

Т.М. Петрова, Л.Н. Сеница, А.М. Солодов

Измерение коэффициентов сдвигов центров линий поглощения H_2O в области 1,06 мкм давлением атмосферных газов

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 21.06.2007 г.

Разработана методика измерения коэффициентов сдвига центров линий поглощения с помощью внутривибраторной лазерной спектроскопии. Выполнены измерения сдвигов линий полос $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ и $\nu_2 + 2\nu_3$ H_2O в области 9403–9414 cm^{-1} с помощью внутривибраторного лазерного спектрометра на основе неодимового лазера. Коэффициенты сдвигов 8 линий поглощения H_2O давлением кислорода, азота и атмосферного воздуха находятся в пределах от $-0,004$ до $-0,029 \text{ cm}^{-1}/\text{атм}$.

Введение

Исследование сдвигов центров линий молекулярных газов, в том числе и водяного пара, представляет значительный интерес для изучения межмолекулярных взаимодействий в газах, а также для разработки лазерных методов зондирования различных сред. Измерения коэффициентов сдвига колебательно-вращательных линий в ближней ИК-области давлением атмосферных газов являются важными для решения задач распространения оптического излучения в атмосфере. В работе [1] было показано, что при использовании лазеров с узкой линией излучения и спектральных приборов высокого разрешения для зондирования газового состава атмосферы необходимо учитывать сдвиг центра линии поглощения в колебательно-вращательном спектре, вызванный давлением воздуха.

Для исследований сдвига линий водяного пара обычно используются спектрометры, позволяющие исследовать контуры линий с высоким спектральным разрешением: Фурье-спектрометры, диодные лазерные спектрофотометры, оптико-акустические спектрометры, а также спектрометры с использованием лампы обратной волны, работающей в микроволновой области спектра. Например, в работах [2, 3] были исследованы с помощью диодных и Фурье-спектрометров контуры линий полосы ν_2 водяного пара при уширении He, Ne, Ar, Kr и N_2 . В работах [4, 5] были проведены массовые измерения полуширин и сдвигов линий поглощения водяного пара, индуцированных давлением азота.

Метод внутривибраторной (ВР) лазерной спектроскопии в отличие от других методов спектроскопии позволяет проводить исследование сдвигов центров слабых линий поглощения как при повышенных температурах, так и при высоких давлениях. В настоящее время есть две работы [6, 7], в которых показана возможность использования

ВР-спектроскопии для исследования сдвигов центров линий поглощения. В первой в области 727 нм при температурах 77 и 296 К измерены коэффициенты сдвига и уширения линий метана давлением азота, водорода и гелия. Во второй приведены данные о коэффициентах сдвига центров линий поглощения водяного пара давлением водорода, воздуха и водяным паром.

При исследованиях сдвигов центров линий поглощения обязательным условием измерений является использование частотных реперов, относительно которых производится корректировка частотной шкалы спектрометра. В настоящей статье представлена разработка методики корректного измерения коэффициентов сдвига центров слабых линий поглощения методом ВР-спектроскопии. В качестве частотного репера использовался стабилизированный по температуре интерферометр Фабри–Перо, максимумы пропускания которого регистрировались одновременно с исследуемым спектром поглощения, приведены описание методики и результаты измерений сдвигов центров линий водяного пара, индуцированных давлением различных буферных газов.

Оценки коэффициентов уширения и сдвига

Коэффициенты сдвига линий для линий чисто вращательного спектра H_2O или основных полос обычно невелики и составляют лишь несколько процентов от полуширины линии. Для линий в ближней ИК и видимой областях сдвиги линий азота, кислорода и воздуха увеличиваются на порядок и для слабых переходов, соответствующих большим значениям квантового момента, могут достигать 50% от значения полуширины.

Если коэффициент уширения значительно превышает коэффициент сдвига, то весьма трудно

обеспечить достаточно точные измерения центра линии. Обычно при значении параметра сигнал-шум около 10 отношение сдвиг/полуширина должно превышать 0,1 для определения центра линии с приемлемой точностью.

Для определения возможности корректного измерения сдвигов методом ВР-спектроскопии необходимо провести анализ возможных значений отношения коэффициентов сдвига и коэффициентов уширения для различных буферных газов. Для этого использовались известные литературные данные, простейшие оценки коэффициентов уширения и сдвига в приближении средней частоты перехода [8]. В табл. 1 представлены рассчитанные данные о полуширинах и коэффициентах сдвига центров линий H₂O в области 1 мкм и для сравнения данные из [9, 10]. Эти данные представляются необходимыми для оценки возможностей применения ВР-спектрометров для измерений коэффициентов сдвига линий H₂O давлением различных буферных газов. Критерием для выбора уширяющего газа является отношение сдвига к полуширине.

Из данных табл. 1 следует, что если в качестве уширяющего газа использовать азот, ацетилен, углекислый газ, то будет наблюдаться сильное уширение линий водяного пара при небольшом изменении положения центра линий. Если же в качестве буферного газа использовать водород, кислород, аргон, криптон, то линии уширяться будут меньше и ошибка определения положения центра будет значительно меньше, чем в предыдущем случае.

Методика измерений

Для регистрации сдвигов центров линий поглощения в области 1,06 мкм использовался внутривиброизонаторный лазерный спектрометр на стекле с неодимом. Более подробно спектрометр описан в работе [11]. Его основу составлял импульсный лазер на стекле с неодимом, работающий в режиме свободной генерации.

Резонатор лазера образован сферическими зеркалами с высоким коэффициентом отражения в области 1,06 мкм. Внутри резонатора устанавливалась кварцевая кювета длиной 600 мм и диаметром 10 мм.

Спектр излучения лазера регистрировался с помощью дифракционного спектрографа ДФС-8 с фокусным расстоянием 2650 мм и фотосчитывателя на основе ПЗС-линейки. Для увеличения спектрального разрешения в спектрографе использовалась дифракционная решетка 150 шт./мм, работающая в 12-м порядке дисперсии для длины волны 1,06 мкм. Спектрометр имел следующие характеристики:

- 1) спектральный диапазон 9380–9460 см⁻¹,
- 2) спектральное разрешение 0,035 см⁻¹,
- 3) пороговая чувствительность по коэффициенту поглощения 10⁻⁸ см⁻¹,
- 4) погрешность определения центров линий в зависимости от их интенсивности 0,002–0,005 см⁻¹,
- 5) точность измерения давления исследуемых газов 1%.

Таблица 1

Полуширины и коэффициенты центров линий сдвига H₂O в области 1 мкм, рассчитанные в приближении средней частоты перехода

Буферный газ	Дипольный (d), квадрупольный(q) моменты, поляризуемость (α), потенциал ионизации (ε)	Полуширина, см ⁻¹ ·атм ⁻¹	δ , см ⁻¹ ·атм ⁻¹	Полуширина, см ⁻¹ ·атм ⁻¹ (эксперимент, средние значения)	$\delta_{\text{эксп}}$, см ⁻¹ ·атм ⁻¹ (средние значения)
H ₂ O	$d = 1,85, q = 1,4$ $\alpha = 1,76, \varepsilon = 15,580$	0,35	-0,001		
N ₂	$d = 0, q = 1,4$ $\alpha = 1,76, \varepsilon = 15,580$	0,08	-0,0098	0,0927	-0,0133 ± 0,0054 [9]
O ₂	$d = 0, q = 0,4$ $\alpha = 1,59, \varepsilon = 12,077$	0,05	-0,016	0,0575	-0,0261 ± 0,0045 [9]
CO ₂	$d = 0, q = 4,3$ $\alpha = 2,59, \varepsilon = 13,79$	0,12	-0,006		
C ₂ H ₂	$d = 0, q = 3,0$ $\alpha = 2,0, \varepsilon = 11,406$	0,11	-0,005		
H ₂	$d = 0, q = 0,651$ $\alpha = 0,767, \varepsilon = 15,4261$	0,05	-0,039		
He	$\alpha = 0,205, \varepsilon = 24,58$	0,032	-0,021	0,024 ± 0,006	0 ± 0,002 [10]
Ne	$\alpha = 0,397, \varepsilon = 21,565$	0,026	-0,018	0,027 ± 0,006	-0,005 ± 0,002 [10]
Ar	$\alpha = 1,642, \varepsilon = 15,76$	0,040	-0,030	0,0471 0,053 ± 0,006	-0,0350 ± 0,0031 [9] -0,035 ± 0,002 [10]
Kr	$\alpha = 2,48, \varepsilon = 14,00$	0,043	-0,031	0,075 ± 0,006	-0,043 ± 0,002 [10]
Xe	$\alpha = 4,01, \varepsilon = 12,13$	0,050	-0,037	0,093 ± 0,006	-0,043 ± 0,002 [10]

Примечание. α – Å; q – Д·Å; ε – эВ; d – Д.

При измерении центров линий методом ВР-спектроскопии существует целый ряд источников погрешностей. Наибольшее влияние на смещение центров линий поглощения оказывает изменение геометрии дифракционного спектрографа при вариации окружающей температуры. Нами экспериментально было показано, что при изменении температуры окружающей среды приблизительно на 1° происходит заметное смещение положения центров линий поглощения.

Для контроля и учета искажений такого рода последовательно с основными измерениями спектра излучения лазера проводилась регистрация измерения совместно с внешним стабилизированным интерферометром. Интерферометр представлял собой плоскопараллельную пластинку без отражающего слоя из оптического стекла К8 и размещался вне резонатора лазера на его оси за глухим зеркалом, коэффициент пропускания которого был примерно 0,01. Часть излучения лазера, прошедшая через это зеркало, отражалась от интерферометра и вновь возвращалась в резонатор. За счет высокой чувствительности ВР-метода в спектре генерации лазера наблюдались резкие провалы в интенсивности излучения, расстояние между которыми зависело от базы интерферометра. Для интерферометра длиной 15,5 мм полуширина интерференционных максимумов составляла $\sim 0,04 \text{ см}^{-1}$. Так как спектральный диапазон, регистрируемый за один импульс, ограничивался длиной ПЗС-линейки и составлял 14 см^{-1} , то одновременно в ВР-спектре наблюдались ~ 70 максимумов.

Проведенные нами оценки величины смещения интерференционной картины при изменении температуры показали, что если температуру интерферометра поддерживать с точностью $0,02^\circ$, то сдвиг интерференционных максимумов не превысит величины $0,001 \text{ см}^{-1}$ и в пределах ошибки эксперимента наблюдаться не будет. В этом случае можно контролировать смещения центров линий поглощения по положению интерференционных максимумов без использования дополнительных реперных линий.

Для измерения сдвигов центров линий поглощения давлением буферного газа была разработана следующая методика:

1. Первоначально регистрировался спектр излучения лазера в отсутствие линий поглощения водяного пара. Данный спектр использовался в качестве базовой линии.

2. Затем регистрировался спектр излучения лазера совместно с интерферометром (рис. 1,а) и определялись центры максимумов интерференционной картины.

3. Следующий шаг — регистрация ВР-спектра с линиями поглощения H_2O при нулевом давлении буферного газа (рис. 1,б). Для анализа использовались одиночные линии поглощения паров воды, проводилось усреднение по 30 реализациям.

4. Регистрировался ВР-спектр линий поглощения водяного пара и максимумов отражения интерферометра (рис. 1,в), осуществлялась корректировка частотной шкалы по величине смещения мак-

симумов интерференционной картины. Поскольку для определения величины смещения использовались положения центров 60–70 максимумов, а не положения отдельных максимумов, то погрешность определения смещения спектра из-за температурных искажений была на порядок меньше, чем при анализе одиночных максимумов, и составляла величину $< 0,001 \text{ см}^{-1}$. Подобная процедура корректировки частотной шкалы проводилась после каждой регистрации спектров с различными давлениями буферного газа.

5. Выполнялись измерения спектров поглощения H_2O — буферный газ (рис. 1,г), при этом проводилось усреднение также по 30 реализациям. Все измерения проводились при комнатной температуре в диапазоне давлений буферного газа 0–1000 мбар.

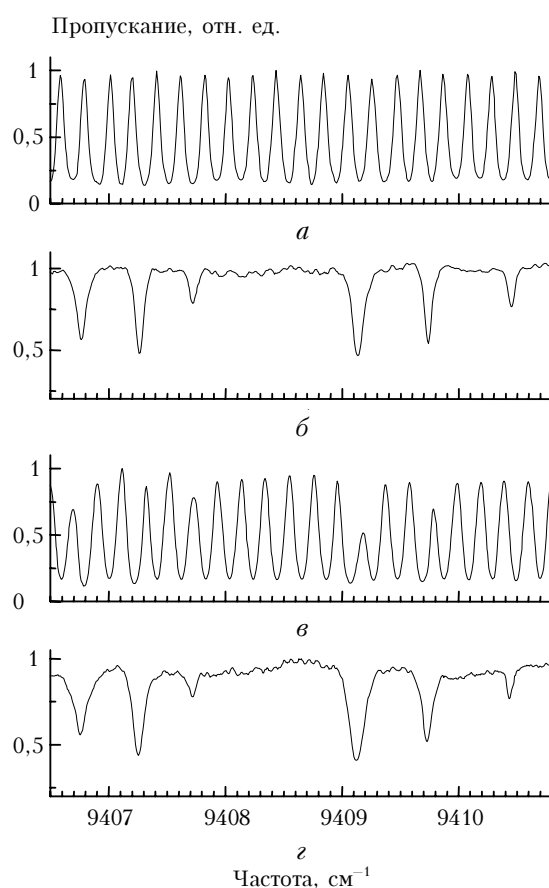


Рис. 1. ВР-спектр поглощения водяного пара в области $9406\text{--}9411 \text{ см}^{-1}$

Определение положения центров линии поглощения на частотной шкале спектрометра производилось подгонкой методом наименьших квадратов теоретического контура к экспериментально зарегистрированному. Для аппроксимации использовались фойгтовский и лоренцевский контуры. Для каждой отдельной линии строился график зависимости положения центра линии от давления буферного газа. Линейная аппроксимация этой зависимости позволяла получить коэффициент сдвига для каждой спектральной линии.

В данной статье определены коэффициенты сдвига центров восьми линий поглощения водяного пара давлением азота, кислорода и осушенного атмосферного воздуха. В табл. 2 приведены условия измерений сдвигов линий.

Таблица 2

Условия эксперимента

$P\text{-H}_2\text{O}$, мбар	$P\text{-(H}_2\text{O+N}_2\text{)}$, мбар	$P\text{(H}_2\text{O+O}_2\text{)}$, мбар	$P\text{(H}_2\text{O+воздух)}$, мбар
21	0	0	0
21	210	217	250
21	425	400	410
21	590	644	640
21	836	870	910

Коэффициент сдвига центра линии H_2O для каждого буферного газа определялся в серии из 5 измерений при вариации давления буферного газа 0–1000 мбар. На рис. 2 в качестве примера приведена зависимость $\Delta\nu(P)$ для линии $10_{73}\text{-}9_{54}$ полосы (111) H_2O , наблюдается линейная зависимость.

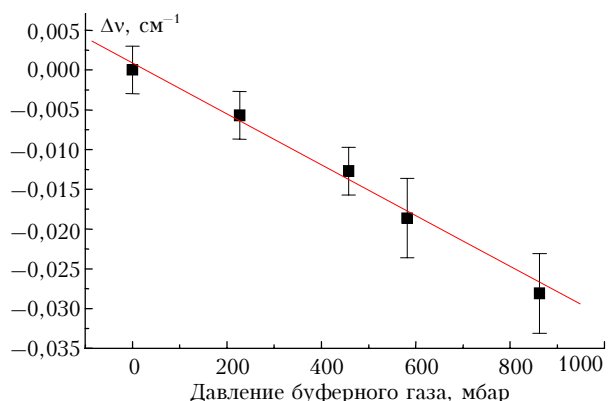


Рис. 2. Зависимость сдвига центра линии поглощения $10_{73}\text{-}9_{54}$ полосы (111) H_2O от давления азота

Для проверки методики измерения сдвигов данные серии повторялись 3 и более раз. Воспроизводимость результатов очень хорошая, отличия результатов, полученных в разных сериях, сравнимы с погрешностью, полученной из отдельной серии измерений. Для исключения влияния самосдвига линий все измерения в отдельной серии проводились при одном и том же парциальном давлении водяного пара.

Измерения проведены для линий поглощения колебательно-вращательных полос $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ и $\nu_2 + 2\nu_3$ в области $9403\text{-}9414\text{ см}^{-1}$. В табл. 3 приведены: измеренные центры линий, квантовая идентификация и значения коэффициентов сдвига центров линий поглощения.

Для всех линий поглощения наблюдалась линейная зависимость смещения центра линии от давления буферного газа. Значения коэффициентов сдвига менялись от $-0,004$ до $-0,029\text{ см}^{-1}/\text{атм}$. Необходимо подчеркнуть, что измерения проведены для очень слабых линий H_2O , соответствующих переходам на состояния с квантовыми числами $J = 8 \dots 12$ и $K_a = 2 \dots 8$; их интенсивности находятся в пределах от $1,4 \cdot 10^{-25}$ см/мол (для сильной линии (012) $8_{36}\text{-}7_{07}$) до $2,28 \cdot 10^{-26}$ см/мол (для слабой линии (012) $10_{74}\text{-}9_{63}$).

В 6-й графе табл. 3 приведены измеренные значения коэффициентов сдвига центров линий поглощения $\delta_{\text{экс}}$, вызванного давлением атмосферного воздуха, и значения коэффициентов $\delta_{\text{рас}}$, вычисленные согласно парциальному соотношению содержания в воздухе азота и кислорода с использованием данных из граф 4 и 5.

Сравнение приведенных величин показывает, что для каждой линии поглощения H_2O в пределах ошибки измерений наблюдалось хорошее согласие между $\delta_{\text{экс}}$ и $\delta_{\text{рас}}$. Это является дополнительным подтверждением правильности методики измерений.

Таблица 3

Измеренные коэффициенты сдвига центров линий H_2O давлением азота, кислорода и воздуха ($T = 300\text{ K}$)

Частота, см ⁻¹	$V_1V_2V_3$	$JK'_aK'_c$	$JK''_aK''_c$	$\delta_{\text{экс}}$, см ⁻¹ /атм	$\delta_{\text{экс}}$, см ⁻¹ /атм	$\delta_{\text{экс}}$, см ⁻¹ /атм
				(кислород)	(азот)	$\delta_{\text{рас}}$ (воздух)
9403,971	111	12 2 10	11 0 11	-0,0237(30)	-0,0218(35)	-0,0240(40) -0,021
9406,764	012	11 5 6	10 4 7	-0,0129(25)	<0,004	<0,004
9407,258	111	10 7 3	9 5 4	-0,0270(40)	-0,0245(40)	-0,0240(40) -0,024
9409,129	012	8 3 6	7 0 7	-0,0306(40)	-0,0070(30)	-0,0126(30) -0,01
9409,740	111	10 7 4	9 5 5	-0,0320(40)	-0,0204(40)	-0,0231(40) -0,022
9411,416	012	9 8 2 9 8 1	8 7 1 8 7 2	-0,0265(35)	-0,0287(30)	-0,0291(35) -0,027
9412,407	012	10 7 4	9 6 3	-0,0200(35)	-0,0208(30)	-0,0204(30) -0,02
9412,789	012	8 4 5	7 1 6	-0,0230(40)	<0,004	-0,0070(30)

Заключение

Приведенные результаты измерений и проведенные оценки позволяют сделать вывод о том, что применение метода внутривибрационной лазерной спектроскопии для измерения коэффициентов сдвига линий давлением весьма перспективно. Предложенная методика измерений с использованием частотного репера, стабилизированного по температуре, позволяет производить корректировку частотной шкалы спектрометра и обеспечивает погрешность частотных измерений до $0,003 \text{ см}^{-1}$. Это дает возможность определять коэффициенты сдвига центров линий давлением с погрешностью $0,003\text{--}0,004 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$. Полученные результаты по коэффициентам сдвига центров линий поглощения водяного пара, индуцированных давлением воздуха, могут быть использованы при расчетах распространения узкополосного излучения в приземной атмосфере.

В заключение авторы выражают благодарность А.Д. Быкову за подробное обсуждение результатов работы.

Работа поддержана программой РАН «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты» и грантом INTAS (№ 03-51-3394).

1. Zuev V.V., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M., Tikhomirov B.A., Romanovsky O.A. Influence of the shift of H_2O absorption lines with air pressure on the accuracy of the atmospheric humidity profiles measured by difference-absorption method // *Opt. Lett.* 1985. V. 10. N 7. P. 318–320.
2. Claveau C., Henry A., Hurtmans D., Valentin A. Narrowing and broadening parameters of H_2O lines perturbed by He, Ne, Ar, Kr and nitrogen in the spectral range $1850\text{--}2140 \text{ см}^{-1}$ // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat Transfer.* 2001. V. 68. N 3. P. 273–298.

3. Claveau C., Henry A., Lepere M., Valentin A., Hurtmans D. Narrowing and Broadening Parameters for H_2O Lines in the ν_2 Band Perturbed by Nitrogen from Fourier Transform and Tunable Diode Laser Spectroscopy // *J. Mol. Spectrosc.* 2002. V. 212. N 2. P. 171–185.
4. Chevillard J.-P., Mandin J.-Y., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. Measurements of nitrogen-shifting coefficients of water-vapor lines between 5000 and 10700 см^{-1} // *Can. J. Phys.* 1991. V. 69. N 11. P. 1286–1297.
5. Coheur P.-F., Fally S., Carleer M., Clerbaux C., Colin R., Jenouvrier A., Merienne M.-F., Hermans C., Vandaele A.C. New water vapor line parameters in the $26000\text{--}13000 \text{ см}^{-1}$ region // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat Transfer.* 2002. V. 74. N 4. P. 493–510.
6. Singh K., O'Brien J.J. Measurement of pressure-broadening and lineshift coefficients at 77 and 296 K of methane lines in the 727 nm band using intracavity laser spectroscopy // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1994. V. 52. N 1. P. 75–87.
7. Sinitsa L.N. Intracavity laser spectroscopy of highly excited molecular states // *Proc. SPIE.* 1998. V. 3342. P. 93–147.
8. Быков А.Д., Стройнова В.Н. Анализ полуширины и сдвига центров линий двухатомных молекул, обусловленных переходами на высоковозбужденные колебательные состояния // *Оптика атмосф. и океана.* 2004. Т. 17. № 12. С. 1040–1045.
9. Grossman B.E., Browell W.E. Water-vapor line broadening and shifting by air, nitrogen, oxygen and argon in the 720-nm wavelength region // *J. Mol. Spectrosc.* 1989. V. 138. N 2. P. 562–595.
10. Быков А.Д., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А. Сдвиги линии поглощения H_2O в полосе $\nu_1 + 3\nu_3$, индуцированные давлением благородных газов // *Оптика атмосф. и океана.* 1994. Т. 7. № 9. С. 1207–1218.
11. Petrova T.M., Poplavskii Yu., Serdyukov V., Sinitsa L.N. Intracavity laser spectroscopy of high temperature water vapour in the range $9390\text{--}9450 \text{ см}^{-1}$ // *Mol. Phys.* 2006. V. 104. N 16. P. 2691–2700.

T.M. Petrova, L.N. Sinitsa, A.M. Solodov. Measurement of coefficients of H_2O absorption line center shifts at $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ by the pressure of atmospheric gases.

Method of the absorption lines shift measurements, using intracavity laser spectroscopy have been developed. Measurements of lines shift of $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ и $\nu_2 + 2\nu_3$ H_2O bands have been performed with the help of the neodymium intracavity laser spectrometer. Line shift coefficients of 8 H_2O absorption lines induced by O_2 , N_2 , and atmospheric pressure are varied from $-0.004 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ to $-0.029 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$.