

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПО ИНТЕНСИВНОСТИ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС В СПЕКТРАХ С НЕРАЗРЕШЕННОЙ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

Д. И. Словецкий и А. С. Соколов

Предлагается метод определения температуры заселения вращательных уровней по распределению интенсивности в электронно-колебательных полосах излучения двухатомных молекул при неразрешенной вращательной структуре. Метод заключается в расчете профилей полос для ряда температур и последующем сравнении полученных профилей с экспериментальными.

В ряде экспериментов при регистрации оптического излучения используются спектральные приборы высокой светосилы. Однако такие приборы имеют обычно среднюю и малую разрешающую способность. Для определения температуры заселения вращательных уровней T_j электронно-колебательных состояний молекул по неразрешенной вращательной структуре молекулярных полос требуется разработка специальных методов расчета [1].

В данной работе предлагается определять T_j путем сравнения экспериментально измеренных контуров полос с теоретическими, предварительно рассчитанными численно для различных T_j с учетом реальных аппаратных функций приборов и их дисперсионных характеристик.

Интенсивность отдельной вращательной линии данной полосы ($v' \rightarrow v''$) определяется выражением

$$I_{j'j''}^{\text{абс.}} \sim \frac{q_{v'v''}(j) S(j)}{\lambda^4 k T_j} \exp \left[-\frac{B_{v'}(j'+1)j'}{k T_j} \right], \quad (1)$$

где j — номер вращательного уровня, v — номер колебательного уровня, $S(j)$ — факторы Хенля—Лондона [2], λ — длина волны излучения, k — постоянная Больцмана, $B_{v'}$ — вращательная постоянная, $q_{v'v''}(j)$ — факторы Франка—Кондона. Штрих относится к верхнему (излучающему) уровню, два штриха — к нижнему.

Обычно $q_{v'v''}$ принимается постоянным для данного перехода. Однако следует иметь в виду, что $q_{v'v''}$ может зависеть от j (как, например, для полос β -системы молекулы NO [3]). Учет такой зависимости в рамках предложенного метода не представляет труда.

Длина волны излучения определяется выражением

$$\begin{aligned} 1/\lambda &= 1/\lambda_{v'v''} + (B_{v'} - B_{v''})(j'+1)^2 - (B_{v'} + B_{v''})(j'+1) \quad (\text{для } P\text{-ветви}), \\ 1/\lambda &= 1/\lambda_{v'v''} + (B_{v'} - B_{v''})(j')^2 + (B_{v'} - B_{v''})j' \quad (\text{для } Q\text{-ветви}), \\ 1/\lambda &= 1/\lambda_{v'v''} + (B_{v'} - B_{v''})(j')^2 + (B_{v'} + B_{v''})j' \quad (\text{для } R\text{-ветви}), \end{aligned} \quad (2)$$

где $1/\lambda_{v'v''}$ — энергия, излучаемая при переходе с $j'=0$ на $j''=0$.

Если зависимость обратной дисперсии $d\lambda/dx$ от λ можно представить в виде $d\lambda/dx = f\lambda^2 + b\lambda + c$ (где f, b, c — численные коэффициенты, определяе-

мые по калибровочной кривой $d\lambda/dx = \varphi(\lambda)$ для данного прибора), то координаты $x_{j'j'}$, положения вращательных линий на регистрограмме рассчитываются по формуле

$$x = \frac{1}{\sqrt{b^2 - 4fc}} \ln \frac{2c\lambda + b - \sqrt{b^2 - 4fc}}{2c\lambda + b + \sqrt{b^2 - 4fc}}. \quad (3)$$

В реальном спектре профиль каждой вращательной линии определяется аппаратной функцией прибора A (штриховые кривые на рис. 1).

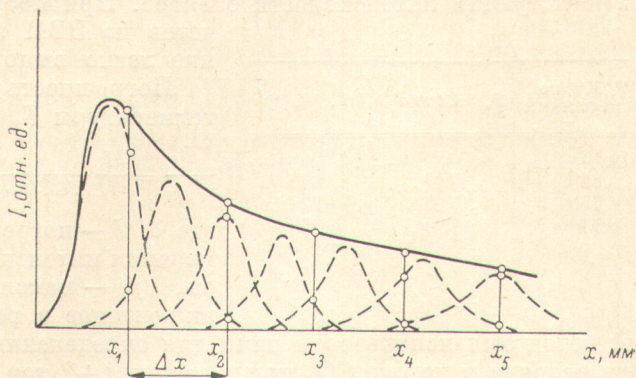


Рис. 1. Структура полосы излучения.

Сплошная кривая — форма полосы, штриховые кривые — аппаратная функция прибора.

Наблюдаемая интенсивность $I(x_i)$ в каждой точке x_i есть сумма интенсивностей от нескольких линий [1]

$$I(x_i) = \sum_{j''} \sum_{j'} I_{j'j''}^{abc} A(x_{j'j''} - x_i), \quad (4)$$

где A находится путем регистрации одиночной атомарной линии излучения и задается при расчете либо в виде таблицы, либо в виде аналитической зависимости. Проводя суммирование величин интенсивности с шагом Δx , можно получить контур полосы при данной T_j (сплошная кривая на рис. 1).

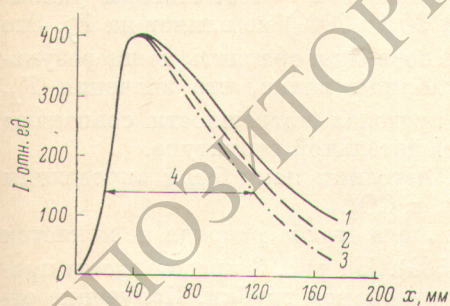


Рис. 2. Зависимость формы полосы от T_j (излучение полосы СО системы Ангстрема $v' = 0$, $v'' = 2$).

1 — $T_1 = 780^\circ \text{K}$, 2 — $T_2 = 650^\circ \text{K}$, 3 — $T_3 = 440^\circ \text{K}$, 4 — $a_{1/3}$ — ширина на $1/3$ высоты полосы.

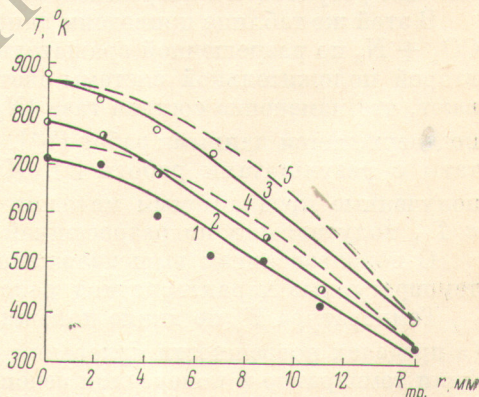


Рис. 3. Радиальные профили температур. 1 — $p = 0.65$ тор, 2 — $p = 1$ тор, 3 — $p = 2$ тор, 4 — расчет для режима $p = 1$ тор, 5 — расчет для режима $p = 2$ тор.

Таким образом, задаваясь различными T_j , можно построить набор соответствующих профилей полос (рис. 2). T_j определяется путем сравнения экспериментального профиля с рассчитанными. Это сравнение может быть проведено как совмещением экспериментально полученной

полосы с расчетной сеткой кривых (рис. 2), так и сравнением ширины полосы на фиксированной высоте ее (в области, где нет переналожения ее с другими молекулярными полосами) с ширинами полос, полученных расчетным путем. Выбор высоты определяется двумя факторами: чувствительностью зависимости $T_j = \varphi(a)$ и ростом ошибки определения интенсивности $I(x)$ к хвосту полосы.

С целью сведения к минимуму погрешности, вносимой расчетами, желательно вести их с точностью, более чем на порядок величины превышающей точность регистрации интенсивности спектра. При проведении расчетов на ЭВМ это требование легко выполняется.

Погрешность определения температуры T_j

p , тор	T , К° (по совмещенным)	T , °К (по $a'_{1/3}$)	T , °К [4]
1.0	680	700	680
1.5	750	710	720
2.0	770	730	750

$$\frac{\delta T_j}{T_j} = \frac{\delta I}{I} \frac{T_j}{1.438 B_{\nu} (j'_k + 1) j'_k}, \quad (5)$$

где $\delta I/I$ — погрешность в измерении интенсивности полосы, j'_k — максимальное j' , включенное в расчеты.

Описанный метод был использован нами для определения T_j в условиях тлеющего разряда в потоке CO_2 при давлении $1 \div 2$ тор и плотности тока 10 ма/см^2 . Полное излучение с торца разрядной трубки регистрировалось с помощью монохроматора ЗМР-2 (дисперсия $\sim 40 \text{ \AA/мм}$ при $\lambda = 4000 \text{ \AA}$) с фотоэлектрической приставкой на ФЭУ-38. Аппаратная функция была получена регистрацией линии излучения атомарного кислорода ($3s^5S \rightarrow 3p^5P$) и задавалась в расчетах в виде таблицы.

T_j определялась по излучению полосы СО системы Ангстрема перехода $B^1\Sigma^+ (v'=0) \rightarrow A^1\Pi (v'=2)$. Погрешность измерения интенсивности составляла $< 10\%$. Расчеты профилей полос проводились на ЭВМ. Графики рассчитанных профилей полос строились с погрешностями $< 1\%$ по обеим координатам. Значения T_j , полученные совмещением контуров, практически совпадают со значениями T_j , полученными по ширинам полос. Экспериментальные результаты с погрешностью $< 8\%$ приведены в таблице.

В этой же таблице приведены данные работы [4], полученные в разряде $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ по разрешенной вращательной структуре R-ветви полосы (0—0) второй положительной системы азота, с ошибкой $\sim 4\%$. Авторы указывают, что изменение состава газа (N_2 от 30 до 70%) не влияет на T_j . Это подтверждается данными работ [5,6], что позволяет сравнить наши результаты с результатами работы [4]. Из таблицы видно, что значения T_j , полученные предлагаемым методом, в пределах погрешности совпадают с T_j , полученными по разрешенной вращательной структуре.

С использованием вышеизложенной методики нами были определены температурные характеристики разряда в CO_2 .

Температура T_j по длине положительного столба разряда не меняется (в пределах погрешности измерений $\sim 5\%$). На рис. 3 представлены профили температур в поперечном сечении разрядной трубки. Излучение отбиралось из шести различных зон разряда с помощью двух целевых диафрагм высотой 3.0 и шириной 1.4 мм. Угол расхождения светового пучка составлял $< 0.1^\circ$. Интенсивность излучения падает к периферии разряда, что приводит к увеличению погрешности определения T_j , которая для $r > 0.5 R_{\text{тр}}$ достигает $10 \div 15\%$.

Кроме измерения T_j , проводилось измерение температуры на внешней стенке разрядной трубки. Тепловой расчет показал, что перепад температур по толщине стенки составлял $< 5 \div 10^\circ \text{ С}$. После введения этой поправки определялась температура на внутренней поверхности трубки, изображенная на графике при $r = R_{\text{тр}}$. На этом же рис. 3 штриховыми линиями проведены профили температур, полученные расчетным путем,

согласно [7]. Как видно, экспериментальные и расчетные профили совпадают в пределах погрешности измерений.

Авторы выражают признательность Л. С. Полаку за полезное обсуждение и Т. В. Федосеевой за помощь в проведении расчетов.

Литература

- [1] А. М. Губанов. Опт. и спектр., 30, 211, 1971.
- [2] I. Kovacs. Rotational structure in the spectre of diatomic molecules. Budapest—London, 1969.
- [3] J. I. Generosa, R. A. Harris. J. Chem. Phys., 53, 3147, 1970.
- [4] А. Г. Свиридов, Н. Н. Соболев, Г. Г. Целиков. Письма в ЖЭТФ, 6, 542, 1967.
- [5] D. Gaultier, D. Bailly, E. Arie, C. Rossetti. Compt. rend. Ac. Sci., 272, B209, 1971.
- [6] В. Н. Елизарьева. Опт. и спектр., 3, 61, 1957.
- [7] А. В. Елецкий, Л. Г. Мищенко, В. П. Тычинский. Ж. прикл. спектр., 8, 425, 1968.

Поступило в Редакцию 16 мая 1972 г.