

ИНТЕНСИВНОСТИ И ПОЛУШИРИНА ЛИНИЙ CO_2
В ПОЛОСЕ $14^\circ\text{1}'-00^\circ\text{0}'$

В. А. Болдырев и К. П. Василевский

Выполнены исследования ИК спектров поглощения CO_2 в области колебательно-вращательной полосы $14^\circ\text{1}'-00^\circ\text{0}'$, полученных на спектрометре высокого разрешения с многоходовой кюветой при длинах пути от 8 до 160 м как для чистого CO_2 , так и для смесей CO_2 с N_2 . Методом построения «кривых роста» определены интенсивности и полуширины линий с вращательным квантовым числом $J'' \leq 44$.

Данные о значениях интенсивности и полуширины линий в отдельных колебательно-вращательных полосах CO_2 необходимы для решения ряда задач, связанных с учетом поглощения ИК радиации в атмосфере Земли и других планет. Опубликованные за последние 10 лет экспериментальные данные о значениях параметров линий в некоторых полосах CO_2 [1-4] свидетельствуют о существенной зависимости полуширины линий от колебательного и вращательного состояний молекулы CO_2 , а также о влиянии колебательно-вращательного взаимодействия Кориолиса на распределение линий по интенсивности.

В настоящей работе выполнены исследования спектров поглощения CO_2 в области колебательно-вращательной полосы $14^\circ\text{1}'$ с центром у 6227.88 см^{-1} , полученных на спектрометре высокого разрешения (до 0.1 см^{-1}) с многоходовой кюветой [5] при длинах пути от 8 до 160 м как для чистого CO_2 (при давлении 0.26 атм.), так и для смесей CO_2 с N_2 (при давлениях N_2 до 0.74 атм.). Экспериментальные данные, представленные в виде зависимости интегрального поглощения в линиях от количества газа в поглощающем слое, позволили определить значения интенсивности и полуширины линий с вращательным квантовым числом J'' до 44 в R - и P -ветвях полосы.

Методика исследования

Параллельная полоса молекулы $\text{C}^{12}\text{O}_2^{16}$, соответствующая переходу ($00^\circ\text{0}'-14^\circ\text{1}'$) не имеет Q -ветви и в ней разрешены переходы лишь с четных уровней нижнего состояния (вследствие равенства нулю спинов ядер атомов кислорода). Среднее расстояние между линиями в спектре полосы равно примерно 1.56 см^{-1} .

Для линий дисперсионной формы коэффициент поглощения K , равен

$$K_\nu = \frac{S_0 P_a}{\pi} \frac{\gamma^0 (P_a + \sigma P_x)}{(\nu - \nu_0)^2 + [\gamma^0 (P_a + \sigma P_x)]^2}, \quad (1)$$

где S^0 — интегральная интенсивность («сила») линии в $\text{см}^{-2} \text{ атм.}^{-1}$; γ^0 — полуширина линии в $\text{см}^{-1} \text{ атм.}^{-1}$, P_a и P_x — парциальные давления (в атм.) поглощающего и постороннего (уширяющего) газов соответственно и σ — относительная эффективность уширяющих оптических столкновений между молекулами постороннего и поглощающего газов. Значения параметров линий S^0 , γ^0 и σ можно найти из полученных экспериментально кривых зависимости интегрального поглощения в линиях A от P_a , P_x и длины пути l , называемых «кривыми роста».

Как известно, интегральное поглощение в линии («эквивалентная ширина» линии) A определяется выражением

$$A = \int [1 - \exp(-K_\nu l)] d\nu \quad (2)$$

и не зависит от разрешающей способности спектрометра [6]. Для известных асимптотических приближений «кривой роста»

$$A = S^0 P_a l \quad \text{при } x \ll 1, \quad (3)$$

$$A = 2 \sqrt{P_a l} \sqrt{S^0 \gamma^0 (P_a + \sigma P_x)} \quad \text{при } x \gg 1, \quad (4)$$

где $x = S^0 P_a l / 2\pi \gamma^0 (P_a + \sigma P_x)$.

Выбранные в работе значения длины пути и давлений CO_2 и N_2 , используемого в качестве уширяющего газа, обеспечивали получение необходимых участков «кривых роста» для линий исследуемой полосы CO_2 . На рис. 1 показан пример зависимости интегрального поглощения в линии R (18) от толщины поглощающего слоя $P_a l$ при давлении CO_2 , равном 0.26 атм., и различных P_{N_2} , равных 0, 0.20, 0.460 и 0.74 атм. соответственно для кривых 1—4.

Сплошными линиями на рис. 1 показаны «кривые роста» и штрих-пунктирными 5 и 6 — асимптотические приближения (3) и (4).

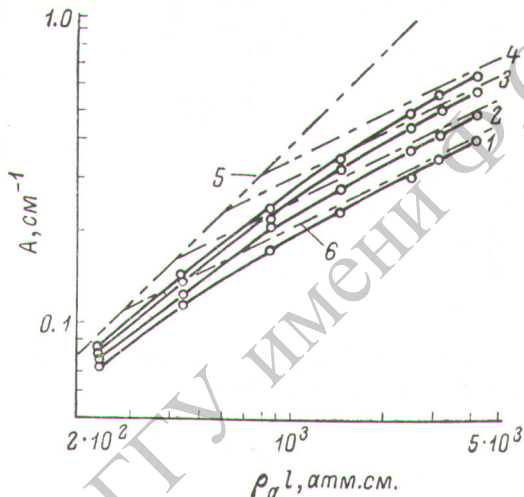


Рис. 1. «Кривые роста» для линии R (18) полосы CO_2 .

Интенсивность линий

В таблице и на рис. 2 приведены полученные экспериментально значения интенсивности линий в R - и P -ветвях полосы CO_2 14^{01} (светлые точки). Максимальные значения $S_{J''}^0$, равные $(4.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2} \text{ атм.}^{-1}$ при $T = 293^\circ \text{ К}$, имеет линия R (16).

Согласно известному теоретическому выражению, для интенсивности линий в колебательно-вращательных полосах линейной молекулы CO_2 (см., например, [7])

$$S_{J''}^0 = \frac{8\pi^3 N_T}{3hcQ} \nu \exp\left(-\frac{hcE_{J''}}{kT}\right) g_{J''} |U_{J''l''}^{J'l'}|^2 |M_{v''l''J''}^{v'l'J'}|^2 \times \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu}{kT}\right)\right], \quad (5)$$

где N_T — число молекул в единице объема при нормальном давлении и температуре $T^\circ \text{ К}$; Q — статистическая сумма по колебательным и вращательным состояниям молекулы CO_2 ; ν — частота (в обратных сантиметрах), соответствующая переходу с нижнего уровня v'', l'', J'' на верхний уровень v', l', J' , $E_{J''}$ — энергия нижнего уровня (в обратных сантиметрах); v'' или v' — набор колебательных квантовых чисел, соответствующих нижнему и верхнему уровням; l'' (l') — квантовое число, связанное с вырождением колебания ν_2 ; J'' (J') — вращательное квантовое число; c — скорость света; h и k — постоянные Планка и Больцмана соответственно; $g_{J''}$ — статистический вес верхнего уровня, равный $2J'' + 1$ при $l = 0$ и $2(2J'' + 1)$ при $l \neq 0$; $U_{J''l''}^{J'l'}$ — матричный элемент дипольного момента чисто вращательного перехода; $M_{v''l''J''}^{v'l'J'}$ — матричный элемент дипольного момента колебательно-вращательного перехода с учетом колебательно-вращательного взаимодействия.

Интегральная интенсивность (S^0), полуширина (γ^0) и относительная эффективность уширяющих столкновений ($\sigma_{\text{CO}_2-\text{N}_2}$) для линий CO_2 в полосе 1401 при $T = 293^\circ \text{K}$

J''	R-ветвь			P-ветвь		
	$S^0 \cdot 10^4$ $\text{см}^{-2} \text{атм.}^{-1}$	$\gamma^0_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ $\text{см}^{-1} \text{атм.}^{-1}$	$\sigma_{\text{CO}_2-\text{N}_2}$	$S^0 \cdot 10^4$ $\text{см}^{-2} \text{атм.}^{-1}$	$\gamma^0_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ $\text{см}^{-1} \text{атм.}^{-1}$	$\sigma_{\text{CO}_2-\text{N}_2}$
0	0.40	0.120±0.006	—	—	—	—
2	1.17±0.06	0.118±0.006	0.60	0.77±0.04	0.115±0.006	0.59
4	1.91±0.09	0.111±0.006	0.65	1.51±0.08	0.113±0.006	0.66
6	2.56±0.12	0.108±0.006	0.70	2.16±0.09	0.109±0.007	0.71
8	3.16±0.09	0.105±0.005	0.72	2.72±0.10	0.107±0.006	0.73
10	3.57±0.16	0.102±0.006	0.75	3.14±0.16	0.101±0.008	0.75
12	3.93±0.14	0.100±0.005	0.78	3.44±0.16	0.101±0.008	0.76
14	4.08±0.18	0.098±0.005	0.79	3.60±0.20	0.100±0.007	0.78
16	4.13±0.18	0.096±0.006	0.79	3.63±0.16	0.097±0.005	0.80
18	4.01±0.16	0.092±0.005	0.77	3.56±0.15	0.095±0.005	0.80
20	3.84±0.20	0.090±0.005	0.76	3.40±0.15	0.092±0.005	0.80
22	3.62±0.16	0.087±0.005	0.80	3.17±0.18	0.086±0.006	0.80
24	3.27±0.16	0.083±0.005	0.81	2.85±0.16	0.085±0.005	0.78
26	2.92±0.11	0.080±0.005	0.79	2.54±0.12	0.083±0.005	0.80
28	2.54±0.12	0.077±0.004	0.79	2.21±0.09	0.080±0.004	0.81
30	2.18±0.10	0.074±0.004	0.80	1.88±0.10	0.075±0.005	0.79
32	1.83±0.08	0.071±0.004	0.79	1.57±0.08	0.072±0.004	0.80
34	1.54±0.08	0.068±0.004	0.79	1.30±0.06	0.069±0.004	0.79
36	1.21±0.07	0.065±0.004	0.80	1.04±0.06	0.067±0.004	0.79
38	0.97±0.05	0.063±0.004	0.78	0.80±0.05	0.064±0.004	0.80
40	0.76±0.04	0.059±0.005	0.77	0.63±0.06	0.061±0.004	0.78
42	0.55±0.04	0.057±0.004	0.79	0.47±0.03	0.058±0.003	0.78

Используя выражения для $|U_{J''l''}^{J'l'}|^2$, приведенные в [7], получим, что для данной полосы при $l'' = l' = 0$

$$\xi_{J''} |U_{J''l''}^{J'l'}|^2 = \begin{cases} J'' + 1 & \text{для R-ветви,} \\ J'' & \text{для P-ветви.} \end{cases} \quad (6)$$

Можно представить квадрат матричного элемента колебательного перехода как

$$|M_{v''l''J''}^{v'l'J'}|^2 = |R_{v''l''J''}^{v'l'J'}|^2 F_{J''}, \quad (7)$$

где $|R_{v''l''J''}^{v'l'J'}|^2$ — квадрат матричного элемента чисто колебательного перехода и $F_{J''}$ — множитель, учитывающий взаимодействие колебания и вращения молекулы. При отсутствии колебательно-вращательного взаимодействия отношение множителей $F_{J''}$ для линий с одинаковыми значениями J'' в P- и R-ветвях было бы равно единице. Полученные нами данные, нанесенные точками на рис. 3, показывают, что отношение $F_{J''}(P)/F_{J''}(R)$ при увеличении J'' до 42 плавно уменьшается от 1 до 0.86. Согласно [1],

$$F_{J''} = (1 + \xi m)^2, \quad (8)$$

где

$$m = \begin{cases} J'' + 1 & \text{для R-ветви,} \\ -J'' & \text{для P-ветви.} \end{cases}$$

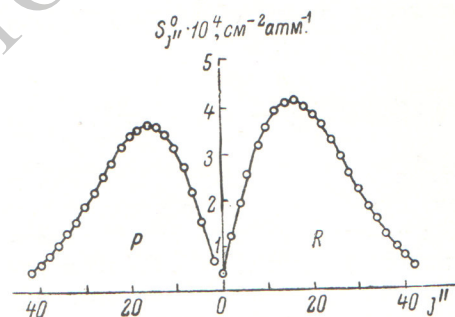


Рис. 2. Интегральные интенсивности линий CO_2 R- и P-ветвей в полосе $\nu_1 + 4\nu_2 + \nu_3$.

На рис. 3 сплошными линиями нанесены значения отношения $F_{J''}(P)/F_{J''}(R)$ для $\xi \cdot 10^4$, равных 8.5, 9.0 и 9.5. Из рис. 3 видно, что экспериментальные данные ближе всего соответствуют кривой со значением $\xi = 9.0 \cdot 10^{-4}$. Используя данное значение параметра колебательно-враща-

тельного взаимодействия ξ и исходя из формул (5)—(7), получим, что квадрат матричного элемента чисто колебательного перехода $|R_{00^0 0^0}^{14^0 1}|^2$ равен $1.72 \cdot 10^{-49}$ см⁶ атм. Соответствующая полученным значениям $|R_{v'' 1''}^{v' 1'}|^2$ и ξ кривая распределения интенсивностей линий в *R*- и *P*-ветвях 14⁰1-полосы CO₂ приведены сплошной линией на рис. 2.

Интегральная интенсивность полосы, равная сумме интенсивностей всех линий, определяется выражением [7]

$$S_v^0 = \sum_{J'} \sum_{J''} S_J^0 = \frac{8\pi^3 N_T \nu_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_0}{kT}\right) \right] g_l \exp\left(-\frac{hcE_{v''}}{kT}\right)}{3hcQ_v} |R_{v''}^{v'}|^2, \quad (9)$$

где Q_v — статистическая сумма по колебательным состояниям, g_l — статистический вес, равный 1 при $l=0$ и 2 при $l \neq 0$; $E_{v''}$ — колебательная

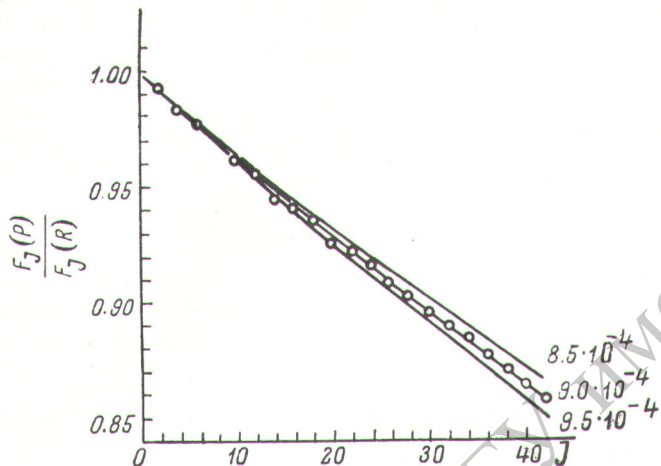


Рис. 3. Зависимость отношения $F_{J''}^{(P)}/F_{J''}^{(R)}$ от вращательного квантового числа J'' для $\nu_1 + 4\nu_2 + \nu_3$ полосы CO₂.

энергия нижнего состояния, равная нулю для данного перехода. Подстановка в выражение (9) полученного выше значения $|R_{00^0 0^0}^{14^0 1}|^2$ приводит к интегральной интенсивности 14⁰1-полосы CO₂, равной 10.48×10^{-3} см⁻² атм.⁻¹ при $T=293^\circ$ К. Аналогичное значение S_v^0 получается и при непосредственном суммировании экспериментальных значений интенсивности отдельных линий полосы, если использовать найденные выше значения $|R_{v''}^{v'}|^2$ и ξ для оценки интенсивности линий с $J'' > 42$.¹

Полуширина линий

Полученные экспериментально значения полуширины линий (в см⁻¹ атм.⁻¹), соответствующие оптическим столкновениям молекул CO₂ между собой, даны в 3 и 6 столбцах таблицы и приведены в зависимости от $|m|$ на рис. 4. Данные показывают, что полуширина линий $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}^0$ сильно зависит от вращательного квантового числа $|m|$, уменьшаясь от значения 0.120 см⁻¹ атм.⁻¹ при $|m|=1$ до 0.047 см⁻¹ атм.⁻¹ при $|m|=45$, причем точки для *R*- и *P*-ветвей ложатся на одну кривую.

Полуширина линий CO₂, обусловленная столкновениями молекул CO₂ с молекулами N₂, определяется как

$$\gamma_{\text{CO}_2-\text{N}_2}^0 = \sigma_{\text{CO}_2-\text{N}_2} \gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}^0. \quad (10)$$

¹ Полученное в работе [3] значение $\xi=8 \cdot 10^{-4}$.

Значения $\sigma_{\text{CO}_2-\text{N}_2}$, полученные из кривых роста для различных по давлению смесей CO_2-N_2 , даны в 4 и 7 столбцах таблицы и приведены в зависимости от $|m|$ на рис. 5. Данные показывают, что для полосы CO_2 14^0_1 относительная эффективность оптических столкновений молекул CO_2 с молекулами N_2 увеличивается от 0.59 до 0.79 с ростом $|m|$ при $|m| \leq 14$, а затем остается практически постоянной и равной 0.79 ± 0.01 . Интересно отметить, что, согласно [2], параметр $\sigma_{\text{CO}_2-\text{N}_2}$ в полосе CO_2 (04^0_1) плавно возрастает от 0.47 при $|m|=1$ до 0.67 при $|m|=35$. Сравнение результатов данной работы с результатами, приведенными в работе [3], показывает очень хорошее совпадение по значениям интенсивности линий и интегральной интенсивности полосы ($1070 \pm 59 \text{ см}^{-1} \text{ км}^{-1} \text{ атм.}^{-1}$ при $T=273^\circ \text{ К}$). Измеренные в работе [3] значения полуширин линий согласуются с нашими данными при значениях $|m| \geq 16$ (в пределах указанных ошибок измерений) и существенно ниже последних (в $1.5 \div 2$ раза) при малых $|m|$. На рис. 6 проведено сравнение полученных в данной работе значений полуширины линий

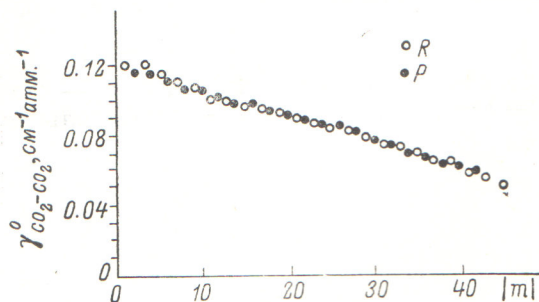


Рис. 4. Полуширина линий CO_2 для полосы $\nu_1+4\nu_2+\nu_3$, обусловленная столкновениями типов CO_2-CO_2 .

$\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}^0$ с опубликованными для других полос CO_2 . Из сравнения следует, что полуширина линий в «горячих» полосах ($00^0_1-02^0_0$), ($00^0_1-10^0_0$) у 9.4 и 10.4 мкм [9] (8 и 9), ($02^0_0-01^0_1$) у 15 мкм [1] (кривая 4) и в основной полосе (01^0_1) (10 [1]) близка к полуширине линий в полосе (14^0_1) (кривая 5). Кривыми 3 и 6 представлены полученные в [3] усредненные значения

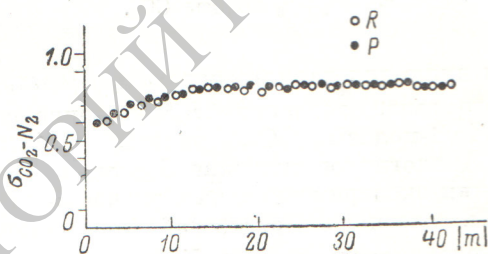


Рис. 5. Значение параметра σ относительной эффективности оптических столкновений молекул CO_2 с молекулами N_2 для $\nu_1+4\nu_2+\nu_3$ полосы CO_2 .

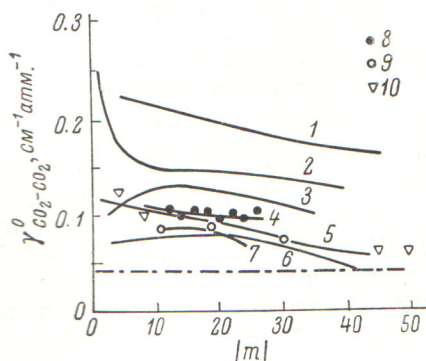


Рис. 6. Полуширина линий CO_2 для различных полос.

1 — 12^0_1 [4], 2 — 04^0_1 [2], 3 — 06^0_1 [3], 4 — $02^0_0-01^0_0$ [1], 5 — 14^0_1 (данная работа), 6 — 30^0_1 , 22^0_1 и 14^0_1 [3], 7 — 12^0_3 [3], 8 — $00^0_1-10^0_0$ [3], 9 — $00^0_1-02^0_0$ [3], 10 — 01^0_1 [1].

ния полуширины линий $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}^0$ для четырех полос CO_2 в области 1.6 мкм, связанных резонансом Ферми. Усредненные значения $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}^0$ для полос (30^0_1), (22^0_1) и (14^0_1) ложатся на одну кривую 6, в то время как в полосе (06^0_1) полуширина соответствующих линий примерно на 50% больше (кривая 3). Существенно большие значения полуширин линий имеют полосы CO_2 в области 2 мкм (04^0_1) (от 0.253 до 0.13 $\text{ см}^{-1} \text{ атм.}^{-1}$, кривая 2 [2]) и (12^0_1) (от 0.225 до 0.165 $\text{ см}^{-1} \text{ атм.}^{-1}$, кривая 1 [4]). Штрих-пунктирной прямой на рис. 6 дано значение $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}^0$, вычисленное для газокинетического диаметра столкновений, равного 4.64 Å.

Литература

- [1] R. P. Madden. *J. Chem. Phys.*, **35**, 2083, 1961.
- [2] К. П. Василевский, В. А. Казбанов, Т. Е. Дервиз. *Опт. и спектр.*, **23**, 888, 1967.
- [3] R. W. Voese, J. H. Miller, E. C. Y. Inn, L. P. Giver. *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer*, **8**, 1001, 1968.
- [4] D. H. Rank, U. W. Fink, T. A. Wiggins. *Astrophys. J.*, **143**, 980, 1966.
- [5] Б. С. Непорент, К. П. Василевский, Н. А. Лапина, В. А. Фурсенков. *Опт. и спектр.*, **3**, 289, 1957.
- [6] J. R. Nielsen, V. Thorntonand, E. B. Dale. *Rev. Modern. Phys.*, **16**, 307, 1944.
- [7] С. С. Пеннер. *Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов*. ИЛ, М., 1963.
- [8] R. W. Voese, J. H. Miller, E. C. Y. Inn. *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer*, **6**, 717, 1966.
- [9] T. K. Mc Cubbin, T. R. Mooney. *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer*, **8**, 1255, 1968.

Поступило в Редакцию 5 апреля 1972 г.
