

ИНТЕНСИВНОСТИ И ПОЛУШИРИНЫ ЛИНИЙ CO_2 В КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПОЛОСАХ У 2.0 мкм

К. П. Василевский, Л. Е. Данилочкина и В. А. Казбанов

Исследованы при высоком разрешении колебательно-вращательные спектры трех полос CO_2 в области 2.0 мкм. Спектры поглощения были получены при длинах пути от 8 до 160 м и различных давлениях чистого газа и его смесей с азотом. Методом «кривых роста» определены интенсивности и полуширины около 40 линий в каждой из этих полос. Интегральные интенсивности полос равны 0.273, 0.858 и 0.180 $\text{см}^{-2} \text{ атм.}^{-1}$ при 293° К для (00°0—20°1), (00°0—12°1) и (00°0—04°1) переходов соответственно.

Детальное исследование инфракрасных спектров углекислого газа является важным для решения многих проблем астрофизики, метеорологии, молекулярной спектроскопии. Измерение значений интенсивностей и ширин линий колебательно-вращательных полос CO_2 необходимо для расчетов поглощения тепловой радиации в атмосферах Земли и других планет.

В данной работе представлены результаты исследования спектров поглощения полос CO_2 в области 2.0 мкм. Эти полосы соответствуют переходам из основного состояния (00°0) на уровни (20°1), (12°1) и (04°1). Поскольку полосы параллельны, то они не имеют Q-ветви. Расчет интенсивностей и положений центров линий был сделан Калфи и Бенедиктом [1]. Известны и экспериментальные исследования тонкой структуры спектров CO_2 в этой области [2-4]. Определения интегральных интенсивностей полос различными методами описаны в работах [4-7]. На основании экспериментальных данных нами были получены интенсивности и полуширины 40 (и более) линий в каждой из этих полос, а также вычислены значения относительной эффективности оптических уширяющих столкновений молекул CO_2 с молекулами N_2 .

Методика исследования

Спектры поглощения как чистого CO_2 , так и его смесей с N_2 были получены на спектрометре высокого разрешения (до 0.1 см^{-1}) с многоходовой кюветой [8]. Значения необходимых параметров линий определялись из спектров поглощения хорошо известным методом «кривых роста», представляющим собой зависимость интегрального поглощения (эквивалентной ширины) отдельных линий от количества поглощающего вещества. Поэтому спектры записывались при таких комбинациях давления и длины пути, которые позволяли получить участки «кривых роста», необходимые для отдельного определения интенсивностей и полуширин линий.

Условия экспериментов приведены в табл. 1.

Принципиальные трудности обычно возникают при определении линии 100%-го пропускания (базовой линии) и оценке вклада крыльев в эквивалентную ширину. Для коррекции поглощения на базовую линию и вклад крыльев использовалось выражение [9]

$$\Delta A = \frac{4S_m^0(P_{\sigma l})}{\pi} \frac{\gamma}{\gamma}, \quad (1)$$

Таблица 1
Экспериментальные условия

Полоса, мкм	P_{CO_2} , атм.	P_{N_2} , атм.	l , м
1.96	0.00395	0.201	64—160
	0.00395	1.0	8—64
	0.0385	0.0	8—80
	0.0385	1.0	8—32
2.01	0.00395	0.0	8—64
	0.00395	0.201	64—120
	0.00395	1.0	8—64
	0.0385	0.0	8—64
2.06	0.0113	0.23	40—144
	0.0113	1.0	16—64
	0.0113	0.0	64—144

где S_m^0 — интенсивность линии в $см^{-2} атм.^{-1}$; $(P_a l)$ — поглощающая масса в атм. см; $\gamma = \gamma^0 (P_a + \sigma P_x)$ — полуширина линии в обратных сантиметрах при данных давлениях поглощающего (P_a) и постороннего (P_x) газов; σ — относительная эффективность оптических уширяющих столкновений молекул CO_2 с молекулами N_2 ; η — расстояние, выраженное в волновых числах, от центра линии до пересечения первоначальной (нескорректированной) базовой линии с контуром линии.

Для 1-го приближения величины S_m^0 были взяты из таблиц Калфи и Бенедикта [1], а σ и γ^0 — из работы [3]. Величины ΔA в среднем колебались в пределах от 10 до 15%, достигая в отдельных случаях (для больших поглощающих масс и больших S_m^0) значений до 30%. В тех случаях, когда доплеровским уширением линий нельзя пренебречь, его вклад учитывался с помощью таблиц Янсона и Корба [10].

Интенсивность линий

Экспериментальные значения интенсивностей линий при 293° К для каждой полосы приведены в табл. 2—4. Эти значения хорошо согласуются с данными, полученными в работах [2, 4]. Величины интенсивностей линий в полосе 2.06 мкм, приведенные в работе [3], значительно ниже из-за отсутствия коррекции на крылья и базовую линию. Средняя ошибка при определении интенсивности линий равнялась 6%.

Интегральная интенсивность линий связана с интегральной интенсивностью полосы следующим известным соотношением [11]:

$$S_m^0 = \frac{S_p^0 |m| (\nu_m / \nu_e) F_m \exp \left[-\frac{E_m}{kT} \right]}{Q_r}, \quad (2)$$

где $m = -J''$ для P -ветви; $m = J'' + 1$ для R -ветви; ν_m — частота центра поглощающей линии; ν_e — эффективная частота полосы; F_m — фактор, учитывающий взаимодействие колебания и вращения; E_m — вращательная энергия молекул в нижнем состоянии в обратных сантиметрах; Q_r — вращательная часть статистической суммы нижнего состояния, равная 263.

Приняв $F_m \approx 1$, из выражения (2) получаем

$$S_p^0 = \frac{S_m^0 Q_r \nu_e}{\nu_m |m| \exp \left[-\frac{E_m}{kT} \right]}. \quad (3)$$

Пользуясь формулой (3) для различных значений S_m^0 , мы подсчитали интегральные интенсивности S_p^0 для всех исследуемых полос. Они равны

Таблица 2

Интегральная интенсивность (S_m^0), полуширина (γ^0) и относительная эффективность уширяющих столкновений ($\sigma_{CO_2-N_2}$) для линий CO_2 в полосе ($00^0 0-20^0 1$) при $T = 293^\circ K$

J''	$S_m^0 \cdot 10^3, \text{см}^{-2} \text{атм.}^{-1}$		$\gamma_{CO_2-CO_2}^0, \text{см}^{-1} \text{атм.}^{-1}$	$\sigma_{CO_2-N_2}$	J''	$S_m^0 \cdot 10^3, \text{см}^{-2} \text{атм.}^{-1}$		$\gamma_{CO_2-CO_2}^0, \text{см}^{-1} \text{атм.}^{-1}$	$\sigma_{CO_2-N_2}$
	R-ветвь	P-ветвь				R-ветвь	P-ветвь		
0	—	—	—	—	22	9.3	8.8	0.111	0.71
2	2.95	2.0	0.216	0.30	24	8.0	7.3	0.109	0.70
4	4.70	3.6	0.165	0.47	26	7.4	7.3	0.105	0.69
6	6.80	5.4	0.155	0.50	28	6.1	6.6	0.104	0.70
8	7.90	7.3	0.140	0.52	30	5.2	5.0	0.104	0.68
10	9.3	8.7	0.139	0.52	32	4.55	4.3	0.104	0.64
12	10.3	9.3	0.133	0.58	34	3.75	3.9	0.102	0.60
14	10.25	9.5	0.131	0.63	36	—	3.15	0.100	0.57
16	10.7	10.4	0.125	0.59	38	—	2.9	0.098	0.60
18	10.3	9.6	0.120	0.63	40	—	1.8	0.098	0.60
20	9.7	9.0	0.115	0.68					

Таблица 3

Интегральная интенсивность (S_m^0), полуширина (γ^0) и относительная эффективность уширяющих столкновений ($\sigma_{CO_2-N_2}$) для линий CO_2 в полосе ($00^0 0-12^0 1$) при $T = 293^\circ K$

J''	$S_m^0 \cdot 10^3, \text{см}^{-2} \text{атм.}^{-1}$		$\gamma_{CO_2-CO_2}^0, \text{см}^{-1} \text{атм.}^{-1}$	$\sigma_{CO_2-N_2}$	J''	$S_m^0 \cdot 10^3, \text{см}^{-2} \text{атм.}^{-1}$		$\gamma_{CO_2-CO_2}^0, \text{см}^{-1} \text{атм.}^{-1}$	$\sigma_{CO_2-N_2}$
	R-ветвь	P-ветвь				R-ветвь	P-ветвь		
0	2.55	—	—	—	24	27.0	25.0	0.116	0.66
2	9.35	6.2	0.215	0.36	26	22.2	21.2	0.111	0.67
4	15.6	12.2	0.200	0.49	28	20.8	19.0	0.108	0.69
6	21.5	18.2	0.172	0.56	30	17.8	15.5	0.105	0.69
8	26.5	23.6	0.158	0.59	32	14.8	13.0	0.105	0.67
10	29.5	26.5	0.152	0.58	34	10.6	11.2	0.099	0.65
12	30.5	28.0	0.148	0.58	36	9.8	9.5	0.096	0.64
14	32.8	30.2	0.145	0.61	38	7.2	7.0	0.091	0.63
16	33.0	32.0	0.142	0.61	40	6.1	5.65	0.093	—
18	33.2	31.0	0.134	0.61	42	4.4	4.0	0.095	—
20	31.3	30.0	0.126	0.66	44	2.9	2.8	0.100	—
22	28.0	27.0	0.121	0.67	46	—	L 2.0	—	—

Таблица 4

Интегральная интенсивность (S_m^0), полуширина (γ^0) и относительная эффективность уширяющих столкновений ($\sigma_{CO_2-N_2}$) для линий CO_2 в полосе ($04^0 1-00^0 0$) при $T = 293^\circ K$

J''	$S_m^0 \cdot 10^3, \text{см}^{-2} \text{атм.}^{-1}$		$\gamma_{CO_2-CO_2}^0, \text{см}^{-1} \text{атм.}^{-1}$	$\sigma_{CO_2-N_2}$	J''	$S_m^0 \cdot 10^3, \text{см}^{-2} \text{атм.}^{-1}$		$\gamma_{CO_2-CO_2}^0, \text{см}^{-1} \text{атм.}^{-1}$	$\sigma_{CO_2-N_2}$
	R-ветвь	P-ветвь				R-ветвь	P-ветвь		
0	—	—	—	—	18	6.8	6.30	0.142	0.58
2	1.8	1.37	0.227	0.37	20	6.4	6.10	0.134	0.58
4	3.0	2.7	0.162	0.52	22	6.0	5.75	0.134	0.58
6	4.3	3.75	0.146	0.60	24	5.5	5.20	0.134	0.57
8	5.2	4.62	0.144	0.61	26	4.7	4.60	0.136	0.56
10	6.0	5.50	0.152	0.59	28	4.35	4.15	0.137	0.58
12	6.4	6.10	0.150	0.57	30	3.6	3.60	—	—
14	7.05	6.60	0.143	0.57	32	3.2	2.90	—	—
16	7.0	6.70	0.143	0.57					

0.273, 0.858 и 0.180 см⁻² атм⁻¹ при 293° К для (00°0—20°1), (00°0—12°4) и (00°0—04°4) полос соответственно и хорошо согласуются с данными работ [2, 4, 7]. Изотопы при этом не учитывались. Аналогичные величины S_0^0 получаются и при непосредственном суммировании экспериментальных значений интенсивностей отдельных линий полос.

Полуширина линий

Результаты измерений полуширин линий всех исследуемых полос как функций вращательного квантового числа представлены в табл. 2—4. Средняя ошибка при определении γ^0 равнялась 6%.

Данные показывают, что полуширины линий имеют тенденцию уменьшаться с увеличением $|m|$ от 0.215 при $|m|=2$ до 0.098 при $|m|=38$ для полосы 1.96 мкм, от 0.215 при $|m|=3$ до 0.091 при $|m|=37$ для полосы 2.01 мкм и от 0.227 при $|m|=3$ до 0.135 при $|m|=29$ для полосы 2.06 мкм. Поскольку различие наблюдаемых величин γ^0 для одинаковых значений $|m|$ в обеих ветвях обычно меньше, чем экспериментальная неточность, то мы определяли полуширины в тех ветвях полос, где меньше «горячих» линий. Из результатов измерений видно, что линии в полосах 1.96 и 2.01 мкм более узкие, чем линии в полосе 2.06 мкм. Данные по полуширинам в полосе 2.06 мкм хорошо повторяют значения, полученные Василевским и др. [3]. В работе [2] приводятся полуширины 9 линий в R -ветви и 10 линий в P -ветви полосы 2.01 мкм. Для R -ветви эти значения меняются от 0.113 при $|m|=3$ до 0.087 при $|m|=40$; что несколько ниже наших результатов, особенно в области линий от R_2 до R_{26} .

Полуширина линий CO_2 , обусловленная столкновением молекул CO_2 с молекулами N_2 , определяется как

$$\gamma_{\text{CO}_2-\text{N}_2}^0 = \sigma_{\text{CO}_2-\text{N}_2} \gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}^0 \quad (4)$$

Значения относительной эффективности оптических уширяющих столкновений молекул CO_2 с молекулами N_2 $\sigma_{\text{CO}_2-\text{N}_2}$ дана в табл. 2—4. Из таблиц видно, что значения $\sigma_{\text{CO}_2-\text{N}_2}$ изменяются от 0.30 при $|m|=2$ и до 0.68 при $|m|=30$ для полосы 1.96 мкм, от 0.36 при $|m|=3$ до 0.65 при $|m|=37$ для полосы 2.01 мкм и от 0.37 при $|m|=3$ до 0.58 при $|m|=29$ для полосы 2.06 мкм. Ошибка при определении величины $\sigma_{\text{CO}_2-\text{N}_2}$ не превышала 10%.

Литература

- [1] R. F. Calfee, W. S. Benedict. Appl. Opt., 5, 1695, 1966.
- [2] D. H. Rank, U. Fink, T. A. Wiggins. Astrophys. J. 143, 980, 1966.
- [3] К. Н. Василевский, В. А. Разбанов, Т. Е. Дервиз. Опт. и спектр., 23, 888, 1967.
- [4] H. D. Downing, R. H. Hunt. J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, 13, 311, 1973.
- [5] D. Weber, R. G. Holm, S. S. Penner. J. Chem. Phys., 20, 1820, 1952.
- [6] I. C. Breeze, Ferriso. J. Chem. Phys., 40, 1276, 1964.
- [7] V. D. Schurin, R. E. Ellis. Appl. Opt., 7, 467, 1968.
- [8] Б. С. Непорент, К. П. Василевский, Н. А. Лапина, В. А. Фурсенков. Опт. и спектр., 3, 289, 1957.
- [9] C. L. Korb, R. H. Hunt, E. K. Plyler. J. Chem. Phys., 48, 4252, 1968.
- [10] P. A. Jansson, C. L. Korb. J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, 8, 1399, 1968.
- [11] D. E. Burch, D. A. Gryvnak. J. Chem. Phys., 47, 4930, 1967.

Поступило в Редакцию 23 января 1974 г.