

«КРИВЫЕ РОСТА» ДЛЯ СЛУЧАЯ ЛИНЕЙЧАТОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

В. Г. Мурадов

Рассмотрена зависимость величины $A = \lg(I_0/I)$ от оптической толщины поглощающего слоя пара $k_0 l$ для случая линейчатого поглощения в широком интервале изменения величины $k_0 l$. Для краткости функцию $A = f(k_0 l)$ предлагается называть «кривой роста» для случая линейчатого поглощения. В расчетах учтена роль сверхтонкой структуры (СТС) спектральных линий. Показано, что, как и в методе полного поглощения, существуют три участка «кривой роста» для случая линейчатой абсорбции. В качестве примера приведены и проанализированы зависимости $A = f(k_0 l)$, рассчитанные для резонансной линии CdI 326.1 нм с учетом и без учета СТС в интервале $1 \leq k_0 l \leq 2 \cdot 10^4$.

Метод линейчатого поглощения широко используется для определения концентрации невозбужденных атомов в газовой фазе при величинах поглощения $A \leq 1$ [1-3]. При $A > 1$, когда центр линии почти полностью поглощен, исследователи предпочитают применять для решения подобных задач метод полного поглощения [4]. По-видимому, указанное обстоятельство и обусловило отсутствие в литературе работ по анализу зависимостей $A = f(k_0 l)$ для случая линейчатого поглощения при изменении величины $k_0 l$ в широком интервале значений. Здесь k_0 — коэффициент поглощения в центре доплеровской линии, l — толщина поглощающего слоя.

В настоящей работе описаны особенности методики расчета в методе линейчатого поглощения при величинах $A > 1$, опирающейся на описание контура линий излучения и поглощения функцией Фойгта [5] и учитывающей возможную СТС линий.

В рассматриваемом случае выражение для поглощения спектральной линии, состоящей из n компонент СТС и описываемой контуром Фойгта, запишется в следующем виде:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{\sum_{i=1}^n b_i \int_{-\infty}^{+\infty} H_i \left(\frac{\omega + \Delta\omega_i}{\alpha}, a_1 \right) d\omega}{\sum_{i=1}^n b_i \int_{-\infty}^{+\infty} H_i \left(\frac{\omega + \Delta\omega_i}{\alpha}, a_1 \right) \exp \left[-k_0 l \sum_{j=1}^n b_j H_j (\omega + \Delta\omega_j, a) \right] d\omega}. \quad (1)$$

Здесь $b_i \equiv b_j$ — интенсивность i (j)-й компоненты СТС линии; $H_i [(\omega + \Delta\omega_i)/\alpha, a_1]$ и $H_j (\omega + \Delta\omega_j, a)$ — функции Фойгта, описывающие соответственно контуры i (j)-й компоненты линий излучения и поглощения; $\Delta\omega_i \equiv \Delta\omega_j$ — расстояние i (j)-й компоненты от центра линии по шкале частот в единицах доплеровской ширины $\Delta\nu_D$; $\alpha = \Delta\nu'/\Delta\nu$, где $\Delta\nu'$ и $\Delta\nu$ — фойгтовская ширина компонент СТС линий излучения и поглощения соответственно; a_1 и a — параметры Фойгта, выражения для которых удобно представить в развернутом виде через величины резонансных σ и лорентцовских сечений соударений σ_x , температуры излучающего T'

и поглощающего слоев пара T , оптическую толщину и другие характеристики

$$a_1 = 4.1132 \cdot 10^{-8} \frac{g_0 f}{g \lambda} \left(\frac{\mu}{T'} \right)^{1/2} + 1.7347 \cdot 10^{18} \frac{\lambda \sigma_x p_x}{T'} \left(1 + \frac{\mu}{\mu_x} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

$$a = 4.1132 \cdot 10^{-8} \frac{g_0 f}{g \lambda} \left(\frac{\mu}{T} \right)^{1/2} + 2.1875 \cdot 10^5 \frac{\sigma(k_0 l)}{l f} \left(\frac{T}{\mu} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

В формулах (2) и (3) g_0 и g — статистические веса основного и возбужденного уровней; f — сила осцилляторов линии с длиной волны λ ; μ и μ_x — атомная масса исследуемого пара и инертного газа соответственно; p_x — давление (тор) инертного газа в источнике света.

Искомая «кривая роста» для случая линейчатого поглощения фактически описывается уравнением (1), которое в общем случае можно решить только с использованием методов численного интегрирования, применяя ЭВМ. Однако такой подход является нерациональным.

Упростим выражение (1), учтя ряд обстоятельств. Числитель I_0 в формуле (1), согласно нормировке функции Фойгта [6] и условию, что

$$\sum_{i=1}^n b_i = 1, \text{ запишется в простой форме} \quad I_0 = \pi^{1/2}. \quad (4)$$

При использовании в качестве источника света высокочастотных шариковых спектральных ламп типа ВСБ-2 или ламп с полым катодом величина a_1 , согласно формуле (2), не превышает 0.1, т. е. $\Delta \nu_D \gg \Delta \nu_N$ и $\Delta \nu_x$. Здесь $\Delta \nu_N$, $\Delta \nu_x$ и $\Delta \nu_D$ — естественная, лоренцевская и доплеровская ширины линии излучения. Из анализа соотношения (3) следует, что для резонансных линий разных элементов значения $a < 0.1$ при $T < 1300$ К и величинах $k_0 l$ вплоть до $(5 \cdot 10^4 \div 1 \cdot 10^5)$. Поэтому, следуя работам [7, 8], допустимо в этих условиях величину a рассчитывать по формуле

$$a \approx \Delta \nu_D' / \Delta \nu_D = (T'/T)^{1/2}. \quad (5)$$

Учтем теперь, что функция Фойгта для крыльев каждой компоненты линии при достаточно больших значениях $\omega \gg \omega_1$ может быть представлена в аналитической форме [9]. Поэтому выражение для величины I в формуле (1) удобно записать в виде двух слагаемых

$$I = I_1 + \Delta I, \quad (6)$$

где

$$I_1 = \sum_{i=1}^n b_i \int_{-\omega_1}^{\omega_1} H_i \left(\frac{\omega + \Delta \omega_i}{a}, a_1 \right) \exp \left[-k_0 l \sum_{j=1}^n b_j H_j (\omega + \Delta \omega_j, a) \right] d\omega,$$

$$\Delta I = \frac{a_1 a^2}{\pi^{1/2}} \left\{ \sum_{i=1}^n b_i \int_{-\omega_1}^{\omega_1} \left[1 + \frac{1 \cdot 3 a^2}{2 (\omega + \Delta \omega_i)^2} + \dots \right] \exp \left[-\frac{a (k_0 l)}{\pi^{1/2}} \sum_{j=1}^n \frac{b_j}{(\omega + \Delta \omega_j)^2} \times \right. \right.$$

$$\left. \times \left(1 + \frac{1 \cdot 3}{2 (\omega + \Delta \omega_j)^2} + \dots \right) \right] d\omega + \sum_{i=1}^n b_i \int_{\omega_1}^{\infty} \left[1 + \frac{1 \cdot 3 a^2}{2 (\omega + \Delta \omega_i)^2} + \dots \right] \times$$

$$\left. \times \exp \left[-\frac{a (k_0 l)}{\pi^{1/2}} \sum_{j=1}^n \frac{b_j}{(\omega + \Delta \omega_j)^2} \left(1 + \frac{1 \cdot 3}{2 (\omega + \Delta \omega_j)^2} + \dots \right) \right] d\omega \right\}.$$

Если величина ω_1 выбрана достаточно большой так, что $\omega_1 \gg \Delta \omega_{i(j)}$ и при значениях $\omega \gg \omega_1$ СТС не проявляется, то линию на участках $\pm \omega_1 \leq \omega \leq \pm \infty$ можно считать простой, а выражение для ΔI примет вид

$$\Delta I = \frac{2 a_1 a^2}{\pi^{1/2}} \int_{\omega_1}^{\infty} \frac{1}{\omega^2} \exp \left[-\frac{a (k_0 l)}{\omega^2 \pi^{1/2}} \right] d\omega. \quad (7)$$

Нетрудно убедиться, что формула (7) сводится к вычислению функции ошибок [10]. Следовательно, выражение (1) с использованием формул (4) и (6) после подсчета интеграла (7) запишется

$$A = \lg \frac{\alpha \pi^{1/2}}{\sum_{i=1}^n b_i \int_{-\omega_1}^{\omega_1} H_i \left(\frac{\omega + \Delta\omega_i}{a}, a_1 \right) \exp \left[-k_0 l \sum_{j=1}^n b_j H_j (\omega + \Delta\omega_j, a) \right] d\omega + \frac{2a_1 \alpha^2}{\pi^{1/2} \omega_1} \left[1 - \frac{a (k_0 l)}{3\pi^{1/2} \omega_1^2} + \frac{a^2 (k_0 l)^2}{2! 5\pi \omega_1^4} - \dots \right]. \quad (8)$$

Проанализируем полученную формулу (8). При величинах $0 \leq k_0 l \leq 4$, согласно (3), значения $a \ll 1$ и для $a_1 < 0.1$, полагая $\omega_1 \geq 10$, вторым слагаемым в знаменателе выражения (8) можно пренебречь. В этих условиях нетрудно показать, что функция Фойгта с точностью не хуже 10% совпадает с доплеровским контуром. Поэтому первый участок «кривой роста» в случае линейчатого поглощения достаточно точно описывается выражением

$$A \simeq \lg \frac{\alpha \pi^{1/2}}{\sum_{i=1}^n b_i \int_{-\omega_1}^{\omega_1} \exp \left\{ - \left[\left(\frac{\omega + \Delta\omega_i}{a} \right)^2 + k_0 l \sum_{j=1}^n b_j \exp \left(- (\omega + \Delta\omega_j)^2 \right) \right] \right\} d\omega}. \quad (9)$$

В формуле (9) пределы интегрирования при необходимости можно положить равными $\pm \infty$, учитывая, что экспоненциальные функции, входящие в подынтегральное выражение, вне интервала $\pm \omega_1$ практически равны нулю. В частности, из формулы (9) вытекает, как показано автором в работе [11], что величина A с достаточной степенью точности прямо пропорциональна оптической толщине только при $k_0 l \ll 1$.

Для достаточно больших значений $k_0 l$ порядка $(2 \cdot 10^3 \div 2 \cdot 10^4)$ первое слагаемое знаменателя в формуле (8) $I_1 \ll \Delta I$, т. е. центр линии полностью поглощен. В этом случае, который соответствует третьему участку «кривой роста», выражение (8) значительно упрощается, принимая вид

$$A \simeq \lg \frac{\pi \omega_1}{2a_1 \alpha \left[1 - \frac{a (k_0 l)}{3\pi^{1/2} \omega_1^2} + \frac{a^2 (k_0 l)^2}{2! 5\pi \omega_1^4} - \dots \right]}. \quad (10)$$

Второй участок «кривой роста», соответствующий средним значениям $k_0 l$ примерно от 4 до $(2 \cdot 10^3 \div 2 \cdot 10^4)$, может быть рассчитан по формуле (8) только методами численного интегрирования с использованием ЭВМ, например по методике, аналогичной описанной в работе [12].

В качестве примера приведем результаты вычислений по формуле (8) для резонансной линии Cd I 326.1 нм при двух фиксированных температурах поглощающего слоя. Большинство необходимых данных для расчета взято из работы [1]. Недостающие параметры заимствованы из работ [13, 14]. Сечение лорентцовских соударений выбрано на основе оценочных данных, равным $3 \cdot 10^{-14}$ см². Величина ω_1 принята равной 20. Это значение получено на основе анализа контуров линии Cd I 326.1 нм после прохождения через поглощающий слой пара кадмия при различных величинах $k_0 l$ в сравнении со случаем простой линии, когда СТС CdI 326.1 нм не учитывалась (рис. 1). Все расчеты выполнены на ЭВМ.

Из рис. 1 очевидно, что при $\omega \geq 20$ СТС линии кадмия 326.1 нм практически не проявляются, хотя полностью влияние СТС исчезает только при $\omega > 50$. Следует обратить внимание также на то, что из-за развитой СТС CdI 326.1 нм в центре линии даже при величинах $k_0 l$ порядка 10^3 сохраняется заметная остаточная интенсивность прошедшего света.

На рис. 2 приведены рассчитанные зависимости $A = f(k_0 l)$ («кривые роста») в предположении наличия и отсутствия у линии CdI 326.1 нм СТС.

Анализ кривых рис. 2 подтверждает существование у «кривых роста» для случая линейчатого поглощения трех участков. Обозначив величину $dA/d \lg(k_0 l) = \beta$, перейдем к более важной характеристике — чувствительности метода

$$\frac{dA}{d(k_0 l)} = \frac{0.4343\beta}{k_0 l}. \quad (11)$$

Из формулы (11) и рис. 2 следует, что на первом участке «кривой роста», несмотря на некоторое возрастание величины β с ростом $k_0 l$, чувствитель-

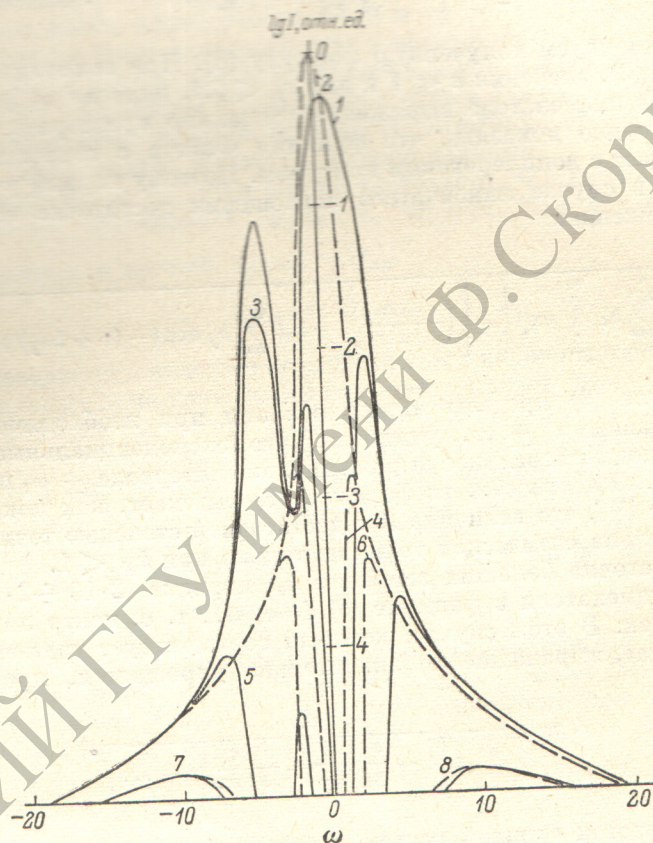


Рис. 1. Контуры линии CdI 326.1 нм после прохождения поглощающего слоя при различных величинах $k_0 l$, рассчитанные с учетом (сплошные кривые) и без учета СТС (штриховые кривые).

1, 2 — $k_0 l = 0$; 3, 4 — 20; 5, 6 — $6 \cdot 10^2$; 7, 8 — $1 \cdot 10^4$. $T' = 423$ К, $T = 750$ К.

ность метода линейчатого поглощения медленно убывает. Второй переходный участок «кривой роста» характеризуется быстрым уменьшением величины $dA/d(k_0 l)$ как из-за резкого спада величины β , так и из-за роста значения $k_0 l$. При величинах $k_0 l \geq 1 \cdot 10^4$ поглощение растет примерно прямо пропорционально $\lg(k_0 l)$, что следует также и из уравнения (10). На третьем участке «кривой роста», несмотря на возросшую величину β , чувствительность метода медленно убывает, что обусловлено ростом $k_0 l$.

Проанализируем теперь на примере CdI 326.1 нм влияние СТС линии на определяемое по «кривой роста» значение $k_0 l$. В интервале $0 \leq k_0 l \leq 200$ пренебрежение при расчете СТС линии будет приводить к занижению искомых значений $k_0 l$ по измеренным величинам A . Объясняется это тем, что при указанных условиях не все компоненты СТС CdI 326.1 нм полностью поглощены в их центральных частях. В то же время центральная часть простой линии, несущая основную долю энергии, полностью погло-

щается уже при сравнительно малых величинах $k_0 l$ (рис. 1). Однако на участке $200 < k_0 l \leq 2 \cdot 10^4$ использование «кривых роста» для простой линии приведет к получению завышенных значений $k_0 l$ по измеренным величинам A . На этот факт, насколько нам известно, в литературе не обращалось внимание. Объяснение ему легко дать на основе рис. 1. При $k_0 l > 200$, когда центральные части всех компонент СТС линии CdI 326.1 нм полностью поглощены, доля энергии, заключенная в крыльях сложной линии, превосходит интенсивность прошедшего света от простой

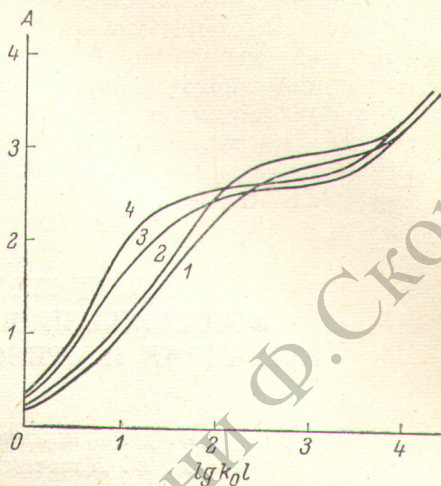


Рис. 2. «Кривые роста» для CdI 326.1 нм.

1 — $T=550$, 2 — 750 К с учетом СТС линии, 3 — $T=550$, 4 — 750 К без учета СТС линии.
 $T=423$ К.

линии. И только при $k_0 l > 2 \cdot 10^4$ допустимо рассматривать линию CdI 326.1 нм как простую.

В заключение отметим, что использование «кривых роста» в методе линейчатого поглощения позволяет определять концентрацию невозбужденных атомов в газовой фазе в широком интервале температур, когда измеряемая величина A значительно превосходит единицу.

Литература

- [1] О. Н. Мурадова, В. Г. Мурадов, И. С. Фишман. Ж. прикл. спектр., 14, 364, 1971.
- [2] Н. П. Пенкин, Т. П. Редько. Опт. и спектр., 36, 226, 1974.
- [3] А. П. Убелис, Ю. А. Силиньш. Опт. и спектр., 38, 401, 1975.
- [4] С. Э. Фриш. Оптические спектры атомов. Физматгиз. М.—Л., 1963.
- [5] W. Voigt. Münch. Ber., 603, 1912.
- [6] В. Н. Armstrong. J. Quant. Spectr. Rad. Tr., 7, 61, 1967.
- [7] E. E. Whiting. J. Quant. Spectr. Rad. Tr., 8, 1379, 1968.
- [8] В. С. Матвеев. Ж. прикл. спектр., 16, 228, 1972.
- [9] А. Митчелл, М. Земанский. Резонансное излучение и возбужденные атомы. ОНТИ, М.—Л., 1937.
- [10] Г. Корн, Т. Корн. Справочник по математике для научных работников и инженеров. «Наука», М., 1973.
- [11] В. Г. Мурадов. Атомно-абсорбционная спектроскопия в термодинамических исследованиях. Изд. УГПИ, Ульяновск, 1975.
- [12] Е. Ю. Яблочков, В. Г. Мурадов. Опт. и спектр., 41, 367, 1976.
- [13] С. В. Баранов, Л. К. Маштаков, Л. Г. Пофрандиди. Ж. прикл. спектр., 10, 595, 1969.
- [14] F. W. Vugot, H. M. Foley. Phys. Rev., 134, 625, 1964.

Поступило в Редакцию 12 июля 1977 г.