

Столкновительное уширение линий вращательного спектра молекул $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$

С. Ф. Дюбко*, В. А. Ефремов, А. А. Катрич, Е. А. Алексеев*, В. Г. Герасимов, М. Н. Ефименко, В. В. Илюшин*

*Харьковский государственный университет,
Украина, 310077, Харьков, пл. Свободы, 4*

**Радиоастрономический институт НАН Украины,
Украина, 310002, Харьков, ул. Краснознаменная, 4*

Статья поступила в редакцию 19 апреля 1999 г., после переработки 15 июля 1999 г.

Экспериментально, в мм диапазоне длин волн, в интервале температур от -100 до $+100$ °С, для более чем 40 вращательных переходов R и Q-типов молекулы $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$ измерены значения параметров самоуширения и столкновительного уширения газами N_2 и O_2 . Результаты измерений сопоставлены с обширными расчетами по теории АТС и МВ. Наилучшее согласие для случая самоуширения линий $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$ при учете только диполь-дипольного взаимодействия дает метод МВ.

Предложен простой метод определения величины параметра самоуширения и столкновительного уширения линий $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$ азотом, кислородом и воздухом, базирующийся на результатах этого исследования.

Експериментально, у мм діапазоні довжин хвиль, в температурному інтервалі від -100 до $+100$ °С, для більш ніж 40 обертальних переходів R та Q-типів молекули $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$ були виміряні значення параметрів саморозширення та зіткнувального розширення газами N_2 та O_2 . Результати вимірювань порівняно з числовими розрахунками за теоріями АТС, МВ. Найкраще узгодження у випадку саморозширення ліній $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$ при урахуванні тільки диполь-дипольної взаємодії дає метод МВ.

Запропоновано простий метод визначення величини параметра саморозширення та зіткнувального розширення ліній $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$ азотом, киснем та повітрям, який базується на результатах цього дослідження.

I. Введение

Информация о величине и динамике изменения параметра столкновительного уширения спектральных линий имеет первостепенное значение в ряде фундаментальных и прикладных задач. В первую очередь – это сведения о межмолекулярных взаимодействиях, релаксационных процессах, существенных в газовой динамике, лазерном разделении изотопов, в процессах в активных средах молекулярных лазеров и т. д. Исследования контуров молекулярных линий поглощения играют особую роль при решении задач распространения микроволнового и ИК излучения в земной атмосфере, при изучении радиационного баланса Земли.

В данной статье в качестве объекта исследования выбран газ CHF_2Cl (фреон-22). Фреон-22 входит в группу хлоруглеводородов, активно влияющих на состояние озонового слоя и тепловой баланс атмосферы Земли. Скорость разложения фреонов мала, а их производство и выброс в атмосферу, несмотря на известные

международные соглашения, остаются все еще угрожающе высокими. Это обстоятельство вынуждает составлять долговременные прогнозы влияния фреонов на состояние озонового слоя и величину средней температуры поверхности Земли. Соответствующие расчеты могут быть выполнены, если для каждой из молекул, вовлеченных в эти процессы, будут известны молекулярные постоянные, позволяющие с высокой достоверностью рассчитать их спектры поглощения в мм, субмм и ИК диапазонах длин волн, а также константы, описывающие релаксацию молекул в широком интервале температур.

Проблема накопления таких данных для ряда молекул сформулирована международной программой АТМОС [1]. В число упомянутых там молекул входит и фреон-22.

Вращательный спектр $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$ и $\text{CHF}_2^{37}\text{Cl}$ в течение ряда лет исследовался в диапазонах ИК, см, мм и субмм длин волн. В итоге были получены наборы молекулярных констант, описывающие спектр с точностью до десятков кГц с учетом сверхтонкой структуры. В последние годы велись также работы по исследо-

ванию уширения линий поглощения CHF_2Cl . Изучалось как самоуширение линий, так и уширение, обусловленное взаимодействием с другими молекулами [2,3]. Авторы работы [3] отметили наличие эффекта так называемой столкновительной связи для переходов CHF_2Cl со слабым K -расщеплением и экспериментально изучили его проявление в широком диапазоне частот. Заметим, что в цитируемых работах все эксперименты по столкновительному уширению были выполнены при комнатной температуре. Температурная зависимость коэффициента столкновительного уширения для фреона-22 недавно исследовалась в ИК диапазоне длин волн в условиях, когда отдельные вращательно-колебательные переходы не были разрешены [4].

Тем не менее имеющихся данных все еще недостаточно для предсказания параметров столкновительного уширения линий поглощения CHF_2Cl в широком диапазоне значений квантовых чисел J и k_a (вплоть до 70), а также в диапазоне температур от -100 до $+100$ °C. Поэтому получение новых экспериментальных данных по уширению вращательного спектра CHF_2Cl в указанном выше температурном диапазоне стало целью настоящей работы. Наши измерения сопоставлены с обширными расчетами, выполненными с применением АТС-теории и МВ-теории. Рассмотрены как случай самоуширения газа CHF_2Cl , так и практически важные случаи уширения газами N_2 и O_2 . Для случаев самоуширения и уширения при столкновениях с молекулами азота и кислорода предложена методика быстрого определения величин параметров столкновительного уширения линий CHF_2Cl без проведения громоздких расчетов в широком интервале температур и квантовых чисел вращательных переходов.

Кроме того, приведено общее описание экспериментальной установки для спектроскопии столкновительного уширения линий поглощения газа в мм диапазоне длин волн в температурном интервале от 170 до 500 К, а также представлена методика обработки записей спектров поглощения со сверхтонкой структурой с целью извлечения информации о величине параметра столкновительного уширения.

II. Особенности эксперимента

Для измерения столкновительного уширения линий поглощения применялся радиоспектрометр мм диапазона длин волн со специальными поглощающими ячейками, которые позволяли проводить измерения в широком интервале температур и давлений газа.

Основой радиоспектрометра является управляемый компьютером синтезатор частоты мм диапазона длин волн. Ширина линии

генерации синтезатора в рабочем диапазоне частот не превышала $5 \div 10$ кГц. При экспериментальном исследовании столкновительного уширения шаг перестройки частоты синтезатора варьировался от 10 до 100 кГц в зависимости от ширины записываемой линии поглощения. Для минимизации абсолютных ошибок установки частоты все сигналы в синтезаторе синхронизировались по рубидиевому стандарту частоты. В качестве детекторов применялись либо точечно-контактные кремниевые диоды, либо диоды с барьером Шоттки, работающие с токовым смещением $i_d \cong 1 \div 5$ мкА.

В спектрометре применялась частотная модуляция с регистрацией первой производной линии поглощения. Известно, что наименьшие искажения в форму линии вносятся при применении ступенчатой формы модулирующего сигнала с малым индексом модуляции. Так как задача регистрации формы линии с минимальной погрешностью в этой работе была на первом плане, то мы применили метод частотной модуляции "меандром" с точным заданием уровня девиации частоты. Такой вид модуляции достигался ступенчатым переключением с частотой $\Omega_{\text{мод}} = 15$ кГц опорного сигнала в кольце фазовой автоподстройки частоты лампы обратной волны мм диапазона с 25 МГц на 25 МГц $+\Delta F$. Здесь величина ΔF – это девиация частоты, кГц. Такая система обеспечивала жесткий контроль параметров частотной модуляции выходного сигнала синтезатора мм диапазона длин волн, а также возможность регулировки этих параметров в широких пределах. Сигнал генератора с частотой $\Omega_{\text{мод}}$ являлся также опорным для синхронного детектора в канале регистрации сигнала поглощения.

Исследования формы линии при давлении порядка единиц мкм рт. ст., когда форма линии – доплеровская, и порядка десятков мкм рт. ст., когда контур становится фойгтовым или почти лоренцевым, имеют свои особенности, поэтому возникает необходимость варьирования частоты и уровня девиации. Так как наблюдаемая ширина линии изменялась в десятки раз, то для компенсации потери чувствительности при регистрации производной от линии поглощения мы соответствующим образом изменяли величину девиации частоты. В наших экспериментах девиация частоты варьировалась в пределах от 10 до 300 кГц.

В данной работе использовались две сменные поглощающие ячейки: высокотемпературная и низкотемпературная.

Высокотемпературная поглощающая ячейка представляла собой квазиоптический диэлектрический полый волновод, выполненный на основе кварцевой трубы длиной 2 м и внутренним диаметром 58 мм. Нагреватель этой

ячейки был изготовлен из нихромовой полосы сечением $0.1 \times 6 \text{ мм}^2$ в виде спирали, навитой на кварцевую трубу с шагом 8 мм. Тепловая изоляция ячейки осуществлялась слоем минеральной ваты толщиной 60 мм. Она позволила снизить энергозатраты на нагревание ячейки и обеспечить высокую степень однородности температурного распределения по длине ячейки.

Температура ячейки контролировалась шестью термопарными измерителями температуры в шести точках, распределенных равномерно по длине ячейки. Термопары калибровались с помощью ртутного термометра и обеспечивали измерение температур в диапазоне $30 \div 500 \text{ }^\circ\text{C}$ с абсолютной погрешностью не хуже $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Низкотемпературная поглощающая ячейка была выполнена на основе стеклянной трубы длиной 2 м и внутренним диаметром 60 мм. Для обеспечения лучшей однородности температуры в объеме ячейки труба обвивалась несколькими слоями медной фольги. Охлаждение трубы осуществлялось испарениями жидкого азота. Для этого труба была размещена внутри кюветы, в которую заливался жидкий азот. Форма поперечного сечения кюветы была подобрана таким образом, чтобы ячейка оказывалась над поверхностью жидкого азота и равномерно обволакивалась его испарениями. Кювета вместе с ячейкой помещалась в пенопластовый термостат, который способствовал экономному расходованию жидкого азота и достижению однородного температурного распределения в объеме ячейки. Температура трубы контролировалась девятью термопарами, калиброванными по пентановому термометру, которые были распределены равномерно по длине ячейки. Диапазон рабочих температур этой поглощающей ячейки – от комнатной до $-100 \text{ }^\circ\text{C}$. Обе поглощающие ячейки имели на концах герметизирующие окна из кристаллического кварца, установленные под небольшим углом к оси для снижения интерференционных явлений.

Давление исследуемого газа в поглощающей ячейке измерялось с помощью мембранного манометра. Абсолютная погрешность измерений давления таким манометром не превышала 1 мкм рт. ст. и определялась в основном флуктуациями положения мембраны.

Чувствительность нашего спектрометра оценивается величиной $\alpha_{\min} \cong 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$, а точность регистрации вершины сильной одиночной линии поглощения была не хуже единицы кГц. При записях слабых линий поглощения для улучшения отношения сигнал/шум применялось компьютерное накопление сигнала.

В экспериментах использовался промышленный фреон-22, представляющий собой естественную смесь изотопических разновидностей молекул $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$ (75%) и $\text{CHF}_2^{37}\text{Cl}$ (25%). Наблюдаемые линии поглощения молекул с атомами ^{35}Cl в 3 раза более интенсивны вследствие большей распространенности этих изотопов, и только они в этой работе служили объектом исследований. При расчетах самоуширения линий газ считался однородным, то есть состоящим только из молекул $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$. Сопоставление таких расчетов с экспериментом, где уширяющим газом была естественная смесь изотопических разновидностей молекул фреона-22, допустимо по следующим причинам: обе молекулы имеют почти одинаковый дипольный момент (а также его проекции на молекулярные оси); имеют очень близкие величины вращательных постоянных; обладают одинаковой сверхтонкой структурой линий (так как ядра атомов ^{35}Cl и ^{37}Cl имеют одинаковый спин $I = 3/2$ и близкие по значению квадрупольные моменты). Типичные фрагменты записей спектра поглощения при различных давлениях газа показаны на рис. 1.

Молекула CHF_2Cl – вытянутый асимметричный волчок с параметром асимметрии $k = -0.56$. Она сравнительно тяжелая, и поэтому при обычных температурах заселенность вращательных состояний вплоть до $J \cong 60$ достаточно высока. Дополнительное расщепление линий вращательного спектра обусловлено наличием квадрупольного момента у атома хлора (спин $I = 3/2$), в результате чего вращательные переходы обладают еще и сверхтонкой структурой.

При аппроксимации получаемых записей мы полагали, что для данного вращательного перехода $|J_{k_a, k_c}\rangle \rightarrow |J'_{k'_a, k'_c}\rangle$ параметр столкновительного уширения не зависит от квантового числа F . Основанием для такого предположения являются экспериментальные данные, полученные для линий с хорошим расщеплением сверхтонкой структуры, которые свидетельствуют о том, что величины уширения отдельных линий лежат в пределах погрешностей измерений [3]. Поэтому в качестве математической модели для обработки записей линий поглощения молекулы CHF_2Cl мы использовали сумму фойгтовских контуров соответствующих компонент сверхтонкой структуры перехода с одинаковыми параметрами столкновительного уширения. Общий вид используемого выражения следующий:

$$\Psi(\nu) = P_k \beta \exp\left(-\sum_m \alpha_m \cdot \Phi(\nu, \nu_m, \gamma_D, \gamma_L, \Delta f)\right),$$

где ν – частота; P_k – степенной полином степени k , аппроксимирующий фон записи; β – амплитудный масштабирующий коэффициент; ν_m и α_m – частота и относительная интенсивность соответствующей компоненты сверхтонкой структуры вращательного перехода, рассчитанные по данным работы [11]; γ_D и γ_L – соответственно доплеровская и столкновительная ширины данного перехода; Δf – частотный сдвиг данного мультиплета сверхтонкой структуры по отношению к рассчитанному значению частоты вращательного перехода; $\Phi(\nu, \nu_m, \gamma_D, \gamma_L, \Delta f)$ – выражение для фойгтовского профиля линии поглощения. Суммирование по m учитывает наличие сверхтонкого расщепления вращательного перехода.

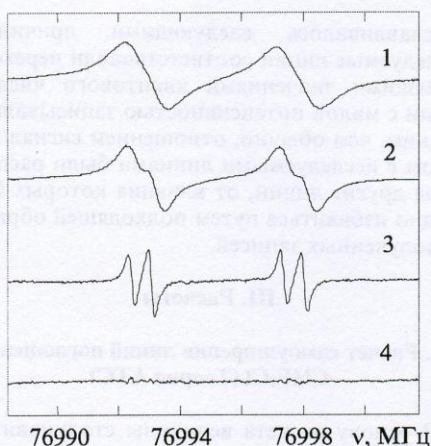


Рис. 1. Иллюстрация записей спектра поглощения перехода $11_6 \rightarrow 11_7, 4$ молекулы $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$ при различных давлениях газа:

1 – $p=50$ мкм рт. ст.; 2 – $p=30$ мкм рт. ст.; 3 – $p=5$ мкм рт. ст. Нижняя кривая 4 – “остаток” после вычитания из расположенной выше записи ($p=5$ мкм рт. ст.) аппроксимирующей функции. Все записи нормированы на соответствующую амплитуду сигнала (кроме кривой, представляющей “остаток”, которая нормирована на амплитуду записи при $p=5$ мкм рт. ст.) и сдвинуты друг относительно друга для большей наглядности. Шкала по оси ординат выражена в относительных амплитудных единицах.

В эксперименте записывалась первая производная от контура линии, поскольку использовалась частотная модуляция источника излучения и синхронное детектирование. Чтобы учесть схему модуляции, мы аппроксимировали полученную экспериментальную запись данной линии поглощения численной производной от $\Psi(\nu)$, причем шаг численного диф-

ференцирования выбирался равным девиации частоты.

Для фойгтовского профиля $\Phi(\nu, \nu_m, \gamma_D, \gamma_L, \Delta f)$ использовалось выражение:

$$\Phi(\nu, \nu_m, \gamma_D, \gamma_L, \Delta f) = \frac{\gamma_L}{2\pi\sqrt{\pi}\gamma_D} \times \int_{-\infty}^{+\infty} d(\nu') \frac{\exp(-(\nu'/\gamma_D)^2)}{\left\{ \nu - (\nu_m - \Delta f) - \nu' \right\}^2 + (\gamma_L/2)^2}$$

где ν' – переменная интегрирования. При аппроксимации учитывались только интенсивные компоненты, соответствующие правилам отбора $\Delta F = \Delta J$. Взаимное расположение компонент сверхтонкой структуры $\nu_m - \nu_{m'}$, их относительные интенсивности α_m , а также доплеровская ширина линии γ_D , соответствующая условиям наблюдения, при аппроксимации фиксировались на соответствующих расчетных значениях. Варьировались столкновительная ширина γ_L , положение мультиплета сверхтонкой структуры перехода как целого Δf , масштабирующий амплитудный множитель β и коэффициенты полинома P_k , аппроксимирующего фон записи спектральной линии. Данный подход может быть распространен и на случай совместной аппроксимации нескольких вращательных переходов с различными параметрами уширения.

В качестве теста корректности предложенной модели мы провели сравнение описанного выше подхода с методом конволюции, разработанным Пикеттом [6]. Этот метод основан на свертке опорной записи линии, полученной при небольшом давлении, и лоренциана, который учитывает вклад столкновительного уширения в спектр линии, записанной при более высоком давлении. Этот метод автоматически учитывает сверхтонкую структуру перехода, доплеровское уширение и инструментальные эффекты. Однако этот метод неприменим, если необходимо обработать запись, содержащую несколько переходов с разными параметрами столкновительного уширения, а подобная ситуация встречается очень часто ввиду высокой плотности спектра исследуемой молекулы. Наше сравнение, проведенное на изолированном переходе, показало, что оба типа аппроксимации дают одно и то же значение параметра столкновительного уширения, хотя ширина линии для данного давления имела несколько завышенное значение в случае аппроксимации фойгтовским контуром. Предположительно

это связано с влиянием некоторых неучтенных факторов инструментального искажения, таких как ширина линии генерации источника миллиметрового излучения и частота модуляции. Однако поскольку очень часто на одной записи приходилось обрабатывать несколько вращательных переходов, что невозможно сделать с помощью метода конволюции, мы в качестве основного метода обработки выбрали аппроксимацию фойгтовским профилем, тем более что значение параметра столкновительного уширения, интересующего нас в первую очередь, получается одним и тем же для обоих методов.

Спектр фреона-22 помимо линий молекулы $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$ в основном колебательном состоянии содержит линии $\text{CHF}_2^{37}\text{Cl}$ в основном состоянии, а также множество линий обеих разновидностей молекулы в низколежащих возбужденных колебательных состояниях ($\nu_5=596 \text{ см}^{-1}$, $\nu_6=417 \text{ см}^{-1}$, $\nu_8=400 \text{ см}^{-1}$). Близко расположенные линии поглощения возбужденных состояний, а также линии $\text{CHF}_2^{37}\text{Cl}$ в основном состоянии создают трудности при исследовании уширения линий $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$. Игнорирование соседства таких линий ведет к появлению значительных ошибок при измерении параметров столкновительного уширения. Поэтому, по возможности, мы выбирали участки спектра $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$, свободные от близко расположенных линий поглощения.

Для каждого значения температуры газа измерялась ширина линии при нескольких значениях давления. На рис. 2 показаны типовые зависимости измеренных значений ширины линий от давления газа при различных температурах на примере перехода $16_{6,10} \rightarrow 16_{7,10}$. Результаты измерений представлены точками. Параметр столкновительного уширения γ (МГц/мм рт. ст.) определялся как тангенс угла наклона прямой, аппроксимировавшей эти точки.

Погрешность измерения величины γ зависела от ряда факторов: от погрешностей измерения давления и температуры, от неравномерности распределения температуры вдоль оси поглощающей ячейки, от отношения сигнал/шум при записи линий поглощения, от особенностей "фона" вблизи резонанса, наличия других близких линий поглощения, от возможного искажения формы линии из-за насыщения и отклонения характеристики детектора от квадратичной.

Мы анализировали возможный вклад каждого фактора и выбирали такие условия эксперимента, чтобы погрешности были сведены к минимуму. По нашим оценкам, погрешность измерений величины γ в среднем была не хуже 7%. Однако в отдельных экспериментах погрешности могли достигать 20%, что

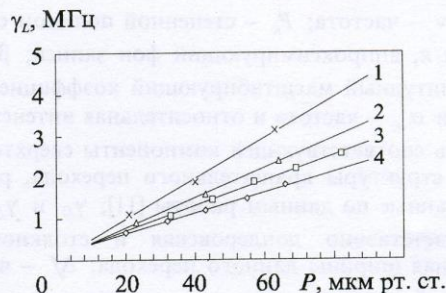


Рис. 2. Зависимость измеренных значений столкновительной ширины линии γ_L от давления для перехода $16_{6,10} \rightarrow 16_{7,10}$ молекулы $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$ при различных значениях температуры газа: 1 – $T = 173 \text{ K}$; 2 – $T = 223 \text{ K}$; 3 – $T = 300 \text{ K}$; 4 – $T = 375 \text{ K}$

обуславливалось следующими причинами: исследуемые линии соответствовали переходам с низкими значениями квантового числа J ; линии с малой интенсивностью записывались с худшим, чем обычно, отношением сигнал/шум; рядом с исследуемыми линиями были расположены другие линии, от влияния которых было трудно избавиться путем подходящей обработки полученных записей.

III. Расчеты

1. Расчет самоуширения линий поглощения CHF_2Cl (Теория АТС)

В основу расчета величины столкновительного уширения положена так называемая АТС-теория, предложенная Андерсоном [7] и развитая и дополненная Тсао и Курнютте [8]. Согласно этой теории столкновительная полуширина линии поглощения γ_{if} (в Гц) перехода $|i\rangle \leftrightarrow |f\rangle$ равна:

$$\gamma_{if} = n \frac{u}{2} \sum_{J_2=0}^{\infty} \rho_{J_2} b_{if,J_2}^2, \quad (1)$$

где i, f – наборы квантовых чисел для нижнего и верхнего уровней вращательного перехода $|i\rangle \leftrightarrow |f\rangle$; n – число молекул возмущающего газа в единице объема; ρ_{J_2} – функция распределения молекул возмущающего газа по энергиям; b_{if,J_2} – парциальный столкновительный диаметр молекулы возмущающего газа в состоянии $|J_2\rangle$ для перехода $|i\rangle \leftrightarrow |f\rangle$ поглощающего газа; u – средняя тепловая скорость пары взаимодействующих молекул. Величина средней

тепловой скорости в см/с выражается следующим образом:

$$u = \sqrt{\frac{8RT}{\tilde{M}\pi}} = 2.5202 \cdot 10^5 \sqrt{\frac{T}{300\tilde{M}}},$$

где $\tilde{M} = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ – приведенная масса пары

взаимодействующих молекул (M_1 – молекулярная масса поглощающего газа, M_2 – молекулярная масса газа, возмущающего переход $|i\rangle \leftrightarrow |f\rangle$). Число молекул возмущающего газа в единице объема (молекул/см³) может быть вычислено с использованием следующего выражения:

$$n = \frac{9.68 \cdot 10^{18}}{T} P,$$

где P – давление возмущающего газа, мм рт. ст.; T – температура газа, К.

Согласно теории АТС, в уширение исследуемого перехода вносят вклад следующие главные виды межмолекулярных взаимодействий:

– диполь-дипольное взаимодействие

$$V_{DD} \sim \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}, \text{ где } \mu_1 - \text{дипольный момент по-}$$

глощающей молекулы, μ_2 – дипольный момент молекул возмущающего газа, r – расстояние между молекулами;

– диполь-квадрупольное взаимодействие

$$V_{DQ} \sim \frac{\mu_1 Q_2}{r^4}, \text{ где } Q_2 - \text{квадрупольный момент}$$

молекул возмущающего газа;

– квадруполь-квадрупольное взаимодей-

$$\text{ствие } V_{QQ} \sim \frac{Q_1 Q_2}{r^5}, \text{ где } Q_1 - \text{квадрупольный мо-}$$

мент поглощающих молекул.

Кроме того, теория АТС учитывает также вклад и более слабых составляющих межмолекулярного потенциала, то есть взаимодействия типа диполь – индуцированный диполь, дисперсия Лондона, квадруполь – индуцированный диполь, обменные силы.

Многочисленные попытки применения АТС-теории к расчету столкновительного уширения линий поглощения различных молекул (в случаях самоуширения и уширения при сильном разбавлении другим газом) и сопоставление результатов этих расчетов с результатами экспериментов позволяют сделать следующие выводы:

1. Если молекулы газа, поглощающего излучение (переход $|i\rangle \leftrightarrow |f\rangle$), имеют значительный дипольный момент ($\mu_1 \geq 1\text{D}$), то при расчете самоуширения линий достаточно ограничиться только учетом диполь-дипольного взаимодействия.

2. Если молекулы поглощающего газа сильно разбавлены другим газом, также обладающим большим дипольным моментом ($\mu_2 \geq 1\text{D}$), то для расчета γ_{if} также следует учитывать только диполь-дипольное взаимодействие.

3. Если поглощающий газ возмущается молекулами газа, для которого $\mu_2 = 0$, $Q_2 \neq 0$, то главный вклад дает диполь-квадрупольное взаимодействие.

Исследуемая нами молекула CHF_2Cl имеет дипольный момент $\mu = 1.431\text{D}$ и проекции этого момента на внутримолекулярные оси: $\mu_a = 0.12\text{D}$, $\mu_b = 0$, $\mu_c = 1.43\text{D}$ [5]. Так как нас в первую очередь интересует параметр столкновительного самоуширения линий поглощения CHF_2Cl , то при его расчетах мы ограничимся только учетом диполь-дипольного взаимодействия. Парциальная полуширина b_{if, J_2}^2 для этого случая равна:

$$b_{if, J_2}^2 = b_0^2 \left\{ 1 + \frac{4}{9} \left(\frac{\mu_1 \mu_2}{\hbar u} \right)^2 \frac{1}{b_0^4} \left[\sum_{i, J_2'} D_1(i, i') D_2(J_2, J_2') F_1(k_0) + \sum_{f', J_2'} D_1(f, f') D_2(J_2, J_2') F_1(k_0) \right] \right\}, \quad (2)$$

где b_0 находится из условия $S_{DD}(b_0) = 1$ с использованием соотношения

$$S_{DD}(b) = \frac{4}{9} \left(\frac{\mu_1 \mu_2}{\hbar u} \right)^2 \frac{1}{b^4} \left[\sum_{i, J_2'} D_1(i, i') D_2(J_2, J_2') f_1(k) + \sum_{f', J_2'} D_1(f, f') D_2(J_2, J_2') f_1(k) \right], \quad (3)$$

где

$$k = \frac{b}{u} |\Delta E|; \quad k_0 = \frac{b_0}{u} |\Delta E|; \quad \Delta E = (E_j - E_{j'}) + (E_{J_2} - E_{J_2'});$$

b – параметр столкновения, или расстояние между молекулами при их наибольшем сближении; $j=i, f; j'=i', f'$; $f_1(k), F_1(k_0)$ – табулированные функции аргументов k и k_0 [8]; $D_1(i, i')$, $D_1(f, f')$ – квадраты матричных элементов дипольного момента для переходов $|i\rangle \leftrightarrow |i'\rangle$, $|f\rangle \leftrightarrow |f'\rangle$ поглощающей молекулы; $D_2(J_2, J_2')$ – квадрат матричного элемента дипольного

момента для перехода $|J_2\rangle \leftrightarrow |J'_2\rangle$ возбуждающей молекулы.

Для асимметричного волчка заселенность энергетических уровней возмущающего газа в случае самоуширения равна [9]:

$$\rho_{J_2} = g_I (2J_2 + 1) \cdot 10^{-2} \sqrt{\frac{ABC}{\pi T^3}} \exp\left\{-\frac{E(J_2)}{kT}\right\}, \quad (4)$$

где A, B, C – вращательные постоянные, g_I – ядерный статистический вес. Для $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$ [2] $A=10.234$ ГГц, $B=4.861$ ГГц, $C=3.507$ ГГц, $g_I=1$. В выражении (4) k – постоянная Больцмана. Напомним, что под символом J_2 понимается набор квантовых чисел J, k_a, k_c для возмущающей молекулы (индекс “2”).

При расчете вращательного спектра молекулы $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$ мы использовали гамильтониан Уотсона (А-редукция, Γ^+ -представление) [10]. Правила отбора [9] для вращательных переходов $|J_{k_a, k_c}\rangle \rightarrow |J'_{k'_a, k'_c}\rangle$ этой молекулы приведены в табл. 1. Расчет производился по молекулярным постоянным, приведенным в работе [11]. Знание вращательного спектра необходимо не только для вычисления величин ρ_{J_2} , но и для получения значений параметров k, k_0 в выражениях (2), (3). Фигурирующие в (2), (3) значения матричных элементов дипольного момента рассчитываются в соответствии с выражениями, приведенными в монографии [12].

Таблица 1.

Правила отбора для вращательных переходов молекулы CHF_2Cl

	$\Delta J=0, \pm 1$	
	Δk_a	Δk_c
$\mu_a \neq 0$	$0, \pm 2$	$\pm 1, \pm 3$
$\mu_c \neq 0$	$\pm 1, \pm 3$	$0, \pm 2$

2. Расчет столкновительного уширения линий CHF_2Cl молекулами N_2 и O_2 (АТС-теория)

Молекулы азота и кислорода не имеют электрического дипольного момента, следовательно, основной вклад в уширение линий молекул CHF_2Cl , окруженных молекулами N_2 и O_2 , будет давать диполь-квадрупольное взаимодействие, для которого величина b_{if, J_2}^2 имеет вид [8]:

$$b_{if, J_2}^2 = b_0^2 \left\{ 1 + \left(\frac{16\pi^2}{45} \right) \left(\frac{\mu q}{hu} \right)^2 \frac{1}{b_0^6} \left[\sum_{i, i'} D(i, i') Q(J_2, J'_2) F_2(k_0) + \sum_{f, f'} D(f, f') Q(J_2, J'_2) F_2(k_0) \right] \right\}, \quad (5)$$

где b_0 находится из условия $S_{DQ}(b_0)=1$, при этом

$$S_{DQ}(b) = \left(\frac{16\pi^2}{45} \right) \left(\frac{\mu q}{hu} \right)^2 \frac{1}{b^6} \left[\sum_{i, i'} D(i, i') Q(J_2, J'_2) f_2(k) + \sum_{f, f'} D(f, f') Q(J_2, J'_2) f_2(k) \right]. \quad (6)$$

Здесь μ – дипольный момент поглощающей молекулы; q – квадрупольный момент молекул возмущающего газа; $Q(J_2, J'_2)$ – квадрат матричного элемента квадрупольного момента для перехода $|J_2\rangle \leftrightarrow |J'_2\rangle$ возмущающей молекулы; $f_2(k), F_2(k_0)$ – табулированные функции аргументов k и k_0 [8].

Для молекул типа N_2 и O_2 величина относительной заселенности уровней находится как

$$\rho_{J_2} = q_I \frac{hB}{kT} (2J_2 + 1) \exp\left\{-B(J_2 + 1)J_2 \frac{h}{kT}\right\}, \quad (7)$$

где значения вращательных постоянных для $\text{N}_2 - B=59.64$ ГГц и для $\text{O}_2 - B=43.09$ ГГц. J_2 в формуле (7) – единственное квантовое число, определяющее энергию молекулы. Формально J_2 принимает значения $0, 1, 2, 3, \dots$. Однако вследствие того что молекулы N_2 и O_2 образованы атомами с одинаковыми ядрами, необходимо учитывать влияние ядерного спина и статистики (множитель q). Для молекул $^{16}\text{O}_2$ оба ядра имеют нулевой спин, и принцип Паули допускает существование молекул $^{16}\text{O}_2$ только в состоянии с нечетными значениями J , то есть для $^{16}\text{O}_2$ $J=1, 3, 5, 7, \dots$. Поскольку ядро атома азота ^{14}N обладает спином $I=1$, для молекул $^{14}\text{N}_2$ допускается заселение уровней с любыми целыми значениями J (то есть $J=0, 1, 2, 3, 4, \dots$). Однако статистический вес q_I , влияющий на заселенность уровней энергии молекулы $^{14}\text{N}_2$, для уровней с четными значениями квантового числа J в два раза больше, чем для уровней с нечетными значениями J .

Квадраты матричного элемента квадрупольного момента для переходов с учетом правил отбора $\Delta J=0, \pm 2$ равны:

$$Q(J, J-2) = \frac{3J(J-1)}{2(2J-1)(2J+1)},$$

$$Q(J, J) = \frac{J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)},$$

$$Q(J, J+2) = \frac{3(J+1)(J+2)}{2(2J+1)(2J+3)}.$$

Уширение линий CHF₂Cl воздухом может быть рассчитано с использованием соотношения: $\gamma = 0.78\gamma_{N_2} + 0.22\gamma_{O_2}$.

3. Расчет ширины линии с применением МВ-теории

Столкновительная полуширина линии перехода $|i\rangle \leftrightarrow |f\rangle$ в теории Мэрфи и Боггса (МВ-теория [13]) определена так:

$$\gamma_{if} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2\pi\tau_i} + \frac{1}{2\pi\tau_f} \right), \quad (8)$$

где τ_i, τ_f – времена жизни молекул в состояниях $|i\rangle \leftrightarrow |f\rangle$ соответственно.

Уширение каждого из энергетических уровней молекулы обратно пропорционально времени жизни в этом состоянии:

$$\frac{1}{\tau_j} = \sum_{J_2=0}^{\infty} \rho_{J_2} \Phi(j, J_2), \quad j=i, f, \quad (9)$$

где

$$\Phi(j, J_2) = 2\pi n \int_0^{\infty} db b \int_0^{\infty} dv v F(v) \{ 1 - \exp[-\Gamma_{jJ_2}(b, v)] \}. \quad (10)$$

Величины ρ_{J_2} и n имеют тот же смысл что и в (1), а $F(v)$ – функция Максвелла-Больцмана распределения молекул по скоростям v :

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{\tilde{M}}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{\tilde{M}v^2}{2kT} \right), \quad (11)$$

здесь k – постоянная Больцмана.

Функция $\Gamma_{jJ_2}(b, v)$ в двух интересующих нас случаях ($j=i, j=f$) определяется так:

а) В случае диполь-дипольного взаимодействия

$$\Gamma_{jJ_2}(b, v)_{DD} = \frac{8}{9} \left(\frac{\mu_1 \mu_2}{\hbar v b^2} \right)^2 \sum_{j'J_2'} D_1(j, j') D_2(J_2, J_2') f_1(k). \quad (12)$$

б) В случае диполь-квадрупольного взаимодействия

$$\Gamma_{jJ_2}(b, v)_{DQ} = \frac{8}{45} \left(\frac{\mu q}{\hbar v b^3} \right)^2 \sum_{j'J_2'} D(j, j') Q(J_2, J_2') f_2(k), \quad (13)$$

где $k = \frac{b}{v} |\Delta E|$.

В выражениях (12), (13) применены величины, определенные в (3), (6).

4. Учет релаксационной связи вращательных резонансов

Известно, что как АТС-теория, так и МВ-теория, удовлетворительно описывающие столкновительное самоуширение отдельно стоящих линий, плохо согласуются с экспериментом в ситуациях, когда речь идет о вырожденных или почти вырожденных дублетах, обусловленных, например, K -расщеплением линий или инверсией. Причины этого явления были объяснены Бен-Ривеном [14], который показал, что в данном случае существенную роль играет индуцированная столкновениями релаксационная связь между переходами одного типа, имеющими близкие резонансные частоты.

Форма пары линий поглощения, связанных столкновительной релаксацией, описывается формулой Бен-Ривена [14]:

$$F(v) \sim 2I \frac{(\gamma - \zeta)(v - v_0)^2 + (\gamma + \zeta)(\Delta^2 + \gamma^2 - \zeta^2)}{[(v - v_0)^2 - \Delta^2 - \gamma^2 + \zeta^2]^2 + 4(v - v_0)^2 \gamma^2} \quad (14)$$

и характеризуется двумя релаксационными параметрами – полушириной γ и параметром кросс-релаксации ζ , который отражает наличие релаксационной связи между линиями. В формуле (14) γ и ζ – диагональные и недиагональные элементы матрицы релаксации;

$$\Delta = \frac{|v_1 - v_2|}{2}; \quad v_0 = \frac{(v_1 + v_2)}{2}; \quad v_1 \text{ и } v_2 - \text{частоты}$$

переходов, для которых линии связаны кросс-релаксацией.

Если параметр связи ζ между двумя линиями мал в сравнении с величиной 2Δ , то (14) хорошо аппроксимируется суммой двух лоренцианов:

$$F(\nu) \sim I \left[\frac{\gamma}{(\nu - v_1)^2 + \gamma^2} + \frac{\gamma}{(\nu - v_2)^2 + \gamma^2} \right],$$

ширина которых, γ , одинакова и может быть рассчитана методами АТС- или МВ-теорий.

В другом крайнем случае, когда $\Delta \ll \zeta$, обе линии полностью перекрываются и выражение (14) становится обычным лоренцианом с эффективной шириной $\bar{\gamma} = \gamma - \zeta$:

$$F(\nu) \sim 2I \frac{\bar{\gamma}}{(\nu - v_0)^2 + \bar{\gamma}^2}.$$

В промежуточных случаях форма линии описывается выражением (14) и правильное представление ее требует знания величины обоих элементов матрицы релаксации – γ и ζ . Проблема расчета этих величин при наличии кросс-релаксации неоднократно обсуждалась, и мнение авторов, изучавших проблему, сводится к тому, что столкновительное уширение γ может быть рассчитано в рамках полуклассической теории соударений (т. е. АТС-теории и ее модификации). Расчет недиагональных матричных элементов ζ связан с расчетом диагональных, и методика такого расчета состоит в следующем [15]. В приближении диполь-дипольного взаимодействия решается уравнение (3), затем находится парциальная полуширина $b_{i^{(1)}i^{(2)}J_2}$ и производится усреднение с матрицей плотности ρ_{J_2} по всем состояниям возмущающей молекулы. При этом в (2) и (3) необходимо произвести следующие замены:

$$a) \begin{Bmatrix} D_1(i, i') \\ D_1(f, f') \end{Bmatrix} \rightarrow \langle i_i^{(1)} | \mu | i_i^{(2)} \rangle \langle i_f^{(1)} | \mu | i_f^{(2)} \rangle,$$

где $i_i^{(1)}, i_i^{(2)}$ – нижние состояния близких по частотам (ν_1 и ν_2) переходов, а $i_f^{(1)}, i_f^{(2)}$ – верхние состояния этих переходов.

б) Функции $f_i(k)$ и $F_i(k_0)$ заменяют на функции $f_i(k_1, k_2)$ и $F_i(k_1, k_2)$ соответственно. Согласно [15] для диполь-дипольного взаимодействия:

$$f_i(k_1, k_2) = \frac{1}{4} k_1^2 k_2^2 \times \\ \times [K_2(k_1)K_2(k_2) + 4K_1(k_1)K_1(k_2) + 3K_0(k_1)K_0(k_2)],$$

$$F_i(k_1, k_2) = \left\{ \frac{1}{4} \frac{k_1^2 k_2^2}{k_1^2 - k_2^2} [k_2 K_2(k_1)K_1(k_2) - k_1 K_1(k_1)K_2(k_2) + \right. \\ \left. + (4k_2 - 3k_1)K_1(k_1)K_0(k_2) + (3k_2 - 4k_1)K_0(k_1)K_1(k_2)] \right\}_{b=b_0},$$

где $K_p(x)$ – модифицированные функции Бесселя порядка p .

При $k_1 = k_2$ функции $f_i(k_1, k_2)$ и $F_i(k_1, k_2)$ переходят в функции, фигурирующие в АТС-теории и применяющиеся для вычисления диагональных элементов матрицы релаксации γ . Напомним, что k_1 и k_2 вычисляются при $b = b_0$:

$$k_1 = \frac{b}{u} [(E_{i^{(1)}} - E_{i^{(2)}}) + (E_{J_2} - E_{J_2'})], \\ k_2 = \frac{b}{u} [(E_{f^{(1)}} - E_{f^{(2)}}) + (E_{J_2} - E_{J_2'})].$$

5. Комментарии к вычислениям

Представленные выше выражения позволяют рассчитать столкновительные ширины линий для заданных давлений газа и сопоставить их с соответствующими измеренными значениями. Однако удобнее сравнивать не ширины линий, а параметры уширения, которые выражают зависимость столкновительной ширины линии от давления. Формально при расчетах это требует выделения той части выражения которая не зависит от давления P , однако фактически можно рассчитать ширину линии в МГц при давлении 1 мм рт. ст., и полученная таким образом величина будет соответствовать значению параметра столкновительного уширения линии, выраженному в МГц / мм рт. ст. Учитывая этот факт, в дальнейшем при обозначении параметров столкновительного уширения мы будем применять символы, введенные в разделе III для обозначения полуширин линий.

Непосредственным расчетам параметров столкновительного уширения предшествовал расчет энергетических спектров молекул $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$ (до $J=90$) и молекул буферных газов N_2 и O_2 (до $J \approx 30$). Результаты этих расчетов сводились в таблицы, рассортированные по квантовым числам J_{k_a, k_c} . Следующим шагом был расчет таблиц значений квадратов мат-

ричных элементов дипольных и квадрупольных моментов для переходов с каждого энергетического уровня на соседние в соответствии с правилами отбора. При формировании таблицы матричных элементов дипольных моментов отбрасывались слагаемые, величина которых составляла менее 0.001 от максимальных значений, но и в этом случае таблица включала более 75 тыс. элементов. Для ускорения вычислений эта таблица была упорядочена следующим образом. Для каждого уровня энергии в нее последовательно занесены квадраты матричных элементов дипольного момента для всех разрешенных переходов, обусловленных как μ_a , так и μ_c -компонентами дипольного момента. Величина b_0 при расчетах ширины линий методом АТС определялась методом бисекций с заданной точностью – 0.1 Å. При расчетах самоуширения по теории АТС для одного перехода время счета на компьютере Pentium II составляло порядка 1 минуты.

Расчеты по теории МВ требуют вычисления интеграла (10). Для этих целей применялась квадратурная формула Гаусса-Лагерра, обеспечивающая при 15 узловых точках точность вычислений не хуже 0.1 %.

Для ускорения счета сумм и интегралов в выражениях (12) и (13) все коэффициенты, не зависящие от J_2 , были табулированы, что позволило довести время расчета уширения одной линии по МВ-теории до 1.5 минуты.

Затраты времени на расчеты недиагональных элементов матрицы релаксации были в несколько раз меньше, так как учитывались только матричные переходы типа $\langle I_i^{(1)} | \mu | I_i^{(2)} \rangle \langle I_j^{(1)} | \mu | I_j^{(2)} \rangle$. Значительно быстрее осуществлялись вычисления для уширения линий $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$ азотом и кислородом, поскольку количество рассматриваемых уровней J_2 уменьшается в сотни раз.

IV. Результаты

1. Самоуширение линий поглощения $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$

Измерения проводились в диапазоне частот от 53 до 78 ГГц, в диапазоне значений квантовых чисел $J \approx 2 \div 53$ и $k_a \approx 1 \div 34$ при четырех значениях температуры газа T : 173, 223, 295, 375 К.

Сводка основных результатов измерений и расчетов, относящихся к эффекту самоуширения линий $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$, представлена в табл. 2 и 3. Исследовались в основном сильные переходы Q- и R-типов. Мы придерживались классификации переходов по характеру уширения линий фреона-22, введенной авторами работы [3]. В отдельные группы выделялись переходы с сильной столкновительной кросс-релаксацией

(параметр ζ сопоставим с γ) и переходы с пренебрежимо малым столкновительным взаимодействием ($\zeta \ll \gamma$). В последнюю группу попадают изолированные переходы, для которых разница энергий между состояниями $k_c = J - k_a$ и $k_c = J + 1 - k_a$, а также между состояниями $k_a = J - k_c$ и $k_a = J + 1 - k_c$ значительно превышает 1 МГц. Здесь линии даже при значительном столкновительном уширении не перекрываются и можно говорить об отсутствии столкновительной связи. Результаты измерений и расчетов для переходов этого типа представлены в табл. 2.

В четырех колонках, для четырех значений температур, даны результаты измерений значения параметра уширения γ и результаты расчетов этого параметра методами АТС- и МВ-теорий. Отчетливо видно, что расчеты по МВ-теории для переходов этой группы в общем хорошо согласуются с экспериментом. Расчеты по АТС-теории для фреона-22 дают результат, завышенный в среднем на 15 %. Также видно, что согласие расчета методом МВ и эксперимента заметно хуже для некоторых переходов с малыми значениями J ($J \approx 2 \div 5$). Мы объясняем это тем, что сверхтонкая структура переходов с малыми значениями J проявляется более сложно и используемая нами обработка записи многокомпонентного перехода с учетом только четырех компонент может вести к заметной погрешности в определении параметра столкновительного уширения, усредненного для всех составляющих.

Хорошее согласие расчетных значений величин γ с результатами измерений в большом интервале квантовых чисел дает уверенность в надежности расчетов для множества других переходов вплоть до $J = k_a = k_c \approx 60$. Такие расчеты требуют довольно сложной программы и значительных затрат компьютерного времени. Поэтому целесообразным является расчет семейства кривых $\gamma(J_{k_a, k_c}, J'_{k'_a, k'_c})$ для интервала изменений $J = 0 \div 60$. Такие расчеты выполнены нами для наиболее сильных переходов Q-типа $J_{k_a, J - k_a} \rightarrow J_{k_a + 1, J - k_a}$ и переходов R-типа $J_{k_a, J - k_a} \rightarrow (J + 1)_{k_a - 1, J - k_a + 2}$. Результаты представлены на рис. 3, а и 3, б соответственно.

Пунктирными кривыми на рисунках выделены области “А”, “Б” и “С”, в которых по-разному проявляется столкновительная кросс-релаксация переходов. В центральной области “Б” линии переходов являются как бы изолированными, и здесь влияние кросс-релаксации незначительно. Другими словами, в этой области параметр уширения линии определяется только диагональными членами матрицы релаксации γ_{ij} и параметр уширения γ выбирается непосредственно по сплошным кривым, изображенным на рисунках, по заданным значе-

Таблица 2.

Результаты измерений $\gamma_{\text{эксп}}$ и расчетов $\gamma_{\text{МВ}}$ и $\gamma_{\text{АТС}}$ параметров столкновительного уширения линий поглощения ($\text{МГц} / \text{мм рт. ст.}$) переходов $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$ для случая самоуширения при различных температурах газа

Частота, МГц	Переход $J_{ka'kc} \rightarrow J_{ka''kc'}$	T=375 К			T=295 К			T=223 К			T=173 К		
		$\gamma_{\text{эксп}}$	$\gamma_{\text{МВ}}$	$\gamma_{\text{АТС}}$	$\gamma_{\text{эксп}}$	$\gamma_{\text{МВ}}$	$\gamma_{\text{АТС}}$	$\gamma_{\text{эксп}}$	$\gamma_{\text{МВ}}$	$\gamma_{\text{АТС}}$	$\gamma_{\text{эксп}}$	$\gamma_{\text{МВ}}$	$\gamma_{\text{АТС}}$
52282	19 _{6,13} → 19 _{7,13}	13.1	13.13	15.99	16.6	15.89	19.42	17.8	20.29	24.83	26.3	24.86	30.44
55287	2 _{2,0} → 3 _{3,0}				15.8	18.65	22.95	23.3	23.65	28.83		28.79	34.83
59354	34 _{10,24} → 34 _{11,24}	13.1	12.61	15.54	14.4	15.22	18.82	19.0	19.28	23.93	23.4	23.31	29.03
59602	4 _{1,3} → 5 _{2,3}				17.3	19.36	23.57	23.4	24.81	29.96		30.45	36.64
61799	22 _{7,15} → 22 _{8,15}	13.3	12.85	15.67	14.8	15.55	18.98	19.1	19.82	24.18	23.9	24.16	29.59
62910	9 _{3,6} → 10 _{2,8}				18.5	18.35	21.55		23.69	28.07		29.40	35.24
64080	52 _{15,37} → 52 _{16,37}				13.9	14.28	17.91	17.2	17.37	21.94	20.5	20.04	25.55
64354	17 _{3,14} → 18 _{2,16}				20.0	20.94	24.41	25.6	28.00	32.72	32.1	35.70	41.83
64413	16 _{3,13} → 17 _{2,15}				18.9	20.71	24.11	24.4	27.67	32.34	32.0	35.28	41.38
64624	18 _{3,15} → 19 _{2,17}				20.4	21.13	24.65	23.2	28.24	33.01	32.4	36.00	42.19
64904	15 _{3,12} → 16 _{2,14}	16.9	16.36	19.01	19.8	20.45	23.81	24.0	27.28	31.95	34.4	34.77	40.93
65110	19 _{3,16} → 20 _{2,18}				20.4	21.28	24.84		28.43	33.25		36.22	42.47
66616	10 _{3,7} → 11 _{2,9}				15.9	18.62	21.78	27.3	24.21	28.61	36.2	30.25	36.16
67062	13 _{3,10} → 14 _{2,12}				18.4	19.71	23.01	24.5	26.11	30.79	31.6	33.13	39.41
68046	23 _{3,20} → 24 _{2,22}	14.3	17.34	20.31	21.7	21.75	25.40	29.2	29.02	33.96	33.2	36.94	43.35
68062	12 _{3,9} → 13 _{2,11}	15.0	15.60	18.15	18.3	19.31	22.55	22.2	25.44	30.04	33.5	32.16	38.35
68154	11 _{3,8} → 12 _{2,10}	12.0	15.37	17.91	18.2	18.95	22.13	23.5	24.81	29.30	32.6	31.21	37.23
68886	24 _{3,21} → 25 _{2,23}	14.4	17.41	20.39	21.8	21.83	25.49	28.7	29.11	34.08	37.4	37.05	43.49
69174	16 _{6,10} → 16 _{7,10}				15.6	15.82	19.26	18.2	20.23	24.48	25.0	24.75	29.90
69220	21 _{7,14} → 21 _{8,14}	13.1	12.48	15.59	14.1	15.11	18.46	18.4	19.25	23.48	22.5	23.42	28.72
69597	5 _{1,4} → 6 _{2,4}				17.3	19.25	23.08	21.5	24.79	29.54	24.3	30.57	36.45
69755	25 _{3,22} → 26 _{2,24}	18.7	17.47	20.20	20.7	21.90	25.58	27.3	29.20	34.19	37.1	37.16	43.62
70858	20 _{10,11} → 21 _{9,13}				19.9	14.98	18.12	16.2	18.89	23.02	19.5	22.77	28.21
70938	4 _{2,2} → 5 _{3,2}	12.8	15.23	18.77	18.2	18.45	22.51	21.3	23.41	28.37	24.8	28.46	34.41
71107	20 _{10,10} → 21 _{9,12}				13.9	14.97	18.09		18.87	23.00	19.7	22.75	28.19
71358	33 _{10,23} → 33 _{11,23}				13.6	14.94	18.34	18.6	18.86	23.26	24.2	22.72	28.24
72344	29 _{9,20} → 29 _{10,20}	13.1	12.49	15.26	13.0	15.06	18.40	19.5	19.06	23.38	25.0	23.05	28.53
72521	5 _{0,5} → 6 _{1,5}				18.5	21.21	24.74	29.1	28.01	32.59	36.9	35.37	41.31
72687	16 _{7,10} → 17 _{6,12}				14.1	16.36	19.98		20.95	25.55	23.8	25.64	31.32
73344	4 _{2,3} → 5 _{3,3}	14.5	15.67	19.00	18.9	19.12	22.98	22.3	24.57	29.43	26.9	30.25	36.30
74105	14 _{6,8} → 14 _{7,8}				12.4	15.93	19.36	19.6	20.37	24.68	24.0	24.97	30.23
75018	44 _{13,31} → 44 _{14,31}				14.2	14.49	17.95	19.5	17.96	22.38	21.2	21.04	26.54
75849	3 _{3,0} → 4 _{4,0}	13.7	14.33	17.55	18.3	17.22	20.83	21.0	21.72	25.99		26.36	31.38
75870	3 _{3,1} → 4 _{4,1}	13.1	14.33	17.56	16.0	17.23	20.85	20.7	21.74	26.01		26.39	31.42
75965	13 _{6,8} → 14 _{7,6}				15.4	16.01	19.45	18.6	20.46	24.87	21.6	25.11	30.54
76517	12 _{6,7} → 12 _{7,5}				15.4	15.98	19.31	16.2	20.42	24.73	21.1	25.07	30.47
76828	18 _{6,13} → 18 _{7,11}				16.8	16.46	20.00	18.9	21.12	25.70	25.1	25.84	31.68
76995	11 _{6,6} → 11 _{7,4}				15.3	15.91	19.12	19.0	20.31	24.52		24.95	30.29
78323	5 _{2,3} → 6 _{3,3}				16.6	18.23	22.12		23.13	27.92	25.6	28.13	33.94
78945	40 _{12,28} → 40 _{13,28}				12.8	14.58	17.97		18.19	22.57	21.1	21.50	27.03

Таблица 3.

Измеренные $\bar{\gamma}_{\text{экср}}$ и рассчитанные $\bar{\gamma}_{\text{расч}} = \bar{\gamma}_{\text{МВ}} - \zeta_{\text{расч}}$ значения параметров уширения линий $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$ для областей "А" и "Б" (таблицы а) и б) соответственно) при $T = 295$ К. Параметры приведены в МГц/мм рт. ст. В идентификации переходов для обозначения пары вырожденных уровней $k_c = J + 1 - k_a$ и $k_c = J - k_a$ используется обозначение k_c1/k_c2 (область "А"), и, аналогично, k_a1/k_a2 – для состояний $k_a = J + 1 - k_c$ и $k_a = J - k_c$ (область "Б")

а)

Область "А"					
Частота, МГц	Переход $J_{k_a, k_c1 / k_c2} \rightarrow J'_{k'_a, k'_c1 / k'_c2}$	$\bar{\gamma}_{\text{экср}}$	$\bar{\gamma}_{\text{расч}}$	$\bar{\gamma}_{\text{МВ}}$	$\zeta_{\text{расч}}$
63798	$35_{21, 15/14} \rightarrow 36_{20, 17/16}$	13.8	12.4	13.3	0.9
67658	$34_{20, 15/14} \rightarrow 35_{19, 17/16}$	13.5	12.3	13.2	0.9
67746	$51_{32, 20/19} \rightarrow 52_{31, 22/21}$	11.4	9.7	10.8	1.1
70148	$30_{17, 14/13} \rightarrow 31_{16, 16/15}$	13.9	12.9	13.8	0.9
70655	$40_{24, 17/16} \rightarrow 41_{23, 19/18}$	11.6	11.5	12.4	0.9
71495	$50_{31, 20/19} \rightarrow 51_{30, 22/21}$	10.5	9.9	10.9	1.0
76000	$42_{25, 18/17} \rightarrow 43_{24, 20/19}$	11.7	11.4	12.3	0.9
77518	$45_{27, 18/19} \rightarrow 46_{26, 20/21}$	12.3	10.4	11.3	0.9

б)

Область "Б"					
Частота, МГц	Переход $J_{k_a, k_c1 / k_c2} \rightarrow J'_{k'_a, k'_c1 / k'_c2}$	$\bar{\gamma}_{\text{экср}}$	$\bar{\gamma}_{\text{расч}}$	$\bar{\gamma}_{\text{МВ}}$	$\zeta_{\text{расч}}$
57336	$28_{3/2, 26} \rightarrow 29_{2/1, 28}$	7,8	6,9	22,3	15,4
59220	$30_{3/2, 28} \rightarrow 31_{2/1, 30}$	7,5	7,0	22,4	15,4
64984	$36_{3/2, 34} \rightarrow 37_{2/1, 36}$	7,4	7,0	22,5	15,5
66912	$38_{3/2, 36} \rightarrow 39_{2/1, 38}$	8,2	6,9	22,5	15,6
69809	$41_{3/2, 38} \rightarrow 42_{2/1, 41}$	7,0	6,7	22,4	15,7
70776	$42_{3/2, 40} \rightarrow 43_{2/1, 42}$	6,6	6,6	22,4	15,8
73680	$45_{2/3, 43} \rightarrow 46_{1/2, 45}$	6,0	6,6	22,5	15,9
74218	$30_{4/3, 27} \rightarrow 31_{3/2, 29}$	8,8	7,2	21,7	14,5
78527	$50_{3/2, 48} \rightarrow 51_{2/1, 50}$	6,4	6,4	22,6	16,2
79497	$51_{3/2, 49} \rightarrow 52_{2/1, 51}$	6,8	6,4	22,6	16,2

ниям квантовых чисел нижнего перехода с учетом типа перехода (Q или R).

Переходы в областях "А" и "Б" являются почти вырожденными или полностью вырожденными, и здесь учет кросс-релаксации принципиально необходим. Однако величины недиагональных элементов матрицы релаксации будут сильно различаться для областей "А" и "Б". В области "А" их величина определяется в основном компонентой дипольного момента μ_a , в области "Б" – компонентой μ_c . Для CHF_2Cl величина $(\mu_a/\mu_c)^2 = 0.007$, и это значит, что в области "А" вклад ζ в $\bar{\gamma}$ невелик и параметр уширения линии также можно определять по рассчитанным графикам для $\bar{\gamma}$. Опре-

деление ширины полностью перекрывающихся переходов Q или R типов в области "Б" имеет свою специфику. Здесь значение величины ζ становится сопоставимым с $\bar{\gamma}$ и значение эффективного параметра уширения линии $(\bar{\gamma} = \bar{\gamma} - \zeta)$ сильно уменьшается. Параметр уширения линии $\bar{\gamma}$ также может быть определен расчетным путем. Для этого необходимо воспользоваться данными для значений ζ , которые получены нами путем вычислений с использованием АТС-теории для переходов Q и R типов. Они представлены на рис. 4, а и 4, б, соответственно. Найденные таким образом значения параметров уширения линий, у которых $\bar{\gamma} = \bar{\gamma} - \zeta$, сопоставлены нами с

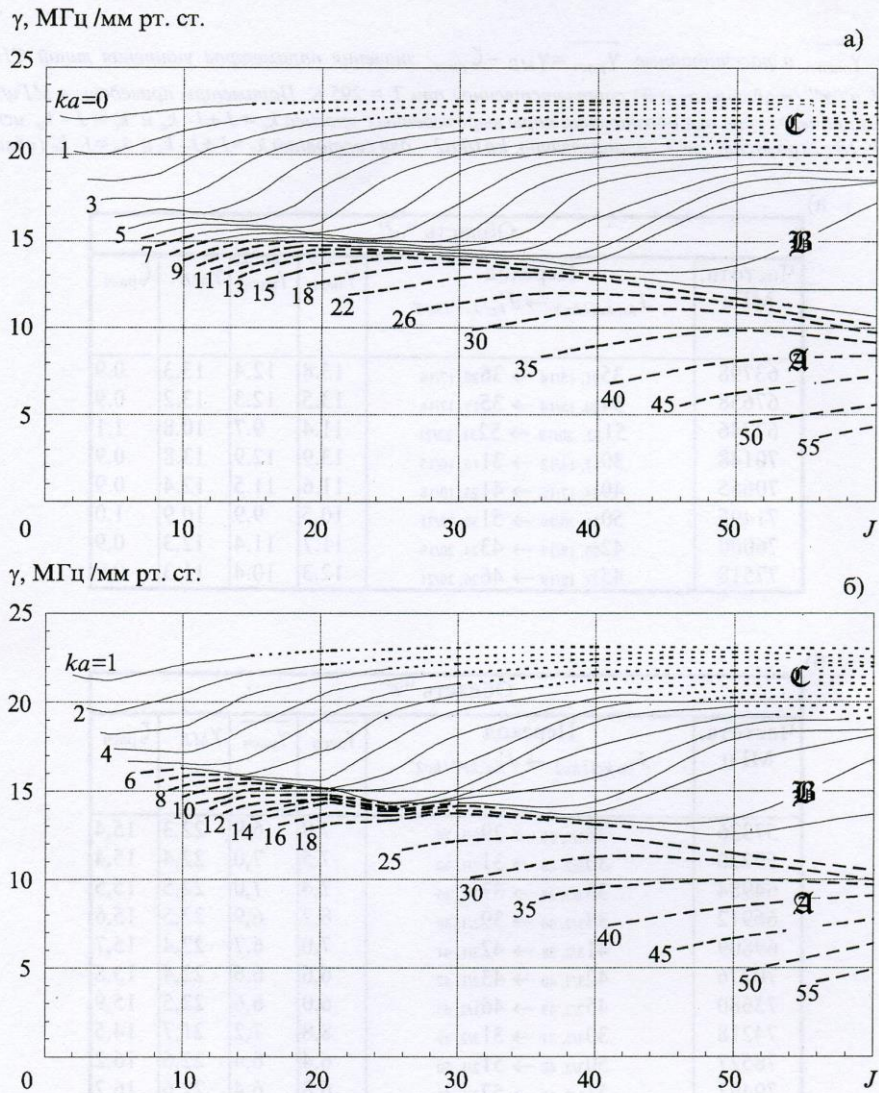


Рис. 3. Расчетные величины значений параметра столкновительного самоуширения линий поглощения $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$: а) переходы Q-типа ($J_{ka, J-ka} \rightarrow J_{ka+1, J-ka}$); б) переходы R-типа ($J_{ka, J-ka} \rightarrow J_{+1ka-1, J-ka+2}$). Буквами "А", "Б" и "С" обозначены области значений квантовых чисел, в которых по-разному проявляется столкновительная кросс-релаксация переходов. Возле каждой кривой указано соответствующее значение квантового числа J

измеренными значениями параметров уширения линий для полностью перекрывающихся линий переходов в области "С".

Сказанное выше иллюстрируют данные, представленные в табл. 3. Видно, что в области "С" измеренные значения $\bar{\gamma}_{\text{эксп}}$ меньше значений $\gamma_{\text{МВ}}$, вычисленных методами МВ-теории, почти в три раза. Однако хорошее согласие опытных и расчетных данных достигается, если предварительно вычислить значения недиагональных элементов ζ и учесть их при вычисле-

нии $\bar{\gamma}_{\text{расч}} = \gamma - \zeta$. Что касается области "А", то здесь ситуация выглядит по-другому. Расчетные значения величины ζ невелики в сравнении с $\gamma_{\text{МВ}}$, и можно ими пренебречь, ограничиваясь приближением $\bar{\gamma}_{\text{эксп}} \cong \gamma_{\text{МВ}}$.

Таким образом, учет недиагональных элементов матрицы релаксации принципиально необходим только при расчетах параметров уширения линий переходов, лежащих в области "С". Подчеркнем, что в случаях, когда

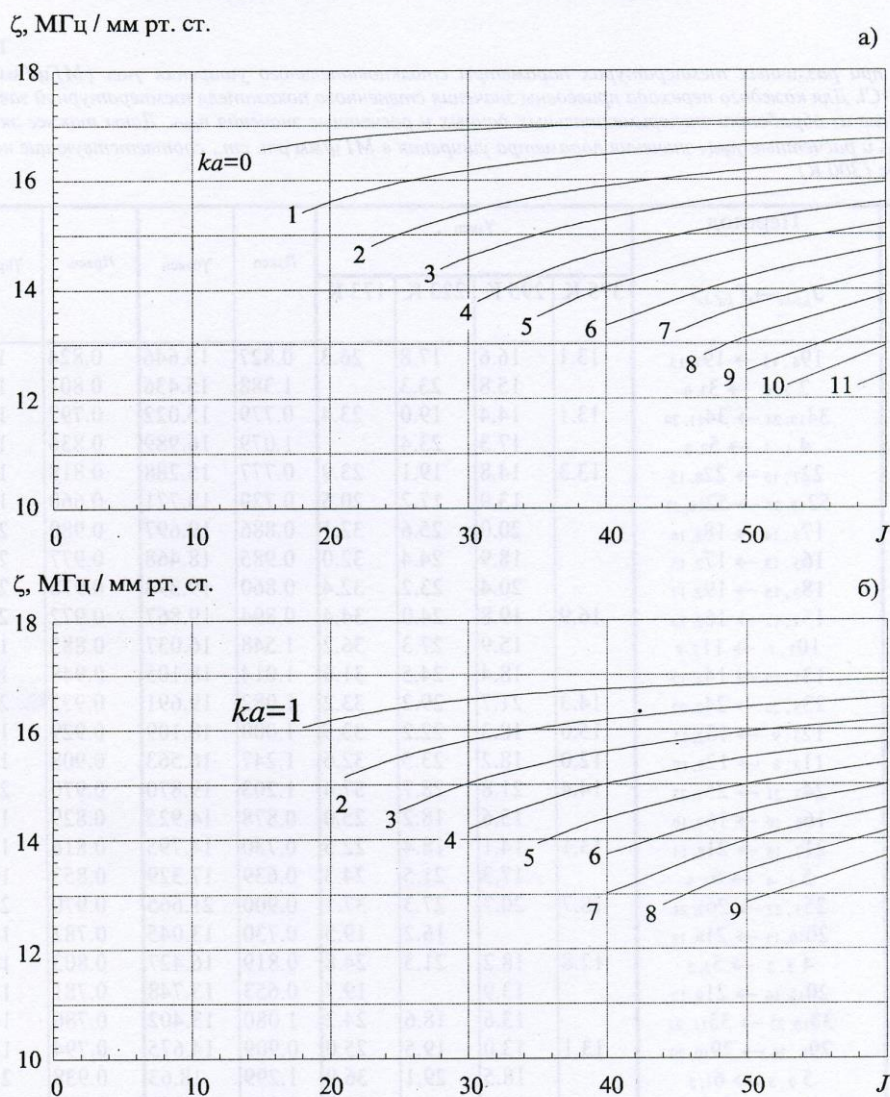


Рис. 4. Расчетные величины значений параметра столкновительной кросс-релаксации ζ в области "E": а) переходы Q-типа; б) переходы R-типа. Возле каждой кривой указано соответствующее значение квантового числа ka

состояния нижних уровней перехода лежат вблизи границ областей "A", "B" и "E", использовать предложенную методику определения параметров уширения линий нельзя. В этих узких переходных областях форма линий не является лоренцевой в принципе. Здесь форма линий дается формулой Бен-Ривена и профили можно рассчитать, предварительно вычислив γ , ζ и частоты ν_1 и ν_2 для линий, связанных кросс-релаксацией.

Температурная зависимость самоуширения линии обычно описывается соотношением

$$\gamma(T) = \gamma_0 (T/300)^{-n}. \quad (15)$$

Величины степенного показателя n для различных переходов определялись отдельно из экспериментальных данных и отдельно из расчетов. Они приведены в колонках 7 и 9 табл. 4.

Характерная зависимость $\gamma(T)$ показана на рис. 5. Для рассматриваемых переходов методом наименьших квадратов определялись два параметра в выражении (15): параметр столкновительного уширения линии при комнатной температуре γ_0 (соответствует полуширине линии при давлении 1 мм рт. ст.) и показатель степени n . Из табл. 4 видно, что величины γ_0 , найденные из обработки экспериментальных данных для четырех значений температур,

Таблица 4.

Измеренные при различных температурах параметры столкновительного уширения $\gamma_{\text{экс}}$ (МГц/мм рт. ст.) линий $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$. Для каждого перехода приведены значения степенного показателя температурной зависимости $n_{\text{экс}}$, найденные из обработки экспериментальных данных и расчетные значения $n_{\text{расч}}$. Даны также экспериментальные $\gamma_{\text{экс}}$ и расчетные $\gamma_{\text{расч}}$ значения параметра уширения в МГц/мм рт. ст., соответствующие комнатной температуре (300 К)

Частота, МГц	Переход $J_{ka'kc'} \rightarrow J'_{ka''kc''}$	$\gamma_{\text{экс}}$				$n_{\text{экс}}$	$\gamma_{0\text{экс}}$	$n_{\text{расч}}$	$\gamma_{0\text{расч}}$
		375 К	295 К	223 К	173 К				
52282	19 _{6,13} → 19 _{7,13}	13.1	16.6	17.8	26.3	0.827	15.646	0.824	15.89
55287	2 _{2,0} → 3 _{3,0}		15.8	23.3		1.388	15.436	0.801	18.65
59354	34 _{10,24} → 34 _{11,24}	13.1	14.4	19.0	23.4	0.779	15.022	0.797	15.22
59602	4 _{1,3} → 5 _{2,3}		17.3	23.4		1.079	16.989	0.836	19.36
61799	22 _{7,15} → 22 _{8,15}	13.3	14.8	19.1	23.9	0.777	15.288	0.818	15.55
64080	52 _{15,37} → 52 _{16,37}		13.9	17.2	20.5	0.729	13.771	0.660	14.28
64354	17 _{3,14} → 18 _{2,16}		20.0	25.6	32.1	0.886	19.697	0.980	20.94
64413	16 _{3,13} → 17 _{2,15}		18.9	24.4	32.0	0.985	18.468	0.977	20.71
64624	18 _{3,15} → 19 _{2,17}		20.4	23.2	32.4	0.860	19.394	0.978	21.13
64904	15 _{3,12} → 16 _{2,14}	16.9	19.8	24.0	34.4	0.894	19.867	0.972	20.45
66616	10 _{3,7} → 11 _{2,9}		15.9	27.3	36.2	1.548	16.037	0.885	18.62
67062	13 _{3,10} → 14 _{2,12}		18.4	24.5	31.6	1.014	18.105	0.948	19.71
68046	23 _{3,20} → 24 _{2,22}	14.3	21.7	29.2	33.2	1.082	19.691	0.972	21.75
68062	12 _{3,9} → 13 _{2,11}	15.0	18.3	22.2	33.5	1.000	18.109	0.929	19.31
68154	11 _{3,8} → 12 _{2,10}	12.0	18.2	23.5	32.6	1.247	16.563	0.908	18.95
68886	24 _{3,21} → 25 _{2,23}	14.4	21.8	28.7	37.4	1.203	19.870	0.970	21.83
69174	16 _{6,10} → 16 _{7,10}		15.6	18.2	25.0	0.878	14.925	0.829	15.82
69220	21 _{7,14} → 21 _{8,14}	13.1	14.1	18.4	22.5	0.730	14.795	0.816	15.11
69597	5 _{1,4} → 6 _{2,4}		17.3	21.5	24.3	0.639	17.329	0.853	19.25
69755	25 _{3,22} → 26 _{2,24}	18.7	20.7	27.3	37.1	0.900	21.665	0.970	21.90
70858	20 _{10,11} → 21 _{9,13}		16.2	16.2	19.5	0.730	13.045	0.782	14.98
70938	4 _{2,2} → 5 _{3,2}	12.8	18.2	21.3	24.8	0.819	16.427	0.803	18.45
71107	20 _{10,10} → 21 _{9,12}		13.9		19.7	0.653	13.748	0.781	14.97
71358	33 _{10,23} → 33 _{11,23}		13.6	18.6	24.2	1.080	13.402	0.786	14.94
72344	29 _{9,20} → 29 _{10,20}	13.1	13.0	19.5	25.0	0.909	14.675	0.794	15.06
72521	5 _{0,5} → 6 _{1,5}		18.5	29.1	36.9	1.299	18.63	0.938	21.21
72687	16 _{7,10} → 17 _{6,12}		14.1		23.8	0.981	13.869	0.834	16.36
73344	4 _{2,3} → 5 _{3,3}	14.5	18.9	22.3	26.9	0.774	17.788	0.846	19.12
74105	14 _{6,8} → 14 _{7,8}		12.4	19.6	24.0	1.244	12.581	0.829	15.93
75018	44 _{13,31} → 44 _{14,31}		14.2	19.5	21.2	0.757	14.504	0.724	14.49
75849	3 _{3,0} → 4 _{4,0}	13.7	18.3	21.0		0.813	16.976	0.783	17.22
75870	3 _{3,1} → 4 _{4,1}	13.1	16.0	20.7		0.881	15.883	0.784	17.23
75965	13 _{6,8} → 14 _{7,6}		15.4	18.6	21.6	0.635	15.292	0.827	16.01
76517	12 _{6,7} → 12 _{7,5}		15.4	16.2	21.1	0.583	14.707	0.827	15.98
76828	18 _{6,13} → 18 _{7,11}		16.8	18.9	25.1	0.747	16.110	0.840	16.46
76995	11 _{6,6} → 11 _{7,4}		15.3	19.0		0.774	15.102	0.823	15.91
78323	5 _{2,3} → 6 _{3,3}		16.6		25.6	0.812	16.375	0.788	18.25
78945	40 _{12,28} → 40 _{13,28}		12.8		21.1	0.937	12.600	0.707	14.63

практически совпадают с значениями γ , измеренными при 295 К.

Хотя для отдельных переходов n изменяется от 0.58 до 1.2, для большинства переходов величина n близка к среднему значению $n = 0.869$. МВ-теория дает предсказание среднего значения этого показателя для большинства переходов: $n = 0.857$. Выбор значения показателя в пределах $n = 0.857 \div 0.869$ можно рекомендовать для быстрого расчета температурных зависимостей линий самоуширения $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$.

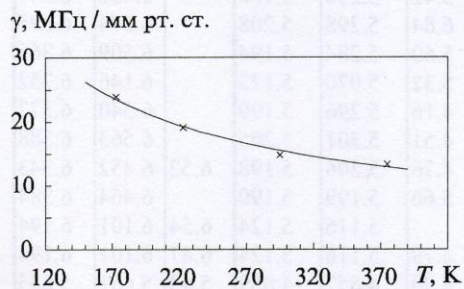


Рис. 5. Температурная зависимость параметра столкновительного самоуширения перехода $227,15 \rightarrow 228,15$ молекулы $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$. Сплошная кривая — расчет

по формуле $\gamma = \gamma_0(T/300)^{-n}$,

где $\gamma_0 = 15.29$ МГц/мм рт. ст., $n = 0.777$

2. Столкновительное уширение линий поглощения CHF_2Cl молекулами N_2 и O_2

Результаты измерений и расчетов уширения линий фреона-22 азотом и кислородом представлены в табл. 5 и 6. Две особенности полученных зависимостей γ — сильное сужение линий и слабая зависимость параметра столкновительного уширения от квантовых чисел J , k_a , k_c . Более узкими линии становятся из-за того, что N_2 и O_2 — молекулы с нулевым электрическим дипольным моментом, следовательно, главный вклад в уширение дает диполь-квадрупольное взаимодействие. Подобные исследования уширения линий полярных молекул OCS , SO_2 , H_2O и др., проведенные другими авторами, показали, что при одинаковом давлении возмущающего газа азот всегда дает несколько большее уширение в сравнении с кислородом. Этот эффект объясняется большим значением квадрупольного момента у молекулы N_2 . Принято считать, что прецизионное измерение столкновительного уширения линий полярных молекул с неполярными позволяет, опираясь на подходящие теории (АТС

и МВ), определить квадрупольный момент неполярных молекул. По сути дела, обработка результатов эксперимента сводится к такой подгонке фигурирующей в расчетах величины q (квадрупольного момента), что расчетные данные наилучшим образом согласуются с экспериментальными. Следует заметить, что данный метод определения квадрупольных моментов нельзя отнести к разряду таких точных методов как, например, метод определения дипольных моментов из наблюдения эффекта Штарка в спектрах полярных молекул под воздействием статических электрических полей. Определенные описанным выше методом значения q для азота и кислорода по данным различных авторов [16] лежат в пределах:

$$q_{\text{N}_2} (\text{АТС}) = (1,5 \div 3,5) \text{ D } \text{\AA};$$

$$q_{\text{O}_2} (\text{МВ}) = (0,2 \div 1,0) \text{ D } \text{\AA}.$$

В наших расчетах мы также использовали величину q в качестве подгоночного параметра. В итоге получены значения квадрупольного момента молекулы азота: с использованием АТС-теории $q_{\text{N}_2} (\text{АТС}) = 1,52 \text{ D } \text{\AA}$, а по МВ-теории $q_{\text{N}_2} (\text{МВ}) = 1,2 \text{ D } \text{\AA}$. Аналогично, для кислорода: $q_{\text{O}_2} (\text{АТС}) = 1,0 \text{ D } \text{\AA}$; $q_{\text{O}_2} (\text{МВ}) = 0,8 \text{ D } \text{\AA}$.

Полученные нами значения квадрупольных моментов как для азота, так и для кислорода несколько превышают величины, найденные авторами работы [11], проводившими подобные эксперименты. Для объяснения такого расхождения можно предложить ряд причин. В частности, мы учли вклад в уширение только диполь-квадрупольного взаимодействия. Если авторы работы [11] в своих расчетах учитывали также квадруполь-квадрупольное и другие взаимодействия высших порядков, то, естественно, роль главного взаимодействия, которая обуславливает величину q , будет несколько ослаблена, что приведет к меньшему значению q .

Температурные зависимости параметра уширения линии $\gamma(T)$ при столкновениях молекул CHF_2Cl с азотом и кислородом также описываются выражением (15) со своими значениями величин γ_0 и показателей n для азота и кислорода соответственно.

Слабая зависимость величин γ_0 от квантовых чисел в обоих случаях взаимодействия позволяет в первом приближении принять для азота $\gamma_0 = 4.4$ МГц/мм рт. ст., а для кислорода $\gamma_0 = 3.5$ МГц/мм рт. ст. Таким образом, в расчетах, не требующих высокой точности, можно игнорировать зависимость параметров столкновительного уширения от квантовых чисел и ограничиться усредненными значениями

Таблица 5.

Результаты измерений ($\gamma_{\text{эксп}}$) и расчетов ($\gamma_{\text{МВ}}$ и $\gamma_{\text{АТС}}$) параметров столкновительного уширения в МГц/мм рт. ст. линий поглощения $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$ в случае уширения азотом, полученные для трех температур

Частота, МГц	Переход $J_{k_a, k_c} \rightarrow J'_{k'_a, k'_c}$	T=295 К			T=223 К			T=173 К		
		$\gamma_{\text{эксп}}$	$\gamma_{\text{АТС}}$	$\gamma_{\text{МВ}}$	$\gamma_{\text{эксп}}$	$\gamma_{\text{АТС}}$	$\gamma_{\text{МВ}}$	$\gamma_{\text{эксп}}$	$\gamma_{\text{АТС}}$	$\gamma_{\text{МВ}}$
52282	19 _{6, 13} → 19 _{7, 13}		4.172	4.096	4.86	5.257	5.178	5.83	6.349	6.302
59602	4 _{1, 3} → 5 _{2, 3}		4.032	4.076	5.21	5.183	5.188	6.36	6.440	6.381
64354	17 _{3, 14} → 18 _{2, 16}		4.095	4.077	4.17	5.203	5.164		6.345	6.314
64413	16 _{3, 13} → 17 _{2, 15}		4.104	4.078	4.72	5.226	5.170		6.384	6.324
64624	18 _{3, 15} → 19 _{2, 17}		4.085	4.073	4.80	5.179	5.158		6.303	6.302
64904	15 _{3, 12} → 16 _{2, 14}		4.114	4.083	5.42	5.250	5.180		6.432	6.340
66616	10 _{3, 7} → 11 _{2, 9}		4.110	4.093	6.84	5.298	5.208		6.574	6.395
67062	13 _{3, 10} → 14 _{2, 12}		4.120	4.088	5.60	5.284	5.194		6.509	6.365
68046	23 _{3, 20} → 24 _{2, 22}		4.027	4.055	5.32	5.070	5.123		6.146	6.252
68062	12 _{3, 9} → 13 _{2, 11}		4.121	4.090	4.16	5.296	5.199		6.540	6.377
68154	11 _{3, 8} → 12 _{2, 10}		4.118	4.093	4.51	5.301	5.205		6.563	6.388
69174	16 _{6, 10} → 16 _{7, 10}		4.181	4.105	4.76	5.306	5.198	6.52	6.452	6.343
69597	5 _{1, 4} → 6 _{2, 4}		4.040	4.078	5.60	5.199	5.190		6.464	6.384
70858	20 _{10, 11} → 21 _{9, 12}		4.120	4.075	5.116	5.116	5.124	6.54	6.101	6.194
71107	20 _{10, 10} → 21 _{9, 12}	4.31	4.120	4.075	4.79	5.116	5.124	6.47	6.101	6.194
71358	33 _{10, 23} → 33 _{11, 23}	4.34	3.838	3.907	3.90	4.657	4.859	5.43	5.461	5.835
72344	29 _{9, 20} → 29 _{10, 20}	4.47	4.015	4.035	4.58	4.918	5.042	5.59	5.798	6.075
72521	5 _{0, 5} → 6 _{1, 5}	4.97	4.024	4.067		5.169	5.170	6.18	6.411	6.355
73344	4 _{2, 3} → 5 _{3, 3}	4.68	4.048	4.081	6.21	5.211	5.197	5.70	6.479	6.390
74105	14 _{6, 8} → 14 _{7, 8}	4.86	4.149	4.105	5.08	5.288	5.207	6.59	6.454	6.359
75018	44 _{13, 31} → 44 _{14, 31}		3.650	3.898	4.50	4.421	4.838	6.34	5.218	5.798
75965	13 _{6, 8} → 13 _{7, 6}	4.66	4.185	4.106	5.27	5.340	5.210	7.62	6.533	6.364
76517	12 _{6, 7} → 12 _{7, 5}	4.66	4.186	4.106		5.354	5.212	7.17	6.563	6.370
76995	11 _{6, 6} → 11 _{7, 4}	4.53	4.188	4.107		5.366	5.215	6.99	6.592	6.376
76828	18 _{6, 13} → 18 _{7, 11}	4.32	4.163	4.096		5.255	5.182	6.58	6.358	6.312

этих величин. Температурную зависимость в любом случае следует учитывать. При этом для азота выбирается показатель $n=0.62$, а для кислорода – $n = 0.608$.

V. Заключение

1. Измерения параметров столкновительного самоуширения линий поглощения молекул $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$, проведенные в широком диапазоне квантовых чисел и температур, и сопоставление их с расчетами методами АТС- и МВ-теорий позволяют предложить простой способ определения этого важного параметра для любых переходов вращательного спектра этой молекулы. Таких переходов тысячи, а параметр столкновительного уширения линии поглощения при $T \approx 300$ К может изменяться для различных переходов от 5 МГц/мм рт. ст. до 23 МГц/мм рт. ст. Диапазон разброса величины γ почти в два раза увеличивается с изменением температуры газа от -100 до $+100$ °С. Следовательно, вводить для расчета интенсивности спектра поглощения ка-

кую-то усредненную величину γ для всех переходов было бы грубой ошибкой.

Нами показано хорошее согласие измеренных значений ширины линии с расчетами по теории МВ в широком диапазоне температур. Это согласие – основа для предложенной методики быстрого и довольно точного определения ширины линии по расчетному семейству кривых $\gamma(J, k_a, k_c)$ для переходов Q и R типов с учетом найденного значения показателя степени функции, описывающего температурную зависимость (15).

2. Подтвержден эффект резкого сужения линий $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$, подверженных столкновительной кросс-релаксации. Ширина таких переходов не описывается непосредственно методами АТС- и МВ-теорий, которые позволяют находить только диагональные элементы матрицы релаксации γ . Для линий, подверженных кросс-релаксации, ширина линии будет определяться разностью $\bar{\gamma} = \gamma - \zeta$, где вычитаемое ζ (недиагональный элемент матрицы релаксации) может быть формально рассчитано

Таблица 6.

Результаты измерений ($\gamma_{\text{экср}}$) и расчетов ($\gamma_{\text{МВ}}$ и $\gamma_{\text{АТС}}$) параметров столкновительного уширения в МГц/мм рт. ст. линий поглощения $\text{CHF}_2^{35}\text{Cl}$ в случае уширения кислородом для трех температур

Частота, МГц	Переход $J_{ka, kc} \rightarrow J'_{ka', kc'}$	T=295 К			T=223 К			T=173 К		
		$\gamma_{\text{экср}}$	$\gamma_{\text{АТС}}$	$\gamma_{\text{МВ}}$	$\gamma_{\text{экср}}$	$\gamma_{\text{АТС}}$	$\gamma_{\text{МВ}}$	$\gamma_{\text{экср}}$	$\gamma_{\text{АТС}}$	$\gamma_{\text{МВ}}$
52282	19 _{6, 13} → 19 _{7, 13}	3.77	3.227	3.387		4.092	4.276	4.04	4.972	5.212
59602	4 _{1, 3} → 5 _{2, 3}	3.86	3.095	3.361	3.92	3.953	4.258	5.43	4.880	5.220
64354	17 _{3, 14} → 18 _{2, 16}		3.158	3.367	3.57	4.014	4.257		4.902	5.196
64413	16 _{3, 13} → 17 _{2, 15}		3.161	3.368	3.82	4.024	4.261		4.923	5.201
64624	18 _{3, 15} → 19 _{2, 17}		3.154	3.365	3.62	4.004	4.253		4.881	5.190
64904	15 _{3, 12} → 16 _{2, 14}		3.164	3.371	3.59	4.035	4.266		4.947	5.209
66616	10 _{3, 7} → 11 _{2, 9}		3.148	3.376	6.70	4.036	4.278		4.995	5.235
67062	13 _{3, 10} → 14 _{2, 12}		3.162	3.374	3.58	4.045	4.273		4.980	5.221
68046	23 _{3, 20} → 24 _{2, 22}		3.127	3.356	2.86	3.945	4.236		4.786	5.159
68062	12 _{3, 9} → 13 _{2, 11}		3.159	3.375	3.27	4.046	4.275		4.991	5.226
68154	11 _{3, 8} → 12 _{2, 10}		3.155	3.376	3.19	4.043	4.278		4.997	5.232
69174	16 _{6, 10} → 16 _{7, 10}	3.75	3.221	3.390		4.103	4.287	5.04	5.012	5.230
69597	5 _{1, 4} → 6 _{2, 4}		3.100	3.362	3.82	3.963	4.260		4.896	5.220
70858	20 _{10, 11} → 21 _{9, 12}		3.219	3.381		4.041	4.256	5.29	4.857	5.165
71107	20 _{10, 10} → 21 _{9, 12}	3.69	3.219	3.381	3.72	4.041	4.256	5.70	4.857	5.165
71358	33 _{10, 23} → 33 _{11, 23}	3.42	3.067	3.280		3.770	4.099	4.41	4.465	4.947
72344	29 _{9, 20} → 29 _{10, 20}	3.78	3.175	3.365		3.937	4.220	4.69	4.694	5.099
72521	5 _{0, 5} → 6 _{1, 5}	3.84	3.090	3.354		3.944	4.247	4.57	4.863	5.199
73344	4 _{2, 3} → 5 _{3, 3}		3.105	3.365	4.26	3.971	4.264	5.42	4.908	5.225
74105	14 _{6, 8} → 14 _{7, 8}	4.00	3.193	3.390		4.076	4.291	5.14	4.994	5.235
75018	44 _{13, 31} → 44 _{14, 31}	3.35	2.957	3.298		3.610	4.121	4.73	4.285	4.983
75965	13 _{6, 8} → 13 _{7, 6}	3.15	3.215	3.390		4.109	4.291	5.52	5.043	5.237
76517	12 _{6, 7} → 12 _{7, 5}	3.15	3.213	3.390		4.112	4.292	5.89	5.055	5.239
76995	11 _{6, 6} → 11 _{7, 4}	4.03	3.212	3.391		4.114	4.293	5.36	5.066	5.241
76828	18 _{6, 13} → 18 _{7, 11}	3.99	3.217	3.386		4.084	4.277	5.23	4.968	5.215

методами АТС-теории. Такой расчет нами сделан и представлен графическим материалом, позволяющим определить ширины линий для переходов с сильной столкновительной кросс-релаксацией.

3. Решаются практически важные вопросы по определению величин параметров столкновительного уширения линий фреона-22 молекулами N_2 и O_2 в широком диапазоне температур (если воспользоваться значениями, усредненными в области квантовых чисел параметров γ_{N_2} и γ_{O_2} , а также показателем степенной зависимости ширины линии от температуры). Возможность введения здесь усредненных значений обусловлена сравнительно слабым разбросом $\gamma_{\text{N}_2, \text{O}_2}(J, k_a, k_c)$ и слабым влиянием кросс-релаксации. В то же время температурной зависимостью пренебречь нельзя. Полученные значения параметров γ_{N_2} , γ_{O_2} и значения соответствующих температурных степенных показателей позволяют находить па-

раметры уширения линий фреона-22 воздухом при различных давлениях и температурах.

Благодарности

Это исследование выполнено при финансовой поддержке грантом INTAS – UA – 95 – 187.

Авторы выражают признательность профессору G. Duxbury за внимание к работе и полезные дискуссии, а также доктору C. Degli Esposti за помощь на начальном этапе работ.

Литература

1. M. R. Gunson, M. M. Abbas, M. C. Abrams et al. Geophys. Res. Lett. 1996, **23**, No. 17, pp. 2333-2336.
2. G. Cazzoli, L. Cludi, G. Cotti et al. J. Chem. Phys. 1995, **102**, No. 3, pp. 1149-1156.
3. G. Cazzoli, L. Cludi, G. Cotti et al. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1994, **52**, No. 6, pp. 847-855.

4. P. Varanasi, Z. Li, V. Nemtchinov, A. Cherukuri. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1994, **52**, pp. 323-331.
5. D. T. Cramb, Y. Bos, H. M. Jemson et al. *J. Molec. Struct.* 1988, **190**, pp. 387-400.
6. H. M. Pickett. *Appl. Opt.* 1980, **19**, pp. 2745-2754.
7. P. W. Anderson. *Phys. Rev.* 1949, **76**, pp. 647-651.
8. C. J. Tsao, B. Curnutte. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1962, **2**, pp. 41-91.
9. Ч. Таунс, А. Шавлов. *Радиоспектроскопия*. Москва, Ин. лит-ра, 1959, 756 с.
10. J. K. G. Watson. *J. Molec. Spectrosc.* 1980, **80**, pp. 411-423.
11. G. Cazzoli, G. Cotti, C. Degli Esposti, A. Guarnieri. *J. Molec. Spectrosc.* 1993, **159**, pp. 127-136.
12. W. Gordy, R. L. Cook. *Microwave molecular spectra*. New York, Wiley, 3rd ed. 1984, 929 p.
13. J. S. Murphy, J. E. Boggs. *J. Chem. Phys.* 1967, **47**, No. 2, pp. 691-702.
14. A. Ben-Reuven. *Phys. Rev.* 1966, **145**, No. 1, pp. 7-22.
15. М. Р. Черкасов. *Оптика и спектроскопия*. 1976, **40**, №1, с. 7-13.
16. Krishnaji, V. *Prakash. Rev. Modern Phys.* 1966, **38**, No. 4, pp. 690-709.

Collisional Broadening of Rotational Spectrum Lines of CHF₂³⁵Cl Molecule

S. F. Dyubko, V. A. Efremov, A. A. Katrich,
E. A. Alekseev, V. G. Gerasimov,
M. N. Efimenko, V. V. Ilyushin

In millimeter wave range we have measured the values of broadening parameters for CHF₂³⁵Cl molecule in cases of self-collisional broadening and broadening by collision with N₂ and O₂. The measurements were made for more than 40 rotational transitions of R and Q type in the temperature range from -100 to +100°C. Obtained experimental results were compared with extensive calculations from ATC and MB theories. If one takes into account only dipole-dipole interaction, the MB theory gives the best agreement for the self-collisional broadening of CHF₂Cl lines.

Based on the results of present investigation a simple method is proposed for evaluation of broadening coefficient for broadening of CHF₂³⁵Cl lines by collision with N₂, O₂, and air as well as for self-collisional broadening.

Transition	ν ₁ (cm ⁻¹)	ν ₂ (cm ⁻¹)	ν ₃ (cm ⁻¹)	ν ₄ (cm ⁻¹)	ν ₅ (cm ⁻¹)	ν ₆ (cm ⁻¹)	ν ₇ (cm ⁻¹)	ν ₈ (cm ⁻¹)	ν ₉ (cm ⁻¹)	ν ₁₀ (cm ⁻¹)
10-10	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
11-11	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
12-12	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
13-13	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
14-14	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
15-15	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
16-16	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
17-17	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
18-18	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
19-19	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
20-20	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
21-21	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
22-22	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
23-23	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
24-24	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
25-25	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
26-26	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
27-27	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
28-28	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
29-29	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
30-30	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
31-31	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
32-32	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
33-33	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
34-34	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
35-35	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
36-36	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
37-37	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
38-38	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
39-39	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121
40-40	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121	4121