

А.Д. Быков, Е.А. Коротченко, Ю.С. Макушкин, Ю.Н. Пономарев, Л.Н. Саница, А.М. Солодов, В.Н. Стройнова, Б.А. Тихомиров

ИССЛЕДОВАНИЕ СДВИГОВ ЦЕНТРОВ ЛИНИЙ ВОДЯНОГО ПАРА ДАВЛЕНИЕМ ВОЗДУХА

Измерены коэффициенты сдвигов центров девяти линий водяного пара давлением воздуха. Измерения проведены в диапазоне 0,69 мкм на лазерном двухканальном оптико-акустическом спектрометре и в диапазоне 1,06 мкм на спектрофотометре с лазером на стекле с неодимом. Точность измерения сдвигов центров линий 0,003 см⁻¹.

Для измеренных линий проведены расчеты коэффициентов сдвига по методу Андерсона—Цао—Карната, при этом использовался подгоночный параметр — поляризуемость молекулы воды в верхнем колебательном состоянии. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментом.

Измерения и расчеты показали, что сдвиги всех линий полос $\nu_1 + 3\nu_3$, $\nu_2 + 2\nu_3$ происходят в красную сторону и могут быть большими — до 0,034 см⁻¹ для нормальных давлений и температуры. Отмечен большой вклад столкновений с молекулами кислорода в коэффициент сдвига.

Теоретическое и экспериментальное изучение сдвигов центров линий водяного пара в ближней ИК и видимой областях спектра является актуальным, поскольку эти области оказываются перспективными для лазерного зондирования. В работе [1] показано, что пренебрежение сдвигом центра линии $\lambda = 694,38$ нм при зондировании вертикального профиля влажности приводит к систематической ошибке от 10% (высота 10 км) до 32% (высота 20 км).

Параметры уширения и сдвига молекулярных линий поглощения содержат информацию о межмолекулярных силах, энергетических уровнях стационарных состояний, характеристиках сечения столкновения. В связи с этим интерес к такому параметру спектральной линии, как ее сдвиг давлением, обусловлен также возможностью определения молекулярных характеристик из измерений коэффициентов сдвигов. И наконец, представляет интерес изучение роли внутримолекулярных взаимодействий в процессах уширения и сдвига линии.

Для молекулы воды измерения сдвигов центров линий проводились для микроволновых линий в [2—4], для линий колебательных полос — в [1, 5—9]. Вычисление коэффициентов сдвигов вращательных линий H₂¹⁶O и H₂¹⁸O по методу Андерсона—Цао—Карната (АЦК) при уширении полярными молекулами (аммиак, фосфин, хлористый водород) хорошо согласуется с измерениями [10]. В то же время результаты расчетов для линий полос ν_2 , $3\nu_1 + \nu_3$ не согласуются с экспериментальными данными [9, 11].

Целью настоящей работы является получение новых экспериментальных данных для сдвигов линий водяного пара в видимом и ближнем ИК диапазонах, анализ влияния внутримолекулярных взаимодействий, колебательного возбуждения на сдвиги линий.

Измерения сдвигов центров линий поглощения водяного пара давлением воздуха проводились на лазерных спектрометрах высокого разрешения двух типов:

— на лазерном спектрофотометре с плавно перестраиваемым в течение импульса генерации кольцевым лазером на стекле с неодимом ($\lambda = 1,06$ мкм, разрешение $\sim 7 \cdot 10^{-5}$ см⁻¹);

— на двухканальном оптико-акустическом спектрометре с узкополосным, перестраиваемым от импульса к импульсу лазером на рубине с пассивной модуляцией добротности кристаллом LiF: F₂⁺ ($\lambda = 0,69$ мкм, разрешение 0,01 см⁻¹).

Описание спектрометров, методики измерений дано в работе [1].

Для регистрации слабых линий поглощения чувствительность лазерного спектрофотометра была увеличена путем применения дифференциальной схемы регистрации, то есть интенсивность прошедшей через кювету волны вычиталась из интенсивности опорной волны с задержкой на время прохода волны через кювету. Это позволило устранить флуктуации опорного луча, а также уменьшить погрешности, связанные с регистрацией малого ослабления на фоне большого сигнала. Измерения положения линий проводились относительно максимума пропускания интерферометра Физо при отсутствии и добавлении в кювету буферного газа. Перед каждым измерением проводилась коррекция базы интерферометра с использованием стабилизированного по частоте He—Ne-лазера ЛГ-302, что обеспечивало точность измерения сдвига линии до 0,003 см⁻¹. Измерения сдвигов линий полосы $\nu_1 + 3\nu_3$ проводились на двухканальном оптико-акустическом спектрометре. Часть выходного излучения лазера отводящей пластиной направлялась на интерферометр с базой 30 мм для определения сдвига длины волны, а остальная часть пучка делилась на два луча, которые пропускались через ячейки двух оптико-акустических детекторов. Ячейка первого наполнялась чистым водяным паром

при давлении 5 Торр, а второго — смесью такого же количества паров воды и воздуха. При перестройке длины волны излучения в области линии поглощения производилась одновременная запись контуров линий. Такой выбор схемы спектрометра позволил исключить погрешности, связанные с долговременной нестабильностью измерительных трактов, и в каждом отдельном случае отчетливо зарегистрировать сдвиг линии. При этом погрешность измерений сдвигов не превышала $0,003 \text{ см}^{-1}$. На рис. 1–4 представлены примеры регистрации сдвигов линий H_2O , в полном объеме результаты приведены в таблице. Измерения проводились при температуре 20°C .

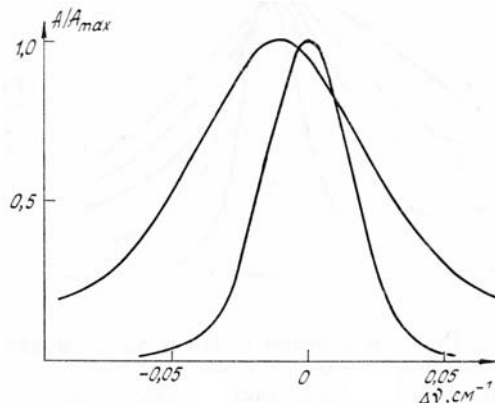


Рис. 1. Запись контура линии поглощения H_2O $9328,989 \text{ см}^{-1}$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 16 \text{ Торр}$ (1) и $P_{\text{H}_2\text{O}+\text{возд}} = 760 \text{ Торр}$ (2)

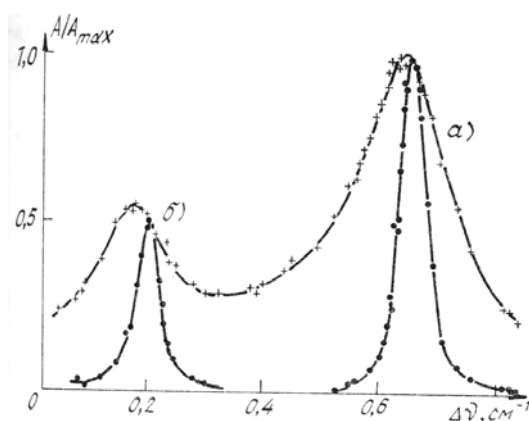


Рис. 2. Контур поглощения линий $14404,759 \text{ см}^{-1}$ (а) и $14404,303 \text{ см}^{-1}$ (б) при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ Торр}$ (•) и $P_{\text{H}_2\text{O}+\text{возд}} = 765 \text{ Торр}$ (+)

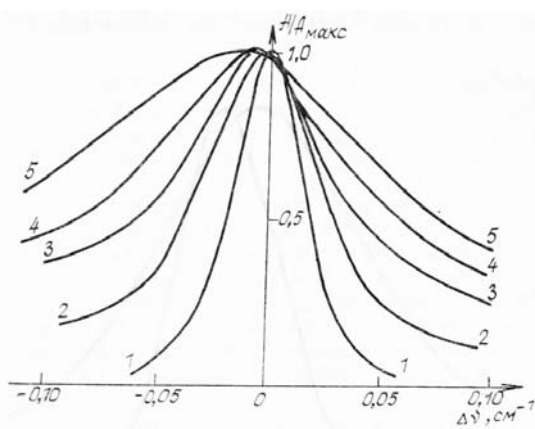


Рис. 3. Экспериментальная зависимость сдвига центра линии H_2O $14401,336 \text{ см}^{-1}$ от давления воздуха, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ Торр}$, $P_{\text{возд}} = 0$ (1), 100 (2), 205 (3), 420 (4), 760 (5) Торр

Расчеты сдвигов центров линий водяного пара при уширении азотом, кислородом и воздухом проведены по методу АЦК, дополненному последовательным учетом различных внутримолекулярных эффектов при вычислении сечения столкновения. В рамках теории АЦК сдвиг линии определяется следующим выражением:

$$\delta_{if} = -\frac{n}{c} \sum_{j_2} \rho(j_2) \int_0^{\infty} dv v f(v) \int_{b_c}^{\infty} db b [S_1(b) + \text{Im} S_2(b)], \quad (1)$$

где i, f – сложные индексы, содержащие колебательные и вращательные квантовые числа; n – плотность уширяющих частиц; $\rho(j)$ – заселенность уровня j молекулы буферного газа; v – относительная скорость сталкивающихся молекул; $f(v)$ – функция распределения Максвелла; b – прицельный параметр; b_c определяется процедурой прерывания Андерсона; $S_1(b)$, $\text{Im} S_2(b)$ – функции прерывания для сдвига линии [12].

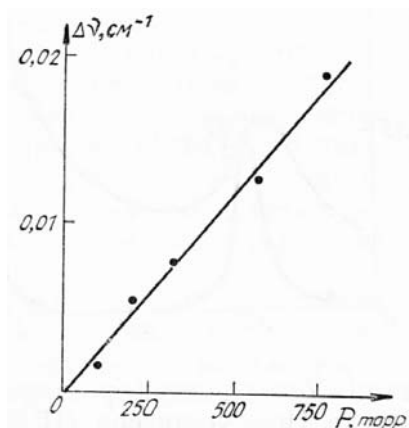


Рис. 4. Экспериментальная зависимость сдвига центра линии H_2O 14401,336 cm^{-1} от давления воздуха

Проведенный анализ показал, что при вычислении сдвигов линий $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ вклад в $S_1(b)$ определяется индукционным и дисперсионным взаимодействиями типа диполь-наведенный диполь, вкладами других членов в изотропной части потенциала можно пренебречь. При вычислении $\text{Im} S_2(b)$ ведущим является диполь-квадрупольное взаимодействие, вклад диполь-гексадекапольного, квадруполь-квадрупольного, октуполь-квадрупольного согласно проведенным оценкам менее 8% для молекулы азота и менее 16% для молекулы кислорода.

Функции $S_1(b)$ и $S_2(b)$ с учетом сказанного выше удобно представить в виде:

$$S_1(b) = \{A (\mu_{v_i}^2 - \mu_{v_f}^2) + B (\alpha_{v_i} - \alpha_{v_f})\} / v b^5, \quad (2)$$

$$\text{Im} S_2(b) = \left\{ \sum_{i'} D^2(i i' | 1) P(b\omega_{i i'} / v) - \sum_{f'} D^2(f f' | 1) P(b\omega_{f f'} / v) \right\} v^2 b^6, \quad (3)$$

где $P(b\omega/v)$ – некоторая функция частот переходов, зависящая также от параметров уширяющей молекулы; $\mu_{v_i}, \mu_{v_f}, \alpha_{v_i}, \alpha_{v_f}$ – средние значения дипольного момента и поляризуемости H_2O в колебательных состояниях v_i и v_f ; A и B – константы, содержащие параметры уширяющей молекулы; $D^2(i i' | 1)$ – поделенные на $2J_i+1$ квадраты приведенных матричных элементов дипольного момента воды.

Матричные элементы в формулах (2) и (3) должны вычисляться с колебательно-вращательными волновыми функциями, учитывающими внутримолекулярные эффекты: центробежное искажение, ангармонизм колебаний, взаимодействие Кориолиса, случайные резонансы. Сдвиг линии зависит от разностей средних дипольных моментов, поляризуемостей и величин $D^2(i i' | 1) P(b\omega_{i i'} / v)$. При учете внутримолекулярных взаимодействий поправки к этим величинам могут быть и малыми (порядка κ^2 для полужестких молекул, κ – параметр Борна–Оппенгеймера), но могут сильно повлиять на величину разности и тем самым на сдвиг линии. Можно показать, что колебательные переходы не дают большого вклада в $\text{Im} S_2(b)$, поэтому $D^2(i i' | 1)$ и $D^2(f f' | 1)$ представляют вращательные переходы в состояниях v_i и v_f соответственно.

Эти величины удобно представить в виде произведения трех сомножителей:

$$D^2(ii' | 1) = \mu_{v_i} L^{[v_i]}(J_i \tau_i J_i' \tau_i') F^{[v_i]}(J_i \tau_i J_i' \tau_i'), \quad (4)$$

где $L^{[v]}(J\tau J'\tau')$ — силы линий, и множитель $F^{[v]}(J_i \tau_i J_i' \tau_i')$ учитывает влияние внутримолекулярных взаимодействий. Средние дипольные моменты зависят только от колебательных квантовых чисел, на их величину влияют ангармонизм колебаний и случайные резонансы Ферми и Дарлингга—Деннисона. Силы линий $L^{[v_i]}(J_i \tau_i J_i' \tau_i')$, $L^{[v_f]}(J_f \tau_f J_f' \tau_f')$ зависят от вращательных квантовых чисел, определяя тем самым величину сдвига для данного перехода, Δk — эффект, центробежное искажение дают значительный вклад в эти величины.

Проведенные нами массовые тестовые расчеты сдвигов линий полос ν_2 , $2\nu_2$, $3\nu_2$, $4\nu_2$, $3\nu_1+\nu_3$, $2\nu_1+\nu_3$, вращательной полосы, сравнение с экспериментальными данными [1, 5–7, 8, 9] показали, что

– изменение вращательных и центробежных постоянных, средних дипольных моментов μ_{v_f} и поляризуемостей α_{v_f} в возбужденных колебательных состояниях сильно влияют на величину сдвига: коэффициенты сдвига при учете различных факторов могут меняться на порядок и по знаку;

– учет внутримолекулярных взаимодействий посредством введения фактора $F^{[v]}(J\tau J'\tau')$ сильно изменяет сдвиги линий для больших значений квантового числа J (~ 10), соответствующие поправки могут достигать 40 %;

– индукционное и дисперсионное взаимодействия дают преимущественный вклад для линий колебательных полос, сдвигая центр линии в сторону больших длин волн. Эти взаимодействия определяют отличие от сдвигов линий вращательного спектра;

– в расчетах сдвигов линий должно учитываться распределение уширяющих молекул по скоростям, приближение средней скорости вносит ошибку в десятки процентов.

Проведенные нами расчеты сдвигов линий полос ν_2 , $2\nu_1+\nu_3$, $3\nu_1+\nu_3$ удовлетворительно согласуются с результатами измерений [5–9]; расхождение на порядок и по знаку, имеющееся в расчетах [9] для полосы $3\nu_1+\nu_3$, связано с пренебрежением внутримолекулярными взаимодействиями, а также индукционным и дисперсионным членами в межмолекулярном потенциале.

Результаты измерений и расчетов сдвигов центров линий полос $\nu_2+2\nu_3$, $\nu_1+3\nu_3$ (см. данные таблицы) хорошо согласуются друг с другом. В расчетах использовался квадрупольный момент $q_{N_2} = 3,00$ ДА⁰ и $q_{O_2} = 0,7$ ДА⁰ [13, 14], средние дипольные моменты H₂O, F -фактор рассчитывались с параметрами из работы [15–18], вращательные и центробежные постоянные состояний (000), (012) брались из [19, 20], для состояния (103) эти параметры оценивались по уровням с $J \leq 4$ [21]. Поляризуемости $\alpha_{103} = 16,80 \cdot 10^{-25}$ см³ и $\alpha_{012} = 15,68 \cdot 10^{-25}$ см³ определены по сдвигам линий $3_{21}-4_{22}$ и $6_{43}-7_{52}$ соответственно. Остальные параметры (вращательные постоянные N₂ и O₂, потенциалы ионизации и т.д.) брались из справочников.

Представленные результаты измерений и расчетов сдвигов линий водяного пара позволяют сделать ряд выводов.

Сдвиги линий полос $\nu_2+2\nu_3$, $\nu_1+3\nu_3$ H₂O (в см⁻¹ атм⁻¹)

J''	K _a '	K _c '	J'	K _a '	K _c '	v (см ⁻¹)	Расчет			Эксперимент
							N ₂	O ₂	воздух	воздух
6	1	6	7	2	5	9328,989	-0,0105	-0,0267	-0,014	-0,012
6	4	3	7	5	2	9304,403	-0,0157	-0,0372	-0,020	-0,020
6	5	2	7	6	1	9325,114	-0,0218	-0,0403	-0,026	-0,034
7	4	3	8	5	4	9323,178	-0,0152	-0,0355	-0,019	-0,012
5	5	0	6	6	1	9305,447	-0,0235	-0,0407	-0,027	-0,016
5	5	1	6	6	0					
6	6	1	7	7	0	9350,394	-0,0232	-0,0404	-0,027	-0,027
6	6	0	7	7	1					
4	1	4	5	1	5	14397,364	-0,0172	-0,0533	-0,024	-0,018
4	0	4	5	0	5	14400,328	-0,0146	-0,0548	-0,023	-0,026
3	2	1	4	2	2	14400,728	-0,0167	-0,0486	-0,023	-0,023

Примечание. Средняя поляризуемость для состояния (012) $\alpha_{012} = 15,68 \cdot 10^{-25}$ см³ определена по сдвигу линии $6_{43}-7_{52}$, для состояния (103) $\alpha_{103} = 16,8 \cdot 10^{-25}$ см³ — по сдвигу линии $3_{21}-4_{22}$; средние дипольные моменты $\mu_{012} = -1,859$ Д, $\mu_{103} = -1,909$ Д; рассчитаны вращательные и центробежные постоянные (012) — из работы [20], для состояния (103) определены по уровням до $J = 4$ из работы [21], T = 293 К.

Во-первых, метод АЦК позволяет правильно рассчитывать сдвиги линий и для случая уширения неполярными молекулами.

Во-вторых, для большей части линий давление воздуха сдвигает линии в красную сторону, что обусловлено большей величиной поляризуемости молекулы воды в возбужденных колебательных состояниях. Коэффициенты сдвига могут быть большими, например: $-0,034$ для полосы $\nu_2 + 2\nu_3$ и $-0,026$ для $\nu_1 + 3\nu_3$. Этот результат согласуется с измерениями сдвигов для других полос, образованных переходами на высоковозбужденные уровни энергии.

Наконец, в процессе сдвига линий H_2O воздухом существенную роль играют столкновения с молекулами кислорода, соответствующий вклад может достигать 40%.

1. Zuev V.V., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M. et al. — Opt. Letts., 1985, v. 10, p. 318.
2. Belov S.P., Kazakov V.P., Krupnov A.F. — J. Mol. Spectrosc., 1982, 93, p. 264.
3. Belov S.P., Krupnov A.F., Markov V.N. et al. — J. Mol. Spectrosc., 1983, v. 101, p. 258.
4. Liebe H.J., Thompson M. C., Jr., Dillon T.A. — JQSRT, 1969, v 9, p. 31.
5. Eng R.S., Calawa A.R., Harman T.C. et al. — Appl. Phys. Letts., 1972, v. 21, p. 303.
6. Eng R.S., Kelley P.L., Mooradian A., Calawa A.R. et al. — J. Chem. Phys. Lett., 1973, v. 19, p. 524.
7. Eng R.S., Kelley P.L., Calawa A.R. et al. — Mol. Phys., 1974, v. 19, p. 653.
8. Giver L.R., Gentry B., Schwemmer G., Wilkerson T.D. — JQSRT, 1982, v. 27, p. 423.
9. Bösenberg J. — Appl. Optics, 1985, v. 24, p. 353.
10. Buffa G., Tarrini O. — J. Mol. Spectrosc., 1983, v. 101, p. 271.
11. Davies R.W., Oli B.A. — JQSRT, 1978, v. 20, p. 95.
12. Leavitt R.P. — J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 5432.
13. Buckingham A.D. — J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 3104.
14. Huizsoon C. — Mol. Phys., 1986, v. 58, p. 865.
15. Bykov A.D., Makushkin Yu.S., Ulenikov O.N. — J. Mol. Spectrosc., 1983, v. 99, p. 221.
16. Yamaoka Y., Machida K. — J. Mol. Spectrosc., 1983, v. 100, p. 234.
17. Smith D.S., Overend J. — Spectrochim. Acta, 1972, v. A-28, p. 471.
18. Clough S.A., Beers Y., Klein G.P., Rothman L.S. — J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 2254.
19. Camy-Peyret C., Flaud J.M. — Mol. Phys., 1976, v. 32, p. 523.
20. Ulenikov O.N., Ushakova G.A. — J. Mol. Spectrosc, 1986, v. 117, p. 195.
21. Mandin J.-V., Chevillard J.P., Camy-Peyret C. et al. — J. Mol. Spectrosc, 1986, v. 116, p. 167.

Институт оптики атмосферы
СО АН СССР, г. Томск
Томский государственный университет В. Куйбышева

Поступила в редакцию
10 сентября 1987 г.

A.D. Bykov, E.A. Korotchenko, Yu.S. Makushkin, Yu.N. Ponomarev, L.N. Sinitza, A.M. Solodov, V.N. Stroinova, B.A. Tichomirov. **The investigation of the water vapour line shifts by air pressure.**

The water vapour line shift coefficients by air pressure have been measured for nine lines. The measurements have been carried out in 0,69 mkm range by two-channel optoacoustic spectrometer with ruby laser and in 1,06 mkm range by spectrophotometer with Nd : glass laser. The accuracy of the line shift measurements was $0,003 \text{ cm}^{-1}$. The line shift coefficient calculations have been carried out by Anderson — Tsao — Cornutte method for measured lines. The fitting parameter is H_2O molecule polarizability in the upper vibrational state. The calculated results have a good agreement with the experimental data.

Measurements and calculations have been shown that all line shifts for the lands $\nu_1+3\nu_3$, $\nu_2+2\nu_3$ were occurred to the red range. The values of the line shifts can be about $0,034 \text{ cm}^{-1}$ for normal pressure and temperature. The collisions with O_2 molecules significantly contributes to the line shift coefficient.