

تأثير درجات الحرارة المرتفعة على الامتصاص المحرض بالتصادم للأوكسجين الغازي (O_2-O_2) ومزائج من غازي الأوكسجين والازوت (O_2-N_2) في منطقة الطول الموجي $1.06 \mu m$

عصام الجغامي و يحيى محظية و نعمان الصباغ

قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

تاريخ الإيداع 2012/06/27

قبل للنشر في 2012/11/05

الملخص

جرى قياس الامتصاص المحرض بالتصادم للأوكسجين الصافي ومزيج من غازي الأوكسجين والازوت ودراسته مخبرياً، في منطقة الطول الموجي $1.06 \mu m$ ، باستخدام مقياس الطيف الضوئي Cary 5000 مع خلية امتصاص غازية بطول مسار $9.6 m$. بلغت نسب مزج الأوكسجين في المزيج 20% و 50% و 80%، وذلك عند ضغوط من 1 حتى 25 bar، وبدرجات حرارة 298، 323، 348 و 373 K. وُجد أن شريط الامتصاص غير متناظر ويظهر على هيئة امتصاص عريض ومستمر تقع قمته العظمى عند $1.06 \mu m$ ، ولا يبدي أية بنية دورانية. يعزى الامتصاص المدروس للانتقال ${}^3\Sigma_g^-(u=0) \leftarrow {}^3\Sigma_g^-(u=0) + {}^1\Delta_g(u=1)$ وهو انتقال محرض بالتصادم Collision Induced Absorption (CIA) في جزيئات الأوكسجين (O_2-O_2). جرى التحقق من صحة ذلك عن طريق دراسة تغيرات الامتصاصية التكاملية بدلالة الضغط، إذ تبين أنها تتغير تربيعياً مع الضغط. فضلاً عن ذلك، تتناقص الامتصاصية التكاملية تناقصاً خطياً بازدياد درجة الحرارة في كامل مجال الضغوط المدروسة. بينت أطياف امتصاص الأوكسجين، في منطقة الأطوال الموجية المدروسة في المزيج، أن تأثير جزيئات الازوت كشريك تصادمي أقل بكثير جداً من تأثير جزيئات الأوكسجين O_2 نفسها. يختفي شريط الامتصاص هذا ضمن الضجيج عند درجات حرارة أعلى من 348 K، وفي حالة الضغوط المنخفضة الأقل من 5 bar، في حين يبقى واضحاً عند الضغوط العليا.

الكلمات المفتاحية: الامتصاصية التكاملية، الامتصاص في منطقة تحت الأحمر القريب، الامتصاص المحرض بالتصادم، الأزواج (O_2-O_2)، (O_2-N_2).

The influence of elevated temperature on Collision induced absorption in gaseous oxygen (O_2-O_2) and mixtures of oxygen and nitrogen gases (O_2-N_2) in the wavelength range of $1.06 \mu m$

E. Al Jghami; Y. Mahzia and N. Alsabbagh

Department of Physics, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria

Received 27/06/2012

Accepted 05/11/2012

ABSTRACT

Collisions induced absorption spectra of pure oxygen and gaseous mixtures of oxygen and nitrogen were measured at laboratory and studied, in the region of $1.06 \mu m$, using Cary 5000 spectrophotometer, and White absorption gas cell with a path length fixed at 9.6 m. The mixing ratio of oxygen in nitrogen were 20%, 50% and 80%, at temperature 298, 323, 348, 373 K and pressures between 1 and 25 bar. The absorption band was centered at $1.06 \mu m$, and raised as a wide continuum absorption, and did not show any rotational structure. The studied absorption can be attributed to the transition ${}^1\Delta_g(u=1) + {}^3\Sigma_g^-(u=0) \leftarrow {}^3\Sigma_g^-(u=0) + {}^3\Sigma_g^-(u=0)$, and it's a collision induced absorption CIA between oxygen molecules (O_2-O_2). To validate this, we studied the variation of integrated absorbance in terms of temperature and pressure. It was found that, they vary linearly with temperature and quadratically with pressure. The absorption spectra of oxygen in mixture in this wavelength range, were shown that the effect of nitrogen molecules, as a collision partner, is greatly less than the effect of oxygen molecules O_2 themselves. This absorption band disappeared within the noise at temperature higher than 348 K, and when the pressure is lower than 5 bar, while it is still clear at higher pressure.

Key words: Integrated absorbance, Near infrared absorption, Collision-induced absorption (CIA), Pairs(O_2-O_2), (O_2-N_2).

المقدمة

يمتلك الأوكسجين الجزيئي (O_2) شرائط امتصاص في أنحاء مختلفة من الطيف الكهرطيسي تمتد من منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة (NIR) إلى منطقة فوق البنفسجي (UV). يُبدي بعض هذه الشرائط خصائص طيفية مستمرة، نسبت سابقاً إلى الجزيئات المزدوجة (O_2)₂، أو المعقدات التصادمية (O_2-O_2)، وتعرف حالياً باسم الامتصاص المحرض بالتصادم CIA. يحصل في منطقة تحت الأحمر القريب، إلى جانب شريط الامتصاص الناجم عن الانتقال الإلكتروني الاهتزازي الواقع في منطقة الأطوال الموجية $1.27 \mu m$ ، شريط امتصاص ينجم عن الانتقال الإلكتروني الاهتزازي $^1\Delta_g(u=1) + ^3\Sigma_g^-(u=0) \leftarrow ^3\Sigma_g^-(u=0) + ^3\Sigma_g^-(u=0)$. تتشكل الحالة المثارة من جزيئين من جزيئات الأوكسجين O_2 ، أحدهما في الحالة الأساسية $^3\Sigma_g^-(u=0)$ والآخر في الحالة المثارة $^1\Delta_g(u=1)$. يعزى هذا الانتقال إلى الامتصاص المحرض بالتصادم في الجزيئات (O_2-O_2)، وتقع قمة امتصاصه عند $(1.06\mu m)$ 9700 cm^{-1} ، ولا يمتلك هذا الشريط أية بنية دورانية، ويظهر على هيئة امتصاص عريض ومستمر، لكنه أخفض من حيث الشدة والعرض الكامل من الشريط $1.27 \mu m$ [1,2].

وفقاً لقواعد إشعاع رباعي الأقطاب الكهربائي، يمكن أن تحصل بعض الانتقالات الانتقائية في جزيء واحد، أو جزيئين من جزيئات الأوكسجين، في أثناء التصادم وتظهر على هيئة انتقالات محرّضة بالتصادم. لكن التصادم ليس مقصوراً على جزيئات الأوكسجين فيما بينها فقط، بل يمكن أن تحصل الانتقالات المحرّضة بالتصادم عند تصادم الأوكسجين مع جزيئات أخرى، ومثلاً على ذلك الأزوت وغيرها [3]. يحصل امتصاص الأوكسجين في منطقة تحت الأحمر القريب، نتيجة لإثارة جزيء أوكسجين واحد فقط من المعقد التصادمي، لذلك من الممكن أن يكون أحد شركاء التصادم جزيئات الغازات المحتواة في الغلاف الجوي. تبين الدراسات المرجعية أن الأزواج (O_2-N_2) و (O_2-H_2O) وغيرها، تمتلك تأثيراً مهماً في عمليات النقل الإشعاعي radiation transfer الحاصلة في الغلاف الجوي. فعلى سبيل المثال، يؤدي تغيير نسب مزج بخار الماء في الغلاف الجوي باختلاف الارتفاع عن سطح الأرض، على نحو كبير، إلى تغيير كبير في نسبة امتصاص الإشعاع بسبب المعقدات (O_2-H_2O) [4].

لوحظت الانتقالات الواقعة في منطقة تحت الأحمر في طيف امتصاص الأوكسجين السائل في ثلاثينيات القرن العشرين. منذ ذلك الحين كانت هذه الشرائط موضع اهتمام كثير من الباحثين، نظراً إلى أنها انتقالات محظورة وفقاً لقواعد اصطفاء السبين والتناظر [1]. يتطلب الحصول على هذه الشرائط استخدام مسارات ضوئية طويلة جداً، أو دراستها عند ضغوط مرتفعة. لكن تطور التقنيات الطيفية، وعلى وجه الخصوص تطور الكواشف وزيادة حساسيتها ودقتها، سمح بتسجيل هذه الانتقالات ودراستها في الأوكسجين الغازي عند ضغوط قريبة من الضغط الجوي.

استخدمت في دراسة هذه الانتقالات تقنيات طيفية مختلفة، على سبيل المثال، سجل مؤلفو العمل [5] طيف امتصاص الأوكسجين الغازي عند ضغوط وصلت إلى 55bar وعند درجة حرارة الغرفة، باستخدام خلية ذات طول مسار يبلغ 89.5cm، ومصور طيف مزود بمنبع هالوجيني وكاشف مؤلف من صفيح من الثنائيات. حدد المؤلفون مواقع قمم الامتصاص والعرض الكامل عند منتصف القمة والمقطع العرضي للامتصاص. استخدم مؤلفو العمل [6] مطيافية تحويل فورييه للحصول على شرائط امتصاص الأوكسجين الغازي ومزيج بنسب مختلفة من الأوكسجين والأزوت في منطقة تحت الأحمر والمرئي من الطيف، وذلك عند درجات حرارة منخفضة وضغط كلي يساوي 1 bar. حدّد المؤلفون شدة الامتصاص التكاملي والمقطع العرضي للامتصاص، واستنتجوا أن الامتصاص في منطقة الأطوال الموجية $1.06 \mu\text{m}$ يعزى إلى امتصاص كل من الجزيئات O_2 والأزواج (O_2-O_2) و (O_2-N_2) ، وذلك استناداً إلى طريقة فصل نظرية تعتمد على استخدام عملية موازنة لشريط الامتصاص مع مجموع تابعين اثنين من توابع بروفيل فويغنت. لكن من الضروري الإشارة إلى أنه عند ضغوط مرتفعة من مرتبة المقدار 50 bar يؤدي التصادم دوراً كبيراً في تعريض شريط الامتصاص، ولفهم امتصاص الأوكسجين في الغلاف الجوي، من الضروري دراسة هذا الشريط عند ضغوط أخفض [7].

من ناحية أخرى، تفقر المراجع العلمية إلى دراسة تأثيرات درجات الحرارة المرتفعة في شرائط امتصاص الأوكسجين، إذ تركز غالبية الدراسات على دراسة الامتصاص عند درجات حرارة منخفضة، حيث تزداد الامتصاصية وينخفض الضجيج، ويصبح بالإمكان تسجيل هذه الشرائط. لكن في درجات حرارة أعلى من درجة حرارة الغرفة، يتطلب تسجيل شرائط الامتصاص المحرض بالتصادم للأوكسجين الغازي في مجال تحت الأحمر القريب، استخدام ضغوط مرتفعة، أو مسارات طويلة جداً. لكن أصبح بالإمكان الحصول على هذه الشرائط تجريبياً في المختبر، باستخدام خلية غازية متعددة المسارات يمكن التحكم بدرجة حرارتها. يمكن باستخدام هذه الخلية الحصول على شروط قريبة من تلك الشروط الملاحظة في الغلاف الجوي من ضغط ودرجة حرارة [8,9].

هدف البحث وأهميته

هدفت هذه الدراسة المخبرية إلى إظهار تأثير درجات الحرارة المرتفعة في الامتصاص المحرض بالتصادم في كل من الأوكسجين الغازي الصافي وفي مزائج من غاز الأوكسجين والأزوت بنسب مختلفة، وذلك في منطقة الطول الموجي $1.06 \mu\text{m}$ ، في مجال الضغوط من 1 حتى 25 bar. يمكن أن تسهم النتائج المستخلصة من هذا البحث في إظهار تأثير الأزوت في تشكيل طيف امتصاص الأوكسجين في طبقات الغلاف الجوي المختلفة. إن إغفال امتصاص الأوكسجين في الغلاف الجوي في هذه المنطقة، والمناطق

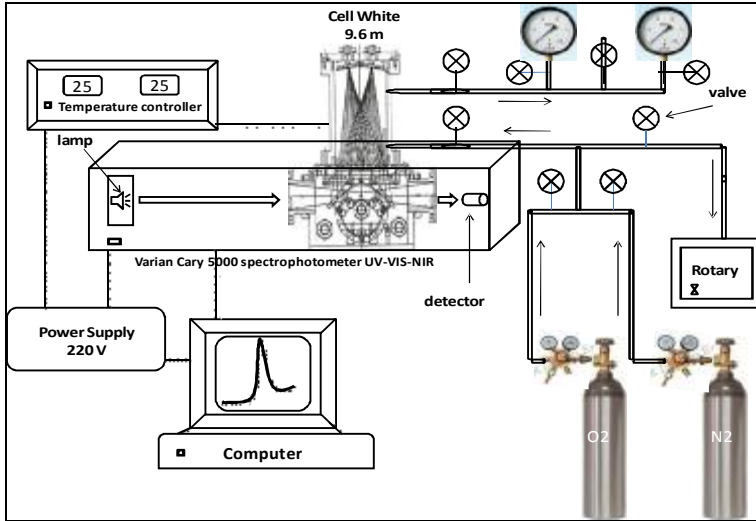
الأخرى من الطيف، يقود إلى تخفيض مقدار النقل الإشعاعي المستخدم في نمذجة الغلاف الجوي، وبالنتيجة عدم دقة التنبؤات المناخية [3].

العمل التجريبي

أجريت القياسات التجريبية في مخبر المطيافية في قسم الفيزياء من كلية العلوم بجامعة دمشق باستخدام مقياس الطيف الضوئي Cary 5000 وخلية غازية متعددة المسارات. سُجل طيف الامتصاص في مجال الأطوال الموجية 1010 nm – 1100 nm، بنمط قياس تصحيح خط القاعدة، وعند عرض حزمة طيفي لمقياس الطيف يساوي 0.5 nm، وسرعة مسح 10 nm/min.

بلغت نقاوة كل من غاز الأوكسجين والأزوت 99.999%، واستخدمت لتسجيل أطياف الامتصاص خلية White ذات مسارات ضوئية متعددة، وقد بلغ طول المسار الضوئي المستخدم لإنجاز القياسات 9.6 m. زُودت الخلية بنوافذ sapphire تمتلك نفوذية تساوي قرابة 96% في المجال من 200nm حتى 2500nm، وتتحمل ضغوطاً تصل حتى 60 bar. لضمان إجراء القياسات عند درجات حرارة ثابتة، جرى استخدام منظم درجة حرارة من شركة WATLOW، مجهز للتوصيل مع الخلية الغازية من خلال حساسات حرارية تصل دقتها إلى ± 0.1 °C. قبل تسجيل كل طيف جرى تخلية الخلية باستخدام مضخة دوارنية زيتية من شركة Edward، تعطي تخلية تصل إلى 1×10^{-2} Torr.

يبين الشكل (1) طريقة توصيل الخلية الغازية. جرى توصيل الخلية مع أسطوانات الغاز ومضخة التخلية والمنظم الحراري باستخدام أنابيب وتوصيلات مناسبة للعمل عند ضغوط مرتفعة. زُودت أسطوانات الغاز بمنظمات ضغط ومقاييس ضغط مناسبة.



الشكل (1) المجموعة التجريبية المستخدمة للحصول على أطياف الامتصاص.

يجري قياس طيف الامتصاص على مرحلتين. في المرحلة الأولى يسجل طيف الخلفية بعد تفريغ الخلية بواسطة المضخة الدورانية الزيتية، ويحفظ في مقياس الطيف على هيئة طيف لخط القاعدة. أما في المرحلة الثانية فيُسجل طيف الامتصاص على مقياس الطيف الذي يعطي طيف الامتصاص الصرف للغاز المدروس، مطروحاً منه طيف خط القاعدة المسجل في المرحلة الأولى. تكرر المرحلتان الأولى والثانية لدى تسجيل الطيف عند ضغوط ونسب مزج ودرجات حرارة مختلفة للغازات المدروسة. يبين الجدول (1) قيم كل من ضغط الأوكسجين والأزوت والضغط الكلي والنسب المئوية للمزج المستخدمة في إنجاز هذا العمل.

الجدول (1) قيم الضغط الكلي ونسبة الأوكسجين في المزيج الغازي.

O ₂ Pressure (bar)	N ₂ Pressure (bar)	Total Pressure (bar)	Mixing Ratio %	O ₂ Pressure (bar)	N ₂ Pressure (bar)	Total Pressure (bar)	Mixing Ratio %
1	0	1	100	5	20	25	20
1	1	2	50	8	0	8	100
1	4	5	20	8	2	10	80
2	0	2	100	8	8	16	50
2	2	4	50	10	0	10	100
2	8	10	20	10	10	20	50
3	0	3	100	12	0	12	100
3	3	6	50	12	3	15	80
3	12	15	20	12	12	24	50
4	0	4	100	15	0	15	100
4	1	5	80	16	0	16	100
4	4	8	50	16	4	20	80
4	16	20	20	20	0	20	100
5	0	5	100	20	5	25	80
5	5	10	50	25	0	25	100

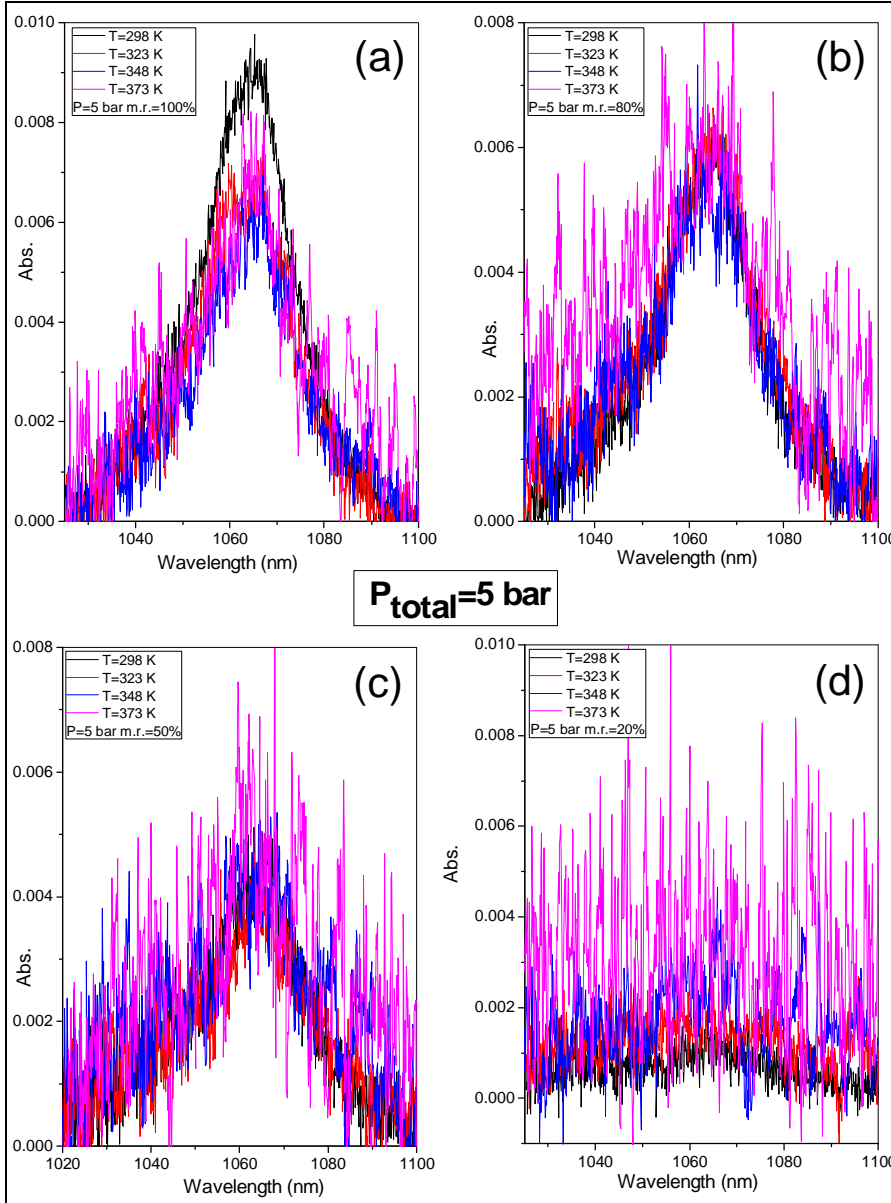
النتائج والمناقشة

سُجل طيف امتصاص الأوكسجين الصافي ومزائج بنسب مختلفة من الأوكسجين والأزوت في منطقة الأطوال الموجية 1065 nm، عند ضغوط من 1 bar حتى 25 bar ودرجات حرارة مختلفة. تبين الأشكال (2) و(3) و(4) نماذج من نتائج قياسات طيف امتصاص الأوكسجين الصافي والأوكسجين في مزائج بنسب 20% و 50% و 80% مع الأزوت، عند ضغوط 5 bar و 15 bar و 25 bar، ودرجات حرارة 298 K و 323 K و 348 K و 373 K. يظهر في هذه المنطقة من الطيف شريط امتصاص عريض ومستمر، لا يمتلك أية بنية طيفية، تقع قمة امتصاصه العظمى عند طول الموجة 1065 ± 0.2 nm. يمتلك هذا الشريط عدم تناظر كبيراً، ويبلغ العرض الكامل عند

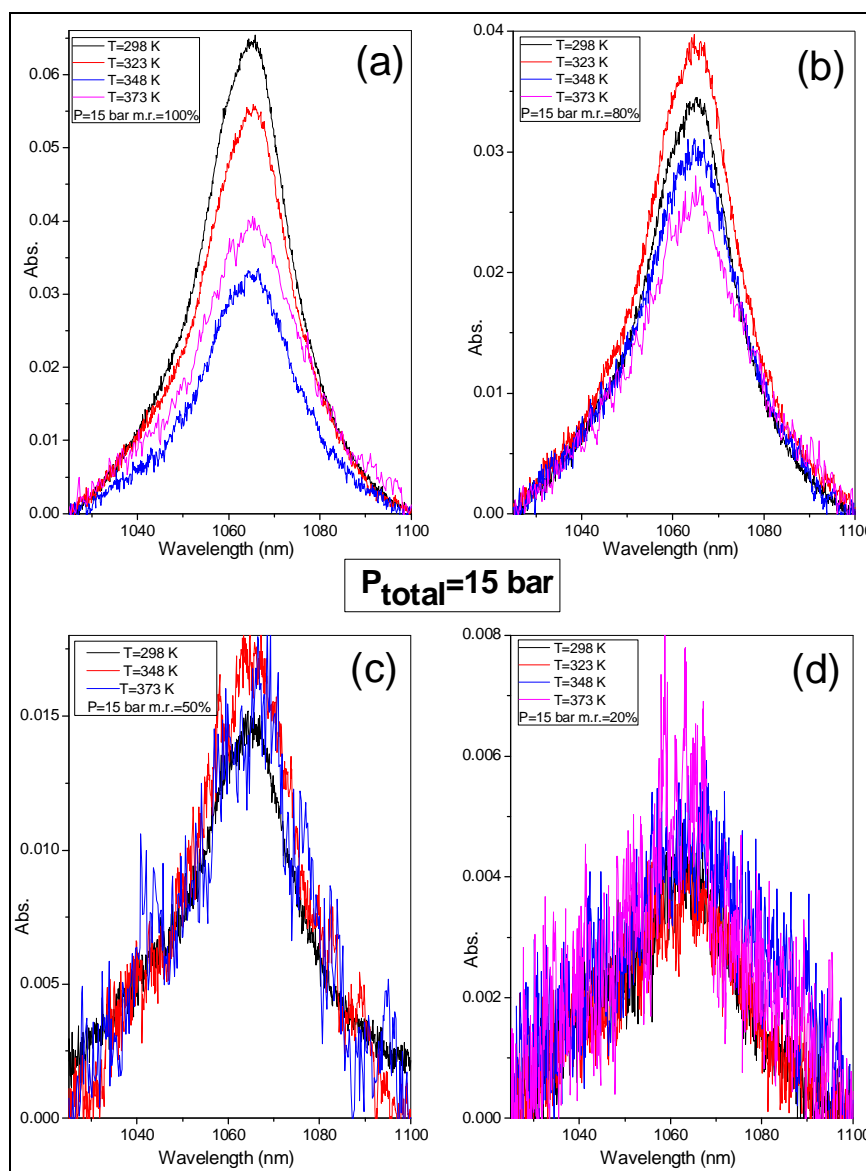
منتصف القمة العظمى لهذا الشريط، في درجة حرارة الغرفة، قرابة 23 nm. إن القيمة المحسوبة للعرض الكامل لهذا الشريط تقع ضمن مجال القيم التي تعطىها الأعمال [5,6,8].

في درجة حرارة الغرفة، ومن أجل الأوكسجين الصافي حيث نسبة المزج 100%، يظهر شريط الامتصاص هذا واضحاً، على نحو مقبول، عند ضغط يساوي 1 bar، لكن عندما ترتفع درجة الحرارة إلى 348 K يصبح هذا الشريط غير واضح، ولا يمكن تمييزه عن الضجيج. تتبين الأشكال 2-(a) و 3-(a) و 4-(a) أن الامتصاصية التكاملية لهذا الشريط تزداد بازدياد الضغط عند درجات الحرارة جميعاً، أما بارتفاع درجة الحرارة فإن الامتصاصية تنخفض عند كل قيمة من قيم الضغط. يبين العمل [5] أن الامتصاصية تتغير مع درجة الحرارة، لكنه لا يشير إلى هذا التغير إن كان نقصاناً أم زيادةً، بسبب القيم الكبيرة للأخطاء التجريبية الناجمة عن حساسية مقياس الطيف المستخدم.

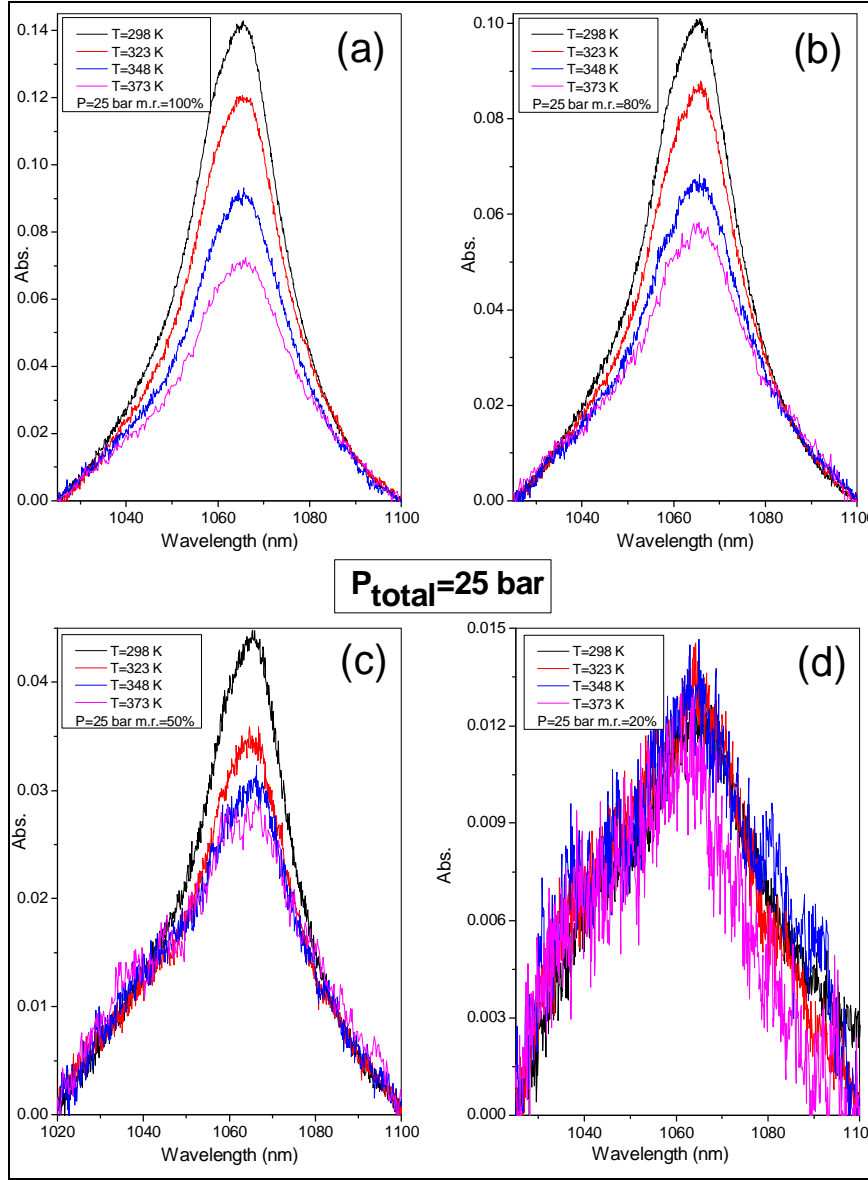
أما في حالة المزيج، فإن الشريط المدروس يظهر عند ضغط جزئي للأوكسجين يساوي قرابة 1bar، عند درجات الحرارة المنخفضة فقط، لكن بازدياد درجات الحرارة تختفي المعالم الواضحة لهذا الشريط ضمن الضجيج (الشكل 2-d). من جهة أخرى، يتناقص وضوح هذا الشريط بتناقص نسبة الأوكسجين في المزيج، من أجل كل قيمة للضغط الكلي (الانتقال من الأشكال a) وصولاً إلى c)، وعند درجات الحرارة جميعاً. لكن عند ازدياد درجة الحرارة بثبات الضغط الكلي، فإن الضجيج يزداد، ويزداد تبعاً لذلك الخطأ التجريبي، ومع ذلك لم يلاحظ أي انزياح في موضع القمة العظمى للامتصاص. من ناحية أخرى، يبقى مقدار العرض الكامل لهذا الشريط ثابتاً ويساوي قرابة 23 nm عند درجة حرارة 298 K من أجل قيم الضغوط المدروسة جميعاً ومهما اختلفت نسبة المزج، في حين يزداد هذا العرض ليبلغ قرابة 28 nm من أجل قيم الضغوط جميعاً وعند درجة حرارة 373 k. إن ثبات قمة امتصاص هذا الشريط عند الطول الموجي نفسه يقود إلى الاستنتاج أن المراكز الجزيئية المسؤولة عن ظهور هذا الامتصاص تبقى هي نفسها دون تغيير. أما ازدياد عرض شريط الامتصاص بازدياد درجة الحرارة فيمكن تفسيره على أساس ازدياد عدد التصادمات بسبب ازدياد الحركة الحرارية؛ مما يؤدي إلى تناقص زمن حياة السويات المثارة الذي يقود بدوره إلى ازدياد عرض الانتقال الطيفي الموافق.



الشكل (2) طيف امتصاص $O_2 - O_2$ في منطقة الأطوال الموجية 1065 nm لمزيج من الأوكسجين والآزوت عند ضغط كلي 5 bar بدرجات حرارة مختلفة، في مزائج بنسب: (a) 100%، (b) 80%، (c) 50%، (d) 20%.



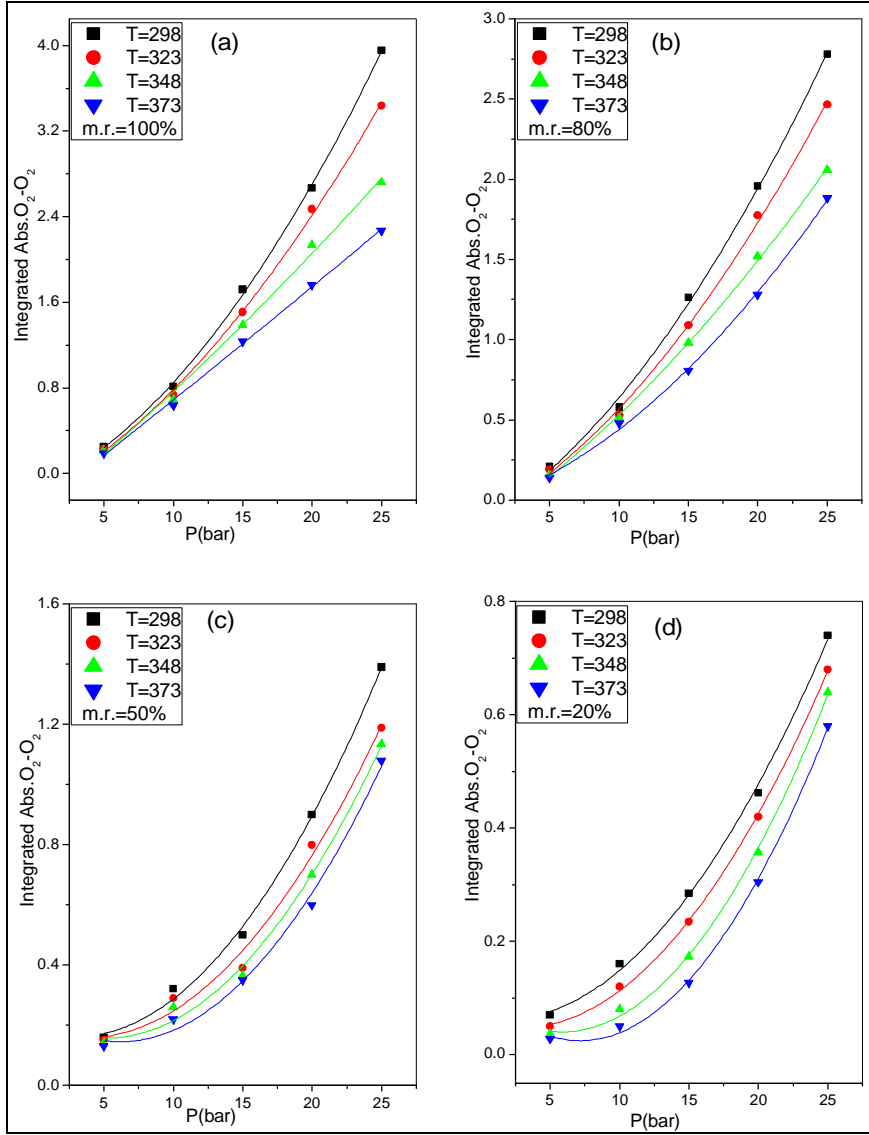
الشكل (3) طيف امتصاص O_2-O_2 في منطقة الأطوال الموجية 1065 nm لمزيج من الأوكسجين والآزوت عند ضغط كلي 15 bar بدرجات حرارة مختلفة، في مزائج بنسب: (a) 100%، (b) 80%، (c) 50%، (d) 20%.



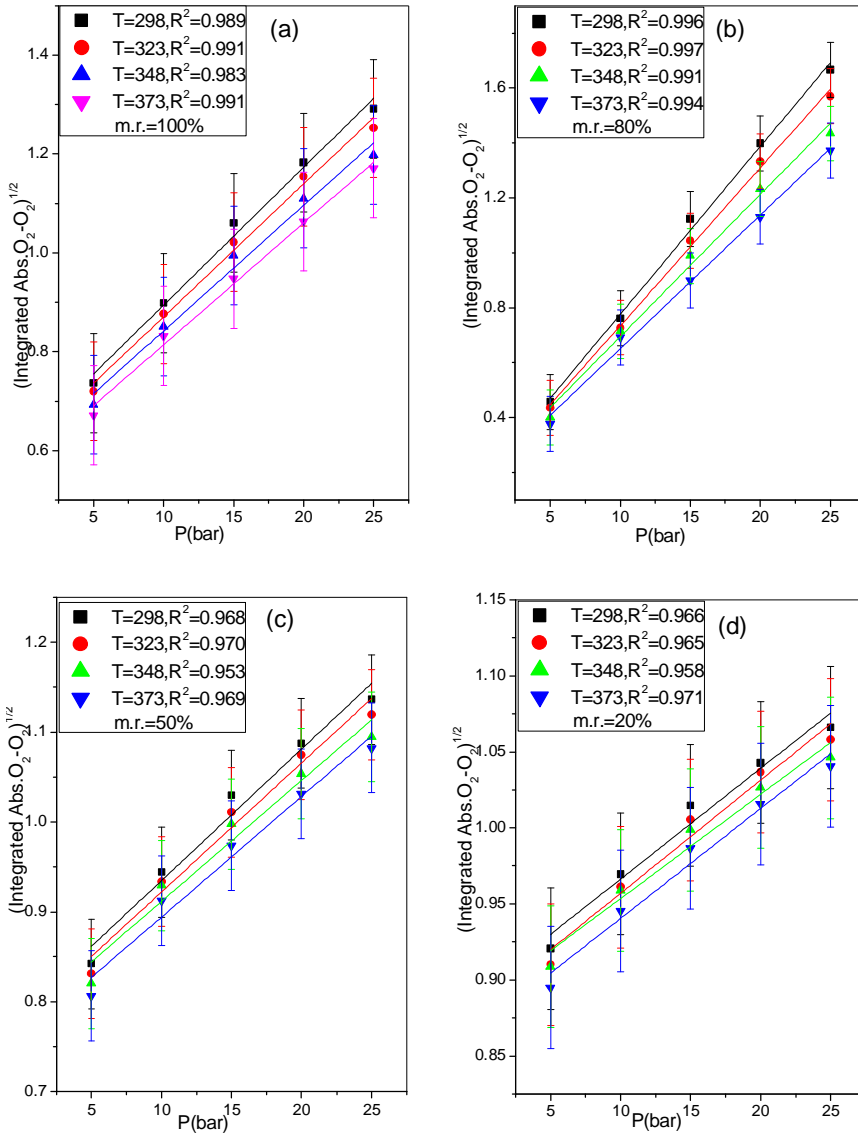
الشكل (4) طيف امتصاص O_2-O_2 في منطقة الأطوال الموجية 1065 nm لمزيج من الأوكسجين والازوت عند ضغط كلي 25 bar بدرجات حرارة مختلفة، في مزائج بنسب: (a) 100%، (b) 80%، (c) 50%، (d) 20%.

يبين الشكل (5) تغيرات الامتصاصية التكاملية للأوكسجين بدلالة الضغط الكلي عند درجات الحرارة الأربع المدروسة، في مزائج بنسب 100% و 80% و 50% و 20%، على الترتيب. توضح هذه الأشكال أن الامتصاصية التكاملية تزداد بازدياد الضغط وفقاً لعلاقة غير خطية. يبين الشكل-6 أن الامتصاصية التكاملية تتناسب مع مربع الضغط، من أجل درجات الحرارة الأربع، حيث يزداد الجذر التربيعي للامتصاصية التكاملية ازدياداً خطياً مع الضغط، وذلك من أجل نسب المزج جميعاً. لكن من الضروري الإشارة إلى أن الامتصاصية التكاملية تتناقص بتناقص نسبة الأوكسجين في المزيج، من أجل درجات الحرارة الأربع. أما بالنسبة إلى تغيرات الامتصاصية التكاملية بدلالة درجة الحرارة، فيبين الشكل (27) أنها تتناقص بازدياد درجة الحرارة من أجل نسب المزج جميعاً، وتسلق السلوك نفسه عند قيم الضغوط المنخفضة منها والمرتفعة.

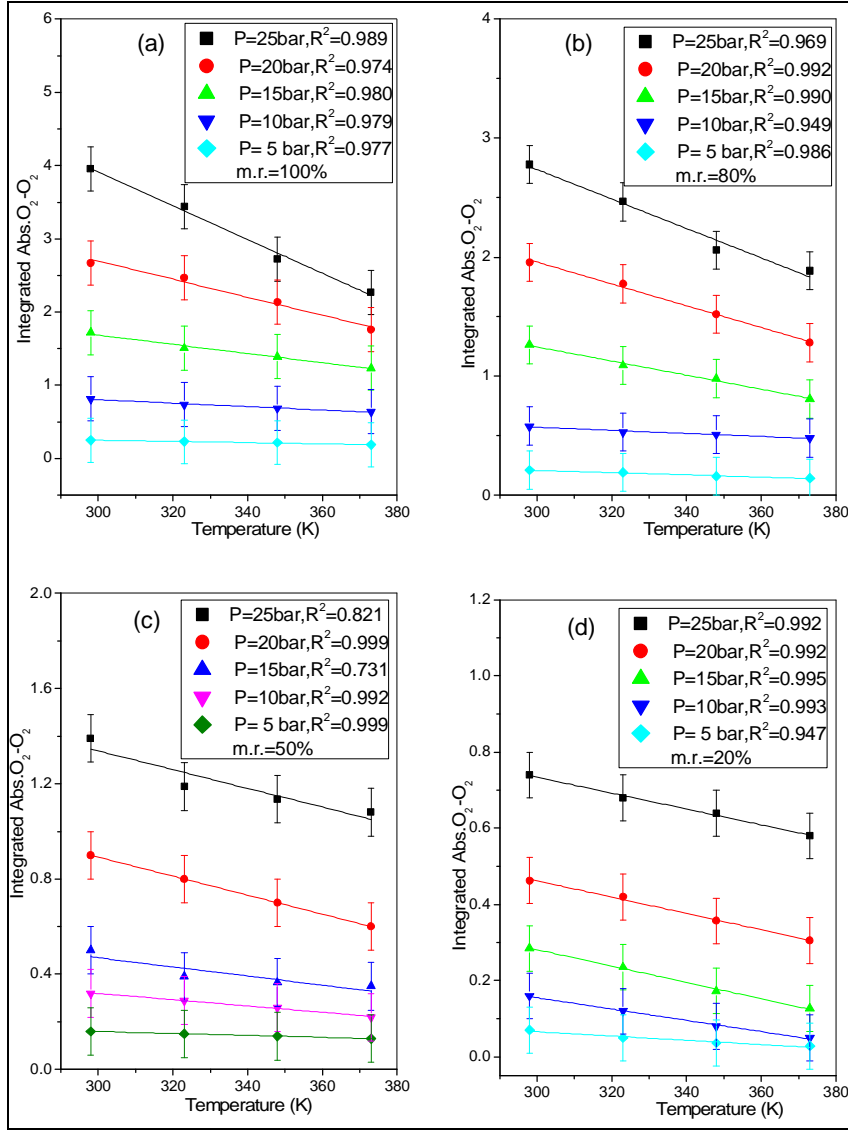
عند مقارنة قيم الامتصاصية التكاملية بحالة المزائج المختلفة، من أجل قيم محددة للضغط الجزئي للأوكسجين، مع قيمها بحالة الأوكسجين الصافي، من أجل قيم الضغط نفسها، وعند كل درجة من درجات الحرارة، يتضح أنها أكبر في حالة المزيج منها في حالة الأوكسجين الصافي، وتزداد بازدياد نسبة الأزوت. على سبيل المثال، تبين مقارنة الشكل (2 a) لطيف امتصاص الأوكسجين الصافي عند ضغط 5 bar مع الشكل (4 d) لطيف امتصاص الأوكسجين في مزيج بنسبة 20% (أي عند ضغط جزئي للأوكسجين 5 bar)، من أجل كل درجة من درجات الحرارة الأربع، أن قيم الامتصاصية التكاملية بحالة المزيج أعلى منها في حالة الأوكسجين الصافي، وتزداد بازدياد الضغط الكلي للمزيج عند ضغط جزئي ثابت للأوكسجين، وتسلق السلوك نفسه عند درجات الحرارة الأربع. هذا يعني أن الأزوت يؤثر في زيادة امتصاص الأوكسجين، وهذا ما يتفق، على نحو مقبول، مع النتيجة التي يعطيها العمل [1]. لكن من الضروري الإشارة إلى أن هذه الزيادة أقل من تلك الزيادة الملاحظة في شريط الامتصاص الواقع عند طول الموجة $1.27 \mu\text{m}$ ، مع أنهما يعودان للانتقال إلى الحالة الإلكترونية المثارة نفسها، ولكن إلى سويتين اهتزازيتين مختلفتين.



الشكل (5) تغيرات الامتصاصية التكاملية O_2-O_2 لمزيج من الأوكسجين والآزوت في منطقة الأطوال الموجية 1065 nm بدلالة الضغط، عند درجات الحرارة 298,323,348,373 K بنسب مزج: (a) 100%، (b) 80%، (c) 50% و (d) 20%.



الشكل (6) تغيرات الجذر التربيعي لامتصاصية التكاملية O_2-O_2 لمزيج من الأوكسجين والآزوت في منطقة الأطوال الموجية 1065 nm بدلالة الضغط، عند درجات الحرارة $298, 323, 348, 373 \text{ K}$ ، بنسب مزج: (a) 100%، (b) 80%، (c) 50% و (d) 20%.



الشكل (7) تغيرات الامتصاصية التكاملية O_2-O_2 لمزيج من الأوكسجين والآزوت في منطقة الأطوال الموجية 1065 nm بدلالة درجة الحرارة، عند ضغوط مختلفة، وبنسب مزج: (a) 100%، (b) 80%، (c) 50% و (d) 20%.

استناداً إلى المذكور أعلاه، وعلى وجه الخصوص العلاقة التربيعية للامتصاصية التكاملي بالضغط، يعزى شريط الامتصاص المستمر هذا إلى الانتقال الاهتزازي الإلكتروني ${}^3\Sigma_g^-(u=0) + {}^3\Sigma_g^-(u=0) \leftarrow {}^3\Sigma_g^-(u=1) + \Delta_g^1(u=0)$ في الأزواج $O_2 - O_2$. تبين النتائج التجريبية أن الامتصاصية تزداد بازدياد نسبة الأزوت، عند قيم ثابتة للضغط الجزئي للأوكسجين. يعزى هذا الازدياد إلى امتصاص الأزواج $O_2 - N_2$ الذي يقع في منطقة الأطوال الموجية نفسها التي يقع فيها امتصاص الأزواج $O_2 - O_2$ ، ويظهر في زيادة عدم تناظر شكل شريط الامتصاص بازدياد ضغط الأزوت مع بقاء ضغط الأوكسجين ثابتاً. إن مثل هذا الاستنتاج يتفق جزئياً مع نتائج العمل [9] الذي يشير إلى تأثير الأزوت في الامتصاص المحرض بالتصادم من أجل نسبة أوكسجين في المزيج تقارب نسبته في الغلاف الجوي فقط. فضلاً عن ذلك يختلف هذا الاستنتاج قليلاً عن المعطيات الواردة في العملين [4,10]، اللذين يبينان أن دور الأزوت صغير جداً ويمكن إهماله، على وجه الخصوص عند الضغوط المنخفضة.

الاستنتاجات

- 1- يظهر في حالة الأوكسجين الصافي الامتصاص المحرض بالتصادم في منطقة الأطوال الموجية $1.06 \mu m$ من الطيف على نحو واضح، في كامل مجال درجات الحرارة من 298 k إلى 373 k وله هيئة شريط امتصاص عريض ومستمر، ويعود على نحو رئيسي، للامتصاص في الأزواج التصادمية $O_2 - O_2$. لا يمتلك هذا الشريط أية بنية طيفية دورانية، وتقع قمة امتصاصه العظمى عند طول الموجة 1065 nm، ويمتلك عدم تناظر كبيراً.
- 2- ينخفض الامتصاص المحرض بالتصادم بازدياد درجة الحرارة في كل من الأوكسجين الصافي وفي مزائج من الأوكسجين والأزوت، مهما كانت نسبة المزج، ومن أجل كامل مجال الضغوط المدروسة.
- 3- تزداد الامتصاصية التكاملية لهذا الشريط وفقاً لعلاقة تربيعية بازدياد الضغط، عند درجات الحرارة جميعاً، في حين تتناقص الامتصاصية التكاملية تناقصاً خطياً بازدياد درجة الحرارة، عند كل قيمة من قيم الضغط المدروسة.
- 4- يظهر في درجة حرارة الغرفة، ومن أجل الأوكسجين الصافي، شريط الامتصاص واضحاً عند ضغط يساوي 1 bar، إلا أن هذا الشريط يصبح غير واضح عندما ترتفع درجة الحرارة إلى 348 K، ولا يمكن تمييزه عن الضجيج.
- 5- يظهر في حالة المزيج شريط الامتصاص واضحاً عند ضغط جزئي للأوكسجين يساوي قرابة 1 bar، عند درجات الحرارة المنخفضة فقط، وبازدياد درجات الحرارة

تختفي المعالم الواضحة لهذا الشريط ضمن الضجيج. فضلاً عن ذلك، يتناقص وضوح هذا الشريط بتناقص نسبة الأوكسجين في المزيج، عند كل قيمة من قيم الضغط الكلي، وعند درجات الحرارة جميعاً. لكن عند ازدياد درجة الحرارة بثبات الضغط الكلي، فإن الضجيج يزداد، ويزداد تبعاً لذلك الخطأ التجريبي، إذ يصعب تحديد خصائص هذا الشريط عند درجات الحرارة المرتفعة.

6- لم يلاحظ أي انزياح في موضع القمة العظمى لشريط الامتصاص المحرض بالتصادم بازدياد كل من الضغط ودرجة الحرارة، وذلك في حالة كل من الأوكسجين الصافي ومزائج من الأوكسجين والأزوت. إن ثبات قمة امتصاص هذا الشريط عند الطول الموجي نفسه في كامل مجال درجات الحرارة والضغط المدروسين، يقود إلى الاستنتاج أن المراكز الجزيئية المسؤولة عن ظهور هذا الامتصاص تبقى هي نفسها دون تغيير.

7- يبقى مقدار العرض الكامل لهذا الشريط ثابتاً ويساوي وسطياً قرابة 23 nm، عند درجة حرارة 298 K من أجل قيم الضغوط المدروسة جميعاً، مهما اختلفت نسبة المزج، في حين يزداد هذا العرض ليبلغ وسطياً قرابة 28 nm من أجل قيم الضغوط جميعاً، عند درجة حرارة 373 k، من أجل نسب المزج جميعاً. يمكن تفسير ازدياد عرض شريط الامتصاص المحرض بالتصادم بازدياد درجة الحرارة على أساس ازدياد عدد التصادمات التي تؤدي إلى نقصان زمن حياة السويات المثارة، وبالنتيجة ازدياد عرض الانتقال الموافق.

8- يؤدي ازدياد عدد التصادمات بزيادة درجة الحرارة دوراً هداماً للمعقدات التصادمية؛ وذلك عن طريق تفككها السريع، وهذا ربما يكون واحداً من أسباب انخفاض الامتصاصية التكاملية عند ازدياد درجة الحرارة في الأوكسجين الصافي والمزائج، على حد سواء.

المراجع REFERENCES

- [1] Smith, K. M., Newnham, D. A., 1999. Near-infrared absorption spectroscopy of oxygen and nitrogen gas mixtures. *Chemical Physics Letters*, Vol. 308, No. 1, pp. 1-6.
- [2] Paul, D. C., Robert, E. J., Terence, I. Q., 2003. A review of possible optical absorption features of oxygen molecules in the icy surfaces of outer solar system bodies. *Planetary and Space Science*, Vol. 51, pp. 183-190.
- [3] Chagas, J. C. S., Newnham, D. A., Smith, K. M., Shine, K. P., 2002. Impact of new measurements of oxygen collision-induced absorption on estimates of short-wave atmospheric absorption. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, Vol. 128, No. 585, pp. 2380-2383.
- [4] Solomon, S., Portmann, R. W., Sanders, R. W., Daniel, J. S., 1998. Absorption of solar radiation by water vapor, oxygen, and related collision pairs in the Earth's atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 103, No. D4, pp. 3847-3858.
- [5] Greenblatt, G. D., Orlando, J. J., Burkholder, J. B., Ravishankara, A. R., 1990. Absorption measurements of oxygen between 330 and 1140 nm. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 95, No. D11, pp. 18577-18582.
- [6] Newnham, D. A., Ballard, J., 1998. Visible absorption cross sections and integrated absorption intensities of molecular oxygen (O_2 and O_4). *Journal of Geophysical Research*, Vol. 103, No. D 22, pp. 28801-28816
- [7] Michalsky, J., Beauharnois, M., Berndt, J., Harrison, L., Kiedron, P., Min, Q., 1999. O_2 - O_2 absorption band identification based on optical depth spectra of the visible and near-infrared. *Geophysical Research Letters*, Vol. 26, No. 11, pp.1581-1584.
- [8] Smith, K. M., Newnham, D. A., 2000. Near-infrared absorption cross sections and integrated absorption intensities of molecular oxygen (O_2 , O_2 - O_2 , and O_2 - N_2). *Journal of Geophysical Research*, Vol. 105, No. D6, pp. 7383-7396.
- [9] Mlawer, E. J., Clough, S. A., Brown, P. D., Stephens, T. M., Landary, J. C., Goldman, A., Murcray, F. J., 1998. Observed atmospheric collision induced absorption in near infrared oxygen bands. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 103, No. D4, pp. 3859-3863.
- [10] Mate, B., Lugez, C., Fraser, G. T., Lafferty, W. J., 1999. Absolute intensities for the O_2 1.27 μm continuum absorption. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 104, No. D23, pp.30585-30590.