

«УДАРНЫЙ» СДВИГ ЛИНИЙ В ПОЛОСЕ КИСЛОРОДА 0.762 МКМ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ФУНКЦИЮ ПРОПУСКАНИЯ В НЕОДНОРОДНОЙ АТМОСФЕРЕ

Т. Г. Адикс и В. И. Дианов-Клоков

Методом просвечивания двух слоев газа, находящихся при разном давлении, измерена величина «ударного» сдвига $\Delta\nu_m$ для 14 линий Р-ветвей полосы поглощения кислорода 0.762 мкм (0—0-переход $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Sigma_g^+$), отвечающих нижним вращательным уровням $J'' = 2 \div 15$, в смеси воздушного состава при $T = 293^\circ \text{ К}$. Обнаруженный «красный» сдвиг в пределах погрешностей измерений не зависит от квантового числа J'' . Усредненные по всем обследованным линиям величины $\overline{\Delta\nu_m}$ позволяют предположить линейную зависимость сдвига от давления при $p \leq 16 \text{ кг/см}^2$, причем $d(\overline{\Delta\nu_m})/dp \approx 0.0078 \text{ см}^{-1}/\text{кгсм}^{-2}$. Среднее значение относительного сдвига в единицах полуширины составляет $\bar{\beta} = |\overline{\Delta\nu_m}|/\gamma \approx 1/9.75$, что примерно в 3.5 раза меньше величины, предсказываемой ударной теорией Линдхольма для вандерваальсова взаимодействия частиц ($\beta_x \approx 1/2.8$). Показано, что при расчете функции пропускания O_2 в полосе 0.762 мкм в земной атмосфере наблюдаемый сдвиг можно не учитывать.

Введение и постановка задачи

В связи с возможностью использования полосы поглощения кислорода 0.762 мкм (0—0-переход $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Sigma_g^+$) в качестве «зонда» при решении различных геофизических задач необходимо достаточно точно знать молекулярные параметры этой полосы, требующиеся при расчете функции пропускания. К настоящему времени в ряде работ^[1-4] были получены с удовлетворительной точностью сила осциллятора, полуширины ротационных линий, распределение интенсивностей в ветвях. Делались попытки^[3] определить форму контура линий поглощения вплоть до далеких крыльев.

Обычно считается, что центральная часть контура хорошо описывается дисперсионной формулой. Однако в среде с переменной плотностью результирующий контур может отличаться от дисперсионного именно в центральной части из-за неодинакового «ударного» сдвига максимума линии в разных слоях.

В приближении классической ударной теории Линдхольма этот сдвиг оказывается пропорциональным концентрации частиц, и для случая вандерваальсова взаимодействия составляет примерно 1/2.8 полуширины линии γ^1 независимо от природы взаимодействующих молекул. Дальнейшее развитие теории уширения и сдвига спектральных линий, а также обширный экспериментальный материал^[5] приводят к выводу, что отношение уширения к сдвигу не является постоянной величиной, а есть функция различных параметров взаимодействия. В некоторых случаях сдвиг линий может вообще отсутствовать^[5].

Что касается полосы поглощения кислорода 0.762 мкм, то какие-либо данные о сдвиге линий в ней нам найти не удалось.

¹ Здесь и далее γ обозначает полную ширину линии на половине интенсивности в максимуме.

Поскольку определение величины сдвига в линиях этой полосы в воздушной смеси представляет интерес как с точки зрения изучения механизма взаимодействия молекул O_2 и N_2 , так и для оценки влияния сдвига на величину функции пропускания в неоднородной атмосфере, было решено провести соответствующие измерения.

Методика

Чтобы уменьшить погрешности, связанные с процедурой калибровки спектрограмм по постороннему реперному спектру, было применено просвечивание двух слоев исследуемого газа, находящихся при разном давлении. При этом величина искомого относительного сдвига (в единицах полуширины) могла определяться непосредственно из анализа формы результирующей линии поглощения, и точность калибровки по длинам волн не имела значения. Одним из просвечиваемых слоев был воздух внутри спектрографа ДФС-13-2 (решетка 1200 штр./мм), использовавшегося в этом эксперименте ($p_1 = 1$ кг/см², $l_1 \approx 15$ м), другим — сжатая смесь 20% O_2 + 80% N_2 в кювете ($p_2 = 11$ или 16 кг/см², $l_2 \approx 5$ м). Спектры фотографировались на высокочувствительных пластинках И-780.² Экспозиции составляли около 10 сек. при ширине входной щели 0.025 мм и лампе накаливания КГМ-6.6-100 в качестве источника света. Спектрограммы обрабатывались на микрофотометре МФ-4 с фотоэлектрической регистрацией.

Аппаратная функция прибора, определенная по спектрограммам для воздуха при $p = 1$ кг/см², была близка к симметричной гауссовой кривой с полушириной $\gamma_{\text{апп.}} \approx 0.15$ см⁻¹.

Микрофотограммы 3 ÷ 5 независимых спектров при одинаковом значении p_2 непосредственно (без перевода в интенсивности) усреднялись. Полученные контуры для каждой из 14 обследованных линий P -ветвей ($J'' = 2 \div 15$) сравнивались с синтетическими. Последние строились для различных сдвигов $\Delta\nu_m$ в пределах $0 \div -0.3$ см⁻¹ суммированием ординат соответственно смещенных дисперсионного контура с $\gamma_2 = 0.077$ см⁻¹/кгсм⁻² $\times p_2^3$ для второго слоя и гауссова контура с полушириной $\gamma_{\text{апп.}}$ для первого слоя.⁴

Результаты

На рис. 1 кружками нанесен усредненный по трем независимым спектрограммам контур линий с $J'' = 4$ и 5 ($\nu_m = 13107.6$ и 13105.6 см⁻¹),⁵ полученный при $p_2 = 16$ кг/см², $p_1 = 1$ кг/см², $T = 293^\circ$ К в сравнении с синтетическими контурами для $\Delta\nu_m = \nu_m^{(p_2)} - \nu_m^{(p_1)} = 0; -0.15; -0.3$ см⁻¹, что соответствует значениям относительного сдвига $\beta = |\Delta\nu_m|/\gamma = 0, 1/8, 1/4$. Видно, что в данном случае наилучшее согласие между экспериментальным и синтетическим контурами имеет место для $\Delta\nu_m = -0.15$ см⁻¹ («красный» сдвиг). На рис. 2 представлены результаты аналогичных измерений $\Delta\nu_m$ для всех 14 обследованных линий P -ветвей. Из него видно, что величина и знак сдвига в пределах погрешностей измерений не зависят от квантового числа J'' . Сопоставление усредненных для всех обследованных линий величин сдвигов $\overline{\Delta\nu_m} = -0.076$ и -0.12 см⁻¹ для $p_2 = 11$ и 16 кг/см² соответственно позволяет предполагать линейную связь между $\overline{\Delta\nu_m}$ и p_2 по крайней мере для $p \leq 16$ кг/см², причем $d(\overline{\Delta\nu_m})/dp = 0.0078$ см⁻¹/кгсм⁻², а величина относительного сдвига

² Приносим благодарность сотрудникам лаборатории фотопластинок Госниипрофотопроект за их предоставление.

³ Средняя полуширина линий $\gamma_0 = 0.077$ см⁻¹/кгсм⁻² принята в соответствии с [2].

⁴ Такое представление достаточно точно для соотношения между $\gamma_1 = \gamma_0$, γ_2 и $\gamma_{\text{апп.}}$, имеющего место в нашем случае [6].

⁵ Здесь и дальше значения волновых чисел линий взяты из [7].

полосы
изучения
влияния
осфере,

составляет $\beta \approx 1/9.75$. Это значение β приблизительно в 3.5 раза меньше предсказанного классической ударной теорией Линдхольма для вандер-ваальсова взаимодействия молекул ($\beta_x \approx 1/2.8$).

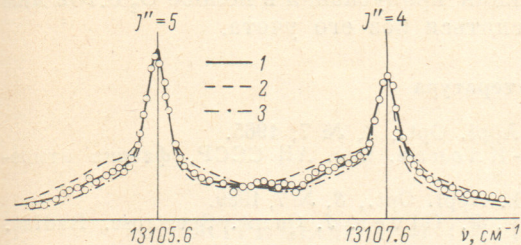


Рис. 1. К определению сдвига линий P -ветвей $\nu_m = 13107.6 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_m = 13105.6 \text{ см}^{-1}$ ($J''=4$ и 5) при $p_2 = 16 \text{ кг/см}^2$, $p_1 = 1 \text{ кг/см}^2$.

Кружки — экспериментальный контур. $1 - \Delta\nu = -0.15 \text{ см}^{-1}$ ($\beta \approx 1/8$); $2 - \Delta\nu = -0.3 \text{ см}^{-1}$ ($\beta \sim 1/4$); $3 - \Delta\nu = 0$ ($\beta = 0$).

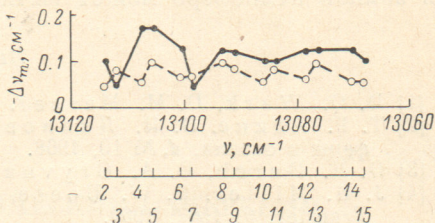


Рис. 2. Значения сдвигов $\Delta\nu_m = \nu_m(p_2) - \nu_m(p_1)$ для 14 линий $\nu = 13114.1 \div 13068.1 \text{ см}^{-1}$, P -ветвей полосы 0.762 мкм в газовой смеси $20\% \text{ O}_2 + 80\% \text{ N}_2$.

$p_1 = 1 \text{ кг/см}^2$; черные кружки — $p_2 = 16 \text{ кг/см}^2$; светлые кружки — $p_2 = 11 \text{ кг/см}^2$; $T = 293^\circ \text{ K}$. Снизу указаны значения J'' .

Влияние сдвига на функцию пропускания в неоднородной атмосфере

С целью выяснения возможного влияния сдвига линий на функцию пропускания $\mathcal{F}(\beta, J'')$ в неоднородной атмосфере был предпринят расчет на ЭВМ для случая одиночной линии поглощения с варьируемой интенсивностью A при разных значениях β . Расчет проводился для трехслойной модели (высота каждого слоя $h_i = h = 2 \text{ км}$; давление в слое $p_i = p_0/i$, $p_0 = 1 \text{ кг/см}^2$, полуширина линий $\gamma_i = \gamma_0/i$, $\gamma_0 = 0.077 \text{ см}^{-1}/\text{кгсм}^{-2}$ при $T = 293^\circ \text{ K}$ [2]; $i = 1, 2, 3$).

Функция пропускания вычислялась в виде

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}(\beta, J'') = \int_{-\infty}^{\infty} [1 - e^{-D(\Omega)}] d\Omega \quad (1)$$

для $\beta = 0, 1/4, 1/3, 1/2, 1$. Здесь

$$D(\Omega) = \sum_{i=1}^3 \frac{A}{1 + \left(\frac{\Omega - \frac{\gamma_0 \beta^2}{i}}{\frac{\gamma_0}{2i}} \right)^2}, \quad (2)$$

$A = A_i = 2SN_i/\pi\gamma_i = 2SN_0/\pi\gamma_0$ — коэффициент поглощения в максимуме линий, $N_0 \approx 17 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$ — число молекул в столбе h при $p = p_0$, $T = 293^\circ \text{ K}$, S [см] — абсолютная интегральная интенсивность линии, найденная обработкой данных [2]; Ω [см $^{-1}$] — расстояние от центра несмещенной линии.

На рис. 3 представлена рассчитанная таким образом величина $F = (\mathcal{F} - \mathcal{F}_0)/\mathcal{F}_0$ (%) (\mathcal{F} и \mathcal{F}_0 — функции пропускания с учетом и без учета сдвига соответственно) в зависимости от β и A . Выбранный диапазон значений A от 0.01 до 100 охватывает линии поглощения полосы 0.762 мкм с $J'' = 1 \div 40$ при наблюдении сквозь всю толщину атмосферы в зенит.

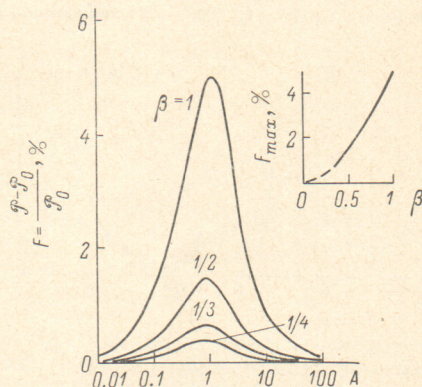


Рис. 3. Влияние относительного сдвига β на функцию пропускания одиночной линии в случае трехслойной модели.

По оси абсцисс — интенсивности линий в максимуме. Значения β указаны рядом с кривыми. Вверху справа приведена зависимость максимального значения $F_{\text{max}} = \left(\frac{\mathcal{F} - \mathcal{F}_0}{\mathcal{F}_0} \right)_{\text{max}}$ от величины относительного сдвига β .

ировки
ено про-
и разным
(в еди-
анализа
овки по
ев был
исполь-
ругим —
м 2 , $l_2 \approx$
пластин-
входной
точника
с фото-

мам для
кривой

м значе-
ь. Полу-
ей ($J'' =$
различ-
ат соот-
гсм $^{-2} \times$
ап. для

зисимым
(6 см^{-1}),⁵
авнении
0.3 см $^{-1}$,
n/ $\gamma = 0$,
у экспе-
и $\Delta\nu_m =$
ультаты
-ветвей.
шностей
среднен-
0.076 и
предпо-
3 кг/см 2 ,
о сдвига

Госнии-
еви с [2].
= γ_0 , γ_2 и

Из рис. 3 видно, что максимальное значение F_{\max} , соответствующее $A = 1,6$ не превышает 0.1% для $\beta = 1/9.75$.

Таким образом, если считать, что относительный сдвиг β не зависит от давления при $p < 1$ кг/см², функция пропускания в полосе O₂ 0.762 мкм в земной атмосфере может вычисляться без его учета.

Литература

[1] D. Q. Wark, D. M. Mercer. Appl. Opt., 8, № 7, 1965.
 [2] Т. Г. Адикс, В. И. Дианов-Клоков. Изв. АН СССР, физика атмосферы и океана, 4, № 10, 1968.
 [3] D. E. Burch, D. A. Gryvnaк. Appl. Opt., 8, № 7, 1969.
 [4] J. H. Miller, R. W. Voese, L. P. Giver. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 9, 1507, 1969.
 [5] Ш. Чен, М. Такео. УФН, 66, вып. 3, 1958.
 [6] A. M. Bass, H. J. Kostkowsky. J. Opt. Soc. Am., 46, № 12, 1956.
 [7] H. D. Babcock, L. Herzberg. Astrophys. J., 108, 167, 1948.

Поступило в Редакцию 25 июня 1970 г.

Определены
 $3p^3P_0$ и
 1. Единица
 носителя
 числа
 и $3p^3P_0$
 бегущих
 ней бр

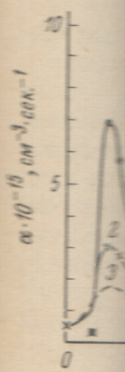


Рис. 1. Угол
 ного чис
 с испол
 ждения

Кривая 3 -
 ровня. Д

квант д
 прямых
 Сечения
 Сечения
 Резу
 видно, ч
 с экспе
 согласо
 чаемых
 2. В
 $3s^3P_0, 1, 1$
 и тока
 на соот

⁶ Эта величина приблизительно соответствует интенсивности линий с $J'' \approx 20$.