

УДК 539.194 : 539.196.3

О СПЕКТРАЛЬНОМ ПРОЯВЛЕНИИ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ ЛИНИЙ В ИНВЕРСИОННОМ СПЕКТРЕ NH_3

А. И. Петрова

В работе на основе ударной теории, учитывающей спектральный обмен между инверсионными линиями излучения и поглощения, проведен анализ аномалий в трансформации формы инверсионного спектра NH_3 . В диапазоне давлений, при которых применимо ударное приближение, проведен анализ поглощения для таких микросистем как $\text{NH}_3\text{—N}_2$, $\text{NH}_3\text{—CO}_2$, $\text{NH}_3\text{—NH}_3$ и проведено сравнение контуров, рассчитанных в приближении изолированных линий с формой инверсионного спектра, учитывающей спектральный обмен между инверсионными линиями. С помощью найденного параметра α , описывающего квадратичную зависимость сдвига частоты от давления, можно определить на какой инверсионной частоте при заданном давлении будет наблюдаться максимальное поглощение.

Аномалии в трансформации формы инверсионного спектра аммиака давлением собственного газа были обнаружены в работах [1, 2]. Качественную интерпретацию дал Бен—Ривен в работе [3], где показал, что причиной таких аномалий являются интерференционные явления между инверсионными линиями излучения и поглощения для одного и того же JK -уровня. Попытки количественной теоретической интерпретации предпринимались в работах [4, 5], где для описания формы контура использовалась формула Бен—Ривена. Основным содержанием этих работ является расчет релаксационных параметров γ и ζ . При этом расчеты в обеих работах приводятся по довольно грубым методам, основанным на двухуровневом приближении. В данной работе теоретическая интерпретация указанного выше явления проводится на основе более строгого подхода, что позволит сделать более определенные заключения относительно работоспособности теории и установить, насколько форма инверсионного спектра чувствительна к значениям релаксационных параметров линий. Помимо случая самоуширения, рассмотрено также уширение спектра азотом и углекислым газом.

В качестве исходной, для описания коэффициента поглощения использовалась выведенная Бен—Ривеном [3] формула

$$\frac{\alpha(\omega)}{\omega^2} = N_1 \sum_i \rho_{1i} \frac{2\omega^2 \gamma_i - (\gamma_i + \zeta_i)(\omega^2 - \omega_{0i}^2 - \gamma_i^2 + \zeta_i^2)}{(\omega^2 - \omega_{0i}^2 - \gamma_i^2 + \zeta_i^2) + 4\omega^2 \gamma_i^2} \frac{K_i^2}{J_i(J_i + 1)}, \quad (1)$$

где N_1 — число молекул активного газа в единице объема, ρ_{1i} — заселенность начального уровня поглощающей частицы, γ_i — полуширина линии, ζ_i — параметр отражающий наличие интерференционных явлений (параметр кросс-релаксации). Расчеты этих параметров выполнялись соответственно по формулам

$$\gamma = \frac{\eta_b}{2\pi c} \int d\nu \sum_{\beta} \bar{p}_{\beta}^b \{1 - e^{-\alpha(b)} \text{Ch } \beta(b)\}, \quad (2)$$

$$\zeta = -\frac{\eta_b}{2\pi c} \int d\nu \sum_{\beta} \bar{p}_{\beta}^b e^{-\alpha(b)} \text{Sh } \beta(b), \quad (3)$$

Вращательное состояние		Интенсивность [ν] $I \cdot 10^4, \text{см}^{-1}$	$\text{NH}_3\text{-NH}_3$		$\text{NH}_3\text{-CO}_2$		$\text{NH}_3\text{-N}_2$	
J	K		$\gamma, \text{см}^{-1}$	$\zeta, \text{см}^{-1}$	$\gamma, \text{см}^{-1}$	$\zeta \cdot 10, \text{см}^{-1}$	$\gamma \cdot 10, \text{см}^{-1}$	$\zeta \cdot 10, \text{см}^{-1}$
1	1	4.9	0.569	0.126	0.171	0.097	0.992	0.083
2	1	1.1	0.370	0.124	0.149	0.067	0.941	0.051
2	2	3.2	0.607	0.261	0.165	0.234	0.999	0.185
3	2	2.0	0.479	0.201	0.142	0.164	0.966	0.107
3	3	7.9	0.617	0.317	0.161	0.316	0.992	0.230
4	2	1.1	0.429	0.151	0.117	0.156	0.920	0.072
4	3	4.4	0.530	0.247	0.141	0.249	0.962	0.149
4	4	4.3	0.614	0.349	0.161	0.36	0.976	0.260
5	3	2.3	0.469	0.198	0.123	0.228	0.894	0.115
5	4	2.2	0.547	0.281	0.144	0.304	0.940	0.187
5	5	4.0	0.607	0.349	0.162	0.381	0.961	0.286
6	3	1.1	0.413	0.166	0.112	0.206	0.864	0.157
6	5	1.7	0.549	0.309	0.130	0.268	0.916	0.220
6	6	6.9	0.598	0.39	0.147	0.331	0.948	0.306
7	6	2.9	0.544	0.333	0.150	0.347	0.900	0.252
7	7	2.7	0.591	0.402	0.163	0.399	0.935	0.325
8	6	1.0	0.479	0.301	0.140	0.309	0.832	0.318
8	8	2.0	0.586	0.412	0.164	0.404	0.925	0.340
9	9	2.8	0.582	0.426	0.164	0.408	0.919	0.352

выведенным в работах [6-8]. Здесь $\int d\nu$ — оператор усреднения по классическим параметрам столкновения, τ_b — плотность уширяющего газа, $\bar{\rho}_b^b$ — заселенность состояния β уширяющей молекулы, а величины $\alpha(b)$ и $\beta(b)$ обусловлены неупругими процессами в сталкивающихся молекулах. Их явный вид приведен в работах [7, 8]. Сопоставление полученных в этих работах результатов с экспериментальными данными показало хорошее согласие, что позволяет

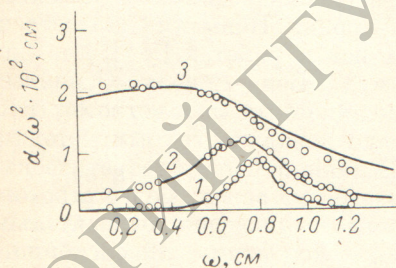


Рис. 1. Сопоставление формы контура инверсионного спектра при самоуширении NH_3 теоретически рассчитанной (сплошные кривые) с экспериментально определенной (кружочки) при различных давлениях.

1 — 10, 2 — 30, 3 — 90 Тор.

считать настоящий расчет формы инверсионного спектра аммиака наиболее точным. Настоящие расчеты были выполнены для температуры 228 К в случае самоуширения и 303 К в случаях уширения посторонними газами. Для получения наиболее полного представления о контуре инверсионного спектра в расчете, учитывались все наблюдаемые инверсионные линии. Из всей совокупности линий, расположенных в рассматриваемой области, девятнадцать инверсионных линий можно отнести к числу сильных с интенсивностями порядка 10^{-4}см^{-1} , а интенсивности остальных находятся в пределах 10^{-5} – 10^{-7}см^{-1} [9]. В таблице, в качестве примера для самоуширения и уширения углекислым газом и азотом, приведены значения интенсивностей, полуширин, параметров кросс-релаксации ζ сильных линий.

Результаты расчета трансформации формы инверсионного спектра аммиака давлением собственного газа демонстрирует рис. 1. Как видно из этого рисунка, форма инверсионного спектра в случае самоуширения очень хорошо совпадает с экспериментально определенной формой [1] в той области давлений, в которой применимо ударное приближение. Следовательно можно утверждать, что теоретические представления, основанные на предположении существования столкновительной интерференции линий, адекватны реальному физическому явлению. Хорошее согласие также наблюдалось в работах [4, 5]. Однако Герстен

и Фоли [4] использовали значения полуширин, полученных по теории Андерсона с последующей нормировкой на эксперимент. Значения параметров кросс-релаксации рассчитывались авторами по выведенной ими формуле [4], основанной на двухуровневом приближении и приближении резонансных столкновений. Как было показано в работе [8], их расчет весьма неточен и ошибка составляет от 20 до 12%. Обращает на себя внимание тот факт, что расчет контура в работе [8] довольно хорошо согласуется с экспериментом в широком диапазоне давлений от 100 Тор до 6 атм. Согласно условию применимости ударного приближения

$$r_c/r_0 \ll 1, \quad (4)$$

где r_c — длительность столкновения, а r_0 — среднее время между столкновениями, в случае самоуширения ударное приближение применимо до давлений

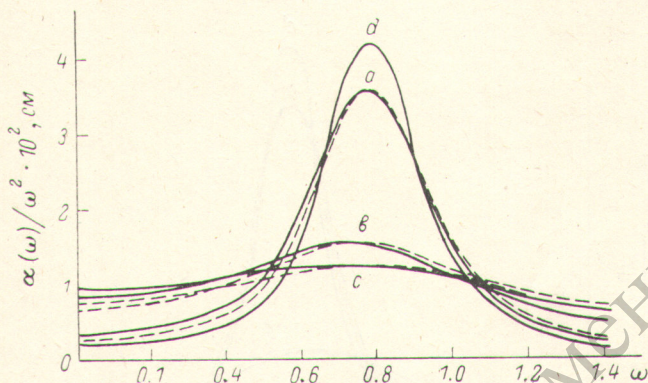


Рис. 2. Поглощение аммиака при уширении углекислым газом при $T=303$ К.

Сплошные кривые — расчет контура с учетом спектрального обмена между линиями, штриховые — контур в приближении изолированной линии. Давление: (a) — 1, (b) — 3, (c) — 4, (d) — 0.8 атм.

порядка 1 атм. По всей вероятности, хорошее согласие в работе [4] теории с экспериментом при давлениях больше 1 атм объясняется тем, что привносимая методом расчета погрешность параметров γ и ζ , приводит к случайному совпадению рассчитанных контуров с экспериментально определенными. В другой работе [5] Ди Джакомо и Таррини производили расчет релаксационных параметров γ и ζ , также в двухуровневом приближении и приближении резонансных столкновений по методу, основанному на известной процедуре прерывания Андерсона. Таким образом, поскольку релаксационные параметры, полученные в работах [4, 5], значительно отличаются от наших значений γ и ζ , можно сделать следующий вывод: при давлении от 10 Тор до 1 атм, т. е. в области давлений, при которых наблюдается заметное перекрытие контуров линий, и, в то же время, применимо ударное приближение, форма инверсионного спектра не слишком чувствительна к значениям релаксационных параметров отдельных линий.¹

Исследование трансформации формы инверсионного спектра аммиака, уширенного посторонними газами, также проводится в области применимости ударного приближения. Для температуры 303 К в случае уширения углекислым газом, согласно условию (4), ударное приближение применимо до давлений порядка 4 атм, а в случае уширения азотом до давлений порядка 6—7 атм. На рис. 2 представлен коэффициент поглощения аммиака в микроволновой области спектра при следующих давлениях CO_2 : 0.8, 1, 3 и 4 атм, а на рис. 3 иллюстрируется поглощение аммиака при давлениях азота, соответственно равных 0.8, 1, 4 и 7 атм. Штриховыми линиями на рисунках обозначено поглощение, рассчитанное нами в приближении изолированной линии. Как видно

¹ Сопоставление значений релаксационных параметров, полученных по формулам (2) и (3) с данными работы [4], содержатся в работе [8].

из графиков зависимости коэффициента поглощения от частоты (сплошные линии), наблюдается медленное смещение максимума в область низких частот, которое, в отличие от самоуширения, начинает проявляться при давлениях больших 1 атм. Это объясняется тем, что в случае уширения NH_3 посторонними газами, характерное значение параметра кросс-релаксации составляет примерно 10% от значения полуширины линии, а сама полуширина в 5—6 раз меньше полуширины $\gamma_{\text{NH}_3-\text{NH}_3}$ и поэтому визуально инверсионные линии до давлений порядка 1 атм уширяются в спектре независимо друг от друга. Это, в частности, видно из почти полного совпадения коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$, рассчитанного с учетом спектрального обмена между группой линий излучения и группой линий поглощения (кривые *d*, рис. 2, 3) с коэффициентом поглощения, рассчитанным в приближении изолированной линии (штриховые

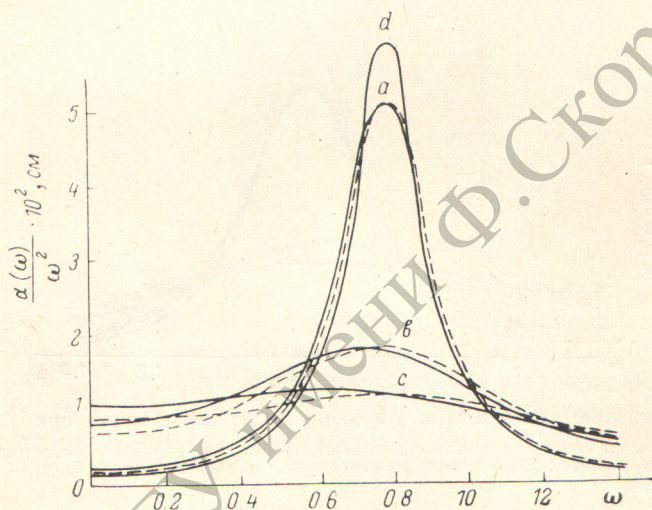


Рис. 3. Поглощение NH_3 при уширении N_2 в микроволновой области при $T=303$ К. Штриховые и сплошные кривые имеют тот же смысл, что и на рис. 2. Давление: (а) — 1, (б) — 4, (с) — 7, (д) — 0.8 атм.

кривые). Затем, при дальнейшем увеличении давления начинают интерферировать линии излучения с линиями поглощения, что приводит к заметному визуальному перекрытию группы линий излучения с группой линий поглощения и соответственно к отклонению приближения изолированной линии.

Из сравнения кривых рис. 1 с кривыми рис. 2, 3 наблюдается качественное отличие, состоящее в том, что в первом случае площадь под кривой с ростом давления возрастает, в то время как в двух последних случаях она остается постоянной. Это объясняется тем, что в случае уширения посторонними газами, интегральная интенсивность постоянна, вследствие постоянства числа частиц поглощающего газа в единице объема, а в случае самоуширения она растет пропорционально давлению.

Во всех рассмотренных случаях найдено, что смещение максимума в сторону нулевой частоты в пределах применимости ударной теории, удовлетворительно может быть описано квадратичной зависимостью от давления $\Delta\omega = \alpha P^2$ со значениями параметра α ($\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-2}$), соответственно равными $\alpha=0.36$ при уширении NH_3 , $\alpha=0.00917$ при уширении CO_2 , $\alpha=0.0033$ при уширении N_2 .

К сожалению экспериментальные данные по исследованию формы контура инверсионного спектра NH_3 при уширении «квадрупольными» газами при различных давлениях в литературе отсутствуют.

И в заключение выражаю искреннюю благодарность Черкасову М. Р. за ряд ценных советов по данной работе.

Литература

- [1] B. Bleany, J. H. N. Loubser. Proc. Roy. Soc. (London), 463, 483, 1950.
- [2] G. Birnbaum, A. A. Moryott. Phys. Rev., 92, 270, 1953.
- [3] A. Ben-Reyven. Phys. Rev. Lett., 14, 349, 1965.
- [4] J. J. Girsten, H. M. Foley. Phys. Rev., 182, 24, 1969.
- [5] A. D. Giacomo, O. Tarrini. Phys. Rev., 7, 837, 1972.
- [6] А. И. Петрова, М. Р. Черкасов. Опт. и спектр., 48, 43, 1980.
- [7] А. И. Петрова, М. Р. Черкасов. Опт. и спектр., 48, 256, 1980.
- [8] А. И. Петрова, М. Р. Черкасов. Опт. и спектр., 48, 870, 1980.
- [9] А. Шавлов, Ч. Таунс. Радиоспектроскопия. ИЛ, М., 1979.

Поступило в Редакцию 2 декабря 1980 г.

ДЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорин