only one prior calculation exists, carried out by Afzelius et al. [8] using the semiclassical Robert-Bonamy formalism.

The present study has been conducted at three different temperatures and is a natural continuation of our previous work on CO-N<sub>2</sub> in which the roles of the two colliding molecules have been reversed. As such, the techniques and methods used in this work share many aspects with those employed in Paredes-Roibás et al. [1]. This is particularly true for the experimental procedures, which are nearly identical to the ones used in that work. For the calculations, different approximations not used in Paredes-Roibás et al. [1] have been introduced here. The following sections give a brief overview of the methods, both experimental and theoretical, with emphasis on the main differences between both studies.

## 2. Experimental

### 2.1. Experimental setup

All the spectra recorded and analyzed in the course of this work belong to the Q branch ( $\Delta j = 0$ ) of the fundamental vibrational band of N<sub>2</sub> perturbed by collisions with CO. The transitions in this band are forbidden by the electric dipole selection rules but they are accessible by Raman spectroscopy. We used the technique of quasi-continuous stimulated Raman spectroscopy (q-cw SRS) to acquire the high resolution, rotationally resolved spectra required for this study.

Our q-cw SRS setup is a two-beam experiment in which the Raman spectrum is explored by scanning the frequency difference between both laser beams. The Raman signals are then detected as intensity changes in one of the beams, normally denoted "probe beam". In our setup this is the higher frequency beam, and the Raman signals are detected as intensity losses. This variant of the technique is usually known as stimulated Raman loss (SRL). The experimental setup is nearly identical to the one used in our previous study of the CO-N<sub>2</sub> collisional system [1], so for the sake of brevity we will refer to the different elements of the setup as they appear in the experimental section of that work and highlight only the main differences between that and the present experiment.

The cw probe beam is generated by a frequency-stabilized Ar<sup>+</sup> ion laser locked to a hyperfine transition of <sup>130</sup>Te<sub>2</sub> at 18909.44611 cm<sup>-1</sup>. The pulsed pump beam is generated by pulsed optical amplification of a tunable seed provided by a cw dye laser. In order to reach the wavenumber region around 2330 cm<sup>-1</sup>, where the Q branch of the N<sub>2</sub> fundamental lies, the cw dye laser

is operated with Rhodamine 590 and the pulsed dye amplifier with Sulforhodamine 640. This allows the generation of pump pulses around ~ 16,580 cm<sup>-1</sup>, thus accessing the desired Raman wavenumber difference region. The spectral distribution of the pump pulses, which constitutes the ultimate limit to the instrumental resolution of the apparatus, was measured and can be approximated by a Gaussian function with ~ 0.0021 ± 0.0001 cm<sup>-1</sup> full width at half maximum (FWHM).

The broadening measurements were conducted at three different temperatures, namely 77, 195 and 298 K. The same sample cell used in Ref. [1] for the 77 and 298 K measurements was used here for the three temperatures. The cooling chamber was left empty for the 298 K measurements and filled with liquid nitrogen for the 77 K measurements. For the 195 K measurements the chamber was connected to the forced-flow liquid N<sub>2</sub> evaporation system also described in previous works [9] and the nitrogen evaporation rate adjusted until the desired temperature was reached.

We conducted several tests to determine the maximum pulse energy at which the dye amplifier could be operated without inducing additional broadening or distortions in the spectral lines due to the alternating current (AC) Stark effect caused by the intense electromagnetic field associated to the laser pulses. The highest safe energy level was determined to be 20 mJ/pulse, which – when our focusing conditions are factored in – equates to a maximum intensity of 162 GW/cm<sup>2</sup> in the focal region. This is a factor of 2 larger than what was measured for the equivalent Q-branch transitions in the CO molecule [1], and is the intensity at which all the present broadening measurements have been conducted.

One aspect of the measurements that required the introduction of especially tailored modifications to the setup was avoiding the presence of a contribution from atmospheric N<sub>2</sub> in the Raman spectra: it is a well known fact that when in an SRS setup the beams are overlapped and travel collinearly a certain distance in open air contributions from atmospheric species, provided that they have Raman-active transitions in the frequency region being probed by the two beams, can be observed in the Raman spectrum. This fact becomes particularly problematic when the species under study inside the cell, typically at a relatively low pressure, is also present in the atmosphere: the final result is a compound spectrum in which narrow Raman lines, originating from the sample inside the cell, are riding on top of broader versions of themselves contributed by molecules of the same species present in the atmosphere and thus suffering from significant collisional broadening. N<sub>2</sub>, being the most abundant species in the atmosphere, is the most extreme example of this problem.

In order to eliminate the atmospheric N<sub>2</sub> contribution two airtight "vacuum boxes" were designed, fabricated and incorporated into the setup. They are depicted in Fig. 1 together with the sample cell and neighboring optical elements. The role of the boxes is to maintain a vacuum in the zones located immediately before and after the sample cell, where the pump and probe beams are overlapped and travel collinearly. They are made of Plexiglas (poly methyl methacrylate) and have aluminum bases with threaded holes so that the optics used for beam overlapping, focusing, steering and final beam separation can be installed inside them and kept anchored in place. Their overall dimensions are roughly 25 × 30 × 35 cm (width × length × height). Both boxes are equipped with uncoated Brewster-angle fused silica windows that match the ones installed on their respective ends of the sample cell. The boxes are placed on the optical bench so that their Brewster windows are in physical contact with the Brewster windows of the cell in order to minimize the distance that the collinear laser beams travel in open air. For the entry of the pump and probe beams into the first box, as well as for the exit from the second box, fused silica windows are installed in the walls of the boxes at perpendicular incidence. The boxes are equipped with

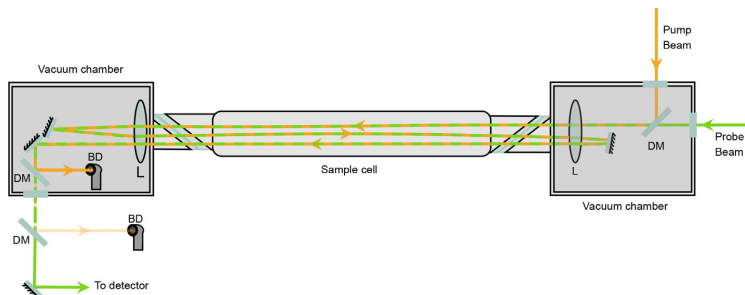


Fig. 1. Detail of the sample cell and the vacuum boxes used to remove the contribution of atmospheric  $N_2$  to the Raman spectrum. DM: Dichroic mirror. BD: Beam dump. L: Lens.

capacitive pressure gauges and connected to a rotary pump that is kept in operation for the duration of the measurements. The residual pressure inside the boxes when the pump is in operation is typically  $\sim 0.1$  mbar, which is low enough for the broad, atmospheric  $N_2$  contribution to completely vanish from the acquired Raman spectra.

Aside from the presence of the vacuum boxes, the only difference with respect to the optical configuration used in Paredes-Roibás et al. [1] is the use of dichroic mirrors instead of Pellin-Broca prisms for beam separation. This is done because the relatively low dispersion of the prisms allowed some partial overlapping of the two beams as they traveled in air after the second vacuum box before they were completely separated.

The origin and purities of the gases used are the same as in Ref. [1].  $N_2$ -CO mixtures were prepared in situ in the sample cell at room temperature before each measurement, and cooled afterwards for the measurements conducted at lower temperatures. A 5% partial pressure of  $N_2$  was used in the mixtures in all cases. This value represents a compromise that allows the obtention of acceptable signal-to-noise (S/N) ratios in the spectra while keeping the effect of  $N_2$  collisional self-broadening sufficiently small for it to be disregarded: self-broadening coefficients for  $N_2$ - $N_2$  have values that are [10] between  $\sim 85\%$  (at room temperature) and  $91\%$  (at 77 K) of those obtained in this work for  $N_2$ -CO. At 5% partial pressure this translates into an underestimation of the  $N_2$ -CO broadening coefficients that is roughly between 0.45% (at 77 K) and 0.75% (at 298 K) of the obtained values. These errors are well within the uncertainty intervals associated to the coefficients reported in this work.

At each one of the three temperatures of reference, spectra of the Q branch of the  $N_2$  fundamental were recorded at five nominal mixture pressures. With some small differences, the pressures selected are essentially the same and cover the same intervals as those in Ref [1]. Spectra were recorded at least twice at each one of the pressures:

- At 77 K, total mixture pressures of 5, 15, 30, 45 and 60 mbar were used. Rovibrational lines from Q(0) to Q(10) were recorded under these conditions.
- At 195 K, total mixture pressures of 10, 25, 50, 80 and 110 mbar were used. Rovibrational lines from Q(0) to Q(14) were recorded.
- At 298 K, total mixture pressures of 20, 50, 80, 120 and 160 mbar were used. Rovibrational lines from Q(0) to Q(20) were recorded.

Although additional, higher rovibrational components were observed (and technically “recorded”) at all temperatures, their S/N ratio was not good enough at all the pressures to allow a sufficiently accurate determination of their collisional line widths.

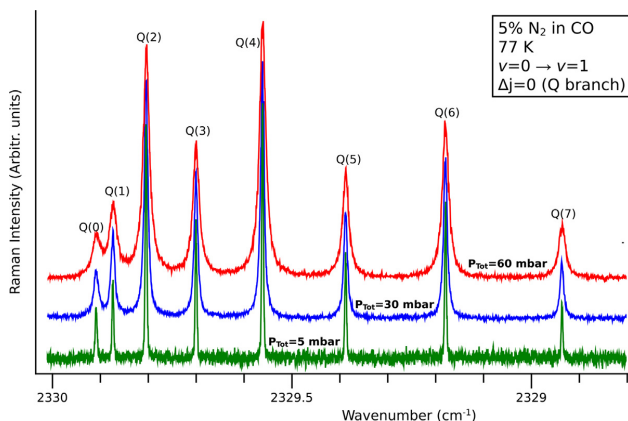
## 2.2. Experimental results

Fig. 2 presents a view of a section of the Q branch of  $N_2$  perturbed by CO at 77 K and three different total pressures to illustrate the type of spectra recorded in the course of this work. Aside from the absolute wavenumbers, the main visual difference with respect to the previous experiments on the reverse system, CO perturbed by  $N_2$ , is the presence of the usual intensity alternation between odd- $j$  and even- $j$  rotational lines due to the nuclear spin statistics of  $N_2$ . The relevance of this alternation lies in that the existence of ortho and para varieties limits the extent to which line interference (i.e., line mixing) is present in the spectrum of  $N_2$ : line interference can only occur when there are collisionally-mediated transitions between the states of the interfering lines. Since contiguous lines in the spectrum of  $N_2$  belong to states of different wavefunction parity, there can be no interference between them. The only possible line mixing will come from interference between non-contiguous lines of the same parity (e.g., Q(0), Q(2), Q(4)... and Q(1), Q(3), Q(5)...), which explains why the effect is subtler than in CO and more difficult to observe and quantify at the relatively low pressures at which these experiments have been conducted.

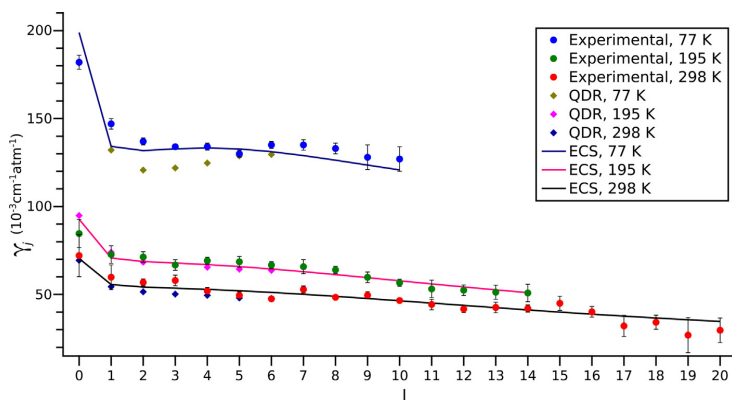
Analysis of the spectra was performed using the same procedure employed in Paredes-Roibás et al. [1]: in the absence of velocity-dependent effects (i.e., Dicke narrowing), which we have not observed in our spectra, the basic line shape would be given by the convolution of our apparatus function (Gaussian), Doppler width of the line at the temperature at which the experiment is conducted (Gaussian) and collisional width (Lorentzian), which would yield a Voigt profile with a known Gaussian component. In the presence of line mixing, however, the Lorentzian collisional contribution must be modified. For a case of weak coupling (moderate overlapping of the lines) like the present one Rosenkranz’s first order model [11] provides an adequate profile that can be computed as the sum of a Lorentzian and a dispersive function. An expression for the profile is given in Eq. (A.3) of Appendix A.

The Gaussian components of the profiles have FWHMs of  $0.0035\text{ cm}^{-1}$  at 77 K,  $0.0049\text{ cm}^{-1}$  at 195 K and  $0.0058\text{ cm}^{-1}$  at 298 K. Under our experimental conditions these values are smaller than the collisional contributions to the widths of the lines except for the lowest pressure series at each temperature.

We used the same numerical procedure described in Paredes-Roibás et al. [1], which employs a multi-peak fitting algorithm that takes into account the different contributions to the line profiles described above, to extract the Lorentzian collisional widths of the individual rovibrational lines as well as their dispersive contributions. For these last ones, the S/N ratio of the spectra and the small magnitude of the interference only allowed a reliable determination for the lines from Q(0) to Q(3) at 77 K. No disper-



**Fig. 2.** First rovibrational lines of the Q branch of the Raman spectrum of  $N_2$  perturbed by CO registered at 77 K and three different pressures. The three spectra have been normalized using the intensity of the Q(4) line and shifted vertically.



**Fig. 3.** Experimental, Quantum Dynamical Results, QDR, and ECS-calculated broadening coefficients in the Q branch of the Raman spectrum of  $N_2$  perturbed by collisions with CO measured at 77, 195 and 298 K. Error bars in the experimental data represent 1 standard error.

sive contributions have been obtained at other temperatures or for other rovibrational lines.

The final collisional broadening coefficients  $\gamma_j$  have been determined for each individual rovibrational line  $Q(j)$  at each temperature by least squares fitting of a linear function to the collisional widths measured for that line at all the pressures. Each coefficient is obtained from the slope of the fitted function. Additionally, and by fitting the temperature dependence law

$$\gamma_j(T) = \gamma_j(T_0) \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^{n_j} \quad (1)$$

to the experimental values of our coefficients, we have also determined a set of  $n_j$  exponents. The experimental broadening coefficients are displayed in Fig. 3 together with their calculated values obtained by means of two different approximations described in the following sections. These sets of experimental and calculated values are also presented, together with the experimentally determined  $n_j$  exponents, in Table 1.

The same linear behavior with pressure of the broadening coefficients also applies, within the Rosenkranz model, to the  $Y_j$  line mixing coefficients. Their experimentally determined values are

presented in Table 2, once again accompanied by their calculated values.

### 3. Calculations

The calculation of collisional line broadening and mixing coefficients requires the obtention of a relaxation matrix  $W$  (see Appendix A), whose elements can in turn be obtained from the state-to-state collisional rates for the system. Collisional rates are derived from thermally averaged bistate to bistate cross sections. If an intermolecular potential energy surface (PES) is available for the system, accurate calculation of these cross-sections is possible, but computationally expensive. The most accurate method to determine the cross sections, the close coupling (CC) method, is very time consuming to the point of making the problem intractable when the kinetic energy becomes too large (see the discussions in Refs. [1,12]). Therefore, in this work we have resorted to two approximate methods. One of them is the use of the infinite order sudden approximation (IOSA), which relies on several quantum approximations, to supplement the full dynamical CC calculation at high kinetic energies. The other one is the energy-corrected sudden approximation, which instead of solving the dynamical calcu-



**Table 1**

Experimental (Exp.) and calculated (QDR and ECS) values of the collisional broadening coefficients for the lines of the Q branch of the Raman spectrum of N<sub>2</sub> perturbed by CO at 77, 195 and 298 K, and experimentally determined temperature dependence exponents  $n_j$ . Broadening coefficients are given in units of 10<sup>-3</sup> cm<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>. Numbers in parentheses are in units of the last digit of the main value they refer to and represent 1 standard error.

$j$	$\gamma_j$									$n_j$
	77 K			195 K			298 K			
	Exp.	QDR	ECS	Exp.	QDR	ECS	Exp.	QDR	ECS	
0	182(4)	181.5	198.9	85(8)	94.9	92.8	72(12)	69.4	70.5	0.75(7)
1	147(3)	132.1	134.2	73(5)	74.0	70.7	60(7)	54.4	55.6	0.71(5)
2	137(2)	120.7	131.8	71(3)	68.4	68.7	57(2)	51.5	54.2	0.66(3)
3	134(1)	121.9	132.8	67(3)	66.5	67.9	58(3)	50.2	53.6	0.65(6)
4	134(2)	124.7	133.3	69(2)	65.5	67.0	52(2)	49.5	52.9	0.70(2)
5	130(2)	128.8	132.7	69(3)	64.4	65.9	49(2)	48.0	52.1	0.71(3)
6	135(2)	129.6	131.2	67(2)	63.7	64.5	48(1)	47.7	51.2	0.77(2)
7	135(3)		129.0	66(4)		63.0	53(2)		50.1	0.70(4)
8	133(3)		126.3	64(2)		61.3	48(1)		48.9	0.75(3)
9	128(7)		123.6	60(3)		59.5	50(2)		47.7	0.71(7)
10	127(7)		120.8	57(2)		57.8	47(1)		46.4	0.73(9)
11				53(5)		56.0	44(3)		45.1	
12				52(3)		54.3	42(2)		43.8	
13				51(4)		52.6	43(3)		42.5	
14				51(5)		51.0	42(2)		41.2	
15							45(4)		40	
16							40(3)		38.8	
17							32(6)		37.7	
18							34(4)		36.7	
19							27(10)		35.7	
20							30(7)		34.7	

**Table 2**

Experimental (Exp.) and calculated (QDR and ECS) Rosenkranz line mixing coefficients  $Y_j^p$  for the first Q( $j$ ) lines in the fundamental band of the Raman spectrum of N<sub>2</sub> perturbed by CO at 77, 195 and 298 K. Units are atm<sup>-1</sup>. Numbers in parentheses are given in units of the last digit of the main value they refer to and represent 1 standard error.

$j$	$Y_j^p$							
	77 K			195 K		298 K		
	Exp.	QDR	ECS	QDR	ECS	QDR	ECS	
0	-1.9(2)	-2.35	-2.95	-1.00	-1.15	-0.66	-0.80	
1	-1.2(2)	-1.15	-1.26	-0.50	-0.55	-0.32	-0.40	
2	-0.18(6)	-0.13	-0.01	-0.13	-0.12	-0.09	-0.11	
3	0.2(1)	0.24	0.30	0.00	0.00	-0.01	-0.02	
4		0.35	0.38	0.04	0.05	0.01	0.01	
5		0.37	0.38	0.05	0.06	0.01	0.02	
6		0.35	0.35	0.06	0.07	0.02	0.03	
7		0.33	0.31	0.07	0.07	0.03	0.03	

lation relies on the use of a parametric model to describe the elements of the relaxation matrix. Both approaches and their application to our system are briefly discussed in the following sections.

### 3.1. Dynamical calculations

In Ref. [1] we performed quantum dynamical calculations on the CO-N<sub>2</sub> potential energy surface (PES) of Liu et al. [13]. As shown in Paredes-Roibás et al. [1] and Jóźwiak et al. [12] this PES is accurate enough for producing pressure broadening coefficients. For the present work we have completed these calculations up to a total energy of ~500 cm<sup>-1</sup> using the close-coupling method<sup>1</sup> and by additional calculations at 600, 700 and 800 cm<sup>-1</sup> using the IOS approximation as implemented in the MOLSCAT code [14]. Our previous work [1] was devoted to CO perturbed by N<sub>2</sub>. Rovibrational quantum numbers with subscripts 1 and 2 were associated with CO and N<sub>2</sub> respectively, in particular for the bistate to bistate kinetic energy dependent cross sections,  $\sigma(j_1 j_2 \rightarrow j'_1 j'_2; E_{kin})$ . Since

the PES is the same for the present study we just have to affix subscripts 1 and 2 to the N<sub>2</sub> and CO molecules. The CO molecule is in its ground vibrational state while the N<sub>2</sub> molecule can be either in its ground or first excited vibrational states. However, because the N<sub>2</sub> molecule is quite rigid owing to its triple bond, the N<sub>2</sub>-CO PES depends only weakly on the N<sub>2</sub> vibrational state, thus scattering calculations consider both molecules in their ground state. We therefore disregard any vibrational effects.

Since the MOLSCAT code provides us bistate-to-bistate cross sections at various kinetic energies we first introduce a partial pressure broadening cross section as:

$$\sigma_{ppb}(j_1, j_2; E_{kin}) = \sum_{j'_1 \neq j_1} \sum_{j'_2} \sigma(j_1 j_2 \rightarrow j'_1 j'_2; E_{kin}). \quad (2)$$

As in Paredes-Roibás et al. [1] we first extrapolate the bistate-to-bistate cross sections up to 2000 cm<sup>-1</sup> and then perform a thermal average at a given temperature  $T$  over the kinetic energy distribution to obtain a partial pressure broadening coefficient:

$$\gamma_{ppb}(j_1, j_2; T) = \sum_{j'_1 \neq j_1} \sum_{j'_2} R(j_1 j_2 \rightarrow j'_1 j'_2; T). \quad (3)$$

<sup>1</sup> In order to perform CC calculations between 315 and 500 cm<sup>-1</sup> we used a varying step for the total angular momentum  $J$  from 2 to 4.

where  $R(j_1 j_2 \rightarrow j'_1 j'_2; T)$  is a bistate-to-bistate collisional rate. Finally, the (total) pressure broadening coefficient of a  $Q(j_1)$  line is given by:

$$\gamma(j_1; T) = \sum_{j_2} \rho(j_2) \gamma_{ppb}(j_1, j_2; T). \quad (4)$$

The reader can compare the derivation of Eq. (4) with Eqs. (A.1) and (A.2). Because our calculations are not reliable for high rotational quantum numbers (too few points) or bistate to bistate cross sections are not available (more precisely when the rotational energy  $E_{j_1 j_2}$  exceeds  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ ) we assumed that the partial pressure broadening coefficient for  $j_2 > 7$  can be deduced from the ones for  $j_2 \leq 7$ . This approximation has been successfully applied before for many interacting pairs [1,9,10,12,15–18].

In the following we call the results obtained with this method the QDR set for quantum dynamical results. Pressure broadening coefficients derived from this set are given in Table 1. Due to the various approximations done, a limited grid in energy, the use of the IOSA, a polynomial extrapolation of the bistate cross sections, the extrapolation of the partial pressure broadening rates for  $j_2 > 7$ , we do not expect our results to be accurate by more than 10% at room  $T$ . At 195 K we estimate our results to be accurate within about 5% and to a few percents at 77 K.

### 3.2. Parametric calculations

We now briefly describe the alternative semi-empirical method we have used. This method is based on the Infinite Order Sudden Approximation (IOSA). The IOSA allows a separation of angular couplings and dynamics. It has been thoroughly discussed in the literature [19–21]. Within the IOSA bistate rate constants are derived from thermally averaged, over the Maxwell-Boltzmann kinetic energy distribution at a temperature  $T$ , downward inelastic cross sections to the ground state  $j_1 = j_2 = 0$ :

$$R(j_1 j_2 \rightarrow j'_1 j'_2) = (2j'_1 + 1)(2j'_2 + 1) \times \sum_{L_1 L_2} (2L_1 + 1)(2L_2 + 1) \begin{pmatrix} j_1 & L_1 & j'_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} j_2 & L_2 & j'_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \times R(L_1 L_2 \rightarrow 00) \quad (5)$$

Because the IOS approximation ignores the rotational energy spacings (i.e. the IOS invokes the energy sudden approximation) there is no difference between the total energy and the kinetic energy. As a consequence, the detailed balance principle is not satisfied. Following DePristo et al. [22] Eq. (5) is used for deexcitation transitions (i.e. those for which  $E_{j_1 j_2} \geq E_{j'_1 j'_2}$ ) while upward rates are obtained by imposing the detailed balance.

Off-diagonal relaxation matrix elements are then given by Green [19]:

$$W(j'_1, j_1) = -(2j'_1 + 1) \sum_{L_1} (2L_1 + 1) \begin{pmatrix} j_1 & L_1 & j'_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \tilde{R}(L_1 \rightarrow 0), \quad (6)$$

with the help of an effective one body rate:

$$\tilde{R}(L_1 \rightarrow 0) = \sum_{L_2} (2L_2 + 1) R(L_1 L_2 \rightarrow 00). \quad (7)$$

In order to correct for the energy defect of the IOS method, or that the molecules do rotate during a collision, DePristo et al. [22] introduced the Energy Corrected Sudden (ECS) method. Corrected downward rates are expressed through:

$$R(j_1 j_2 \rightarrow j'_1 j'_2) = (2j'_1 + 1)(2j'_2 + 1) \times \sum_{L_1 L_2} (2L_1 + 1)(2L_2 + 1) \begin{pmatrix} j_1 & L_1 & j'_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} j_2 & L_2 & j'_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \times A(j_1 j_2; L_1 L_2)^2 R(L_1 L_2 \rightarrow 00), \quad (8)$$

where at this point we are not concerned about the “exact” expression of the adiabaticity factor  $A$ . Again, excitation rates are calculated by invoking detailed balancing. Starting from Eq. (8) it is not possible to derive an equation similar to Eq. (6) because of the dependence of the adiabaticity factor with the rotational quantum number  $j_2$ . Following many previous works dealing with diatom-diatom systems [23–26], we assume that Eq. (6) is transposable to the ECSA:

$$W(j', j) = -\frac{\rho_{j_2}}{\rho_j} (2j_2 + 1) \sum_{L \neq 0} (2L + 1) A(j_2; L)^2 Q'_L(T) \quad (9)$$

where the subscripts “1” have been dropped since this is the standard ECS expression for a diatom-atom system. The  $Q'_L(T)$  are effective one-rotor rate constants from level  $L$  to the level  $j = 0$  at a given  $T$ , also called in the literature the basic rates. The detailed balance,  $\rho(j)W(j', j) = \rho(j')W(j, j')$ , has been enforced in Eq. (9) since  $j_2$  ( $j_2$ ) stands for the larger (resp. smaller) value of ( $j, j'$ ). The adiabaticity factors write:

$$A(j_2; L) = \sqrt{\frac{\Omega_{j_2}}{\Omega_L}}, \quad (10)$$

where for the  $\Omega$ 's we have used the form proposed by Bonamy et al. [27]:

$$\Omega_j = \left[ 1 + \frac{1}{12} (\omega_{j, j-2} \tau_c)^2 \right]^{-1}. \quad (11)$$

$\hbar\omega_{j, j-2}$  is the energy difference between the level  $j$  and the next lower accessible one ( $j - 2$  because of the ortho-para species of  $N_2$ ).  $\tau_c$  is the effective duration of a collision that may be expressed in term of the scaling length  $\ell_c$  since  $\ell_c = \bar{v}_r \tau_c$ , with  $\bar{v}_r$  the mean relative speed at  $T$ . Setting  $\ell_c = 0$  returns the IOSA for a diatom-atom system.

In conjunction with the ECSA, the basic rates were modeled using a simple power law [23,26]:

$$Q'_L(T) = \frac{A(T)}{[L(L+1)]^\mu}. \quad (12)$$

In addition, similarly to the usual power law for the pressure broadening coefficient, the temperature dependent scaling parameter  $A(T)$  can be written [23]:

$$A(T) = A(T_0) \left( \frac{T_0}{T} \right)^N \quad (13)$$

where  $T_0$  is a reference temperature (296 K in our case). Therefore our fitting parameters are  $A(T_0)$ ,  $N$ , the exponent  $\alpha$  and the scaling length  $\ell_c$ .

We first performed a global nonlinear fit of the four parameters to the whole set of experimental values at all temperatures, and obtained  $\alpha = 0.94$ ,  $\ell_c = 1.2 \text{ \AA}$ ,  $N = 1.2$  and  $A(T_0) = 34.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ . Since in this kind of problem there is always going to be a certain correlation between the fitted values, we explored an alternative approach based on performing a sequence of more restricted fits: firstly, for each temperature we fitted a system with  $\alpha, \ell_c$  and  $A(T)$  as free parameters, obtaining  $\alpha = 0.93$  and  $\ell_c = 1.08 \text{ \AA}$  at 77 K,  $\alpha = 1.03$  and  $\ell_c = 1.01 \text{ \AA}$  at 195 K, and  $\alpha = 1.13$  and  $\ell_c = 0.94 \text{ \AA}$  at 298 K; associated  $A(T)$  values are not reported. Averaging the values of  $\alpha$  and  $\ell_c$  at the three temperatures one obtains  $\alpha = 1.03$  and  $\ell_c = 1.01 \text{ \AA}$ ,

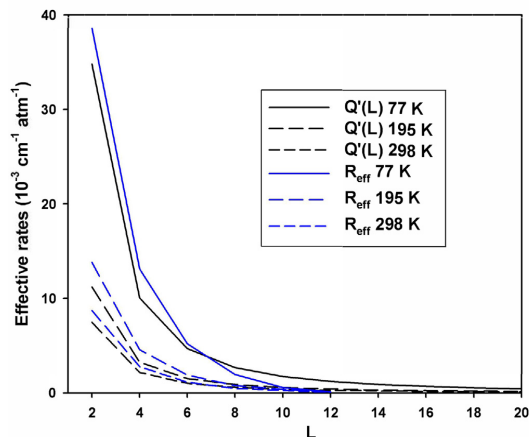


Fig. 4. Comparison of effective one body rates. The  $Q'(L; T)$  are obtained from the ECS  $A(T)$  fit and  $R_{eff}$  designates  $\hat{R}(L \rightarrow 0; T)$  as given by Eq. (7) and derived from our QDR set.

which we adopt as temperature-independent values for these parameters. With these two fixed, one can fit again the expressions to the experimental data at each one of the three temperatures to obtain fitted values for  $A(T)$ , which turn out to be  $A(77 \text{ K}) = 220.23$ ,  $A(195 \text{ K}) = 71.02$  and  $A(298 \text{ K}) = 47.25$  in  $10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ . Finally, fitting for  $\ln A(T)$ , with  $A(T)$  given by Eq. (13), leads to an exponent  $N = 1.15$  and  $A(T_0) = 46.06 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ . The final set of parameters obtained through this sequential procedure is thus  $\alpha = 1.03$ ,  $\ell_c = 1.01 \text{ \AA}$ ,  $N = 1.15$  and  $A(T_0) = 46.06 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ . With the exception of  $A(T_0)$ , these values are close to the ones obtained by means of the global four-parameter fit.

The values obtained for the broadening coefficients using the parameters issued from this sequential fit are reported on Fig. 3 and Table 2. Overall, they compare well with the values deduced from the experimental measurements.

Fig. 4 compares the fitted ECS basic rates,  $Q'(L; T)$ , with the effective rates,  $\hat{R}(L \rightarrow 0; T)$ , coming from our quantum dynamical calculations (Section 3.1). This comparison is surprisingly good, justifying *a posteriori* the diatom-atom ECS method used in the present study and in many works in which fitted one body basic rates were used, without any support of dynamical calculations, to model pressure broadening and line mixing coefficients [24–26,28].

Finally, the line mixing parameters, Eq. (A.4) can be evaluated starting with the basic rates or our QDR set. Table 2 gathers our results and compares them with our experimental values.

#### 4. Discussion

The first conclusion that can be extracted from Fig. 3 is that QDR calculations are able to reproduce the experimental data with reasonable accuracy. In fact the agreement is quite good at 195 and 298 K, while at 77 K the calculations underestimate the experimental coefficients by  $\sim 10\%$  between  $j = 1$  and  $j = 4$ . This deviation is larger than initially expected, but not unusually so: in fact, a very similar discrepancy between experiment and calculations, in this case performed using a combination of the close coupling and coupled states (CS) methods instead of CC+IOSA, was observed in the reverse  $\text{CO-N}_2$  system at 77 K. Fig. 7 in Ref. [1] illustrates these differences which are, like those in the present work, espe-

cially noticeable for the lines between  $j = 1$  and  $j = 4$  at 77 K and have magnitudes of  $\sim 10\%$  of the experimental value.

The calculations based on the ECS approximation are able to reproduce the experimental data satisfactorily. The fact that the measurements are well reproduced for the whole range of rovibrational components and at the three temperatures with fixed (pre-fitted) values for  $\alpha$  and  $\ell_c$ , by just fitting the temperature dependence of the scaling parameter  $A(T)$ , indicates that the ECS model is indeed able to provide reasonably accurate values for the elements of the relaxation matrix in this system.

Both approximations seem to be able to reproduce the line mixing coefficients at 77 K with the exception of the first one  $Y_0^p$ , but the small size of the experimental data set and the large uncertainties associated to the values limits the usefulness of this comparison.

As for how our results compare to those obtained by other authors, the only available data set is the one obtained by Afzelius et al. [8] by means of semiclassical Robert-Bonamy (RB) calculations at 295 and 1000 K.  $\text{N}_2\text{-CO}$  broadening coefficients are displayed in Figure 7 of their article with no accompanying numerical values: at 295 K, and starting at  $\sim 0.070 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$  for  $Q(0)$ , the value of the coefficient drops sharply for  $Q(1)$  and then decreases smoothly and slowly for increasing values of  $j$ , reaching  $\sim 0.045 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$  around  $Q(14)$ . Aside from a small dip around  $Q(1)$  that is not clearly visible in our data, both the magnitude and overall tendency and rate of change of their broadening coefficients look similar to those in our experimental data. No deeper conclusions can be extracted without access to the numerical data.

Finally, it is interesting to compare our  $\text{N}_2\text{-CO}$  broadening coefficients with the ones we obtained in our previous work for the reverse system,  $\text{CO-N}_2$ , since the molecular interaction is governed by the same intermolecular forces. Fig. 5 shows this comparison using our  $\text{CO-N}_2$  bibliographic data [1]. Disregarding extreme points, which are affected by larger errors, it is evident that the general behavior of the coefficients and their  $j$  dependence is the same for both systems at the three temperatures, with the main difference being the magnitudes of the coefficients themselves:  $\text{N}_2$ -induced broadenings in the spectrum of CO are  $\sim 20\%$  larger than CO-induced broadenings in the spectrum of  $\text{N}_2$  at the three temperatures. This may result surprising at first glance considering the similarities between the two molecules: they are isoelectronic, have the same mass, very similar rotational constants ( $B_e$  in the ground electronic state is  $\sim 3.5\%$  larger for  $\text{N}_2$  than for CO) and only slightly ( $\sim 10\%$ ) different vibrational frequencies. CO has a permanent dipole moment but it is rather small ( $\sim 0.1 \text{ D}$ ), so it can be considered an “almost homonuclear” molecule.

In order to understand the difference in the magnitude of the broadening coefficients for these two systems, it is helpful to look first at the values of these same coefficients for the CO-CO and  $\text{N}_2\text{-N}_2$  self-perturbed pairs. Looney and Rosasco [29] performed RB calculations on these systems, which were later revisited by Afzelius et al. [8]. The results, which used potential energy surfaces with parameters adjusted to better reproduce the experimental data already available for the systems, are presented in Figure 7 of Afzelius’ article: at 295 K, the broadening coefficients in the Q branch of the Raman spectrum are considerably larger ( $\sim 50\%$ ) for CO-CO than for  $\text{N}_2\text{-N}_2$ . More importantly, the authors identified the quadrupole-quadrupole symmetry interaction in the PES as the dominant one in both systems: according to their calculations, the dipole-dipole and dipole quadrupole interactions only account for less than  $\sim 10\%$  of the pressure broadening coefficients in low and intermediate  $Q(j)$  lines ( $j \leq 12$ ) in the CO-CO collisional system, and up to 20% for  $j = 18$  [29]. Since the electronic quadrupole moment of CO is larger than that of  $\text{N}_2$  ( $-1.9 \times 10^{-26} \text{ esu}$  vs.  $-1.4 \times 10^{-26} \text{ esu}$ ), this fact by itself would be enough to explain the larger broadening coefficients of CO vs.

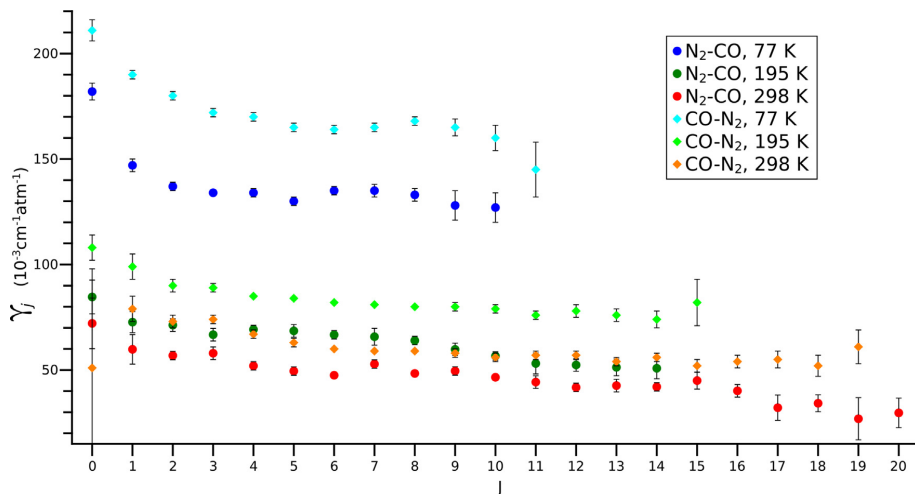


Fig. 5. Comparison of Raman Q-branch experimental broadening coefficients for the  $N_2$ -CO system (this work) and the CO- $N_2$  system (taken from Paredes-Roibás et al. [1]) at 77, 195 and 298 K. Error bars in the experimental data represent 1 standard error.

$N_2$  in the case of self collisions. Following the same line of reasoning, one would also expect the same quadrupole-quadrupole term to dominate the interaction between a molecule of CO and a molecule of  $N_2$ , and thus the broadening coefficients of the CO- $N_2$  and  $N_2$ -CO systems should show values that are in between those of the two self-perturbed systems. Indeed, broadening coefficients calculated for the heteromolecular pairs are also presented in the same aforementioned figure and clearly show that the overall magnitude of the coefficients follows the sequence CO-CO > CO- $N_2$  >  $N_2$ -CO >  $N_2$ - $N_2$ , matching our experimental results for the two intermediate systems. Notice, however, that the quadrupole-quadrupole interaction argument applies equally to CO- $N_2$  and to  $N_2$ -CO, since the collision is the same for both systems, and thus it does not explain the difference observed between them.

The key element to the different behavior of the two heteromolecular systems seems to lie in the restriction imposed to the molecule of  $N_2$  by the symmetry of its nuclear wavefunction (i.e., the existence of ortho and para  $N_2$  species): if as a consequence of a collision a molecule of  $N_2$  changes its rotational state it will have to obey the rule  $\Delta j = \pm 2, \pm 4, \dots$  to preserve the symmetry of the wavefunction. Thus, transitions that follow the dipole selection rule  $\Delta j = \pm 1$  as a consequence of a collision are forbidden for  $N_2$ , but allowed for CO, which is not bound by the same symmetry restriction. As stated above the dominant interaction in a collision between a molecule of CO and a molecule of  $N_2$  is described by the quadrupole-quadrupole term, which will only induce  $\Delta j = \pm 2$  transitions, but interactions like the dipole-quadrupole or dipole-spherical coupling terms, although smaller, do exist and will give rise to additional  $\Delta j = \pm 1$  and other transitions that are only allowed for the molecule of CO. To summarize, when a CO molecule in a given rotational state  $j$  and a molecule of  $N_2$  in  $j'$  collide the CO molecule has a larger number of accessible channels leading to other rotational states than the  $N_2$  molecule, and some of these channels ( $\Delta j = \pm 1$ ) involve a smaller energy gap than the ones accessible to  $N_2$ . The end result is that in a collision between a CO and an  $N_2$  molecule the overall probability of experiencing a rotationally inelastic collision is higher for CO than it is for  $N_2$ , leading to larger collisional broadening coefficients for CO- $N_2$  than for  $N_2$ -CO.

## Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## CRediT authorship contribution statement

**Denís Paredes-Roibás:** Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Raúl Z. Martínez:** Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Franck Thibault:** Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing.

## Data availability

Data will be made available on request.

## Acknowledgments

DPR and RZM acknowledge the funding received from [Ministerio de Ciencia e Innovación](#) through Project [PID2021-123752NB-I00](#). We also thank Luis de Prado for his skillful fabrication of the vacuum boxes.

## Appendix A. Relaxation matrix elements and line coupling coefficients

In the following we denote an isotropic Raman transition from an initial state  $j_1$  to a final one having the same rotational quantum number  $j_1$  by the line  $|j_1 j_1\rangle$ . In this case an off-diagonal relaxation matrix element, coupling this line with another one defined by  $j'_1$  ( $j'_1 \neq j_1$ ), is nothing but minus a weighted summation of rate constants [19]:

$$\langle\langle j'_1 j'_1 | W | j_1 j_1 \rangle\rangle \equiv W(j'_1, j_1) = - \sum_{j_2} \rho(j_2) \sum_{j'_2} R(j_1 j_2 \rightarrow j'_1 j'_2), \quad (\text{A.1})$$

where the  $\rho$ 's are the population of the perturbing molecule at a given temperature  $T$ . A diagonal term, representing the collisional

half width at half maximum (HWHM) of a Lorentzian line profile, is in turn given by the (exact) sum rule

$$W(j_1, j_1) = - \sum_{j_1 \neq j_1} W(j_1', j_1). \quad (\text{A.2})$$

A simple profile which takes into account the coupling between the lines forming a band is the Rosenkranz [11] profile

$$I(\omega) = \sum_j S_j \frac{\Gamma_j + Y_j(\omega - \omega_j)}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}. \quad (\text{A.3})$$

where we ignore the shift in our rigid rotators approximation. In Eq. (A.3)  $\omega$  is the pulsation of observation,  $S_j$  are the line intensities,  $\omega_j$  are the central frequencies of the unperturbed lines,  $\Gamma_j$  are the collisional HWHM,  $W(j, j)$ , and finally  $Y_j$  are the first order, in pressure, line mixing coefficients. The latter are given by:

$$Y_j = 2 \sum_{j' \neq j} \frac{W(j', j)}{\omega_j - \omega_{j'}}. \quad (\text{A.4})$$

## References

- Paredes-Roibás D, Martínez RZ, Jóźwiak H, Thibault F. Collisional line broadening and mixing in the Raman spectrum of CO perturbed by N<sub>2</sub>: experimental measurements and theoretical calculations. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2021;275:107868. doi:10.1016/j.jqsrt.2021.107868.
- Sze ND. Anthropogenic CO emissions: implications for the atmospheric CO-OH-CH<sub>4</sub> cycle. *Science* 1977;195(4279):673–5. doi:10.1126/science.195.4279.673.
- Lutz BL, De Bergh C, Owen T. Titan: discovery of carbon monoxide in its atmosphere. *Science* 1983;220(4604):1374–5. doi:10.1126/science.220.4604.1374.
- Owen TC, Roush TL, Cruikshank DP, Elliot JL, Young LA, De Bergh C, et al. Surface ices and the atmospheric composition of Pluto. *Science* 1993;261(5122):745–8. doi:10.1126/science.261.5122.745.
- Cruikshank DP, Roush TL, Owen TC, Geballe TR, De Bergh C, Schmitt B, Brown RH, Bartholomew MJ. Ices on the surface of Triton. *Science* 1993;261(5122):742–5. doi:10.1126/science.261.5122.742.
- Klick D, Marko KA, Rimai L. Broadband single-pulse CARS spectra in a fired internal combustion engine. *Appl Opt* 1981;20(7):1178–81. doi:10.1364/AO.20.001178.
- Afzelius M, Brackmann C, Vestin F, Bengtsson P-E. Pure rotational coherent anti-Stokes Raman spectroscopy in mixtures of CO and N<sub>2</sub>. *Appl Opt* 2004;43(36):6664–72. doi:10.1364/AO.43.006664.
- Afzelius M, Bengtsson P-E, Bonamy J. Semiclassical calculations of collision line broadening in Raman spectra of N<sub>2</sub> and CO mixtures. *J Chem Phys* 2004;120(18):8616–23. doi:10.1063/1.1689957.
- Thibault F, Corretja B, Viel A, Bermejo D, Martínez RZ, Bussery-Honvault B. Line widths of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> perturbed by H<sub>2</sub>: experiments and calculations from an ab initio potential. *Phys Chem Chem Phys* 2008;10:5419–28. doi:10.1039/8804306j.
- Thibault F, Martínez RZ, Bermejo D, Gómez L. Collisional line widths of auto-perturbed N<sub>2</sub>: measurements and quantum calculations. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2011;112(16):2542–51. doi:10.1016/j.jqsrt.2011.07.006.
- Rosenkranz PW. Shape of the 5 mm oxygen band in the atmosphere. *IEEE Trans Antennas Propag* 1975;AP-23(4):498–506. doi:10.1109/TAP.1975.1141119.
- Jóźwiak H, Thibault F, Cybulski H, Wcisło P. Ab initio investigation of the CO-N<sub>2</sub> quantum scattering: the collisional perturbation of the pure rotational R(0) line in CO. *J Chem Phys* 2021;154(5):054314. doi:10.1063/5.0040438.
- Liu J-M, Zhai Y, Zhang X-L, Li H. Intermolecular configurations dominated by quadrupole-quadrupole electrostatic interactions: explicit correlation treatment of the five-dimensional potential energy surface and infrared spectra for the CO-N<sub>2</sub> complex. *Phys Chem Chem Phys* 2018;20:2036–47. doi:10.1039/c7cp06854a.
- Hutson JM, Le Sueur CR. MOLSCAT: a program for non-reactive quantum scattering calculations on atomic and molecular collisions. *Comput Phys Commun* 2019;241:9–18. doi:10.1016/j.cpc.2019.02.014.
- Gomez L, Martínez RZ, Bermejo D, Thibault F, Joubert P, Bussery-Honvault B, Bonamy J. Q-branch linewidths of N<sub>2</sub> perturbed by H<sub>2</sub>: experiments and quantum calculations from an ab initio potential. *J Chem Phys* 2007;126(20):204302. doi:10.1063/1.2731789.
- Thibault F, Fuller E, Grabow J, Hardwick J, Marcus C, Marston D, Robertson L, Senning E, Stoffel M, Wiser R. Experimental line broadening and line shift coefficients of the acetylene ν<sub>1</sub> + ν<sub>2</sub> band pressurized by hydrogen and deuterium and comparison with calculations. *J Mol Spectrosc* 2009;256(1):17–27. doi:10.1016/j.jms.2009.01.011.
- Thibault F, Martínez RZ, Bermejo D, Ivanov SV, Buzuykin OG, Ma Q. An experimental and theoretical study of nitrogen-broadened acetylene lines. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2014;142:17–24. doi:10.1016/j.jqsrt.2014.03.009.
- Zadrozny A, Jóźwiak H, Quintas-Sánchez E, Dawes R, Wcisło P. Ab initio quantum scattering calculations for the CO-O<sub>2</sub> system and a new CO-O<sub>2</sub> potential energy surface: O<sub>2</sub> and air broadening of the R(0) line in CO. *J Chem Phys* 2022;157(17):174310. doi:10.1063/5.0115654.
- Green S. Raman linewidths and rotationally inelastic collision rates in nitrogen. *J Chem Phys* 1993;98(1):257–68. doi:10.1063/1.464671.
- Kouri DJ, Bernstein RB. *In atom-molecule collision theory; a guide for the experimentalist*. Plenum: 1979.
- DePristo AE, Rabitz H. The collision of two linear rotors: a scaling theoretical analysis of the H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> and HF-HF systems. *J Chem Phys* 1980;72(9):4685–92. doi:10.1063/1.439804.
- DePristo AE, Augustin SD, Ramaswamy R, Rabitz H. Quantum number and energy scaling for nonreactive collisions. *J Chem Phys* 1979;71(2):850–65. doi:10.1063/1.438376.
- Millot G. Rotationally inelastic rates over a wide temperature range based on an energy corrected sudden-exponentialpower theoretical analysis of Raman line broadening coefficients and Q branch collapse. *J Chem Phys* 1990;93(11):8001–10. doi:10.1063/1.459329.
- Bouanich J-P, Rodrigues R, Boulet C. Line mixing effects in the 1 ← 0 and 2 ← 0 CO bands perturbed by CO and N<sub>2</sub> from low to high densities. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 1995;54(4):683–93. doi:10.1016/0022-4073(95)00094-2.
- Predoi-Cross A, Bouanich JP, Benner DC, May AD, Drummond JR. Broadening, shifting, and line asymmetries in the 2 ← 0 band of CO and CO-N<sub>2</sub>: experimental results and theoretical calculations. *J Chem Phys* 2000;113(1):158–68. doi:10.1063/1.481783.
- Collisional effects on molecular spectra. Hartmann J-M, Boulet C, Robert D, editors. 2nd ed. Elsevier, Amsterdam; 2021. doi:10.1016/B978-0-12-822364-2.00017-9. ISBN 978-0-12-822364-2
- Bonamy L, Thuet JM, Bonamy J, Robert D. Local scaling analysis of statostate rotational energy transfer rates in N<sub>2</sub> from direct measurements. *J Chem Phys* 1991;95(5):3361–70. doi:10.1063/1.460841.
- Bendana FA, Lee DD, Wei C, Pineda DI, Spearrin RM. Line mixing and broadening in the ν(1–3) first overtone bandhead of carbon monoxide at high temperatures and high pressures. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2019;239:106636. doi:10.1016/j.jqsrt.2019.106636.
- Looney JP, Rosasco GJ. Semiclassical calculation of self-broadening in O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CO Raman spectra. *J Chem Phys* 1991;95(4):2379–90.

- 10.3. High resolution stimulated Raman spectroscopy of low-frequency rotational transitions: Obtention of collisional broadening coefficients in the rotational S branch of CO perturbed by H<sub>2</sub>**

## RESEARCH ARTICLE

# High-resolution stimulated Raman spectroscopy of low-frequency rotational transitions: Obtention of collisional broadening coefficients in the rotational S branch of CO perturbed by H<sub>2</sub>

Denís Paredes-Roibás<sup>1,2</sup>  | Raúl Z. Martínez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física Molecular, Instituto de Estructura de la Materia, IEM-CSIC, Madrid, Spain

<sup>2</sup>Departamento de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), Madrid, Spain

**Correspondence**

Denís Paredes-Roibás, Departamento de Física Molecular, Instituto de Estructura de la Materia, IEM-CSIC, Serrano, 123. 28006, Madrid, Spain.

Email: [denis.paredes@iem.cfmac.csic.es](mailto:denis.paredes@iem.cfmac.csic.es)

**Funding information**

Ministerio de Ciencia e Innovación, Grant/Award Number: PID2021-123752NB-I00

**Abstract**

We demonstrate the application of high-resolution quasi-continuous (q-cw) stimulated Raman spectroscopy (SRS) to the study of low-frequency, pure rotational transitions of molecules in diluted samples in order to obtain collisional information. The main problems encountered in the few pioneering q-cw SRS rotational works, namely weak signals because of the small population differences between the upper and lower states of the transitions and the presence of alternating current (AC) Stark effect, have been addressed: technical improvements in the optical elements that perform the beam mixing, separation, and filtering have allowed us to use a collinear beam geometry and a triple pass configuration to enhance the Raman signals. The distortions in the line profiles caused by AC Stark effect have been measured and included in the numerical treatment of the spectra. With these extended capabilities, we have been able to register stimulated Raman transitions with wavenumbers as low as  $\sim 11.5 \text{ cm}^{-1}$ , corresponding to the S(0) pure rotational transition of the molecule of CO. We have applied the setup to the study of collisional broadening of CO rotational lines perturbed by H<sub>2</sub> and have obtained broadening coefficients for lines from S(0) to S(20) at 77, 180, and 298 K. A comparison between these anisotropic coefficients and those obtained from IR rovibrational experiments shows excellent agreement. This is, to our knowledge, the first demonstration of the use of rotational SRS for the obtention of collisional information in diluted gas samples.

**KEYWORDS**

CO, collisional broadening, H<sub>2</sub>, rotational Raman spectrum, stimulated Raman spectroscopy

## 1 | INTRODUCTION

Shortly after the first observations of the stimulated Raman effect<sup>1</sup> and stimulated anti-Stokes emission,<sup>2,3</sup> a whole family of nonlinear Raman spectroscopies based on these phenomena, known as coherent Raman

spectroscopies, was developed. The most successful among these techniques have undoubtedly been coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS) and stimulated Raman spectroscopy (SRS). Evolved versions of these techniques are in use nowadays in numerous laboratories for applications as diverse as high-resolution

spectroscopy,<sup>4</sup> thermometry,<sup>5,6</sup> molecular dynamics,<sup>7,8</sup> or imaging and biomedical studies.<sup>9,10</sup>

SRS was initially developed by Owyong using continuous wave (cw) lasers.<sup>11,12</sup> In these pioneering works, the authors clearly identified several key advantages of SRS when compared to other coherent Raman techniques, namely linear dependence with both scattering number density and pump laser power, automatic phase matching, and absence of contributions from nonresonant background nonlinearities. These characteristics, especially the lack of a nonresonant contribution that would cause distortions of the line shapes through interference with the resonant part of the dielectric susceptibility, make SRS particularly suited to high-resolution studies in which line profiles are of interest (e.g., line shape and broadening studies). On the other hand, SRS with cw lasers is not a very sensitive technique, which made its application to low-density media like rarefied gases, where the high achievable resolution could be particularly useful, a difficult proposition. This difficulty was overcome by the development of a much more sensitive version of the technique, the so called quasi-continuous or q-cw SRS, in which one cw and one pulsed laser are used.<sup>13,14</sup> The use of a pulsed laser, while limiting the achievable resolution, provided a sensitivity enhancement of several orders of magnitude. This configuration of the technique strikes a good balance between resolution and sensitivity, a common theme in SRS setups, and over the years q-cw SRS has been used in numerous high-resolution studies.<sup>15–18</sup> More recent variations of SRS have generally evolved toward the use of ultrafast lasers in the picosecond and femtosecond domain and applications in the fields of medicine and biology,<sup>9</sup> which do not require the extremely high resolution necessary for studies on rarefied gas samples. There have been demonstrations of enhanced-sensitivity cw-SRS setups that make use of hollow-core photonic fibers as sample containers and are capable of reaching instrumental resolutions of a few MHz with sensitivities close to those of a q-cw configuration, but they have other drawbacks like the limited range of pressures that can be handled and the apparition of new contributions to the spectral line widths (e.g., transit time broadening).<sup>19,20</sup> In the end, none of these setups seem to have been kept in use as production spectroscopic tools beyond the initial demonstration. Very recently, Marangoni et al.<sup>21,22</sup> have presented the highest-resolution cw-SRS spectrometer built to date: by using frequency-comb calibration of the detuning between the two cw laser beams, the authors have been able to measure the Q(1) Raman line of the fundamental vibration of H<sub>2</sub> with a resolution and an accuracy < 50 kHz. The use of phase-sensitive detection, coupled with active stabilization of the amplitudes of the

laser sources, allows the authors to reach the shot noise limit in the detection scheme. The addition of a Herriott-type multipass cell as sample chamber further boosts the sensitivity of the setup to levels that, judging from the published spectra, are already not far from those achievable with q-cw setups. Moreover, the authors indicate they have an effort underway to replace the multipass cell with a hollow-core photonic fiber in order to further enhance their sensitivity, which would open the possibility of performing studies at even lower pressures or with diluted samples. One drawback of the spectrometer in the configuration demonstrated by the authors is its narrow spectral coverage, although as they point out other spectral regions could be reached through the use of different pump lasers. While q-cw SRS cannot approach the resolution and accuracy demonstrated by this new cw SRS setup, the balance it offers between resolution and sensitivity, as well as the broad spectral coverage it provides, explains why it remains an excellent tool when high-resolution (i.e., thousandths of a cm<sup>-1</sup>) Raman data, especially in low-signal situations like foreign-gas collisional studies, are needed.

One of the shortcomings of SRS is the difficulty in applying it to the study of low-wavenumber transitions (i.e., tens of cm<sup>-1</sup> or less). There are two main problems for this. The first one stems from the fact that the sample in a low-wavenumber SRS experiment needs to be simultaneously illuminated with two laser beams, pump and probe, whose frequencies are very close to each other. Directing the probe beam to the detector while effectively filtering the pump beam after traversing the sample can be quite challenging when the frequencies of both beams are nearly identical. This becomes even more complex in a q-cw setup, in which the power of the pump laser pulses usually is several orders of magnitude larger than the power of the cw probe beam. If even a minute fraction of pump radiation, whether traveling collinearly with the probe beam or scattered from any off-axis surface, reaches the detector, it can completely drown the subtle stimulated Raman signals imprinted on the probe beam. A more detailed numerical example of this problem with figures taken from our setup is given in Section 2.1.

The second problem is common to all coherent techniques and stems from the fact that signals in these techniques are not proportional, like in spontaneous Raman spectroscopy, to the population in the initial state of the transition but depend instead on the population *difference* between the initial and final states. When the energy difference between the initial and final states of the transition is small compared to  $kT$  (e.g., low-frequency rotational transitions), this population difference is also small and coherent Raman signals become



proportionally weaker. The final result is that low-frequency rotational transitions, despite having Raman scattering cross-sections that are often over an order of magnitude larger than those of their rovibrational counterparts, appear as much weaker lines in coherent Raman spectra.

These difficulties were already noted by the authors who carried out the first rotational SRS experiments.<sup>23,24</sup> They were able to overcome the problem of beam separation with what they described as “spatial filtering coupled with finite ( $\sim 2$  deg) beam-crossing angle”. Notice that using a crossed-beam geometry instead of a collinear one implies a loss of overlapping volume of the laser beams and thus a loss of Raman signal. As for the population factors, the experiments were conducted in a pulsed molecular jet, which allowed the authors to reach temperatures as low as  $\sim 40$  K while keeping significant number densities in the sampling region of the expansion, thus enhancing the intensity of the Raman signals. With these measures, they were able to obtain rotational Raman spectra of nitrogen<sup>23</sup> and Raman spectra of spin transitions in oxygen.<sup>24</sup> They also observed significant distortion of the spectral line profiles, which they correctly attributed to the presence of AC Stark effect caused by the intense optical field associated to the pump beam pulses and that constitutes an additional difficulty if collisional information is to be extracted from these profiles. While the bibliography shows some applications of SRS to rotational studies in hydrogen and its isotopologues,<sup>4,25,26</sup> the difficulties outlined above seem to have prevented further application of the technique to studies of lower frequency transitions. Interestingly, this is not the case for other coherent Raman techniques: rotational CARS is a well-established tool for the obtention of temperature measurements in flames and other hostile environments.<sup>27,28</sup> This is probably because of the fact that, while still affected by the population factors, rotational CARS signals emerge from the sample as new wavelengths and can be easily separated from the excitation beams. Moreover, CARS setups can use doubly- and triply-pulsed excitation, which produces more intense signals. Thus, a number of the problems present in a rotational SRS scheme can be circumvented by using CARS, but at the cost of a certain loss of resolution and the presence, in non-time-resolved setups, of a nonresonant background contribution that interferes with the resonant ones and alters the line profiles. Recently, Hsu et al.<sup>29</sup> demonstrated the use of a time-resolved picosecond CARS experiment for the measurement of collisional broadening coefficients in the rotational S branch of CO self-perturbed and perturbed by N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>.

In this work, we demonstrate the use of a high-resolution, q-cw SRS setup for the measurement of

low-frequency rotational Raman transitions. Specifically, we have applied the setup to the measurement of collisional broadening in pure rotational lines of the Raman spectrum of CO perturbed by H<sub>2</sub> (hereafter, the CO-H<sub>2</sub> system). Lines from S(0) to S(20), with wavenumbers between 11.5 and 165 cm<sup>-1</sup>, have been recorded at different pressures and three temperatures. This is, to our knowledge, the first time SRS is used for a collisional broadening study in a wavenumber region this low. CO-H<sub>2</sub> was selected for the study as part of a broader line of work on collisions of CO with different partners currently being carried out in our laboratory.<sup>30</sup> This particular collisional system is inherently interesting from an astrophysical point of view because of its presence in interstellar media and in the atmospheres of planetary bodies like Jupiter<sup>31</sup> and Saturn.<sup>32</sup> These observations stimulated the obtention of laboratory measurements of collisional broadening and shifting of CO spectral lines perturbed by H<sub>2</sub> to facilitate their interpretation, so a significant body of experimental data are already available. Most of these measurements have been conducted on rovibrational lines in the  $1 \leftarrow 0$ ,<sup>33-36</sup>  $2 \leftarrow 0$ <sup>35-41</sup> and even  $3 \leftarrow 0$ <sup>35</sup> infrared (IR) bands of CO at temperatures from  $\sim 80$  to 300 K, but up to this point, no collisional Raman data, rotational or rovibrational, were available for this system. While Raman measurements are normally less useful than IR ones in terms of direct comparisons with atmospheric observations, they provide access to a different set of optical transitions and thus yield unique experimental data. These data can then be used for comparison with the results of theoretical calculations leading to the refinement or validation of the potential energy surfaces used in the modelization of the collisional system.

## 2 | EXPERIMENTAL

### 2.1 | The SRS apparatus

Figure 1 presents a simplified scheme of our q-cw SRS apparatus. A large number of different variations of q-cw SRS have been used through the years in our laboratory. A thorough description of one of these layouts can be found in one of our recent papers<sup>30</sup> and references therein. For this work, the layout has been modified to allow the observation of very low frequency transitions. The basic architecture remains that of a stimulated Raman loss (SRL) q-cw setup, that is, the cw probe beam has a higher frequency than the pulsed pump beam.

The cw probe beam is generated by a single-mode ring dye laser (“Ring dye laser 1”, Sirah Matisse DS) operated with a solution of Rhodamine 590 and set for an output power of  $\sim 400$  mW. The frequency of the laser is

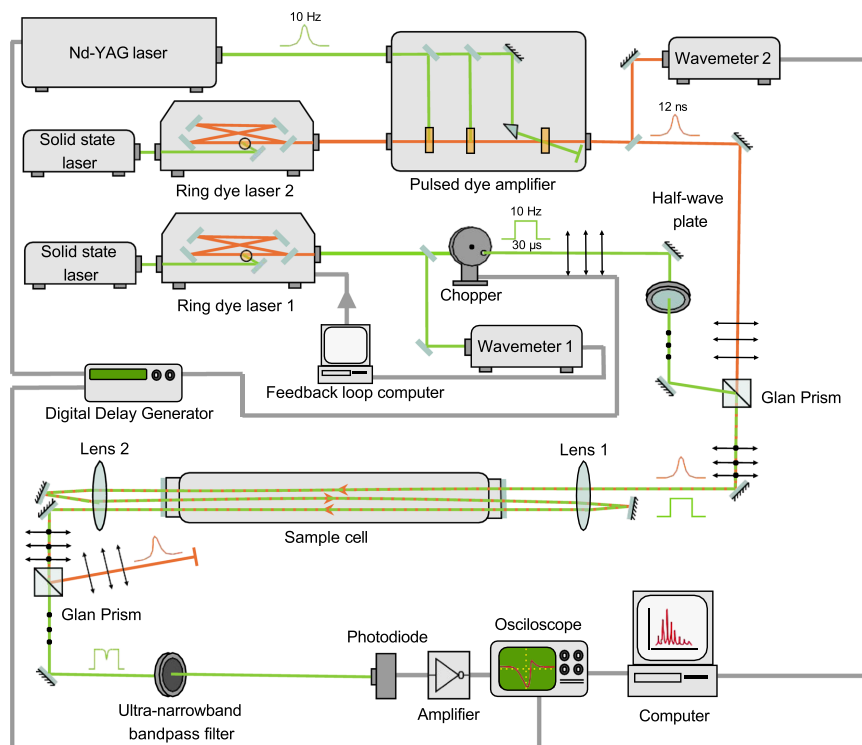


FIGURE 1 Simplified setup for the rotational SRS experiment. SRS, stimulated Raman spectroscopy.

locked to the transmission fringe of an external Fabry–Perot cavity, which is part of the commercial laser system and is not displayed in the figure for the sake of simplicity. This stabilization system reduces the jitter and achieves a short-term (i.e., not taking into account external cavity drift) linewidth narrower than 500 kHz.

Given that the frequency of this laser needs to be kept constant during the experiment, a high-accuracy wavemeter (“Wavemeter 1”, HighFinesse WSU-10) is used to monitor it and a computer-controlled stabilization feedback loop sends the appropriate corrections to the external Fabry–Perot cavity of the laser. In this way, any drift of the cavity can be compensated, and the laser frequency kept constant at a value of our choosing. A nominal wavenumber of  $16960.0000\text{ cm}^{-1}$  was used for the present experiment in order to insure compatibility with the final bandpass filter. The absolute accuracy of this value is limited by that of the wavemeter to 10 MHz ( $3.4 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ ) when periodically calibrated, but for the current experiment, and given that we were not seeking line shift data, we did not carry out this calibration. Wavemeter stability is determined mainly by the thermal drift experienced by the wavemeter during a scan, which

we estimate to be lower than  $\pm 1\text{ MHz}$  ( $3.4 \times 10^{-5}\text{ cm}^{-1}$ ) every 15 min. Because a scan has a typical duration of 2 to 3 min in this experiment, the wavenumber scale is thus internally consistent even if the absolute wavenumber figure is not.

The pulsed pump beam is obtained by pulsed amplification of a single-mode cw seed. The seed is generated in a ring dye laser (“Ring dye laser 2”, Sirah Matisse DS) similar to the one used to generate the probe beam and also operated with Rhodamine 590. This seed is then injected into a pulsed dye amplifier (Quanta-Ray PDA-1). The amplifier is operated with Kiton Red in a mixture of solvents (50% Isopropanol and 50% water) and pumped by the second harmonic of a seeded Nd:YAG laser (Quanta-Ray GCR-3) working at 10 Hz with a pulse duration of  $\sim 12\text{ ns}$  full width at half maximum (FWHM). The resulting pulses emerging from the amplifier have the central frequency of the cw seed and near-Gaussian temporal and spectral shapes, with a temporal width similar to that of the Nd:YAG laser pulses ( $\sim 12\text{ ns}$  FWHM) and a spectral width of  $\sim 60\text{ MHz}$  FWHM. A variable attenuator is used at the output of the amplifier to adjust the pulse energy to the desired value. By simply scanning

the frequency of the cw seed, the central frequency of these final amplified pulses is also scanned. The choice of dye and solvents in the amplifier is made to allow complete coverage of the region between 16,950 and 16,795  $\text{cm}^{-1}$ , which, when subtracted from the 16960  $\text{cm}^{-1}$  of the SRS probe beam, corresponds to the Raman wavenumber region between 10 and 165  $\text{cm}^{-1}$ , where the rotational lines of interest are located. It is worth mentioning that, for Raman signals well above baseline noise, the pulse-to-pulse power fluctuations of this pump beam constitute the main source of noise in q-cw SRS spectra.

Prior to spatial overlapping of the two beams, the probe beam is sent through an electromechanical modulator ("chopper"). In this way, most of the probe beam radiation, which is outside the temporal windows where the interaction with the pump pulses will take place, is removed in order to prevent saturation of the final detector. A digital delay generator operating at 10 Hz acts as master clock for this system and also for the Nd:YAG laser pulses so that the resulting amplitude-modulated probe beam is formed by near-square "pulses" approximately 30  $\mu\text{s}$  wide at a repetition rate of 10 Hz. Each one of these broad probe pulses is synchronized with a pump beam pulse.

Given the close proximity of the frequencies of the pump and probe beams, spatial overlapping of the beams is carried out by means of polarization optics instead of the usual dichroic mirror. A  $\lambda/2$  waveplate is used to rotate the polarization of the probe beam 90° with respect to that of the pump beam, and a Glan-Laser (GL) prism is used to combine both beams by injecting the probe beam through the side port at an approximately 70° angle. The beams are sent in co-propagation toward the sample cell, focused inside by an  $f = 500$  mm lens and recollimated at the output by a second identical lens. Two broadband mirrors are used to arrange a triple pass and increase the amount of signal obtained. The cell is equipped with anti-reflection coated fused silica windows in order to minimize losses for both polarizations. A second GL prism, with an extinction ratio  $> 100000:1$ , is used to separate the two beams after the triple pass. The pulsed pump beam is dumped and the cw, modulated probe beam carrying the Raman loss signals, is sent through an ultra-narrow bandpass filter (Alluxa AUA-UNBP-589.6-0.35, discussed in more detail later) and finally steered toward the surface of a PIN photodiode (Hamamatsu S10784) operating in photoconductive mode. The output of the photodiode is sent through an AC-coupled transimpedance amplifier (either a commercial Femto HCA-400M-5K-C or a home-built amplifier with similar performance, depending on the signal level). Final acquisition of the amplified signals is performed by

a digital oscilloscope. The details of this acquisition system and of the obtention of the Raman spectra have already been described elsewhere.<sup>30</sup>

The sample cell is a 90-cm-long cylindrical design made of Pyrex glass and equipped with concentric chambers that envelope the inner sample chamber and can be filled with different cooling fluids. By using a variable flow of cold nitrogen gas as described in previous works,<sup>42</sup> we can reach any arbitrary sample temperature between room temperature and  $\sim 130$  K and keep it stable for hours.

The experimental setup just described has three main differences with respect to our "standard" SRS configuration<sup>30</sup> that are key for reaching into the low-frequency region and register the rotational Raman transitions recorded in this work. The first one is the use of two identical laser sources for the generation of the probe beam and the seed of the pump beam. The second one is the use of pump and probe beams perpendicularly polarized to each other and polarization optics for the spatial combination/separation of the beams. The third one is the use of a very capable, ultra-narrow bandpass filter in front of the detection optics to block any residual radiation from the pump pulses and prevent it from reaching the photodiode. Let us discuss briefly each one of these aspects of the setup.

The use of pump and probe laser sources that can generate radiation of nearly the same frequency is an obvious need if one wants to register low-frequency transitions in a frequency-difference technique like SRS. This has been accomplished by using a second single-mode ring dye laser, identical to the one employed for the generation of the pump beam seed, to generate the cw probe beam. A ring dye laser had already been used as source of the probe beam in previous series of experiments conducted in our laboratory, two of them dealing with rovibrational spectroscopy of vibrational bands in  $^{12}\text{CH}_3$ ,  $^{13}\text{CH}_3$ ,<sup>43</sup> and in  $^{13}\text{CF}_4$ ,<sup>18</sup> and the other one with rotational spectroscopy in  $\text{H}_2$  and its isotopologues.<sup>4,26,44</sup> Aside from the added complexity, the main drawback of the use of a ring dye laser as source of the probe beam as opposed to a fixed-frequency laser is the potentially larger relative intensity noise (RIN) of the former, which would translate into a worse S/N ratio for the detected Raman signals. From our observations, however, no such noise is visible in our system above the electronic noise floor of our detectors and amplifiers.

The second important characteristic of the setup is the use of pump and probe beams perpendicularly polarized to each other. Combined with good quality polarization optics (in this case, GL prisms) to achieve proper beam overlapping and separation, this becomes the most practical solution if a copropagating beam arrangement

is desired: the close proximity of pump and probe wavenumbers (down to the  $\sim 11.5 \text{ cm}^{-1}$  of the  $S(0)$  rotational line) makes the use of optical elements based on their wavelength-dependent behavior like dichroic mirrors, dispersive prisms, or gratings very difficult for both beam overlapping and separation.

A simpler version of this type of polarization setup had already been used in a previous series of experiments in our laboratory.<sup>4,26,44</sup> However, the lowest wavenumber explored was  $179 \text{ cm}^{-1}$  and a single-pass configuration was used, which placed far less stringent requirements on the beam separation and filtering part of the setup than the current measurements. A viable alternative to this polarization setup, as demonstrated in the initial experiments of Farrow<sup>23</sup> and Owyong,<sup>24</sup> is the use of a noncolinear beam geometry, with the pump and probe beams intersecting each other at a small angle inside the sample cell. The main advantage is that the difficulties associated to the overlapping, separation, and filtering of the beams all but disappear. The critical drawback is a very significant loss of intensity in the collected Raman signal, firstly because of the reduction of the interaction volume of the two beams with the sample and secondly because with the two beams now traveling separately a simple multipass arrangement like the one displayed in Figure 1, which provides a nearly threefold increase in collected Raman signal, becomes very difficult to set up.

The use of crossed polarizations for the pump and probe beams is equivalent to using a parallel/perpendicular polarization arrangement in a dispersive spontaneous Raman setup: there is no change in the relative intensity of the different rotational components of the spectrum, but some signal is lost with respect to the parallel/parallel polarization arrangement. Specifically, only 3/4 of the Raman intensity detectable when the two beams have the same polarization can be detected when the polarizations are perpendicular to each other. Notice that this is only true for anisotropic transitions.

The insertion of an ultra-narrow bandpass filter is a key improvement with respect to our prior rotational experiments and the final factor that allows us to reach the desired low Raman wavenumbers. The filter has a maximum transmission of 85% at its central design wavelength and a very steep extinction curve, reaching an optical density (OD) of 4 at approximately  $\pm 12 \text{ cm}^{-1}$  from the transmission maximum and an OD of 8 at  $\pm 25 \text{ cm}^{-1}$ . By tilting it a few degrees off perpendicular incidence, the position of the transmission curve can be shifted by a few  $\text{cm}^{-1}$  without significant losses. Moreover, this transmission curve shows a broad flat top, so the extinction performance of the filter can be improved significantly beyond the nominal specifications (up to an  $\text{OD} > 5$  at  $12 \text{ cm}^{-1}$  from the maximum) by aligning it so that the frequency

of the transmitted beam falls not on the center but on the low-frequency shoulder of the curve.

To understand the importance of the role played by this filter, it is worth remembering that in a q-cw SRS experiment like ours, the presence of parasitic light coming from the pump laser pulses can be a serious problem because of the large difference in power of the probe and pump sources: the nanosecond pulses of the pump beam reach peak powers of the order of 1 MW, whereas the cw probe beam has typical powers of a few hundreds of mW. A Raman loss signal will appear as a dip a few nanoseconds wide (approximately, the duration of the pump beam pulses) superimposed on the baseline of the cw probe beam, with a depth that could typically reach 0.05% of the total cw power for a strong signal. Thus, there is a gap of  $\sim 9$  to 10 orders of magnitude between the intensity of the Raman signals arriving to the detector and the full intensity of the pump pulses. If only a tiny fraction of the light in these pulses reaches the detector, the Raman signals can easily get buried under this noise. We have measured the fraction of pump pulse radiation leaking through the separation GL prism to be  $\sim 2 \text{ W}$  peak power (25 nJ/pulse). We attribute most of this leakage to depolarization of the pump pulses because of residual birefringence in the multiple optical elements (windows, lenses) that the pulses have to traverse. The insertion of the final bandpass filter reduces the amount of leaked radiation reaching the photodiode to  $\sim 5 \mu\text{W}$  peak power for the pump frequency corresponding to the  $S(0)$  line and makes it completely undetectable for all the other lines.

One final source of noise to which special attention must be paid in our configuration is amplified spontaneous emission (ASE) emerging from the dye amplifier together with the main amplified pulses. Because of its broad spectral distribution, some of this radiation may be able to traverse the bandpass filter and reach the detector. In order to minimize the ASE output of the dye amplifier, the concentration of the dye solution in the first two cuvettes of the amplifier was lowered until no ASE radiation could be detected past the bandpass filter.

## 2.2 | Measurement methodology

The determination of the collisional broadening coefficients for the rotational Raman lines of interest has been conducted by systematically recording the spectral profiles of these lines in  $\text{CO-H}_2$  gas mixtures at a controlled concentration and different total pressures. From the analysis of these profiles, the collisional contributions to the width of a given spectral line can then be extracted and a function, typically a straight line, fitted to these

values of collisional width versus perturber pressure. The slope of each fitted line yields the collisional broadening coefficient for the corresponding rotational component. The procedure has then been repeated at different temperatures to evaluate the thermal dependence of this broadening coefficient.

The CO and H<sub>2</sub> samples used for the preparation of our mixtures were provided by Air Liquide, with purities >99.997% and >99.9999%, respectively. Ideally, only a trace of CO should be used in the gas mixtures to minimize the effect of CO self-perturbation in the line profiles, but the relatively low sensitivity of the SRS technique prevented us from using CO pressures as low as it would be desirable without seriously compromising the S/N ratio of the rotational spectra. After several tests, it was decided to use CO–H<sub>2</sub> mixtures with a 5% partial pressure of CO for all our measurements. This concentration is the same already used in some of our prior works<sup>30</sup> and strikes a good compromise between maximizing the signal and keeping the CO self-collision contribution small. A self-perturbation correction was nonetheless introduced in the final values of the coefficients.

Mixtures were prepared in situ in the sample cell at room temperature shortly before each experiment. The Raman signal of a rotational line of CO, typically S(9), was used to monitor the diffusion process and insure proper homogenization of the mixture, which at room temperature takes only a few minutes in our system. For the measurements below room temperature, the mixtures were also prepared at room temperature and the cell cooled only once this homogenization process was complete.

We conducted measurements in our mixtures at three different temperatures, namely 77, 180, and 298 K. Temperatures 77 and 298 K were selected because they are commonly used in other broadening studies, as the first corresponds to the equilibrium temperature of a common coolant (liquid nitrogen) and the second to room temperature, while 180 K is in between these two extremes. For the 77 K measurements, liquid nitrogen was used as coolant, whereas for the ones at 180 K, we used the variable-flow liquid N<sub>2</sub> evaporation system mentioned in Section 2.1. At each one of the temperatures, we recorded all the lines of the pure rotational Raman S branch of CO whose S/N ratios were good enough to allow the determination of their widths at the selected pressures. The pressures used and lines recorded were the following:

- At 77 K, all the rotational lines from S(0) to S(12) at total mixture pressures of 5, 15, 30, 45, and 60 mbar.
- At 180 K, all the lines from S(0) to S(17) at pressures of 10, 25, 50, 80, and 110 mbar.
- At 298 K, all the lines from S(1) to S(20) at pressures of 20, 50, 80, 120, and 160 mbar.

The pressures were chosen to cover roughly the same broadening interval at all temperatures, with the FWHMs of the spectral lines ranging approximately from 0.001 cm<sup>-1</sup> for the lowest pressures to 0.02 cm<sup>-1</sup> for the highest ones. Each line was recorded at least twice at each nominal pressure.

Prior to the measurements, and given that the pump and probe beams travel together a short distance in air before entering the cell, we verified that there are no Raman-active lines of important atmospheric species (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) at the wavenumbers where the rotational lines of the spectrum CO are expected to appear.

### 2.3 | Extraction of the collisional contributions from the line profiles

The experimental line profiles are the result of the convolution of several contributions. The ones that are always present in this type of SRS experiment are the apparatus function of the SRS setup, Doppler broadening of the spectral lines, and collisional broadening of these same lines. In order to extract this collisional broadening, the other two contributions need to be well characterized.

The apparatus function of our q-cw SRS setup is given by the convolution of the spectral distributions of the pump and probe beams, which is dominated by the much broader amplified pump pulses. The spectral shape of these near-Fourier-transform-limited pulses can be approximated very closely by a Gaussian function. Its FWHM has been measured in previous experiments conducted with this same fluorescent dye<sup>30</sup> and has a known value of 0.0021 ± 0.0001 cm<sup>-1</sup>.

The Doppler broadening contribution has also a Gaussian shape, and its FWHM can be easily calculated for any transition of known frequency at a given temperature. This Doppler broadening can be directly convolved with the—also Gaussian—apparatus function to yield the overall Gaussian contribution to the line profile. Moreover, and because we are dealing with low-frequency transitions, the Doppler contribution is going to be very small compared to the apparatus function. For example, for the highest S(*J*) line observed in this work, S(20), with a wavenumber of 164.85 cm<sup>-1</sup>, the FWHM of the Gaussian Doppler contribution at room temperature is 0.000385 cm<sup>-1</sup>. When convolved with the apparatus function, the overall FWHM of the resulting Gaussian function is 0.00214 cm<sup>-1</sup>, which is still within the uncertainty interval with which the apparatus function is known.

In the absence of speed-dependent or velocity-dependent effects, which are usually too subtle to be

detected with our SRS setup, the collisional broadening contribution would be expected to have a Lorentzian shape. Thus, the overall shape of the experimental profile would be a convolution of a Gaussian and a Lorentzian function (i.e., a Voigt function). The extraction of the collisional contribution could then be easily performed by fitting a Voigt function with a known Gaussian FWHM to the experimental profile, which would allow us to obtain a figure for the Lorentzian FWHM. This is a common procedure used in previous works.

In the present case, however, the experimental conditions under which the spectra are recorded (namely, the high peak power of the pump pulses) coupled with the fact that we are dealing with a pure rotational S branch introduce an additional complication: the rotational states of CO experience a strong AC Stark effect caused by the intense laser field, which in turn produces significant shifting and splitting of these states. To illustrate the clear presence of these effects in our spectra, Figure 2 presents a spectrum recorded in one of the CO-H<sub>2</sub> mixtures, corresponding to the S(2) rotational line of CO perturbed by H<sub>2</sub> at a total pressure of 5 mbar and a temperature of 77 K. The “tail” toward lower wavenumbers in the experimental profile is clearly visible at this intensity level of the pump laser and constitutes a typical signature of unresolved Stark splitting. Similar asymmetries are visible in nearly all the lines in the CO spectrum registered at this intensity. AC Stark effect, also known as Autler-Townes effect (after the authors that first studied it in microwave spectra<sup>45</sup>) and optical Stark effect (because of being typically induced by the rapidly oscillating electric field associated to electromagnetic radiation), was first observed in coherent

Raman spectra, specifically in CARS spectra, by Rahn in the form of frequency shifts experienced by rovibrational and pure rotational transitions of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>.<sup>46</sup> Splittings of the line shapes of pure rotational transitions in SRS spectra were later observed by the same author.<sup>23</sup> It is important to clarify that the AC Stark effect normally present in coherent Raman spectra, whether obtained by CARS, SRS or any other related technique, is the nonresonant version of the effect, that is, the frequency of the optical field causing the Stark effect is not resonant with an atomic or molecular transition. This field is usually associated to one of the laser beams in the experiment.

Early studies of the effect in coherent Raman spectra of homonuclear diatomic molecules<sup>23,24,46,47</sup> already provided expressions for the energies of the Stark-perturbed rotational states in a few different cases: an  $M^2$  dependence appears so that rotational states  $J$  are split in multiplets ( $J, M_J^2$ ), with the magnitude of the splittings depending linearly on the intensity of the perturbing field and the polarizability anisotropy. Thus, for transitions in which the angular momentum quantum number  $J$  is different in the upper and lower states, the pattern of the multiplets of these states is also different. When the  $M_J$  selection rules are taken into account, this splitting of the rotational states is visible in the Raman spectrum as a splitting of the spectral lines into several components of slightly different frequency, with a magnitude that grows linearly with the intensity of the Stark-inducing optical field (i.e., laser intensity). The effect as described here will always affect transitions belonging to O and S branches in Raman spectra, whether pure rotational or rovibrational, because these

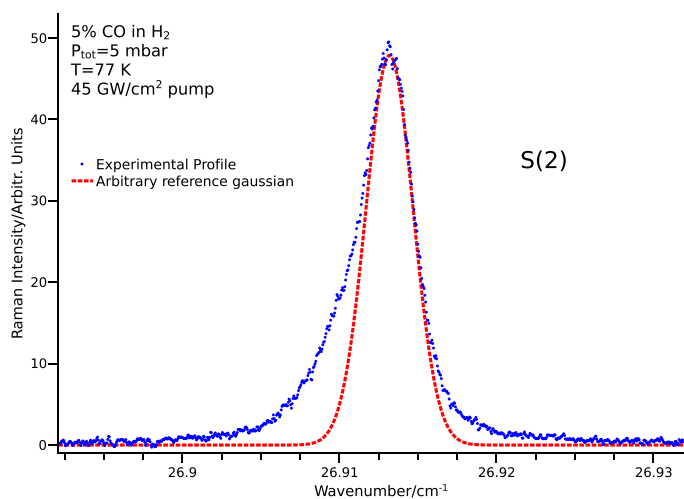


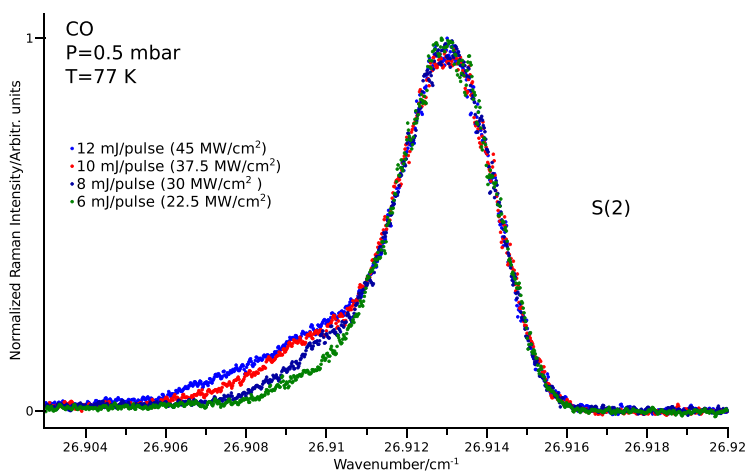
FIGURE 2 Experimental profile of the S(2) rotational line of CO perturbed by H<sub>2</sub> at  $P_{\text{tot}} = 5$  mbar and  $T = 77$  K, recorded with a peak pump pulse intensity of  $45 \text{ GW/cm}^2$ . The dashed red line represents an arbitrary Gaussian function to visually illustrate the asymmetry of the experimental peak.

are the ones in which the upper and lower states of the transition have a different rotational quantum number. Rovibrational Q-branch transitions, on the other hand, have an identical splitting pattern in their lower and upper states. Their signature in the spectrum will be impervious to the splitting if parallel polarizations are used in the experiment ( $\Delta M_J = 0$  selection rule), and only with perpendicular polarizations ( $\Delta M_J = 0, \pm 2$  selection rule) will the splitting become visible. This simplified description does not take into account the existence of additional Stark terms that depend on the polarizability derivative and that affect all rovibrational transitions, including those belonging to a Q branch. These are typically smaller, which matches our observations: we have been able to record Q-branch spectra of CO with parallel polarizations at laser intensities of  $\sim 90 \text{ GW/cm}^2$  before detecting a slight distortion because of Stark splitting of the lines,<sup>30</sup> whereas in the present experiment, we can see very clear asymmetries at laser intensities of  $\sim 22.5 \text{ GW/cm}^2$  (see Figure 3), and given their magnitude, they would probably still be detectable at lower intensities. In fact, Rahn observed rotational Stark splitting in the rotational lines of  $\text{N}_2$  at pump laser intensities of  $\sim 7.6 \text{ GW/cm}^2$  in his SRS experiment.<sup>23</sup>

In order to experimentally confirm that the asymmetries observed in the spectral lines are indeed caused by AC Stark effect and to estimate its dependence on laser power, we recorded spectra of pure CO at low pressure under different intensities of the pump laser. Figure 3 presents the normalized profiles obtained for the same S(2) line at four pump pulse energies, 6, 8, 10, and 12 mJ/pulse, which correspond to intensities between 22.5 and  $45 \text{ GW/cm}^2$  in the focal region when the pulse shape and

focusing conditions are factored in. The reduction of the low-frequency “tail” of the profile as the pulse energy is decreased is a clear indication of an intensity dependence. The asymmetry, though, is still very significant even at the lowest of the intensities used.

The alterations introduced by AC Stark effect in the line profiles pose a significant problem to the extraction of the underlying collisional information. Several possible approaches can be considered. The first one would be to simply operate at pump laser intensities low enough to minimize Stark splittings. Unfortunately, at those low power levels, the quality of the spectra in diluted CO- $\text{H}_2$  mixtures would be too poor to extract reliable collisional information from many of the weaker lines. A second approach would be the modelization of the Stark splittings so that the structure of the multiplets under each one of the experimental profiles can be simulated. This is a difficult perturbative calculation, with the number of overlapping components in each multiplet growing rapidly with  $J$ . We have opted for a third approach: prior to the measurements in CO- $\text{H}_2$  mixtures, we measured the experimental profiles of all the lines from S(0) to S(20) in a sample of pure CO at low pressure and exactly the same pump laser intensity at which we will conduct the experiments in the mixtures, 12 mJ/pulse or  $45 \text{ GW/cm}^2$ . These “basis profiles” of the lines already include most of the contributions that are also present in the  $\text{H}_2$ -broadened profiles: SRS apparatus function, Doppler broadening (if the line in pure CO is recorded at the same temperature as the line in the CO- $\text{H}_2$  mixture), and Stark splitting/broadening, which is significant at this intensity level. If the CO pressure at which they are recorded is sufficiently low, the collisional contribution will be negligible in



**FIGURE 3** Profiles of the S(2) rotational line of pure CO recorded at different pump laser intensities. The peaks have been shifted horizontally to align their maxima. The heights of the four peaks have been normalized.

these basis profiles. If one now registers the spectrum of the collisionally broadened lines in a CO–H<sub>2</sub> mixture at the same temperature and pump laser intensity, the only difference between the two sets of profiles should be the collisional broadening caused by the perturber H<sub>2</sub>. Thus, the numerical problem becomes simply one of finding, for each CO rotational line, the Lorentzian function that when convolved with its basis profile produces the best fit to its H<sub>2</sub>-broadened profile. Figure 4 displays some of the normalized basis profiles recorded at 77 K. The departure from a symmetric profile at this intensity level is clear in all of them, with S(2) being the most notable case.

The validity of our approach to the extraction of the collisional widths relies on a number of assumptions and approximations. Firstly, and since we will be convolving a single Lorentzian function with an overall profile that encompasses several different sub-transitions, there is an implicit assumption that the collisional broadening is the same for each one of those sub-transitions. In other words, that collisional broadening for a given S(*J*) line does not show a dependence with the *M<sub>J</sub>* quantum numbers of the initial and final states. This has in fact been verified experimentally in EPR experiments in molecular oxygen,<sup>48</sup> where according to the authors the *M<sub>J</sub>* dependence, if present, was too small to be observed and certainly below 1% of the total contribution to the linewidth. Thus, using a single Lorentzian curve for the convolution should not

introduce any relevant errors or approximations. Secondly, for the Doppler contribution to be the same in the basis profile and the H<sub>2</sub>-broadened profile, both profiles should be registered at the same temperature. Because in this work we have performed broadening measurements at three temperatures, we would need to measure and build three sets of basis profiles for the lines, one at each one of these temperatures. However, and because of the population distribution at each temperature, at 77 K, the S/N ratio of the lines deteriorates very rapidly as one goes toward high values of *J*, while at 298 K it is the first, low-*J* lines of the band that are too weak to allow the recording of good basis profiles at a low pressure of CO. The quality of the basis profile is a key factor to the success of the overall treatment, so in order to maximize it, we favored S/N ratio over having a perfectly accurate Doppler contribution and recorded each basis profile only at one temperature for each rotational line: from S(0) to S(9), basis profiles were recorded at 77 K and 0.75 mbar of CO, whereas from S(10) to S(20), they were recorded at 298 K and 2 mbar of CO. These conditions allow us to obtain profiles with good S/N ratio across the whole band. Because as already discussed the Doppler contribution to the overall profile is very small, the error introduced by using a basis profile recorded at a single temperature for each line can be safely neglected.

The third, final approximation concerns the CO pressures at which the basis profiles have been registered,

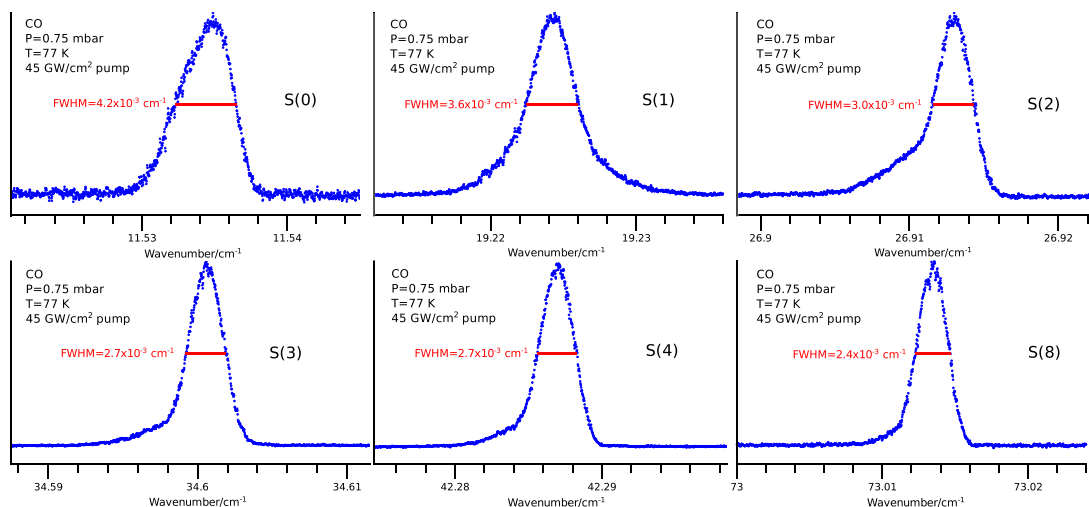


FIGURE 4 Normalized experimental profiles of several rotational components of the stimulated Raman spectrum of pure CO (“basis profiles”) recorded at 77 K and a peak intensity of 45 GW/cm<sup>2</sup> of the pump beam pulses. Horizontal scale is the same for all peaks. FWHMs are displayed to illustrate the different widths of the profiles. FWHMs, full widths at half maximum.



0.75 mbar at 77 K and 2 mbar at 298 K. Collisional self-broadening is small but not negligible at these pressures, and as a consequence, these profiles will include a small ( $\sim 10^{-4}$  to  $2 \times 10^{-4}$   $\text{cm}^{-1}$ ) Lorentzian contribution. The collisional widths determined for the  $\text{H}_2$ -broadened lines by convolution with these basis profiles will thus be slightly underestimated. However, and given that the collisional broadening coefficient for a certain  $S(J)$  line is determined as the slope of the linear fit of the collisional widths, if all of them are extracted using the same basis profile, the value of the collisional broadening coefficient will not be affected.

In order to follow the procedure outlined above, a Matlab code was developed that takes as input data an  $\text{H}_2$ -broadened CO line profile and its corresponding pure CO basis profile and using a minimization algorithm finds the Lorentzian function that, when convolved with this basis profile, best reproduces the broadened profile. An example of the results obtained is displayed in Figure 5. For the  $S(2)$  line at 77 K, the basis profile of the line in pure CO is presented together with measurements of the profiles of that same line at different perturber pressures and their convolution fits. This procedure yields, for each line, a numerical value for the Lorentzian collisional contribution present in the broadened profile.

It is clear from Figure 5 that the recorded spectra of the broadened profiles are noisy. The main source of intensity noise (i.e., “signal noise”) in a q-cw SRS

experiment comes from the shot-to-shot energy fluctuations of the pump pulses. In the current experiment, one also needs to consider the presence of an additional noise contribution because of jitter in the magnitude of the Stark splittings: pulse energy fluctuations that occur while scanning over a spectral line will also affect the magnitude of these splittings, effectively changing slightly the line profile as it is being recorded. This “Stark jitter,” however, should result in noisier low-frequency wings in the lines, something that cannot be clearly seen in our spectra. This indicates that the contribution of this jitter to the overall noise in the spectrum is small compared to that of the direct, shot-to-shot intensity fluctuations.

## 2.4 | Obtention of the collisional broadening coefficients

For each rotational line  $S(J)$  at each one of the three temperatures, a least squares algorithm was used to fit a straight line to the collisional broadening data. The slope of this line renders the collisional broadening coefficient for the line at that temperature. In order to verify that our procedure for the extraction of the collisional data did not introduce significant errors, the fits were not constrained to cross the (0,0) point, and for each one of them, we verified the values of the intercepts at  $p = 0$ . In accordance with the discussion above, most of them were

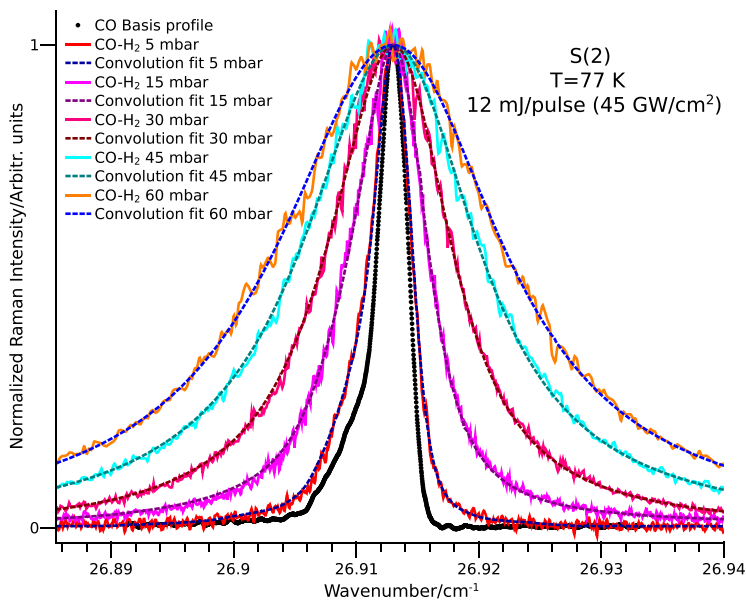


FIGURE 5 Basis profile of the  $S(2)$  rotational line in pure CO and broadened  $\text{CO-H}_2$  profiles of this same line at different pressures and 77 K (solid curves), together with their corresponding convolution fits (dashed lines).

very close to 0 and had a slightly negative value because of the shift caused by the spurious Lorentzian contribution included in the basis profiles. The linear model provides an excellent fit for nearly all the lines, with correlation coefficients  $> 0.99$  in most cases. Only a few lines, typically the first and last ones of the series at each temperature, which are more affected by noise, show worse correlations. Figure 6 shows an example of these linear fits for the S(3) rotational line of CO at the three temperatures of reference. Notice that the error bars for the Lorentzian widths determined for this line get smaller as temperature decreases: this is purely a S/N ratio effect because of the change of the distribution of populations with temperature that favors low- $J$  lines like S(3) at low temperatures.

Self-perturbation corrections were computed for all the coefficients to account for the 5% concentration of CO in the mixtures. To this end, and given the lack of anisotropic Raman data on CO self-perturbation broadenings, we estimated the magnitudes of the corrections by using the coefficients obtained from IR rovibrational data in the 1-0 band of CO measured at 296 K.<sup>49</sup> We also extrapolated them to 180 and 77 K by using bibliographic values for the averaged  $n$  exponents of the lines.<sup>50</sup> The final self-perturbation corrections are very small, nearly always below 1% of the value of the coefficient and well inside the estimated confidence intervals. Nonetheless, the values of the broadening coefficients reported in Table 1 and Figure 7 already include these corrections.

### 3 | RESULTS AND DISCUSSION

The collisional broadening coefficients obtained at the three temperatures of reference are listed in Table 1 and represented in Figure 7. From these values and using the well-known equation

$$\gamma(T) = \gamma(T_0) \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^n, \quad (1)$$

that models the temperature dependence of the collisional broadening coefficients, we have calculated  $n$  exponents for each S( $J$ ) rotational line. They are also listed in Table 1.

The lack of experimental Raman data for this system initially prevents a direct comparison of our values for the broadening coefficients with those obtained by other authors using similar techniques. Nearly all the available experimental data come from IR experiments, and thus from different types of transitions (rovibrational vs pure rotational) that take place between states with different rotational quantum numbers. Still, both types of coefficients, Raman rotational S-branch and IR rovibrational fundamental, are anisotropic in nature, and a general comparison of the values obtained with both techniques should be possible, even if a direct line-by-line comparison is not strictly accurate. Figure 7 presents, together with our experimental values, three sets of collisional broadening coefficients derived by us from those

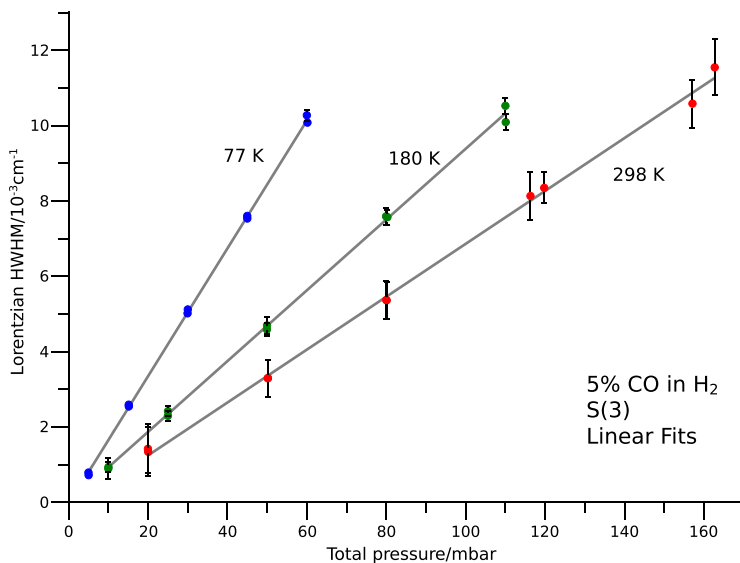


FIGURE 6 Linear fits of the Lorentzian HWHMs extracted for S(3) of CO in H<sub>2</sub> at 77, 180, and 298 K. HWHMs, half widths at half maximum.

**TABLE 1** Experimental values of the collisional broadening coefficients for the lines of the pure rotational Raman S branch of CO perturbed by H<sub>2</sub> at 77, 180, and 298 K, and temperature dependence exponents *n*.

<i>J</i>	<i>γ</i>			<i>n</i>
	77 K	180 K	298 K	
0	187(3)	100(14)		0.73(6)*
1	166(3)	89(7)	63(17)	0.72(6)
2	174(2)	98(3)	72(7)	0.67(2)
3	170(2)	95(2)	71(5)	0.66(3)
4	169(2)	93(2)	71(3)	0.66(4)
5	166(2)	94(2)	70(3)	0.64(2)
6	163(3)	93(2)	69(2)	0.64(2)
7	168(2)	94(2)	69(2)	0.66(2)
8	168(2)	95(2)	70(2)	0.65(2)
9	171(3)	95(2)	69(2)	0.67(1)
10	168(4)	92(2)	67(2)	0.69(2)
11	169(8)	95(2)	69(2)	0.66(1)
12	162(14)	92(2)	68(2)	0.64(2)
13		93(3)	68(2)	0.61(6)*
14		94(4)	70(3)	0.57(6)*
15		91(5)	68(3)	0.59(5)*
16		90(6)	68(4)	0.5(1)*
17		99(9)	68(4)	0.74(7)*
18			74(6)	
19			74(7)	
20			73(9)	

Note: Broadening coefficients in units of  $10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ . Values of *n* marked with an asterisk have been determined from broadening coefficients at only two temperatures. Numbers in parentheses are in units of the last digit of the main value they refer to and represent one standard error.

obtained by other authors using IR spectra of the CO fundamental.<sup>35</sup> They have been derived by firstly averaging the values of the two coefficients of the P and R branches whose transitions share the same absolute value of the fitting variable *m*. Then, and since the authors did not register their spectra at exactly the same temperatures as ours, we used their reported values of the *n* exponents for each line to extrapolate their collisional broadening coefficients to our temperatures. The coefficients have been arranged in the *x* axis so that the coefficient of the first Raman line, S(0), is aligned with the average of the two IR coefficients with  $abs(m) = 1$ , that is, the R(0) and P(1) rovibrational lines. The first observation that can be made from Figure 7 is that the system shows very little rotational dependence, with a nearly flat distribution of values at all temperatures. This behavior had already been observed early on by other authors from measurements in the IR fundamental,<sup>33–35,38</sup> and directly attributed by some of them to the low moment of inertia of the H<sub>2</sub> molecule.<sup>38</sup>

Regarding the comparison of IR and Raman data, it is clear that there is an overall excellent coincidence between both sets of values at all temperatures. Only a few of the bibliographic coefficients are not in agreement with ours within the estimated uncertainty intervals. It must be noted that our values generally have a much larger uncertainty: for example, at room temperature and for the central *J* values, our uncertainties are of the order of ~ 3%, whereas Sung reports uncertainties below 1% for his measurements (these bars are not represented in the figure).

One noticeable aspect of our results is that the coefficient corresponding to the S(1) line seems to be consistently underestimated at all temperatures. This is visible not only in the comparison with the bibliographic data but also with the coefficients of the neighboring lines, S(0) and (2), in the Raman band. Despite careful review of our procedures, and especially of the corresponding basis profile, we have not been able to find the reason for this discrepancy.

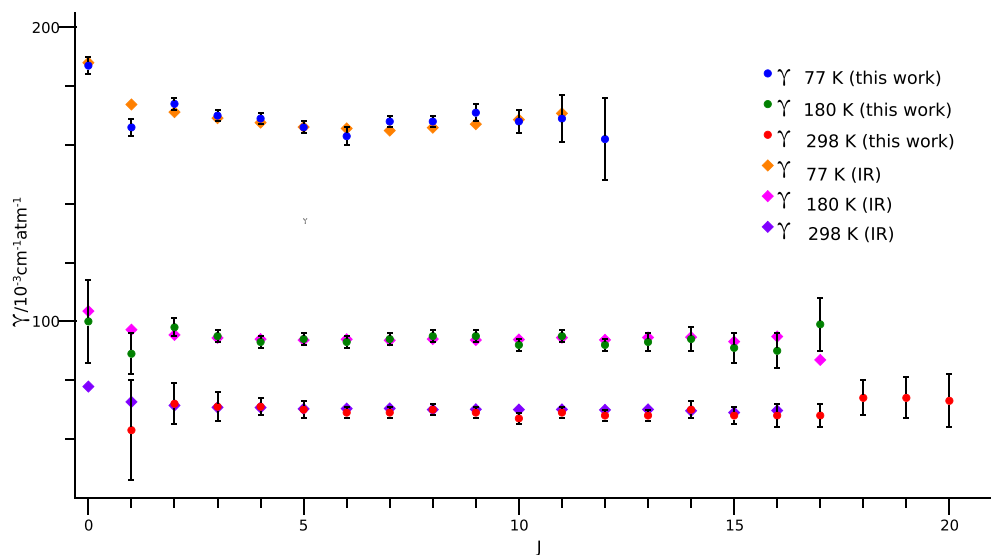


FIGURE 7 Experimentally determined collisional broadening coefficients for the lines of the pure rotational Raman S branch of CO perturbed by  $H_2$  at 77, 180, and 298 K. Error bars represent one standard error. Broadening coefficients derived from Sung's IR experiments<sup>35</sup> are also represented for comparison.

## 4 | CONCLUSIONS

The results obtained in this work are twofold. From a purely instrumental point of view, we have extended the capabilities of a q-cw SRS spectrometer to be able to access low-frequency Raman transitions that are difficult to study by other means with this level of spectral resolution. From the point of view of the study of molecular collisions, we have employed this enhanced experimental setup to obtain new collisional broadening data on the pure rotational S branch of CO perturbed by  $H_2$ .

The experimental data consist of collisional broadening coefficients for lines of the pure rotational Raman S branch of CO perturbed by  $H_2$ . The experiments have been performed at three temperatures, which allowed us the determination of the temperature-dependence exponents,  $n$ , for most of the rotational lines recorded. A comparison with the existing broadening data from IR measurements shows excellent agreement between both sets of data at the three temperatures of reference. This is, to our knowledge, the first experimental Raman data reported for the CO- $H_2$  collisional system.

The possibility of accessing low-frequency Raman transitions with the high resolution provided by this type of setup is an important result on its own: it had already been demonstrated by the creators of the q-cw SRS technique<sup>23,24</sup> but never fully taken advantage of beyond those first experiments. The improvements we have

incorporated into the setup, while purely technical, have allowed us to extend the reach and sensitivity of the technique to the point of making it possible to use it for the study of diluted gas samples. Under these conditions, the pure rotational spectra obtained are noisy, something to be expected when studying low-frequency transitions with a stimulated technique, and the line shapes are affected by AC Stark effect. However, an appropriate analysis procedure, which requires additional measurements of the line profiles in the absence of collisional broadening to calibrate the AC Stark contribution, enables the extraction of the collisional broadening data contained in the line profiles. From our observations, AC Stark effect is without a doubt the most problematic of the complications that appear in this type of q-cw SRS rotational experiment, which suggests that it would be preferable to avoid it altogether when possible by simply working at lower pump laser powers. This is a clear possibility for future studies, but only in the case of pure species or samples that produce stronger SRS signals than the diluted CO- $H_2$  mixtures used in this work.

## ACKNOWLEDGMENTS

DPR and RZM acknowledge the funding received from Ministerio de Ciencia e Innovación via Project PID2021-123752NB-I00. We also thank Prof. Dioniso Bermejo for his useful suggestions during the elaboration of this manuscript.

**ORCID**

Denis Paredes-Roibás  <https://orcid.org/0000-0003-4995-7252>

**REFERENCES**

- [1] E. J. Woodbury, W. K. Ng, *Proc. Inst. Radio Eng.* **1962**, *50*, 2367.
- [2] R. W. Terhune, *Bull. Am. Phys. Soc.* **1963**, *8*, 359.
- [3] P. D. Maker, R. W. Terhune, *Physiol. Rev.* **1965**, *137*, A801.
- [4] R. Z. Martínez, D. Bermejo, P. Wcisło, F. Thibault, *J. Raman Spectrosc.* **2019**, *50*, 127.
- [5] P. Beaud, H.-M. Frey, T. Lang, M. Motzkus, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *344*, 407.
- [6] J. W. Tröger, C. Meißner, T. Seeger, *J. Raman Spectrosc.* **2016**, *47*, 1149.
- [7] P. He, S. Li, R. Fan, Y. Xia, X. Yu, Y. Yao, D. Chen, *Opt. Commun.* **2011**, *284*, 4677.
- [8] P. He, H. Cao, J. Xu, G. Ye, Z. Zhou, R. Fan, *Opt. Commun.* **2022**, *508*, 127817.
- [9] C. W. Freudiger, W. Min, B. G. Saar, S. Lu, G. R. Holtom, C. He, J. C. Tsai, J. X. Kang, X. S. Xie, *Science* **1857**, *2008*, 322.
- [10] C. L. Evans, X. S. Xie, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2008**, *1*, 883.
- [11] A. Owyong, E. D. Jones, *Opt. Lett.* **1977**, *1*, 152.
- [12] A. Owyong, C. W. Patterson, R. S. McDowell, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *59*, 156.
- [13] R. S. McDowell, C. W. Patterson, A. Owyong, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 1071.
- [14] P. Esherick, A. Owyong, High Resolution Stimulated Raman Spectroscopy, in *Advances in IR and Raman spectroscopy*, (Eds: R. J. H. Clark, R. E. Hester) Vol. 9, Heyden, London **1983**.
- [15] A. Tabyaoui, B. Lavorel, G. Millot, R. Saint-Loup, R. Chauv, H. Berger, *J. Raman Spectrosc.* **1990**, *21*, 809.
- [16] G. Fanjoux, B. Lavorel, G. Millot, *J. Raman Spectrosc.* **1998**, *29*, 391.
- [17] D. Bermejo, E. Cané, G. Di Lonardo, J. L. Doménech, R. Escribano, R. Z. Martínez, L. Fusina, *Mol. Phys.* **2004**, *102*, 1659.
- [18] V. Boudon, D. Bermejo, R. Z. Martínez, *J. Raman Spectrosc.* **2013**, *44*, 731.
- [19] J. Doménech, M. Cueto, *Opt. Lett.* **2013**, *38*, 4074.
- [20] P. G. Westergaard, M. Lassen, J. C. Petersen, *Opt. Express* **2015**, *23*, 16320.
- [21] M. Lamperti, L. Rutkowski, D. Ronchetti, D. Gatti, R. Gotti, G. Cerullo, F. Thibault, H. Józwiak, S. Wójtewicz, P. Masłowski, P. Wcisło, D. Polli, M. Marangoni, *Commun. Phys.* **2023**, *6*, 67.
- [22] M. Lamperti, L. Rutkowski, D. Gatti, R. Gotti, L. Moretti, D. Polli, G. Cerullo, M. Marangoni, *Mol. Phys.* **2023**, e2196353.
- [23] R. L. Farrow, L. A. Rahn, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *48*, 395.
- [24] A. Owyong, R. A. Hill, P. Esherick, *Opt. Lett.* **1983**, *8*, 425.
- [25] H. Józwiak, F. Thibault, N. Stolarczyk, P. Wcisło, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2018**, *219*, 313.
- [26] R. Z. Martínez, D. Bermejo, F. Thibault, P. Wcisło, *J. Raman Spectrosc.* **2018**, *49*, 1339.
- [27] M. Aldén, P.-E. Bengtsson, H. Edner, S. Kröll, D. Nilsson, *Appl. Optics* **1989**, *28*, 3206.
- [28] S. P. Kearney, *Combust. Flame* **2015**, *162*, 1748.
- [29] P. S. Hsu, H. U. Stauffer, N. Jiang, J. R. Gord, S. Roy, *Appl. Optics* **2019**, *58*, C1.
- [30] D. Paredes-Roibás, R. Z. Martínez, H. Józwiak, F. Thibault, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2021**, *275*, 107868.
- [31] K. S. Noll, R. F. Knacke, T. R. Geballe, A. T. Tokunaga, *Astrophys. J.* **1988**, *324*, 1210.
- [32] K. S. Noll, R. F. Knacke, T. R. Geballe, A. T. Tokunaga, *Astrophys. J.* **1986**, *309*, L91.
- [33] M. F. L. Moal, F. Severin, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1986**, *35*, 145.
- [34] P. Varanasi, S. Chudamani, S. Kapur, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1987**, *38*, 167.
- [35] K. Sung, P. Varanasi, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2004**, *85*, 165.
- [36] L. Regalia-Jarlot, X. Thomas, P. V. der Heyden, A. Barbe, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2005**, *91*, 121.
- [37] T. C. James, E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 221.
- [38] J. P. Bouanich, C. Brodbeck, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1973**, *13*, 1.
- [39] V. M. Devi, D. C. Benner, M. A. H. Smith, C. P. Rinsland, A. W. Mantz, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2002**, *75*, 455.
- [40] V. M. Devi, A. Predoi-Cross, D. C. Benner, M. A. H. Smith, C. P. Rinsland, A. W. Mantz, *J. Mol. Spectrosc.* **2004**, *228*, 580.
- [41] K. Esteki, A. Predoi-Cross, C. Povey, S. Ivanov, A. Ghoufi, F. Thibault, M. A. H. Smith, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2017**, *203*, 309.
- [42] F. Thibault, B. Corretja, A. Viel, D. Bermejo, R. Z. Martínez, B. Bussery-Honvault, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5419.
- [43] N. Moazzen-Ahmadi, R. Z. Martínez, D. Bermejo, *J. Mol. Spectrosc.* **2011**, *269*, 151.
- [44] F. Thibault, R. Z. Martínez, D. Bermejo, P. Wcisło, *Mol. Astro.* **2020**, *19*, 100063.
- [45] S. H. Autler, C. H. Townes, *Physiol. Rev.* **1955**, *100*, 703.
- [46] L. A. Rahn, R. L. Farrow, M. L. Koszykowski, P. L. Mattern, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 620.
- [47] R. A. Hill, A. Owyong, P. Esherick, *J. Mol. Spectrosc.* **1985**, *112*, 233.
- [48] W. C. Gardiner, H. M. Pickett, M. H. Proffitt, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6037.
- [49] N. H. Ngo, X. Landsheere, E. Pangui, S. B. Morales, H. Tran, J.-M. Hartmann, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2014**, *149*, 285.
- [50] Q. Zou, P. Varanasi, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2002**, *75*, 63.

**How to cite this article:** D. Paredes-Roibás, R. Z. Martínez, *J Raman Spectrosc* **2023**, *1*. <https://doi.org/10.1002/jrs.6582>