

## СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

Е.С. Букова, В.М. Осипов, В.В. Цуканов

О ФОРМЕ КОНТУРА И СДВИГЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В ПОЛОСЕ  $3\nu_3$   $\text{CO}_2$ 

Исследована форма полосы поглощения  $3\nu_3$   $\text{CO}_2$  вблизи канта в случаях самоуширения, уширения азотом и гелием. Выполнен расчет поглощения в этой области с использованием лоренцевского контура линии. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными в случаях самоуширения и уширения азотом. В случае уширения гелием экспериментально зарегистрированное поглощение превышает расчетное.

Определен самосдвиг ряда линий, составляющий величину от  $-0,005$  до  $-0,010$   $\text{cm}^{-1}$  атм $^{-1}$ .

Проблема формирования контура спектральных линий в силу своей практической значимости при решении задач атмосферной оптики исследуется давно и интенсивно. В последние годы получен ряд существенных результатов для основных атмосферных газов — водяного пара и углекислого газа. Так, в работе [1] обнаружен и измерен пропорциональный давлению сдвиг линий  $\text{CO}_2$  в полосе  $3\nu_3$ . В работе [2] сообщается, что не только за кантом этой полосы, но и в самом канте измеренное поглощение при уширении линий азотом и гелием существенно отличается от рассчитанного с использованием лоренцевского контура спектральной линии. Обнаруженный эффект авторы связывают с эффектом спектрального обмена. Однако теоретические оценки эффекта спектрального обмена для случая самоуширения в полосах  $\nu_3$  и  $\nu_3 - \nu_1$   $\text{CO}_2$ , выполненные в работе [3], показали, что контур центральной части линии не должен заметно измениться.

Поскольку обнаруженные в работе [2] эффекты оказались существенными для решения ряда прикладных задач ( $|K_{\text{эксп}} - K_{\text{расч}}^{\text{лор}}| \leq 17\%$ ), нам представлялось полезным расширить объем экспериментальной информации о поглощении в центральной части линий, образующих кант полосы  $3\nu_3$   $\text{CO}_2$ . С этой целью нами были выполнены экспериментальные измерения величины поглощения в указанной области для случаев самоуширения, уширения азотом и гелием, а также проведены измерения сдвигов ряда линий этой полосы в зависимости от давления.

Измерения выполнены на автоматизированном спектральном комплексе в состав которого входит классический дифракционный спектрометр с фокусным расстоянием 5 м, описанный ранее в работе [4], и система автоматизированной регистрации сигнала 15 ВУМС 28-025 на базе мини-ЭВМ «Электроника-60». Спектральная ширина щели монохроматора в данных экспериментах варьировалась в пределах  $0,07 \div 0,12$   $\text{cm}^{-1}$  и существенно превосходила предельное достижимое разрешение. Это было сделано с целью увеличения отношения сигнал—шум и повышения точности аппроксимации и стабильности аппаратной функции прибора. Измерения поглощения в канте полосы выполнены при условиях, близких к реализованным в работе [2]. Параметры газовой среды и спектральной аппаратуры, зарегистрированные при проведении экспериментов, представлены в таблице.

Номер эксперимента	Температура (К)	Длина поглощающего слоя (м)	$P_{\text{CO}_2}$ (атм)	$P_{\text{N}_2}$ (атм)	$P_{\text{He}}$ (атм)	Ширина аппаратной функции ( $\text{cm}^{-1}$ )	Исследованный диапазон ( $\text{cm}^{-1}$ )
1	295,5	4,45	0,516	—	—	0,072	6986—6989
2	295,5	8,90	0,516	—	—	0,072	6986—6989
3	296,0	40,00	0,0328	0,936	—	0,072	6986—6989
4	296,0	60,00	0,0328	0,936	—	0,072	6986—6989
5	296,5	60,00	0,0335	0,955	—	0,072	6986—6989
6	297,0	100,00	0,0343	0,966	—	0,072	6986—6989
7	296,0	4,45	0,528	—	—	0,072	6969—6976
8	296,8	40,00	0,0412	—	0,990	0,12	6986—6989
9	297,2	60,00	0,0419	—	1,000	0,12	6986—6989
10	296,7	40,00	0,0411	—	0,986	0,08	6969—6977
11	296,9	40,00	0,0414	—	0,946	0,08	6986—6989

Пригодность лоренцевского контура для описания поглощения в линиях, образующих кант, определялась сопоставлением рассчитанных спектров пропускания с измеренными. (В работе [2] сравнивались коэффициенты поглощения, экспериментальные значения которых могут быть отягощены

ошибками редукции спектра). Ясно, что при таком подходе необходимо оценить и влияние возможных погрешностей в исходных данных на величину рассогласования спектров.

Расчеты поглощения в канте проводились прямым методом. Исходные параметры спектральных линий  $\text{CO}_2$  задавались в соответствии с банком данных AFGL [5] за исключением полуширин линий. Последние были заданы в соответствии с результатами недавно опубликованной работы [6] для случаев самоуширения и уширения азотом. При расчете спектров  $\text{CO}_2$  в смеси с гелием в качестве референтного использовалось значение полуширины линии  $R_{20}$ , равное  $0,062 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  [7]. Зависимость от вращательного квантового числа полагалась такой же, как при уширении азотом.

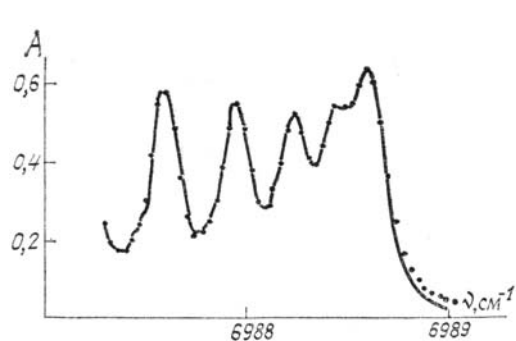


Рис. 1. Спектр поглощения  $\text{CO}_2$  в случае самоуширения. Сплошная кривая — результаты эксперимента № 1 (см. таблицу). Точки — результаты расчета

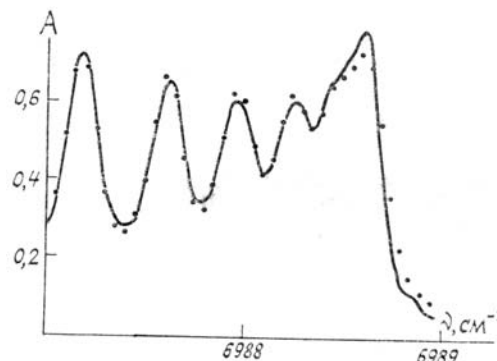


Рис. 2. Спектр поглощения  $\text{CO}_2$  при уширении азотом (эксперимент № 5)

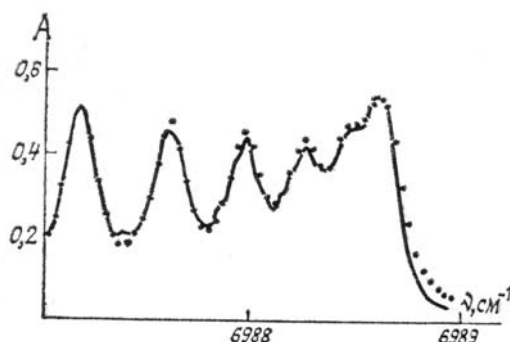


Рис. 3. Спектр поглощения  $\text{CO}_2$  при уширении гелием (эксперимент № 10)

Результаты проведенных сопоставлений частично представлены на рис. 1–3, соответствующих условиям эксперимента № 1, 5 и 10 в таблице. Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. В случае самоуширения поглощение в центральной части канта очень хорошо описывается суперпозицией лоренцевских контуров. При условиях эксперимента ( $P = 0,5 \text{ атм}$ ,  $\gamma_{\text{АФ}} = 0,072 \text{ см}^{-1}$ ) величина максимального поглощения в канте очень сильно зависит от точности задания аппаратной функции. В центральной части канта рассогласование расчетных и экспериментальных кривых носит случайный характер и лежит в пределах погрешности эксперимента (1–2%). В крыле канта (начиная с  $6988,7 \text{ см}^{-1}$ ) рассчитанное с использованием лоренцевского контура поглощение начинает, как и следовало ожидать, превышать экспериментальные значения.

2. При уширении азотом во всех зарегистрированных нами спектрах также не удалось обнаружить систематических отличий рассчитанного и измеренного спектра в центральной части канта.

3. При уширении гелием в области максимального поглощения в центре канта ( $\nu = 6988,55 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдается систематическое превышение экспериментально зарегистрированного поглощения по отношению к расчетному на 4–5%. Это рассогласование нельзя объяснить возможными ошибками в ширине линий или аппаратной функции, поскольку изменение этих величин на 10% приводит при условиях эксперимента к изменению поглощения лишь на 1–2%. Нами была также предпринята попытка оценить влияние нелоренцевского характера поглощения в крыльях линий на поглощение в центре канта, где оно определяется наложением различных участков группы линий. Поскольку характер поглощения в крыле полосы  $3\nu_3$  при уширении гелием и азотом довольно близок, для описания крыльев линий были использованы параметры контура Бенедикта, найденные в работе [8] для этой полосы в случае уширения азотом. Использование контура Бенедикта (при соблюдении нормировки) привело к улучшению согласия в крыле канта, однако в центральной его части поглощение практически не изменилось, а в участках между линиями стало меньше экспериментального на 5–

7%. Следовательно, отличие формы крыльев линий от лоренцевской не может объяснить наблюдаемый эффект, а интерпретация его как проявление спектрального обмена, предложенная в работе [2], представляется достаточно убедительной. Однако величина эффекта, измеренная нами, оказалась существенно меньше, чем измеренная в работе [2] для случая уширения гелием, и не была обнаружена для случаев самоуширения и уширения азотом. Поэтому для задач атмосферной оптики использование суперпозиции лоренцевских контуров при описании поглощения в группах налагающихся линий представляется вполне оправданным.

Тесно связан с рассмотренной выше проблемой и эффект сдвига спектральных линий в зависимости от давления, обнаруженный для линий этой полосы в работе [1]. Ввиду практической важности этого эффекта для задач, связанных с прохождением лазерного излучения через атмосферу, нами были проведены экспериментальные измерения сдвига ряда линий в *P*- и *R*-ветвях полосы  $3\nu_3$  для случая самоуширения. Использовалась дифференциальная схема измерений, состоящая в следующем. При шаговом сканировании в одном направлении (чтобы устранить ошибки, связанные с люфтом механических подвижек) монохроматическое излучение подавалось попеременно то на одну, то на другую кювету. Первая из них содержала поглощающий газ, линии которого уширены и сдвинуты за счет собственного давления, а вторая кювета содержала газ при низком давлении (1–10 Торр). Регистрируя сигнал попеременно в различных точках спектра, можно построить два контура спектральной линии, при этом один из них оказывается смещенным относительно второго. Зная смещение в шагах сканирующего элемента (решетки или эккера) и величину шага (в нашем случае при сканировании эккером он составлял  $1,17 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ ), легко определить и обусловленный давлением сдвиг линии. Для повышения отношения сигнала к шуму регистрация велась в режиме накопления сигнала в каждой точке спектра. Полученные результаты представлены на рис. 4. В основном они согласуются с выводами работы [1]. Действительно, для всех исследованных линий обнаружен отрицательный сдвиг со слабой зависимостью от вращательного квантового числа. Указанное в работе [1] среднее значение сдвига линий в полосе  $3\nu_3 - 0,014 \pm 0,006 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  незначительно превышает определенные нами величины от  $-0,005$  до  $-0,010 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ . Обнаружено относительное уменьшение сдвига для линий в центре полосы.

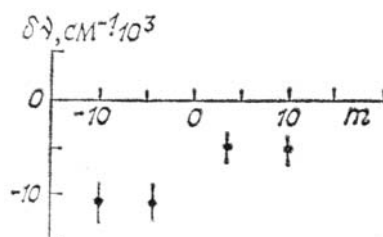


Рис. 4. Сдвиг линий, обусловленный давлением

Поскольку зависимость сдвига линий от вращательного квантового числа слаба, а сами сдвиги малы, постольку этот эффект не должен сказаться на величине поглощения в центре канта. Тем не менее исследование сдвига линий гелием представляет определенный интерес.

1. Arcas P., Arie E., Boulet C. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 5383.
2. Тарабухин В.М., Тонков М.В. // Труды VII Всес. симпозиума по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Томск: ТФ СО АН СССР. 1986. Ч. III. С. 232.
3. Макушкин Ю.С., Петрова А.И. // Изв. вузов. Физика. 1986. Т. 29. С. 99.
4. Борисова Н.Ф., Букова Е.С., Василевский К.П., Ладыгин И.Н., Лиуконен Р.А., Осипов В.М., Павлов Н.И. // Изв. АН СССР ФАО. 1986. Т. 22. С. 838.
5. Rothman L.S. // Appl. Optics. 1981. V. 20. P. 791.
6. Arie E., Lacombe N., Arcas P., Levi A. // Appl. Optics. 1986. V. 25. P. 2584.
7. Abrams R.L. // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 25. P. 609.
8. Гальцев А.П., Осипов В.М., Шереметьева Т.А. // Изв. АН СССР. ФАО. 1973. Т. 9. С. 1195.

Государственный оптический институт  
им. С.И. Вавилова, Ленинград

Поступила в редакцию  
23 декабря 1988 г.

E.S. Bukova, V.M. Osipov, V.V. Tsukanov. **Line Shapes and Line Shifts for the  $3\nu_3$   $\text{CO}_2$  Band.**

The  $3\nu_3$  absorption band profile of  $\text{CO}_2$  near the head for  $\text{N}_2$ , He-, and self-broadening has been investigated. The calculations of the absorption in this region were made on the basis of Lorentz line shapes. The results of calculations are in good agreement with the experimental absorption spectra for  $\text{N}_2$ - and self-broadening. For the He-broadening experimental absorption values are greater than the theoretical ones. The line self-shift coefficients have been measured. The values of the line shifts from  $-0,005$  to  $-0,010 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  have been obtained.