

## УДАРНОЕ УШИРЕНИЕ ЛИНИЙ ИНВЕРСИОННОГО СПЕКТРА АММИАКА. УШИРЕНИЕ «КВАДРУПОЛЬНЫМИ» ГАЗАМИ CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>

А. И. Петрова и М. Р. Черкасов

Изложенная в первой части работы теория применена для количественного анализа уширения линий инверсионного спектра аммиака углекислым газом и азотом. Выполнены расчеты полуширин линий и параметров кросс-релаксации. Обсуждена температурная зависимость. Проведено сравнение с экспериментальными данными.

Согласно изложенной в работе [1] модели, форма инверсионной линии поглощения  $\hat{m}=i \rightarrow f$ , интерферирующей с инверсионной линией излучения  $\hat{n}=f \rightarrow i$ , характеризуется четырьмя релаксационными параметрами: полушириной  $\gamma$ , сдвигом центра  $\delta$  и параметрами кросс-релаксации  $\zeta_s$  и  $\zeta_r$ . В настоящей работе мы ограничимся анализом наиболее важных параметров  $\gamma$  и  $\zeta_s$ , и будем пренебрегать влиянием на них фазовых эффектов. Аргументы, позволяющие это сделать, были даны в работе [1].

Прежде всего покажем, что в рассматриваемых случаях уширения углекислым газом и азотом матрицу  $a(b)$  (14) [1] с хорошей точностью можно считать диагональной и для расчета  $\gamma$  и  $\zeta_s$  использовать формулы (21) и (23) [1], которые в пренебрежении фазовыми эффектами принимают вид

$$\gamma = \frac{\eta_b}{2\pi c} \int d\nu \sum_{\beta} \bar{p}_{\beta}^2 \{1 - e^{-\alpha(b)} \operatorname{ch} a_{\beta}(b)\}, \quad (1)$$

$$\zeta_s = -\frac{\eta_b}{2\pi c} \int d\nu \sum_{\beta} \bar{p}_{\beta}^2 e^{-\alpha(b)} \operatorname{sh} a_{\beta}(b). \quad (2)$$

Матрица  $a(b)$  представляет собой матрицу величин  $\Theta_2(if, i'f' | b)_{\text{middle}}$ , определяемых формулой (6) [1].<sup>1</sup> Так как при столкновениях молекулы аммиака с молекулами углекислого газа и азота определяющим является диполь-квадрупольное взаимодействие, то в этой формуле в сумме по мультиполям уширяющей молекулы следует оставить лишь один член с  $\kappa_2=2$ . Состояния уширяющей молекулы в данном случае описываются квантовым числом оператора полного углового момента. Обозначая его  $J_2$ , из (I. 6) получим

$$\Theta_2(if, i'f' | b)_{\text{middle}} = -(2J_1 + 1) \frac{C_{12}}{\hbar^2} \left[ \frac{2J_2 + 1}{2J_2 + 1} \right]^{1/2} D(J_1 K_1 \pm \rightarrow J_1 K_1 \mp | 1) \times \\ \times D(J_1 K_1 \mp \rightarrow J_1 K_1 \pm | 1) W(J_1 J_1 J_1 J_1; 11) D^2(J_2 \rightarrow J_2' | 2) \bar{f}_{12}(k_1, k_2), \quad (3)$$

где  $D^2(J_2 \rightarrow J_2' | 2)$  определяется квадрупольными правилами отбора  $\Delta J_2 = 0, \pm 2$ . (4)

<sup>1</sup> В которой, в соответствии с принятой в [1] моделью, следует положить  $J_1' = J_1$ .

Входящий сюда коэффициент  $C_{12}$  может быть найден с помощью формулы (1.53) работы [2], суммирования в которой выполняются в сущности аналогично тому, как это делалось в работе [3]. Если этот коэффициент выбран так, что при  $k_1 = k_2$  функция неадиабатичности  $\tilde{f}_{12}(k_1, k_2)$  совпадает с соответствующей функцией работы [3], то он равен

$$C_{12} = \frac{8}{3\nu^2 b^6}. \quad (5)$$

Параметры неадиабатичности  $k_1$  и  $k_2$ , согласно формуле (10) [1], равны

$$k_1 = \frac{b}{\nu} \left| \omega_{+K_1}^{J_1} + \omega_{J_2 J_2'} \right|, \quad k_2 = \frac{b}{\nu} \left| \omega_{-K_1}^{J_1} + \omega_{J_2 J_2'} \right|, \quad (6)$$

где

$$\omega_{J_2 J_2'} = \hbar^{-1} \{ E_{J_2'} - E_{J_2} \} \quad (7)$$

частота виртуального перехода в уширяющей молекуле, а  $E_{J_2(J_2')}$  — энергия уровня  $J_2(J_2')$ . Поскольку при расчете релаксационных параметров проводится усреднение с матрицей плотности  $\tilde{\rho}^b$ , то вклад в уширение в основном дают молекулы, находящиеся на наиболее заселенных при данной температуре уровнях. Значение квантового числа  $J_2$ , наиболее заселенного при температуре  $T$  уровня, грубо можно оценить по формуле

$$J_2 \sim \left( \frac{k_B T}{B} \right)^{1/2}. \quad (8)$$

При температуре  $T = 300$  К эта оценка дает

$$\begin{aligned} J_2 &\sim 10 \text{ для } N_2, \\ J_2 &\sim 20 \text{ для } CO_2, \end{aligned} \quad (9)$$

и для частот виртуальных переходов с этого уровня с  $\Delta J = \pm 2$  с помощью (7) для обоих случаев получаем

$$\omega_{J_2 J_2'} \sim 70 \div 90 \text{ см}^{-1}. \quad (10)$$

Оценка эффективного значения прицельного параметра  $b_{\text{эфф.}}$  по формуле

$$b_{\text{эфф.}} = \left( \frac{2c\gamma}{\gamma_b \nu} \right)^{1/2}. \quad (11)$$

где в качестве  $\gamma$  могут быть взяты экспериментальные значения полуширин [4], дает

$$b_{\text{эфф.}} \sim 3 \div 10 \text{ \AA}. \quad (12)$$

Подставляя меньшие значения  $b_{\text{эфф.}}$  и  $\omega_{J_2 J_2'}$  в (6) и полагая  $\nu \sim 5 \cdot 10^4$  см/с, найдем, что  $k_1 \approx k_2 \approx 8$ . Но при таких значениях параметра функция  $\tilde{f}_{12}(k)$  практически равна нулю (см., например, таблицу значений функции  $f_2$  в работе [3]). С другой стороны, в случае диагональных элементов матрицы  $a(b)$ , соответствующих правилу отбора  $\Delta J = 0$ , при тех же условиях  $k_1 = k_2 \approx 0.25$  и  $\tilde{f}_{12} \sim 1$ . Следовательно, для столкновений, дающих основной вклад в уширение при комнатных температурах, диагональные элементы матрицы  $a(b)$  значительно (практически на  $2 \div 3$  порядка) превосходят ее недиагональные элементы и последними с хорошей точностью можно пренебречь, считать матрицу  $a(b)$  диагональной и для расчета релаксационных параметров использовать формулы (1) и (2).

Входящие в (3) амплитуды  $D(\alpha j \rightarrow \alpha' j' | x)$  рассчитываются с помощью формулы (7) [1] и теоремы Вигнера—Эккарта и равны

$$D(J_1 K_1 \pm \rightarrow J_1 K_1 \mp | 1) = \frac{\mu}{\sqrt{3}} \frac{K_1}{[J_1(J_1 + 1)]^{1/2}}, \quad (13)$$

$$D(J_2 \rightarrow J_2 | 2) = \frac{Q}{\sqrt{5}} \frac{J_2(J_2 + 1)}{(2J_2 + 3)(2J_2 - 1)}, \quad (14)$$

где  $\mu$  — дипольный момент молекулы аммиака, а  $Q$  — квадрупольный момент уширяющей молекулы. Учитывая, что [5]

$$W(J_1 J_1 J_1 J_1; 11) = \frac{J_1(J_1+1) - 1}{J_1(J_1+1)(2J_1+1)}, \quad (15)$$

для диагонального элемента матрицы  $a(b)$  окончательно находим

$$a_{J_2}(b) = -\frac{8}{45} \left( \frac{\mu_1 Q_2}{\hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^6} \frac{K_1^2 [J_1(J_1+1) - 1]}{[J_1(J_1+1)]^2} \cdot \frac{J_2(J_2+1) \bar{f}_{12}(k)}{(2J_2-1)(2J_2+3)}. \quad (16)$$

Фигурирующая в формулах (1) и (2) величина  $\alpha(b)$  определяется формулами (18), (13) и (8) [1] и в наших обозначениях имеет вид

$$\alpha(b) = \frac{4}{3} \left( \frac{1}{\hbar^2 v^2} \right) \frac{1}{b^6} \sum_{J_2''} \left\{ \sum_{J_1''} D^2(J_1 K_1 \pm \rightarrow J_1'' K_1 \mp | 1) \bar{f}_{12}(k_i) + \right. \\ \left. + D^2(J_1 K_1 \mp \rightarrow J_1'' K_1 \pm | 1) \bar{f}_{12}(k_f) \right\} D^2(J_2 \rightarrow J_2'' | 2), \quad (17)$$

где

$$D^2(J_1 K_1 \pm \rightarrow J_1 + 1 K_1 \mp | 1) = \frac{\mu^2}{3} \frac{(J_1 + 1)^2 - K_1^2}{(2J_1 + 1)(J_1 + 1)}, \quad (18)$$

$$D^2(J_1 K_1 \pm \rightarrow J_1 - 1 K_1 \mp | 1) = \frac{\mu^2}{3} \frac{J_1^2 - K_1^2}{J_1(2J_1 + 1)}, \quad (19)$$

$$D^2(J_2 \rightarrow J_2 - 2 | 2) = \frac{Q^2}{5} \frac{3J_2(J_2 - 1)}{2(2J_2 + 1)(2J_2 - 1)}, \quad (20)$$

$$D^2(J_2 \rightarrow J_2 + 2 | 2) = \frac{Q^2}{5} \frac{3(J_2 + 1)(J_2 + 2)}{2(2J_2 + 1)(2J_2 + 3)}, \quad (21)$$

а остальные амплитуды определяются формулами (13) и (14). Требуемая для проведения усреднения в формулах (1) и (2) матрица плотности  $\bar{\rho}^b$  определяется элементами

$$\bar{\rho}_{J_2}^b = Z^{-1} g(J_2) (2J_2 + 1) \exp\{-B J_2(J_2 + 1)/(k_B T)\}, \quad (22)$$

где  $Z$  — статистическая сумма, а  $g(J_2)$  — ядерный статистический вес уровня,

$$g(J_2) = \begin{cases} 1, & \text{если } J_2 \text{ четно,} \\ 2, & \text{если } J_2 \text{ нечетно} \end{cases} \quad (23)$$

для молекулы  $N_2$  и

$$g(J_2) = \begin{cases} 1, & \text{если } J_2 \text{ четно,} \\ 0, & \text{если } J_2 \text{ нечетно} \end{cases} \quad (24)$$

для молекулы  $CO_2$ .

Описанная методика была реализована на языке АЛГОЛ-АСВТ для ЭВМ М-4030. Численные расчеты проводились для температуры 303 К при значениях молекулярных констант, представленных в табл. 1 [6, 7]. Частоты инверсионных переходов рассчитывались по формуле (12.20) из монографии [6]. Все расчеты были выполнены в приближении средней скорости. Это приближение, как известно [8], приводит к завышению результата не более чем на 2%.

Таблица 1  
Значение молекулярных констант [6, 7]

	$M$ , а. е. м.	$\mu$ , D	$B$ , см <sup>-1</sup>	$A$ , см <sup>-1</sup>
NH <sub>3</sub>	17.03	1.468	9.94	6.30
CO <sub>2</sub>	44.01	0	0.394	0
N <sub>2</sub>	28.01	0	2.011	0

Таблица 2

Релаксационные параметры инверсионных линий, уширенных азотом и углекислым газом

J, K	N <sub>2</sub>					CO <sub>2</sub>				
	$\zeta \cdot 10^2$ , см <sup>-1</sup>	$\gamma \cdot 10^2$ , см <sup>-1</sup>	$\gamma_{\text{инв}} \cdot 10^2$ , см <sup>-1</sup>	$\gamma_{\text{вкс}} \cdot 10^2$ , см <sup>-1</sup>	$\gamma_{\text{МБ}} \cdot 10^2$ , см <sup>-1</sup>	$\zeta \cdot 10^2$ , см <sup>-1</sup>	$\gamma \cdot 10^2$ , см <sup>-1</sup>	$\gamma_{\text{инв}} \cdot 10^2$ , см <sup>-1</sup>	$\gamma_{\text{вкс}} \cdot 10^2$ , см <sup>-1</sup>	$\gamma_{\text{МБ}} \cdot 10^2$ , см <sup>-1</sup>
1.1	0.81	9.90	9.94	12.40	10.24	0.97	16.95	17.05	16.99	20.36
2.2	1.83	9.93	10.20	9.89	10.39	2.33	16.30	16.60	15.97	18.63
3.2	1.07	9.63	9.86	9.63	9.89	1.66	14.10	14.32	13.43	16.63
3.3	2.27	9.87	10.34	9.38	10.14	3.14	15.97	16.60	14.96	16.73
				*9.63 <sup>а</sup>	*10.22				*16.48 <sup>в</sup>	*16.83
				*10.00 <sup>б</sup>					*16.10 <sup>г</sup>	
4.3	1.47	9.61	9.79	10.39	9.89	2.49	14.03	14.41	15.21	15.21
4.4	2.59	9.72	10.32	9.89	9.73	3.56	16.11	16.82	16.22	15.21
				*9.76 <sup>а</sup>	*9.81				*16.15 <sup>г</sup>	*15.31
5.4	1.84	9.38	9.70	10.39	9.58	3.00	14.30	14.82	14.70	13.96
5.5	2.86	9.50	10.31	8.62	9.23	3.68	16.13	17.10	16.99	14.45
6.6	3.10	9.30	10.26	8.62	8.54	3.87	16.10	17.10	15.97	14.22
				*8.62 <sup>а</sup>	*8.59				*16.33 <sup>г</sup>	*14.32
7.6	2.54	8.92	9.54	8.37	8.67	3.43	14.88	15.73	14.44	13.16
8.7	2.80	8.76	9.57	7.86	8.04	3.54	15.11	15.99	13.70	13.21
9.8	3.04	8.69	9.66	8.37	7.61	3.63	15.29	16.21	15.21	13.34

Примечание. Экспериментальные данные: а — из работы [9], б — из работы [10], в — из работы [11], г — из работы [12], все остальные из работы [4]. Значения, помеченные знаком (\*), соответствуют температуре 300 К.

Результаты расчетов представлены в табл. 2. Для сравнения в ней же приведены значения полуширин, измеренных в работах [4, 9-12] ( $\gamma_{\text{вкс}}$ ), а также рассчитанных Мурфи и Богсом по модели TLRS [13] ( $\gamma_{\text{МБ}}$ ) и нами в приближении изолированной линии ( $\gamma_{\text{инв}}$ ) [т. е. при  $a_p(b) \equiv 0$ ]. Поскольку квадрупольные моменты молекул CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> точно не известны [14, 15], их значения в расчете варьировались с целью получения более точного согласия с экспериментом. Представленные в таблице результаты получены при  $Q_{\text{N}_2} = 3D \cdot \text{Å}$  и  $Q_{\text{CO}_2} = 6D \cdot \text{Å}$ . Дальнейшее уточнение значений квадрупольных моментов целесообразно проводить лишь с одновременным уточнением экспериментальных данных. Проведенные нами оценки показали, что при разбросе экспериментальных данных  $\pm 10\%$  погрешность найденного значения квадрупольного момента составляет примерно  $\pm 10 \div 15\%$ .

Как следует из данных, приведенных в табл. 2, рассчитанные нами значения полуширин в случае уширения азотом согласуются с экспериментом с точностью порядка 10%. Исключение составляет линия (1, 1) для которой расхождение достигает 20%. Наблюдается также довольно тесная корреляция с расчетом Мурфи и Богса. В данном расчете Мурфи и Богса для каждой линии подобрали своё значение квадрупольного момента и найденное ими среднее значение оказалось равным  $3.12 \pm 0.38 D \cdot \text{Å}$ , что в пределах точности экспериментальных данных и расчета согласуется с найденным нами значением.

В случае уширения углекислым газом наши результаты согласуются с экспериментом в среднем с точностью  $\pm 4\%$ , а результаты Мурфи и Богса, полученные при  $Q_{\text{CO}_2} = 8.44 D \cdot \text{Å}$ , найденном в работе [16] со средней точностью  $\pm 0.98 D \cdot \text{Å}$ , с точностью  $+15 \div -8\%$ . Отметим также качественное различие в зависимости соотношения между расчетами и экспериментом от  $J_1$ . Именно из данных табл. 2 следует, что метод МБ-TLRS для линий с малыми  $J_1$  (от 1 до 3) дает завышенные результаты, а для остальных — заниженные, в то же время результаты наших расчетов колеблются возле экспериментальных значений полуширин. Поскольку квадрупольные моменты в обоих случаях были фиксированы, то в этом, по-видимому, проявляется неадекватность исходных предположений теорий. Принципиальная основа нашей теории состоит в принятии

Таблица 3

Значения  $\gamma$  и  $\zeta$  для линий вращательного спектра аммиака (из работы [17])

	3 → 4	4 → 5	5 → 6
$\gamma \cdot 10^2, \text{см}^{-1}$	$11.5 \pm 1.0$	$11.5 \pm 1.0$	$12.5 \pm 1.0$
$\zeta \cdot 10^2, \text{см}^{-1}$	$1.0 (+1.0 - 0.5)$	$2.0 \pm 1.0$	$4.5 \pm 1.0$

и учете факта наличия релаксационной связи между инверсионными линиями поглощения и излучения, относящимися к одному и тому же  $J_1 K_1$ -уровню [1]. Одним из следствий этого является возникновение дополнительного релаксационного параметра  $\zeta_i$ , отражающего наличие

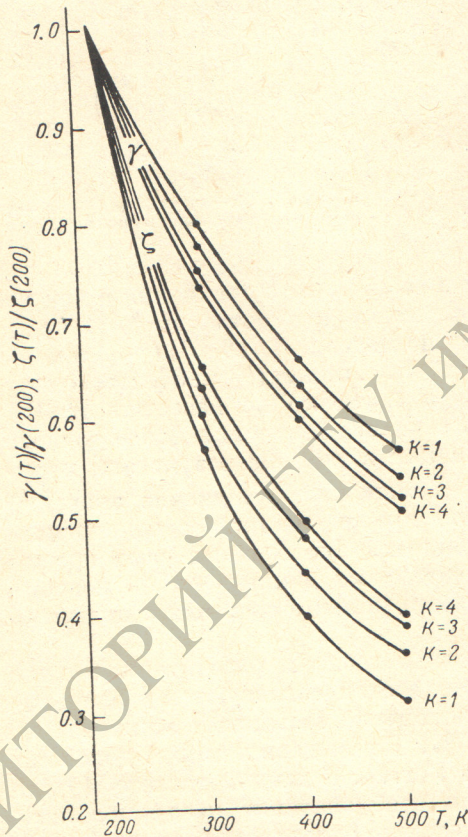


Рис. 1. Температурная зависимость полуширин и параметров кроссрелаксации инверсионных линий (4,  $K$ ), уширенных азотом.

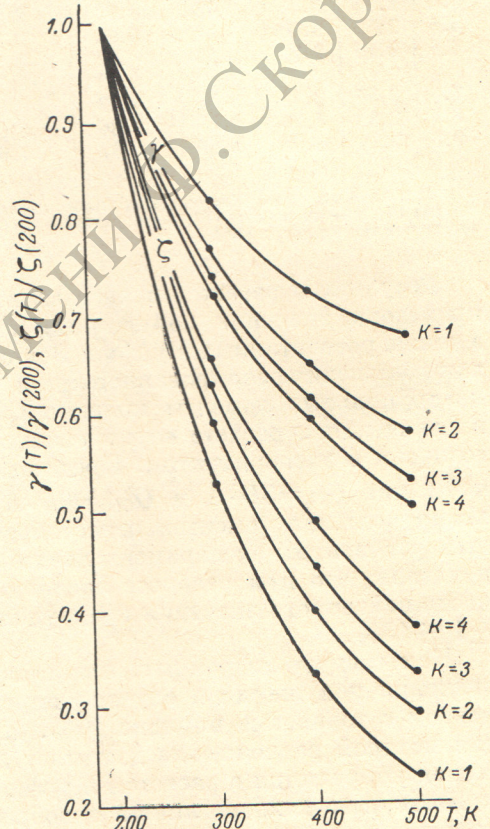


Рис. 2. Температурная зависимость полуширин и параметров кроссрелаксации инверсионных линий (4,  $K$ ), уширенных углекислым газом.

указанной релаксационной связи. Рассчитанные нами значения этого параметра также представлены в табл. 2. По отношению к полуширине и в зависимости от линии его величина составляет от 10 до 35%. Следует отметить сильную зависимость величины параметра  $\zeta_i$  от  $K_1$ . Так, например, для линий (4,  $K_1$ ) в случае уширения азотом при изменении  $K_1$  от 1 до 4 его величина изменяется в сторону увеличения в 12.5 раз. Естественно такое поведение понятно, поскольку  $a_3(b)$  пропорциональна  $K_1^2$  и обратно пропорциональна  $J_1^2$  [см. формулу (16)]. Экспериментальные данные по параметрам кросс-релаксации  $\zeta_i$  в литературе отсутствуют. В случае уширения азотом, однако, можно провести сравнение с данными,

полученными в работе [17] из обработки на основе формулы (1) [1] эксперимента по уширению вращательного спектра аммиака азотом (без разрешения  $K$ -структуры). Эти данные для переходов  $3 \rightarrow 4$ ,  $4 \rightarrow 5$  и  $5 \rightarrow 6$  представлены в табл. 3 и согласуются с нашими данными для линий (4,4), (5,5) и (6,6).

В целях выяснения температурной зависимости полуширин и параметров кросс-релаксации для инверсионных линий ( $4, K_i$ ) нами были дополнительно выполнены расчеты для температур 200, 400 и 500 К. Результаты представлены графически на рис. 1 и 2. Для обоих уширяющих газов характерна более сильная зависимость от температуры параметров кросс-релаксации  $\zeta_i$ . При этом сам характер температурной зависимости различен для линий с разными  $K$ . При этом с ростом  $K$  в случае полуширин температурная зависимость усиливается, а в случае параметров кросс-релаксации, напротив, ослабевает. Поскольку с ростом температуры как полуширины, так и параметры кросс-релаксации уменьшаются, то с экспериментальной точки зрения изучение эффектов релаксационной связи между линиями целесообразно проводить при пониженных температурах и наиболее перспективными для этой цели являются линии ( $J, J$ ). Границы изменения характера температурной зависимости при изменении  $K$  в случае уширения углекислым газом значительно более широки, чем при уширении азотом. Экспериментальные работы, в которых температурная зависимость (по крайней мере полуширин инверсионных линий) исследовались бы в достаточно широком интервале температур, нам не известны. В то же время подобные работы были бы весьма полезны, поскольку они бы позволили получить более полное представление о межмолекулярных силах и уточнить значения квадрупольных моментов молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ .

В рассматриваемом случае уширения квадрупольными газами  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  влияние эффектов релаксационной связи между линиями на полуширины невелико и в основном, как это видно из табл. 2, не превышает 10%. Однако наличие довольно больших параметров кросс-релаксации  $\zeta$  заставляет ожидать при достаточных давлениях уширяющего газа существенных изменений в форме инверсионного спектра. Эксперименты по изучению закономерностей трансформации формы инверсионного спектра давлением газов  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ , по-видимому, не проводились. Соответствующие теоретические расчеты нами планируются и будут опубликованы по завершении.

#### Литература

- [1] А. И. Петрова, М. Р. Черкасов. Опт. и спектр., 48, в. 1, 1980.
- [2] М. Р. Черкасов. Деп. в ВИНТИ, Пер. № 4278-77 Деп.
- [3] C. J. Tsao, B. Curnutte. J. Quant. Spect. Rad. Trans., 2, 41, 1962.
- [4] K. Matsuura. Res. Electrotech. Lab. (Tokyo), 24, 579, 1960.
- [5] Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. Р. Херсонский. Квантовая теория углового момента. «Наука», Л., 1975.
- [6] Ч. Таунс, А. Шавлов. Радиоспектроскопия. ИЛ, М., 1959.
- [7] Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, М., 1949.
- [8] G. Birnbaum. Adv. Chem. Phys., 12, 487, 1967.
- [9] H. Feeny, W. Madigosky, B. Winters. J. Chem. Phys., 27, 898, 1957.
- [10] R. R. Howard, W. V. Smith. Phys. Rev., 79, 128, 1950.
- [11] W. V. Smith, R. R. Howard. Phys. Rev., 79, 132, 1950.
- [12] R. L. Legan, J. A. Roberts, E. A. Rinehart, C. C. Lin. J. Chem. Phys., 43, 4337, 1965.
- [13] J. S. Murphy, J. E. Boggs. J. Chem. Phys., 50, 3320, 1969.
- [14] A. Krishnaji, V. Prakash. Rev. Mod. Phys., 38, 690, 1966.
- [15] D. E. Stogrin, A. P. Stogrin. Mol. Phys., 11, 371, 1966.
- [16] J. S. Murphy, J. E. Boggs. J. Chem. Phys., 49, 3333, 1968.
- [17] A. Lightman, A. Ben-Reuven. J. Chem. Phys., 50, 351, 1969.