

ШИРИНА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ HCl ПРИ УШИРЕНИИ СТОЛКНОВЕНИЯМИ С CO<sub>2</sub> И N<sub>2</sub>

С. Б. Петров и М. В. Подкладенко

Полуширины линий HCl, уширенные столкновениями с CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, рассчитаны по методике, предложенной Вильямсом с сотрудниками, для  $T=300, 600, 900$  и  $1200^\circ\text{K}$ . Исследован температурный ход зависимостей для линий, соответствующих  $|m|=1; 5; 10$ . Расчет сравнивается с экспериментом.

Исследования влияния температуры на ширину линий необходимы для определения поглощательной способности газов, уточнения контура линий, проверки теории уширения линий давлением и т. д.

В области колебательно-вращательных полос простых молекул уширение обусловлено как адиабатическими, так и неадиабатическими столкновениями. Классическая теория адиабатических столкновений приводит к температурной зависимости полуширин линий

$$\frac{\gamma_{ax}(T)}{\gamma_{ax}(T_0)} \sim \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{n+1}{2(n-1)}}, \quad (1)$$

где  $n$  определяется типом межмолекулярных взаимодействий. В исследованных смесях взаимодействие предполагалось диполь-квадрупольным и  $n=4$  при всех температурах.

Неадиабатическая теория Андерсона—Цао—Курнютта в общем случае не дает простого аналитического выражения для  $\gamma=f(T)$ ; лишь при учете только резонансных столкновений получается зависимость, аналогичная (1). Между тем результаты экспериментальных работ [1, 2] показывают, что в большинстве случаев температурная зависимость оказывается отличной от (1), при этом характер зависимости меняется с номером линии  $|m|$ .

Попытку построить простую, основанную на чисто статистическом рассмотрении процессов столкновения молекул, теорию уширения линий в колебательно-вращательном спектре предприняли авторы [3]. Полагая, что

$$\gamma = \gamma_1 + \Phi(J) \gamma_2 + f(J) \gamma_3 \quad (2)$$

(где  $\gamma_1, \gamma_2$ , и  $\gamma_3$  — полуширины линий, обусловленные адиабатическими, неадиабатическими и вращательными резонансными столкновениями;  $\Phi(J)$  — фактор, зависящий от достаточности энергии и углового момента уширяющей молекулы для возбуждения индуцированных столкновениями переходов в поглощающей молекуле с вращательного уровня  $J$  на более высокий  $J^1$ ;  $f(J)$  — доля молекул в прилегающих (смежных) вращательных состояниях, которые могут участвовать во вращательном резонансе), и рассматривая  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  как параметры подгонки, авторы получили хорошее согласие с экспериментом.

Представляется интересным применить (2) для вычисления полуширин линий при различных температурах, больших  $300^\circ\text{K}$ , используя параметры  $\gamma_1, \gamma_2$  и  $\gamma_3$ , определенные для  $300^\circ\text{K}$ , полагая, что лишь  $\Phi(J)$  и  $f(J)$  зависят от  $T$ .

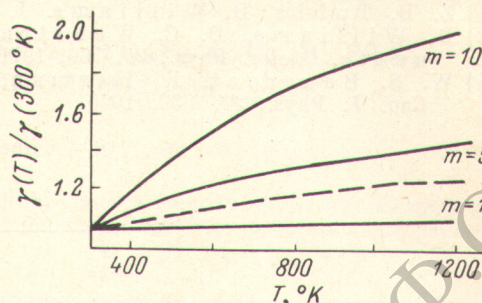


Ниже представлены результаты расчетов полуширин линий в смесях  $\text{HCl}-\text{CO}_2$  и  $\text{HCl}-\text{N}_2$  при температурах 300, 600, 900 и 1200° К. Для вычисления  $\gamma_{\text{HCl}-X}$ , когда давление постороннего газа много больше давления поглощающего газа, выражение (2) можно записать

$$\gamma = \gamma_1 + \Phi(J) \gamma_2. \quad (3)$$

Используя (3), рассчитали  $\gamma_{\text{HCl}-\text{CO}_2} = f(T)$  и  $\gamma_{\text{HCl}-\text{N}_2} = f(T)$  для линий  $R(0)$ ,  $R(4)$  и  $R(9)$ .

На рисунке показаны расчетные зависимости  $\gamma(T)/\gamma(300) = f(T)$ , полученные для смеси  $\text{HCl}-\text{N}_2$  с использованием выражений (1) — штриховые линии — и (3) — сплошные линии. Из рисунка видно, что наблюдается изменение наклона кривой  $\gamma(T)/\gamma(300) = f(T)$  в зависимости от



Расчетная зависимость  $\gamma(T)/\gamma(T_0)$  от температуры  $T$  для смеси  $\text{HCl}-\text{N}_2$ .

1 — сплошные линии — расчет с использованием (3), 2 — штриховая линия — расчет с использованием (1).

номера линии. С ростом температуры величины  $\gamma(T)/\gamma(300)$  возрастают для всех  $|m|$ , причём наибольший рост отмечается для  $|m|=10$ . Отношения полуширин  $\gamma(T)/\gamma(300) = f(T)$ , определенные по (1) для диполь-квадрупольного взаимодействия, дают значения, не совпадающие с расчетными по (3) ни для одной из трех линий.

Теоретические и экспериментальные значения  $\gamma$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) для смесей  $\text{HCl}-\text{CO}_2$  и  $\text{HCl}-\text{N}_2$

Смесь	m		T, °К			
			300	600	900	1200
$\text{HCl}-\text{CO}_2$	1	Расчет	0.15	0.16	0.16	0.16
		Эксперимент	0.14	0.15	0.14	0.13
	5	Расчет	0.075	0.096	0.11	0.11
		Эксперимент	0.089	0.12	0.17	0.20
	10	Расчет	0.038	0.058	0.069	0.07
		Эксперимент	0.046	0.066	0.072	0.080
$\text{HCl}-\text{N}_2$	1	Расчет	0.092	0.095	0.095	0.096
		Эксперимент	0.088	0.100	0.072	0.048
	5	Расчет	0.046	0.058	0.063	0.067
		Эксперимент	0.057	0.090	0.025	0.096
	10	Расчет	0.023	0.035	0.041	0.046
		Эксперимент	0.020	0.046	0.051	0.060

В таблице указаны значения полуширин, вычисленные по (3) и полученные экспериментально для температур 300, 600, 900 и 1200° К. Так как расчет выполнен для постоянного числа молекул ( $T=300^\circ \text{К}$   $P=1$  атм.) при всех температурах, экспериментальные  $\gamma(T)$  пересчитаны по формуле

$$\gamma = \gamma^0(T) \frac{T}{300},$$

где  $\gamma^0(T)$  — полуширина линии при температуре  $T$  и давлении  $P=1$  атм.

Значения  $\gamma^0(T)$  получены методом эквивалентной ширины [4] на установке со спектрометром высокого разрешения ( $0.1 \text{ см}^{-1}$  у  $3 \text{ мкм}$ ) и набором



нагреваемых кварцевых кювет различной длины. В исследованиях спектральная ширина щели была порядка  $0.5 \text{ см}^{-1}$  при отношении сигнал/шум не хуже 75. Погрешность в определении  $\gamma_{\text{HCl}-\text{X}}^0$  не превышала  $\pm 15\%$  при всех температурах.

Сравнение экспериментальных и теоретических результатов показывает их существенное различие, увеличивающееся с ростом температуры и особенно заметное для линии R (4) в смеси HCl—CO<sub>2</sub>.

#### Литература

- [1] R. Ely, T. K. McCubbin. Appl. Opt., 9, 1230, 1970.
- [2] Z. D. Tubbs, D. Williams. J. Opt. Soc. Am., 62, 423, 1972.
- [3] D. Williams, D. C. Wenstrand, R. J. Brockman, B. Curnutte. Molec. Phys., 20, 769, 1971.
- [4] W. S. Benedict, R. Herman, G. E. Moore, S. Silverman. Can. J. Phys., 34, 830, 1956.

Поступило в Редакцию 2 февраля 1973 г.