

СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК 535.34:539.19:551.508:621.375

С. Боуазза, Б. Зумпф, А. Киссель, Х.-Д. Кронфельд, Ю.Н. Пономарев, Н.Н. Трифонова

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ СДВИГОВ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ NO₂ В СОСТОЯНИИ 001

На диодном лазерном спектрометре с разрешением $3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ измерены значения полуширины и сдвига линий поглощения полосы ν_3 молекулы NO₂, индуцированные давлением инертных газов. По измеренным значениям коэффициентов сдвига для смесей NO₂ – Ar, NO₂ – Kr, NO₂ – Xe определены значения средней поляризуемости молекулы NO₂ в возбужденном колебательном состоянии 001 и значения z -компонент тензора поляризуемости в состояниях 000 и 001. Полученные данные использованы для расчета полуширин линий поглощения. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными.

Результаты исследования столкновительного уширения и сдвига спектральных линий молекул актуальны для анализа характеристик потенциала межмолекулярного взаимодействия, определения сечений столкновения частиц в газе и электрических постоянных молекул в возбужденных колебательно-вращательных состояниях. Данные о коэффициентах уширения и сдвига линий поглощения трехатомных молекул, имеющих постоянный дипольный момент (H₂O, H₂S, SO₂, NO₂ и др.) в ИК- и видимом диапазонах находят практические применения в связи с развитием спектроскопических методов анализа газового состава атмосферы.

Измерения коэффициентов уширения и сдвига колебательно-вращательных линий молекул инертными газами представляют особый интерес. В этом случае ситуация является наиболее простой для теоретического анализа. Атомы инертных газов имеют замкнутые электронные оболочки и не имеют постоянного электрического момента в основном электронном состоянии. Энергия, которая необходима для возбуждения атома инертного газа, велика по сравнению со средней тепловой энергией, поэтому при столкновении с молекулами атомы могут рассматриваться как бесструктурные частицы. Совокупность экспериментальных данных по зависимостям полуширины γ и сдвига δ линий молекулярного поглощения от атомного веса или поляризуемости атома буферного газа может быть использована для проверки справедливости различных приближений, используемых в теории контура линии.

Так, в [1] приведены данные измерений зависимости δ/γ для линии поглощения H₂O (переход $7_{07}-8_{18}$ полосы ν_2) от длительности столкновения с атомами инертных газов. Анализ этих данных позволил установить, что при столкновении с легкими атомами (He, Ne) основной вклад в величину сдвига и уширения дают неадиабатические процессы, а столкновения H₂O–Xe являются адиабатическими.

Анализ экспериментальных данных по сдвигам линий поглощения H₂O в полосе $\nu_1 + 3\nu_3$ давлением инертных газов He, Ne, Ar, Kr, Xe показал, что использование модифицированного метода Андерсона–Цао–Карната [2], включающего отказ от процедуры прерывания [2, 3], дает хорошее согласие расчета с экспериментом. Выполненные по этой методике расчеты γ для линий поглощения SO₂ в полосах ν_1 и ν_3 , уширенных давлением инертных газов Ar, Kr, Xe, хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными на диодном лазерном спектрометре высокого разрешения [4]. В [3] показано, что основной вклад в величину сдвига (около 90%) дает поляризационное взаимодействие. Величина сдвига при этом зависит от значений поляризуемости поглощающей молекулы в основном и возбужденном состояниях, что дает принципиальную возможность оценки поляризуемости молекулы в возбужденном колебательном состоянии по результатам измерения сдвигов линий.

В настоящей работе анализируются результаты измерений коэффициентов уширения и сдвига нескольких колебательно-вращательных линий NO₂ в полосе ν_3 давлением инертных газов Ar, Kr, Xe. Эмпирические данные по сдвигу этих линий использованы для оценки неизвестного ранее значения средней поляризуемости NO₂ в состоянии 001 и z -компонент тензора поляризуемости молекулы NO₂ в основном и возбужденном колебательном состояниях.

Эксперимент

Полуширины и сдвиги линий поглощения NO₂ измерялись на диодном лазерном спектрометре, детальное описание конструкции которого опубликовано в [5]. Спектрометр характеризуется спектральным разрешением $3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и позволяет регистрировать коэффициенты поглощения, превышающие 10^{-3} см^{-1} . Для записи формы контура слабых линий поглощения, соответствующих большим значениям

вращательного квантового числа N , использовалась многоходовая оптическая кювета Херриота, в которой длина оптического пути (4,7 м) достигалась при объеме исследуемого газа 180 см³. Сильные линии вблизи центра полосы ν_3 регистрировались с однопроходной кюветой длиной 30 см.

Используемые в измерениях коммерческие газы характеризуются следующей чистотой: NO₂ – 99,8%, Ar – 99,999%, Kr – 99,99% и Xe – 99,998%.

Относительная калибровка частотной шкалы осуществлялась с помощью конфокального интерферометра со свободным спектральным интервалом 0,01 см⁻¹. Для абсолютной калибровки использовались частоты хорошо известных линий поглощения NO₂ или H₂O. Ввиду того что плотность линий в спектре поглощения NO₂ велика, для определения полуширины и сдвига индивидуальной линии использовалась процедура подгонки измеренного контура к контуру Фойгта [6] по методу наименьших квадратов. Были измерены значения полуширины и сдвигов следующих линий поглощения NO₂ полосы ν_3 : 34_{3,32} → 35_{3,33}; 35_{3,32} → 36_{3,33}; 36_{3,34} → 37_{3,35}; 37_{1,36} → 38_{1,37}.

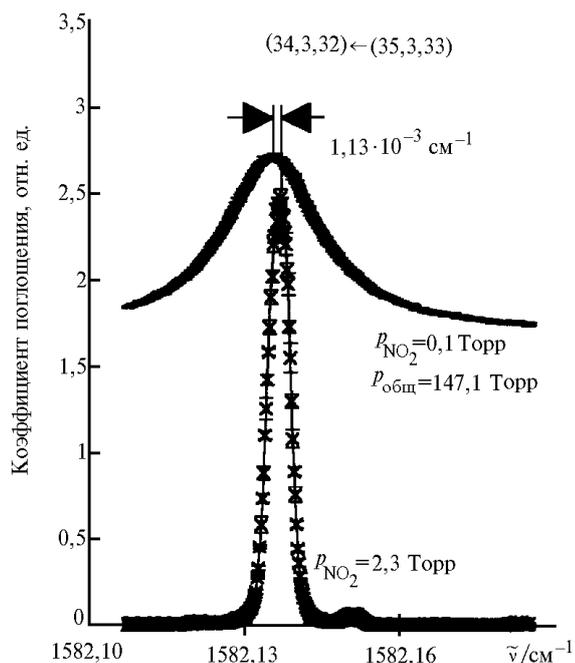


Рис. 1. Контур линии поглощения чистого NO₂ и NO₂ в смеси с Xe

На рис. 1 представлены образец записи контура линии поглощения 34_{3,32} → 35_{3,33} в чистом NO₂ и смеси NO₂-Xe, иллюстрирующий возможности используемого спектрометра измерять малые значения сдвига линии давлением $\approx 10^{-3}$ см⁻¹.

Графики линейной зависимости γ и δ от давления Xe приведены на рис. 2 и 3. Угол наклона прямых линий на графиках дает соответствующие значения коэффициента уширения и сдвига. Измеренные значения коэффициентов уширения и сдвига для

всех вышеперечисленных линий и всех уширяющих газов приведены в таблице с указанием случайной погрешности измерений, которая варьируется от 0,1 до 0,5 мК (1 мК = 10⁻³ см⁻¹). Молекула NO₂ имеет незамкнутую электронную оболочку, и наличие неспаренного электрона обуславливает димеризацию при столкновениях NO₂-NO₂. Однако в условиях описанного выше эксперимента концентрация атомов инертного газа намного больше, чем концентрация молекул NO₂, поэтому вкладом столкновений NO₂-NO₂ в уширение и сдвиг линий поглощения NO₂ можем пренебречь.

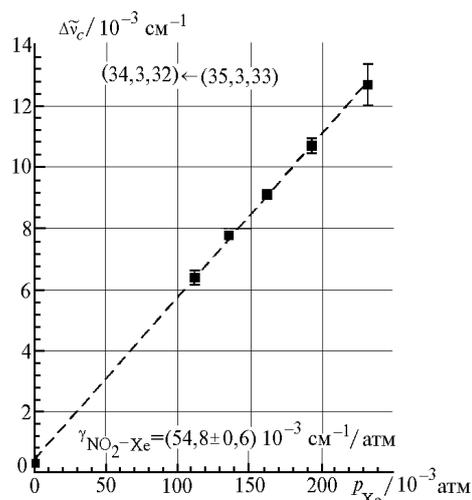


Рис. 2. Зависимость полуширины линии поглощения NO₂($\Delta\tilde{\nu}_c$) от давления уширяющего газа Xe

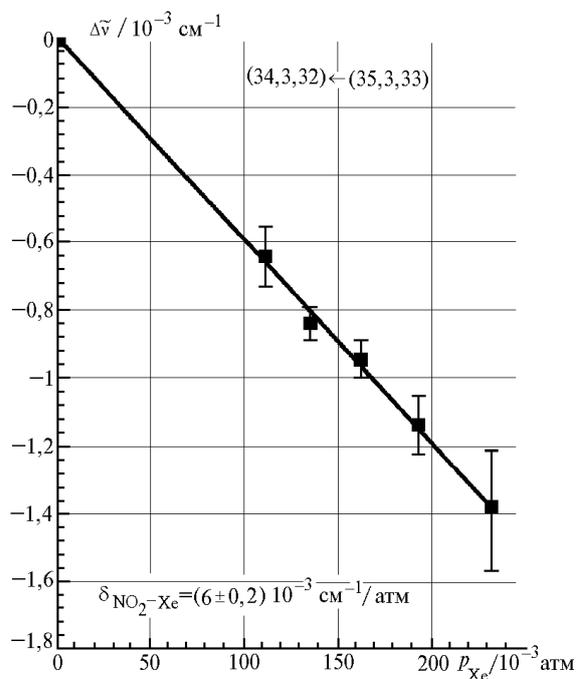


Рис. 3. Зависимость сдвига линии поглощения NO₂($\Delta\tilde{\nu}$) от давления уширяющего газа Xe

Коэффициенты сдвига линий NO₂

N'	k' _a	k' _c	N	k _a	k _c	ν _{if} , см ⁻¹	Полоса ν ₃ , δ (МК·атм ⁻¹)			Полоса ν ₃ , γ (МК·атм ⁻¹)		
							Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe
34	3	32	35	3	33	1582,136	-3,6±0,2	-4,4±0,2	-6,0±0,2	52,3±0,6	49,5±0,5	54,8±0,6
							-3,8	-4,2	-4,9	46,8	48,4	54,1
35	3	32	36	3	33	1581,082	-3,3±0,2	-4,6±0,2	-6,2±0,3	52,8±0,4	50,5±0,3	54,1±0,3
							-3,9	-4,5	-5,4	46,7	48,2	53,9
36	3	34	37	3	35	1580,075	-3,9±0,4	-4,6±0,4	-5,4±0,4	50,1±2,7	46,8±2,3	54,1±2,1
							-3,7	-4,1	-4,7	47,2	49,1	55,3
37	1	36	38	1	37	1580,476	-3,2±0,3	-5,3±0,1	-6,9±0,1	51,8±0,3	50,7±0,1	54,0±0,1
							-3,8	-4,2	-4,8	47,0	48,4	54,0
							Среднее отклонение расчетного значения γ от экспериментального, %					
										9,5	4,11	1

Пр и м е ч а н и е . В числителе – эксперимент, в знаменателе – расчет.

Измеренные значения коэффициентов сдвига были использованы для определения поляризуемости α(001) молекулы NO₂ в колебательном состоянии 001 и z-компонент поляризуемости α_{zz}(000) и α_{zz}(001) в состояниях 000 и 001. При этом ось z выбиралась перпендикулярно плоскости молекулы.

Величины α(001), α_{zz}(000) и α_{zz}(001) определялись с помощью процедуры подгонки, заключающейся в минимизации функционала

$$\left\{ \sum_i^n |\delta_{\text{exp}}^i - \delta_{\text{calc}}^i(i) [\alpha(001), \alpha_{zz}(000), \alpha_{zz}(001)]| \right\} / n \leq 0,001 \text{ см}^{-1}. \quad (1)$$

Параметр подгонки 0,001 см⁻¹ выбирался равным удвоенной погрешности измерения δ.

Подгонка проводилась отдельно для случая уширения Ar, Kr и Xe по четырем линиям поглощения. Среднее значение искомым параметров, например ᾱ(001), определялось как

$$\bar{\alpha}(001) = \frac{1}{3} \{ \alpha(001)_{\text{NO}_2\text{-Ar}} + \alpha(001)_{\text{NO}_2\text{-Kr}} + \alpha(001)_{\text{NO}_2\text{-Xe}} \}. \quad (2)$$

Программа, реализующая процедуру подгонки, основана на использовании методов «золотого сечения» и координатного спуска [7].

Применимость такого подхода для определения поляризуемости молекулы H₂O в возбужденных колебательных состояниях была ранее продемонстрирована в [8].

Расчет полуширины и сдвига спектральных линий NO₂

Величины γ и δ определяются выражениями [2, 3]:

$$\gamma = \frac{n}{c} \int_0^\infty F(\nu) \nu d\nu \int_0^\infty b db \{ 1 - \exp[-\text{Re } S(b)] \times \cos[\text{Im } S(b)] \}; \quad (3)$$

$$\delta = \frac{n}{c} \int_0^\infty F(\nu) \nu d\nu \int_0^\infty b db \{ \exp[-\text{Re } S(b)] \times \sin[\text{Im } S(b)] \}, \quad (4)$$

где n – счетная концентрация атомов буферного газа; c – скорость света в вакууме; ν – скорость относительного движения сталкивающихся частиц; F(ν) – максвелловская функция распределения по скоростям; b – параметр столкновения.

Функция прерывания S(b) = S₁(b) + S₂(b) в приближении диполь-поляризационного взаимодействия имеет вид

$$S_1(b) = \left[-i \frac{3\pi}{8h\nu b^3} \right] [(d_i^2 - d_f^2) \alpha + \bar{\epsilon} \alpha (\alpha_i - \alpha_f)]; \quad (5)$$

$$\text{Re } S_2(b) = \frac{21 \pi^2}{1280 (h\nu)^2 b^{10}} \left\{ \sum_i C_{20}(i2; i'2) \text{Re } g_1(k_{if}) + \sum_{f'} C_{20}(f2; f'2) \text{Re } g_1(k_{ff'}) - 2 WC_{20}(i2; i2) C_{20}(f2; f2) \right\}; \quad (6)$$

$$\text{Im } S_2(b) = \frac{21 \pi^2}{1280 (h\nu)^2 b^{10}} \left\{ \sum_i C_{20}(i2; i'2) \text{Im } g_1(k_{if}) - \sum_{f'} C_{20}(f2; f'2) \text{Im } g_1(k_{ff'}) \right\}. \quad (7)$$

Здесь d_i и d_f – дипольные моменты, α_i и α_f – поляризуемости поглощающей молекулы в основном i и возбужденном f колебательных состояниях; α – поляризуемость атома буферного газа. Величина $\bar{\epsilon} = \epsilon_1 \epsilon_2 / (\epsilon_1 + \epsilon_2)$, где ε₁ и ε₂ – потенциалы ионизации молекулы и атома соответственно. Величины C₂₀(i2; i'2), C₂₀(f2; f'2) являются квадратами приведенных матричных элементов, определяющих вероятность переходов между вращательными уровнями в основном (i → i') и возбужденном (f → f') колебательных состояниях поглощающей молекулы. Вид функции C₂₀ приведен в [7]. Индексом 2 в C₂₀(i2; i'2) и C₂₀(f2; f'2) обозначены квантовые числа возмущаю-

шей частицы. Резонансные функции $g_1(k_{i'})$ и $g_1(k_{j'})$, где $k_{i'} = 2\pi cb\omega_{i'}/v$, и $k_{j'} = 2\pi cb\omega_{j'}/v$ – параметры Мессиса, зависят от частот виртуальных вращательных переходов $\omega_{i'}$ и $\omega_{j'}$, прицельного расстояния b и скорости относительного движения сталкивающихся частиц v . Символом $W = (j_i j_j j_i j_j | 12)$ обозначен коэффициент Рака.

Функции $C_{20}(i2; i'2)$ зависят от средней поляризуемости поглощающей молекулы в основном (α_i) и возбужденном (α_j) колебательном состояниях, а также от соответствующих z -компонент тензора поляризуемости α_i^{zz} , α_j^{zz} . Выражение для них приведены в [9]. Необходимые для расчетов характеристики молекулы NO_2 были взяты из [10]. Постоянный дипольный момент молекулы NO_2 в основном колебательном состоянии $d_i = 0,31\text{D}$, а статическая поляризуемость $\alpha(000) = 3,02 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. Значение дипольного момента известно с погрешностью $\approx 1\%$, а значение статистической поляризуемости – с погрешностью $\approx 10\%$. Потенциал ионизации NO_2 $\varepsilon_1 = 9,78\text{eV}$. Значения поляризуемости атомов инертных газов и их потенциалов ионизации равны:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{He}} &= 24,587\text{eV}; \alpha_{\text{He}} = 0,207 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3; \\ \varepsilon_{\text{Ne}} &= 21,564\text{eV}; \alpha_{\text{Ne}} = 0,397 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3; \\ \varepsilon_{\text{Ar}} &= 15,759\text{eV}; \alpha_{\text{Ar}} = 1,642 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3; \\ \varepsilon_{\text{Kr}} &= 13,999\text{eV}; \alpha_{\text{Kr}} = 2,480 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3; \\ \varepsilon_{\text{Xe}} &= 12,130\text{eV}; \alpha_{\text{Xe}} = 4,010 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3. \end{aligned}$$

Значения энергий вращательных уровней NO_2 в основном и возбужденном колебательных состояниях и соответствующие частоты переходов $\omega_{i'}$ и $\omega_{j'}$ рассчитывались по формулам, приведенным в [11, 12], с использованием алгоритма, описанного в [13]. Мы не приводим здесь исходные общеизвестные выражения для энергий уровней ввиду их громоздкости.

Значение дипольного момента NO_2 в возбужденном колебательном состоянии 001 оцениваем равным $0,317\text{D}$, что на 2% выше значения d_i в основном состоянии и типично для малых молекул таких, как, например, SO_2 или H_2O [14, 15], при изменении колебательного квантового числа на единицу.

Результаты и обсуждение

Среднее значение поляризуемости молекулы NO_2 в состоянии 001, определенное согласно (2), оказалось равным $(3,1 \pm 0,15) \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, т.е. на 2,5% превышающим значение средней поляризуемости NO_2 в основном колебательном состоянии. Полученные значения z -компоненты тензора поляризуемости в основном и возбужденном колебательном состояниях

$$\alpha_{zz}(000) \approx (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 \text{ и } \alpha_{zz}(001) \approx (2,15 \pm 0,2) \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$$

меньше соответствующих средних значений поляризуемости, как и в случаях подобных молекул типа асимметричного волчка, например молекула

S_2O , для которой $\alpha(000) \approx 3,72 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, а $\alpha_{zz}(000) \approx 2,7 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ [16]. Для величин $\alpha(000)$, $\alpha_{zz}(000)$, $\alpha(001)$ и $\alpha_{zz}(001)$ хорошо выполняется физически очевидное условие

$$\alpha(000)/\alpha_{zz}(000) \approx \alpha(001)/\alpha_{zz}(001) \approx 1,44.$$

Полученные значения $\alpha(001)$, $\alpha_{zz}(001)$ и $\alpha_{zz}(000)$ были использованы для расчетов коэффициентов уширения пяти линий поглощения NO_2 в смеси с Ar, Kr и Xe. Эти результаты включены в таблицу (расчетные значения γ приведены в знаменателе). Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений γ говорит в пользу того, что определенные значения поляризуемости NO_2 реальны.

При расчетах коэффициентов уширения и сдвига мы не учитываем вклад инертных газов во взаимодействие NO_2 с атомами, обусловленный наличием у NO_2 постоянного квадрупольного момента. Этот вклад в расчетные значения сдвига (и определяемые параметры $\alpha(001)$, $\alpha_{zz}(001)$) зависит от различия в значениях гиперполяризуемости NO_2 в основном и возбужденном колебательных состояниях. Если принять это различие $\leq 2\%$, то оценки по формулам, полученным в [17], показывают, что поправки к коэффициенту сдвига не существенны, так как сдвиг пропорционален разности возмущений верхнего и нижнего уровней.

При расчете полуширины линии, когда дополнительное возмущение уровней суммируется, учет вклада постоянного квадрупольного момента NO_2 может увеличить расчетное значение γ . Однако детальная оценка влияния постоянного квадрупольного момента NO_2 в уширение и сдвиг линий затруднена из-за отсутствия данных о гиперполяризуемостях молекулы NO_2 в основном и возбужденном состояниях. Можно предложить использовать совокупность экспериментальных данных по уширению и сдвигу спектральных линий различных колебательных полос NO_2 для оценки величины гиперполяризуемости, одновременно с оценками характеристик поляризуемости, однако эта проблема выходит за рамки настоящего сообщения

Авторы благодарны А.Д. Быкову за полезные обсуждения и консультации

Настоящая работа частично поддержана грантом РФФИ N 96-07-89321 по Программе поддержки ведущих научных школ России.

1. Nadezhinskiy A.I. // Proc. Atmospheric Spectroscopy Application Workshop. Edit by A. Barbe, Yu.N. Ponomarev, R. Zander. Moscow, 1990. P. 77–89.
2. Черкасов М.Р. // Оптика и спектроскопия. 1976. Т.40. В.1. С.7–17.
3. Быков А.Д., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Стройнова В.Н., Тухомиров Б.А. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т.7. N9. С. 1207–1219.
4. Lazarev V.V., Ponomarev Yu.N., Sumpf B., Fleischman O., Washull J., Kronfeldt H.-D., and Stroinoва V.N. // J. Mol. Spectr. 1995. V. 173. N 1. P. 177–193.

5. Pustogov V.V., Kuhnemann F., Sumpf B., Heiner Y., Hermann Ka. // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 167. N 2. P. 288–299.
6. Olivero J.J., Longbothum R.L. // JQSRT. 1977. V. 17. N 2. P. 233–236.
7. Калиткин Н.Н. Численные методы. М.: Наука, 1978. 512 с.
8. Броуэлл Э.В., Гроссман Б.А., Быков А.Д., Капитанов В.А., Коротченко Е.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Синица Л.Н., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. N 7. С. 675–690.
9. Leavitt R.P. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. N 11. P. 5432–5450.
10. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
11. Perrin A., Gom A.N., Dana V., Camy-Peyret C., Flaud J.M., Maillard J.-P. // J. Mol. Spectr. 1987. V. 22. N 2. P. 365–370.
12. Morino Y., Tanimoto M., Saito S., Hirota E., Awata R., and Tanaka T. // J. Mol. Spectr. 1983. V. 98. N 2. P. 331–348.
13. Voitsekhovskaya O.K., Makushkin Yu.S., Sulakshina O.N., Triphonova N.N., and Cherepanov V.N. // Computer Enhanced Spectr. 1986. V. 3. N 1. P. 13–21.
14. Landolf-Bornstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Group II. Atomic and Molecular Physics. V. 14. Springer-Verlag. Berlin; Heidelberg; New-York. 1982. P. 600.
15. Shostak S.L. and Mutnter J.S. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 5883–5889.
16. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяния света. М.: Наука, 1965. 467 с.
17. Stroinova V.N. Analysis of Contribution of Different Polarization Interactions into the Half-Width and Shifts Induced by Noble Gas Pressure for Polar Molecules Absorption Lines // Abstracts of XII Symposium-School on High Resolution Molecular Spectroscopy. Petergof, Russia, 1996. L. 43.

Научный факультет Университета г. Реймса, Франция
 Оптический институт Берлинского технического университета, Германия
 Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск, Россия

Поступила в редакцию
 25 августа 1997 г.

S. Bouazza, B. Sumpf, A. Kissel, H.-D. Kronfeldt, Yu.N. Ponomarev, N.N. Triphonova. **Application of Absorption Line Shifts Measurements to Determination of Polarizability of NO₂ Molecule in 001 State.**

The magnitudes of half-width and shift of NO₂ absorption lines of ν₃ band induced by noble gases pressure have been measured using diode laser spectrometer with 3·10⁻⁴ cm⁻¹ resolution. The magnitudes of mean polarizability of NO₂ molecule in 001 vibrational state and z-components of the polarizability tensor in 000 and 001 states were determined from the measured shift coefficients for NO₂ – Ar, NO₂ – Kr, NO₂ – Xe mixtures. The data obtained were used in calculation of NO₂ absorption line half-widths. The calculation results agree with the experimental ones.