

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.194.01

ИССЛЕДОВАНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНОГО ПЕРЕХОДА $4_{04}-3_{13}$
ДВУОКИСИ АЗОТА ($N^{14}O_2^{16}$) В ОБЛАСТИ 124 ГГц

А. А. Калинин

Теоретические расчеты по уширению линий двуокиси азота из-за давления на основании теории Андерсона выполнены в работе [1]. В [1] при самоуширении рассматривалось только диполь-дипольное взаимодействие ($C_{NO_2-NO_2} = 1.46$ Мгц/тор), при уширении молекулами кислорода и азота диполь-квадрупольное взаимодействие ($C_{NO_2-O_2} = 1.3$ Мгц/тор, $C_{NO_2-N_2} = 1.78$ Мгц/тор). Автор работы [1] ожидает, что другие виды взаимодействий между молекулами окажут влияние на расширение линий, и предлагает увеличить C_{NO_2-i} в 1.5 раза при самоуширении, в 1.4 раза при уширении азотом и в 1.2 раза при уширении кислородом. Об экспериментальных исследованиях по уширению спектральных линий NO_2 в микроволновом диапазоне нам неизвестно.

Спектр двуокиси азота ($N^{14}O_2^{16}$) в области 124 ГГц был прежде исследован в [2]. Он состоит из восьми линий, соответствующих переходам между уровнями сверхтонкого расщепления $4_{04}-3_{13}$.

В данной работе выполнено изучение коэффициентов поглощения и самоуширения линий двуокиси азота и исследование влияния других газов (NO и N_2) на расширение спектральной линии NO_2 в области 124 ГГц. Исследования были выполнены на радио-спектроскопической установке с резонансной ячейкой поглощения [3]. В диапазоне используемой ЛОБ с учетом фактически генерируемой мощности оказалось возможным обследовать только три перехода, соответствующих частотам 124540, 124518.4 и 124474.9 Мгц. В пределах точности измерений резонансные частоты линий поглощения совпадают с измеренными и вычисленными в [2].

Двуокись азота была получена в лаборатории посредством окисления очищенной окиси азота осушенным воздухом [4]. Затем двуокись азота конденсировалась при $T = -30^\circ C$, неконденсируемый газ откачивался. Полученный продукт подвергался двукратному нагреву с последующим постепенным охлаждением до $T = -30^\circ C$ (при охлаждении N_2O_3 переходит в NO и NO_2), образующаяся окись азота при этом откачивалась. Дальнейшая очистка проводилась путем фракционированной перегонки. При обычных условиях двуокись азота представляет смесь NO_2 и $(NO_2)_2$. При давлениях $1 \div 2$ тора ($T = 26^\circ C$) диссоциация $(NO_2)_2$ близка к 100% [5]. Распространенность изотопа $N^{14}O_2^{16}$ в природе $\sim 99.4\%$.

Измерения максимальных коэффициентов поглощения и ширины спектральных линий выполнены в чистом газе при давлениях $0.6 \div 2$ тора. Результаты измерений приведены в табл. 1. Среднее значение коэффициента самоуширения трех линий двуокиси азота $C_{NO_2-NO_2} = 3.3 \pm 0.23$ Мгц/тор (приведенная ошибка соответствует средней ошибке). Расширение линий двуокиси азота за счет столкновений молекул NO_2 с молекулами азота и окиси азота выполнено на переходе $11/2 \rightarrow 9/2$ (124 474.6 Мгц) при давлениях $1 \div 2$ тора и при составах смеси $0.3 \leq P_{NO_2}/P_i \leq 1.5$. Определение значений коэффициентов уширения линии вследствие соударений молекул NO_2 с молекулами i -й компоненты газа C_{NO_2-i} осуществлялось по усреднению значений C'_{NO_2-i} и C''_{NO_2-i} , получаемых из измерений коэффициентов поглощения в смеси газа при частоте ($\nu = \nu_0$), соответствующей центру линии, и из измерений полуширины линии, используя выражения

$$C'_{NO_2-i} = \frac{C_{NO_2-NO_2} P_{NO_2}}{P_i} \left(\frac{d_{\alpha_{max}}}{d_{\nu=\nu_0}} - 1 \right),$$

$$C''_{NO_2-i} = C \frac{P}{P_i} - C_{NO_2-NO_2} \frac{P_{NO_2}}{P_i}.$$

Здесь P_i — парциальное давление i -й компоненты газа, P_{NO_2} — парциальное давление двуокиси азота, $P = P_i + P_{NO_2}$, C — коэффициент уширения линии в смеси газов, $\alpha_{0 \max}$ — коэффициент поглощения в центре линии в случае чистого газа.

Таблица 1

Спектр, соответствующий переходам между уровнями сверхтонкой структуры вращательного перехода $4_{04}-3_{13}$ двуокиси азота ($N^{14}O_2^{16}$),

$J \rightarrow J$	$F \rightarrow F$	$\nu_{\text{набл.}} [^{\circ}], \text{ Мгц}$	$\nu_{\text{выч.}} [^{\circ}]$	$\nu_{\text{набл.}} \text{ Мгц}$	$\alpha \cdot 10^5, \text{ см}^{-1}$	$C_{NO_2-NO_2}, \text{ Мгц/тор}$
$9/2 \rightarrow 7/2$	$11/2 \rightarrow 9/2$	124474.64	0.01	124474.9 ± 0.5	2.3 ± 0.26	3.8 ± 0.58
	$9/2 \rightarrow 7/2$	124539.97	0.01	124540 ± 0.32	1.1 ± 0.12	3.2 ± 0.26
	$7/2 \rightarrow 5/2$	124518.41	0.00	124519.1 ± 0.55	1.0 ± 0.095	3.4 ± 0.41
$7/2 \rightarrow 5/2$	$9/2 \rightarrow 7/2$	123046.11	0.00			
	$7/2 \rightarrow 5/2$	123062.38	-0.01			
	$5/2 \rightarrow 3/2$	123084.32	0.00			
$9/2 \rightarrow 5/2$	$9/2 \rightarrow 7/2$	124281.40	-0.04			
$7/2 \rightarrow 7/2$	$9/2 \rightarrow 7/2$	123304.79	-0.06			

Примечание. Приведенные ошибки соответствуют доверительной вероятности 0.95.

Эффективный диаметр соударения b находится из выражения [6]

$$b^2 = \pi \left[\frac{m_{NO_2} m_i}{(m_{NO_2} + m_i) 2\pi kT} \right]^{1/2} C_{NO_2-NO_2}.$$

С целью уточнения эффективного диаметра столкновения между NO_2 и NO проведено изучение расширения линии окиси азота при соударениях $NO-NO_2$. Исследование уширения линии окиси азота выполнено на наиболее сильном переходе $F=3/2 \rightarrow 5/2$ (150 546.2 Мгц) и отчасти на переходе $F=1/2 \rightarrow 1/2$ (150580.4 Мгц) в π -ветви вращательного перехода $J=1/2 \rightarrow 3/2$ [7]. Измерения были выполнены при давлениях $1.1 \div 2.5$ тор и составах смеси $0.12 \leq P_{NO}/P_{NO_2} \leq 2$. Коэффициенты расширения спектральной линии окиси азота из-за соударений молекул $NO-NO_2$ и $NO-NO$, полученные в процессе эксперимента, имеют значения $C_{NO-NO} = 2.7$, $C_{NO-NO_2} = 3.0$ Мгц/тор. Значения эффективных диаметров соударения, полученных из C_{NO_2-NO} и C_{NO-NO_2} , $b_{NO_2-NO} = 4.2 \text{ \AA}$, $b_{NO-NO_2} = 5.6 \text{ \AA}$, удовлетворительно согласуются. Результаты измерений и вычислений приведены в табл. 2. В табл. 2 приведены также значения

Таблица 2

Значения эффективных диаметров столкновений между молекулами и коэффициентов уширений спектральных линий двуокиси азота $N^{14}O_2^{16}$ и окиси азота $N^{14}O^{16}$

Соударяющая молекула	$\nu \cdot 10^8, \text{ ед. СГС}$	$Q \cdot 10^{26}, \text{ ед. СГС}$	Эффективный диаметр соударения, \AA				Коэффициент уширения спектральной линии Мгц/тор
			при учете диполь-дипольного взаимодействия	при учете диполь-квадрупольного взаимодействия	из кинетической теории газа	из измерений ширины спектральной линии	
$N^{14}O_2^{16}$							
NO_2	0.316	—	4.15 [1]	—	4.65	6.2 ± 0.22	3.3 ± 0.23
N_2	0.0	2.79 [7]	—	4.29 [1]	4.22	4.9 ± 0.28	2.3 ± 0.26
NO	0.16	1.4 [7]	2.66 *	3.78 *	4.23	4.2 ± 0.33	1.7 ± 0.27
$N^{14}O^{16}$							
NO	0.16	1.4 [7]	1.78 *	2.91 *	3.53 [7]	$5.26 [7]$	$2.82 [7]$
NO_2	0.316	—	2.66 *	—	4.23	5.1 ± 0.12 5.6 ± 0.39	2.7 ± 0.13 3.0 ± 0.042

* Расчет на основании упрощенной теории расширения Андерсона.

диаметров соударений, полученных из кинетической теории газов на основании результатов измерений вязкости [6] (коэффициент вязкости NO_2 , $\eta = 1.455 \cdot 10^{-4}$ из при $T = 20^\circ \text{ C}$ взят из [5]). Значения диаметров соударений молекул при диполь-дипольном и диполь-квадрупольном взаимодействиях оценивались таким же образом, как

и в работе [7]. Из анализа экспериментальных результатов следует, что диаметры соударений из измерений ширины спектральной линии, за исключением одного случая, больше диаметров соударений, полученных из кинетической теории газа.

Полученные экспериментальные данные о коэффициентах уширений линий, обусловленных соударениями молекул NO_2-NO_2 , NO_2-NO , NO_2-N_2 , а также коэффициенте уширения линии окиси азота, соответствующего переходу $J=1/2 \rightarrow 3/2$ из-за соударений $\text{NO}-\text{NO}_2$ в разумных пределах согласуются с теоретическими результатами, полученными при учете диполь-дипольного и диполь-квадрупольного взаимодействий.

Литература

- [1] G. D. T. Teu w a n i. J. Chem. Phys., 57, 4676, 1972.
- [2] R. M. Less, R. F. Curl, J. G. Baker. J. Chem. Phys., 45, 2037, 1966.
- [3] А. Е. Башаринов, А. А. Калининич. ПТЭ, 2, 134, 1973.
- [4] Г. У. Вебб. Окислы азота, поглощение их и переработка. Харьков, 1931.
- [5] Справочник азотика, т. II. Изд. «Химия», М., 1969.
- [6] С. Чепмен, Т. Д. Каулинг. Математическая теория неоднородных газов. ИЛ, 1960.
- [7] I. P. French, T. E. Arnold. J. Chem. Phys., 48, 5720, 1968.

Поступило в Редакцию 2 апреля 1974 г.

УДК 535.36

АСИМПТОТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИНДИКАТРИС ПОЛИДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ОЦЕНКА ГРАНИЦ СПЕКТРА РАЗМЕРОВ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

И. Э. Наац

Известно, что поведение индикатрисы рассеяния в области малых углов существенно зависит от особенностей спектра размеров в области больших частиц. Этот факт использовался в ряде работ для определения спектра размеров [1]. Оставшаяся в стороне вопрос о том, в какой степени содержательна такая задача, т. е. в какой степени индикатриса в области малых углов информативна о распределении частиц по размерам в целом, отметим, что вполне корректна постановка задачи по определению правой границы искомого распределения. Знание границ аэрозольных распределений необходимо для решения обратных задач аэрозольного светорассеяния при оптическом зондировании атмосферы [2]. Аэрозольная индикатриса рассеяния $\mu(\theta)$ может быть представлена полидисперсным интегралом

$$\mu(\theta) = \int_{r_1}^{r_2} Q(r, \theta) s(r) dr, \quad (1)$$

где $s(r) = \pi r^2 n(r)$ — распределение геометрического сечения по размерам частиц в единичном рассеивающем объеме и $Q(r, \theta)$ — функция углового рассеяния на одной частице. Тогда в предположении сферичности частиц имеет место следующее асимптотическое соотношение:

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \left\{ -\frac{1}{\theta} \frac{\mu'(\theta)}{\mu(\theta)} \right\} = \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \frac{\bar{r}^4}{\bar{r}^2}, \quad (2)$$

где λ — длина волны рассеянного света, \bar{r}^2 и \bar{r}^4 — соответственно второй и четвертый моменты распределения $s(r)$. Доказательство (2) основано на том, что при $\theta \rightarrow 0$ и $\rho = 2\pi r/\lambda \rightarrow \infty$ $Q(r, \theta) \rightarrow (1/4\pi) \rho^2 F(z)$, где $F(z) = (2J_1(z)/z)^2$ и $z = \theta \rho$ [3]. При этом не делается никаких предположений о характере распределения $s(r)$, за исключением суммируемости интеграла (1) при $r_2 \rightarrow \infty$.

Правая часть в соотношении (2) определяется только спектром размеров. В связи с этим можно говорить, что индикатриса $\mu(\theta)$ при $\theta \rightarrow 0$ «вскрывает» посредством (2) свойства распределения $s(r)$. Величину \bar{r}^4/\bar{r}^2 можно рассматривать как меру «вытянутости» распределения $s(r)$ в область больших частиц и использовать для оценки правой границы спектра размеров. Ниже будем рассматривать функцию $\zeta(\theta) = (-1/\theta) (\mu'(\theta)/\mu(\theta))$. Можно строго показать, что $\zeta(\theta)$ стремится к значению $\zeta(0)$ при $\theta \rightarrow 0$ равномерно снизу и, следовательно, для любого конечного (но достаточно малого) θ $\xi(\theta)$ дает оценку \bar{r}^4/\bar{r}^2 снизу. Для примера на рисунке представлены кривые $\mu(\theta)$ и $\xi(\theta)$ для трех длин волн ($\lambda_1 = 0.345$, $\lambda_2 = 0.69$, $\lambda_3 = 1.06$ мкм). В расчетах $\mu(\theta)$