

А. Валента*, Ш. Клаво*, В.П. Кочанов, В.Н. Савельев

СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЕ УШИРЕНИЕ, СДВИГ, СУЖЕНИЕ И ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ ДУБЛЕТНЫХ ЛИНИЙ H₂O В ОБЛАСТИ 5 мкм*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск, Россия***Лаборатория молекулярной физики и приложений Парижского университета VI им. П. и М. Кюри, Франция*

Поступила в редакцию 21.06.99 г.

Для различных давлений буферных газов азота и аргона на Фурье-спектрометре Парижского университета VI произведены измерения контуров 7 дублетных линий поглощения паров воды в районе 2000 см⁻¹. На основе численного решения уравнения свертки, описывающего наблюдаемый спектр, и моделей контура, одновременно учитывающих столкновительное сужение и интерференцию линий, произведена обработка зарегистрированных спектров. Получены значения абсолютных интенсивностей, коэффициентов ударного уширения и сдвига, а также параметров сужения и интерференции. Установлено, что влияние интерференции на контуры разрешимых и неразрешимых дублетов незначительно, а сужение для некоторых дублетов достаточно велико.

Введение

Большое отношение сигнал-шум ~ 100 и разрешение ~ 0,005 см⁻¹, свойственные Фурье-спектрометрам, позволяют производить количественную спектроскопию контура линии и получать достоверные значения абсолютных интенсивностей и коэффициентов ударного уширения и сдвига однородно уширенных линий. Изучение с помощью Фурье-спектроскопии более тонких столкновительных процессов, таких как сужение [1–3] и интерференция [4–7] линий, требует адекватного учета аппаратной функции спектрометра, поскольку ее ширина сравнима с доплеровской шириной линий ИК-поглощения, а указанные процессы преимущественно проявляются в области неоднородного уширения.

Наибольший интерес в плане исследования столкновительного сужения и интерференции (спектрального обмена, кроссрелаксации) линий представляют неразрешимые и перекрывающиеся дублетные линии воды, а также мультиплетные линии других симметричных молекул, обладающих гипертонкой структурой уровней [8]. Дело в том, что кластеризация уровней, в результате которой образуются такие дублеты, происходит при больших вращательных моментах, что в соответствии с физикой столкновительного уширения линий [9, 10] предопределяет малые значения констант уширения и, как следствие, более выраженное сужение линий. Одновременно должна проявляться и интерференция мультиплетных линий, в особенности когда по мере роста давления происходит их перекрывание вплоть до полного слияния (коллапса). В частности, для полосы ν₃ молекулы CH₄ с помощью метода лазерной спектроскопии получены экспериментальные указания об обнаружимом вкладе в контур перекрывающихся мультиплетных линий спектрального обмена между ними [11].

Вместе с тем количественная обработка подобных дублетов в Фурье-спектроскопии до недавнего времени была затруднена отсутствием надежной методики избавления от влияния аппаратной функции спектрометра на форму линий в области малых давлений уширяющего газа, а также отсутствием теоретических моделей контура линии,

одновременно принимающих во внимание сужение и интерференцию линий в условиях изменения скорости молекул при неупругих столкновениях, вызывающих спектральный обмен [12, 13].

В данной статье произведена обработка экспериментальных данных по контурам дублетных линий полосы ν₂ H₂O в области 1848,8 ÷ 2161,7 см⁻¹, полученных с помощью Фурье-спектрометра Парижского университета VI в диапазоне давлений уширяющих газов азота и аргона 40 ÷ 800 торр при температурах 296 ÷ 299 К. Определены абсолютные интенсивности, коэффициенты уширения и сдвига для 7 дублетных линий, две из которых полностью разрешимы при малых давлениях. Развита в данной работе методика устранения искажающего влияния на форму линий аппаратной функции спектрометра и применение при обработке экспериментальных контуров теоретической модели контура, одновременно учитывающей эффекты сужения и интерференции линий [12, 13], позволили оценить воздействие этих эффектов на форму разрешимых и неразрешимых дублетов и получить значения параметров сужения и спектрального обмена.

Методика устранения влияния аппаратной функции Фурье-спектрометра на регистрируемые спектры

Из теории Фурье-спектроскопии известно [14], что аппаратная функция Фурье-спектрометров $f_{\text{ap}}(\nu)$ в случае малых оптических толщ обычным образом связана с формой регистрируемого спектра $f_{\text{exp}}(\nu)$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_{\text{ap}}(\nu - x) f(x) dx = f_{\text{exp}}(\nu), \quad (1)$$

где искомая функция $f(\nu)$ задает истинный, не искаженный аппаратной функцией спектр (форму отдельной либо нескольких спектральных линий).

Методы решения некорректной задачи по отысканию решения уравнений Фредгольма II рода (в данном случае

уравнения свертки) с зашумленной правой частью и известной функцией $f_{ap}(v)$ хорошо разработаны [15, 16]. В качестве основы данной методики взят метод численного решения (1) с помощью дискретного преобразования Фурье с регуляризацией решения по Тихонову [16].

Для нахождения неизвестной аппаратной функции будем использовать экспериментальные записи контуров линий поглощения молекул, отличных от исследуемой. Изученные спектры поглощения таких молекул регистрируются в отдельной кювете внутри спектрометра при низком давлении газа одновременно с исследуемым спектром и служат в качестве реперов частоты. Конкретно в данных измерениях использовался газ СО при давлениях, меньших 0,1 торр. Таким образом, неискаженные аппаратной функцией контуры отдельных линий СО с большой точностью являются доплеровскими, ширины и форма которых известны. Соответственно уравнением для отыскания аппаратной функции является

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_{ap}(v-x)f_D(x) dx = f_D^{exp}(v); \quad (2)$$

$$f_D(v) = \frac{S_r}{\sqrt{\pi} k \bar{v}} \exp[-(v/k\bar{v})^2], \quad \bar{v} = \sqrt{2k_B T/m}.$$

Здесь $f_D(v)$ – исходный доплеровский контур линии реперной молекулы; $f_D^{exp}(v)$ – регистрируемый контур; S_r – абсолютная интенсивность; k – волновое число для данной линии; k_B – постоянная Больцмана; m – масса реперной молекулы; T – температура газа; \bar{v} – среднетепловая скорость поглощающей излучение молекулы.

Отметим, что в целях наилучшего отыскания $f_{ap}(v)$, исходя из (2), желательно в качестве реперных брать по возможности наиболее тяжелые молекулы, доплеровские ширины линий которых меньше оцениваемой ширины аппаратной функции.

Произведя преобразование Фурье системы уравнений (1), (2), для Фурье-образов фигурирующих в них функций, обозначаемых через прописные буквы, получим

$$F_{ap}(\sigma) = F_D^{exp}(\sigma)/F_D(\sigma); \quad (3)$$

$$F(\sigma) = F_{exp}(\sigma)/F_{ap}(\sigma) = F_{exp}(\sigma)F_D(\sigma)/F_D^{exp}(\sigma). \quad (4)$$

В соответствии с идеей метода регуляризации Тихонова в знаменатели (3) и (4) следует ввести параметр регуляризации α . Нами также вводился аподизирующий множитель $F_{cut}(\sigma)$, уменьшающий влияние шумов на далеких крыльях спектральных линий. Вопросам выбора параметра регуляризации посвящена специальная литература (см., например, [16, 17]), однако в рассматриваемом случае ситуация упрощается вследствие простой формы $f_D(v)$ и $f_D^{exp}(v)$, имеющих вид симметричных колоколообразных кривых. По этой причине Фурье-образы $F_D(\sigma)$ и $F_D^{exp}(\sigma)$ действительны, везде положительны и имеют тот же качественный вид. В частности, Фурье-образ $F_D(\sigma)$ вычисляется аналитически:

$$F_D(\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} f_D(v) \exp[-2\pi i \sigma v] dv = S_r \exp[-(\pi k \bar{v} \sigma)^2]. \quad (5)$$

Как показали числовые расчеты, восстановления исходного спектра $f_D(v)$ с максимальной относительной погрешностью в центре линии, не превышающей 0,3%, можно добиться, выбирая $\alpha = 0$ вблизи центра $F_D(\sigma = 0)$ с плавным возрастанием при удалении от центра до постоянной величины $\alpha = \alpha_0$ на уровне $(0,01 \div 0,001) F_D(0)$.

Таким образом, взамен (3), (4) получаем уравнения

$$F_{ap}(\sigma) = F_{cut}(\sigma)F_D^{exp}(\sigma)/(F_D(\sigma) + \alpha(\sigma)); \quad (6)$$

$$F(\sigma) = F_{cut}(\sigma)F_{exp}(\sigma)/F_{ap}(\sigma) = F_{cut}(\sigma)F_{exp}(\sigma)F_D(\sigma)/(F_D^{exp}(\sigma) + \alpha(\sigma)); \quad (7)$$

$$\alpha(\sigma) = \alpha_0 \{1 - \exp[-(\sigma/b)^{10}]\};$$

$$F_{cut}(\sigma) = \exp[-(\sigma/c)^{10}].$$

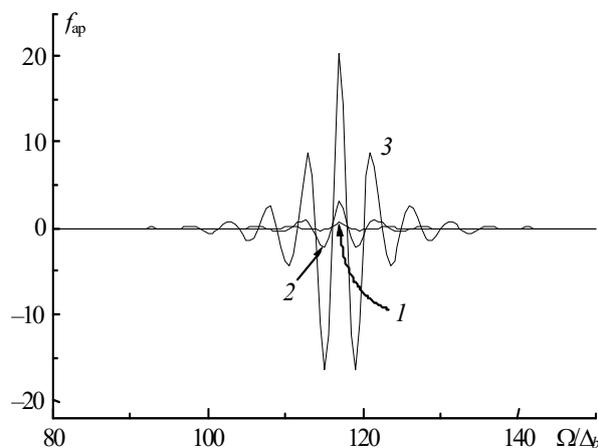


Рис. 1. Форма аппаратной функции Фурье-спектрометра при различных значениях параметра регуляризации $\alpha_0 = 10^{-2}$ (кривая 1), 10^{-3} (2), 10^{-4} (3)

Дискретное численное преобразование Фурье уравнений (6), (7) дает искомый спектр $f(v)$, свободный от влияния аппаратной функции, а также форму аппаратной функции $f_{ap}(v)$. Параметры b , c и α_0 подбираются, исходя из ширины и амплитуд функций $F_D(\sigma)$ и $F_D^{exp}(\sigma)$. Форма $f_D^{exp}(v)$ при проведении обработки усреднялась по 10 ÷ 12 реализациям, относящимся к нескольким линиям, после приведения максимальной амплитуды контуров к единичной и нормирования текущей частоты на полуширины $k\bar{v}$ доплеровских контуров на высоте $1/e$. Затем площадь $f_D^{exp}(v)$ нормировалась на единицу и полагалось $S_r = 1$. Вычисления показали, что форма аппаратной функции и восстановленные спектры H_2O в пределах нескольких сотен cm^{-1} практически не зависят от спектрального положения линий СО, по которым проводилось усреднение, так что в дальнейшей обработке аппаратная функция полагалась не зависящей от частоты. Форма $f_{ap}(v)$ для различных значений α_0 , принадлежащих к классу решений (1), (2), приведена на рис. 1. Восстановленные контуры $f(v)$ с использованием указанных значений α_0 неотличимы. Примеры восстановления для контуров разрешимого дублета с центром $\nu_0 = 2115 cm^{-1}$, записанных при различных давлениях азота и паров воды, приведены на рис. 2.

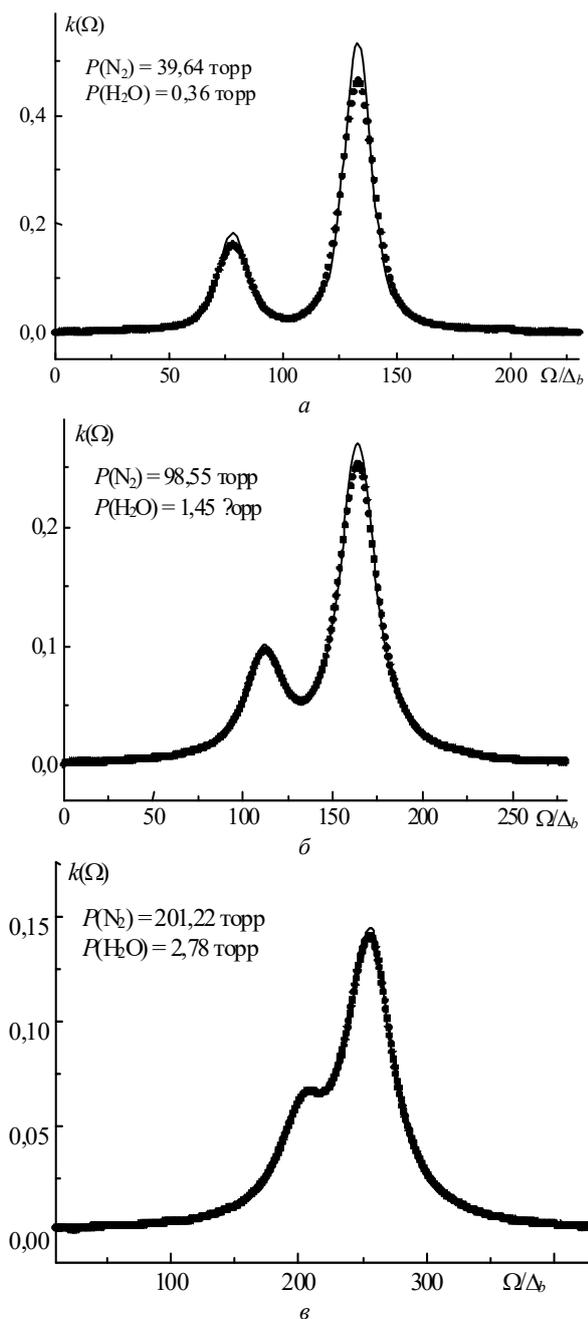


Рис. 2. Восстановленная форма линии 2115 см^{-1} (сплошная линия) по экспериментальному контуру (точки) при различных давлениях паров воды и буферного газа азота

Обработка и результаты эксперимента

Описание спектрометра и условий проведения экспериментов содержится в работе [18]. Измерения проводились для двух базовых длин оптического пути, и соответствующие шаги дискретной перестройки частоты составляли $\Delta_b = 6,3436 \cdot 10^{-4}$ и $6,0265 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Первичная обработка отдельных дублетных линий заключалась в определении уровня нулевого поглощения, для чего к экспериментальным контурам с помощью метода наименьших квадратов подгонялась аппроксимационная модель, состоящая из суммы одного или, для разрешимых дублетов, двух фойгтовских контуров и в ряде случаев небольшого волнистого

пьедестала, аппроксимируемого синусом и постоянной составляющей. Примеры первичной обработки помещены в статье [19]. Следующий шаг заключался в освобождении эксперимента от влияния аппаратной функции, который проводился согласно разработанной в предыдущем разделе методике. Для каждого из двух приведенных выше значений Δ_b определялась своя аппаратная функция. Заключительный этап обработки состоял в подгонке к полученным экспериментальным контурам с помощью метода наименьших квадратов двух теоретических моделей: контура линии в модели сильных по скоростям столкновений $k_{\text{nar}}(\omega)$ [3, 20, 21], учитывающего столкновительное сужение, и полученного в той же модели в [12, 13] контура $k_{\text{mix}}(\omega)$, который наряду со столкновительным сужением учитывает также интерференцию компонентов дублета. Соответствующие формулы приведены ниже:

$$k_{\text{nar}}(\omega) = \frac{1}{\pi \tilde{\nu}} \text{Re} \left[\frac{S_1 w_1}{1 - w_1} + \frac{S_2 w_2}{1 - w_2} \right]; \quad (8)$$

$$w_n \equiv \sqrt{\pi} \frac{\tilde{\nu}}{k \bar{\nu}} w \left(\frac{\omega - \nu_{0n} + i\nu}{k \bar{\nu}} \right), \quad w(z) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2} dt}{z - t}, \quad n = 1, 2;$$

$$k_{\text{nar}}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left[\frac{S_1 u_1 + S_2 u_2 - [\tilde{\nu}(S_1 + S_2) - (\sqrt{3} + 1/\sqrt{3})\zeta \sqrt{S_1 S_2}] u_1 u_2}{1 - \tilde{\nu}(u_1 + u_2) + (\tilde{\nu}^2 - \zeta^2) u_1 u_2} \right]; \quad (9)$$

$$u_n \equiv \frac{\sqrt{\pi}}{k \bar{\nu}} w \left(\frac{\omega - \nu_{0n} + i\nu}{k \bar{\nu}} \right), \quad n = 1, 2.$$

Здесь ω – текущая частота; S_1 и S_2 – интенсивности компонентов дублета; ν_{01} и ν_{02} – их центры; ν – частота ухода интеграла столкновений; $\tilde{\nu}$ и ζ – частоты прихода интеграла столкновений за счет упругих и неупругих соударений [22, 23] (последняя из них известна также как параметр кроссрелаксации); $w(z)$ – интеграл вероятности от комплексного аргумента.

В дальнейшем удобно использовать безразмерные и не зависящие от давления уширяющего газа параметры сужения α и спектрального обмена ξ :

$$\alpha \equiv \tilde{\nu}/\gamma, \quad \xi \equiv \zeta/\gamma, \quad \gamma = \nu - \tilde{\nu}, \quad (10)$$

где γ – однородная (столкновительная) полуширина линии при большом давлении газа в отсутствие интерференции линий.

В формулах (8), (9) частоты ухода и прихода положены действительными и равными для обоих компонентов дублета, что уменьшает число подгоночных параметров и, как показали результаты последующей обработки, вполне соответствует эксперименту. При обработке неразрешимых дублетов в соответствии с симметрией молекулы H_2O полагалось $S_2/S_1 = 3$ (или $1/3$), а расстояние между компонентами дублета фиксировалось и полагалось равным известному из литературы расчетному значению; при этом в результате обработки определялась суммарная интенсивность дублетной линии. Обоснованием подобного способа обработки может являться то обстоятельство, что, как показали результаты обработки, для двух разрешимых дублетов $\nu_0 = 2115$ и 2041 см^{-1} расстояние между центрами их компонентов практически не зависело от давления.

В результате обработки по методу наименьших квадратов с применением (8), (9) для каждой реализации контуров при определенном давлении находились значения подгоночных параметров S_1 и S_2 ($S = S_1 + S_2$), v_{01} и v_{02} , γ , α и ξ . Типичный результат подгонки представлен на рис. 3. Усредненные значения интенсивностей линий, нормированных на давление паров воды и относящихся к различным давлениям уширяющего газа, использовались для

коррекции не вполне надежно измеряемого давления паров воды. Относительные величины поправок не превышали 10% и в среднем составляли 5%. Разброс определяемых интенсивностей иллюстрируется рис. 4. Измеренные средние значения абсолютных интенсивностей помещены в табл. 1 в сравнении с результатами измерений [24] и теоретического расчета [25]. Идентификация линий и положение центров здесь взяты из работы [25].

Таблица 1

| ν_0, cm^{-1} | J | K_a | K_c | J | K_a | K_c | $10^3 S,$ $\text{cm}^{-2}\cdot\text{атм}^{-1}$ | $\delta S/S, \%$ | $10^3 S$ [24], $\text{cm}^{-2}\cdot\text{атм}^{-1}$ | $\delta S/S, \%$ | $110^3 S$ [25], $\text{cm}^{-2}\cdot\text{атм}^{-1}$ | $S_2/S_1(S_1/S_2)$ | $\frac{\delta(S_2/S_1)}{S_2/S_1}, \%$ |
|-------------------------|---------|-------|-------|--------|-------|-------|---|------------------|--|------------------|---|--------------------|---------------------------------------|
| | верхние | | | нижние | | | | | | | | | |
| 1848,8114 | 14 | 0 | 14 | 13 | 1 | 13 | 3,91 | 12,6 | 4,30 | 6 | 4,04 | | |
| 1848,8152 | 14 | 1 | 14 | 13 | 0 | 13 | 10,78 | 2,4 | 12,9 | 6 | 12,11 | 2,76 | 15,0 |
| 1864,0561 | 15 | 0 | 15 | 14 | 1 | 14 | | | | | | | |
| 1864,0580 | 15 | 1 | 15 | 14 | 0 | 14 | 5,05 | 5,1 | 5,30 | 6 | 4,87 | – | – |
| 1879,0188 | 16 | 0 | 16 | 15 | 1 | 15 | | | | | | | |
| 1879,0197 | 16 | 1 | 16 | 15 | 0 | 15 | 1,41 | 3,0 | 1,29 | 3 | 1,34 | – | – |
| 2041,2884 | 8 | 6 | 3 | 7 | 5 | 2 | 41,31 | 2,9 | 39,1 | 3 | 38,83 | | |
| 2041,4957 | 8 | 6 | 2 | 7 | 5 | 3 | 14,28 | 8,9 | 13,7 | 3 | 12,93 | 2,90 | 2,5 |
| 2114,9831 | 9 | 7 | 3 | 8 | 6 | 2 | 2,17 | 8,4 | 2,09 | 3 | 2,01 | | |
| 2115,0161 | 9 | 7 | 2 | 8 | 6 | 3 | 6,35 | 0,8 | 6,25 | 3 | 6,02 | 2,93 | 6,3 |
| 2136,1437 | 8 | 8 | 1 | 7 | 7 | 0 | | | | | | | |
| 2136,1438 | 8 | 8 | 0 | 7 | 7 | 1 | 8,27 | 4,4 | 8,44 | 5 | 7,57 | – | – |
| 2161,7256 | 9 | 8 | 2 | 8 | 7 | 1 | | | | | | | |
| 2161,7263 | 9 | 8 | 1 | 8 | 7 | 2 | 3,11 | 2,8 | 2,85 | 4 | 2,80 | – | – |

Таблица 2

| ν_0, cm^{-1} | Буферный газ N_2 | | | | Буферный газ Ar | | | |
|-------------------------|---|---------------------------|---|-------------------------------|---|---------------------------|---|-------------------------------|
| | $10^3 \gamma_0, \text{cm}^{-1}\cdot\text{атм}^{-1}$ | $\delta\gamma/\gamma, \%$ | $10^3 \Delta_0, \text{cm}^{-1}\cdot\text{атм}^{-1}$ | $\delta\Delta_0/\Delta_0, \%$ | $10^3 \gamma_0, \text{cm}^{-1}\cdot\text{атм}^{-1}$ | $\delta\gamma/\gamma, \%$ | $10^3 \Delta_0, \text{cm}^{-1}\cdot\text{атм}^{-1}$ | $\delta\Delta_0/\Delta_0, \%$ |
| 1848,81 | 16,12 | 2,0 | – 6,3 | 44 | – | – | – | – |
| 1848,82 | 15,42 | 5,7 | | | | | | |
| 1864,06 | 9,75 | 7,6 | – 2,0 | 116 | 3,75 | 3,4 | – 5,03 | 0,4 |
| | 10,57 | 10,5 | | | 3,50 | 4,0 | | |
| 1879,02 | 6,73 | 10,9 | – 4,8 | 29 | 3,92 | 9,0 | – 4,8 | 10 |
| | 6,73 | 8,3 | | | 2,78 | 21,6 | | |
| 2041,29 | 61,3 | 0,6 | – 12,3 | 3,3 | – | – | – | – |
| 2041,50 | 65,5 | 5,0 | | | | | | |
| 2114,98 | 47,9 | 1,1 | – 17 | 24 | 12,0 | 1,1 | – 6,18 | 2,6 |
| 2115,02 | 47,8 | 1,2 | | | 12,2 | 2,0 | | |
| 2136,14 | 28,6 | 0,7 | – 9,56 | 6,5 | – | – | – | – |
| | 29,0 | 3,9 | | | | | | |
| 2161,73 | 38,5 | 2,2 | – 17 | 14 | – | – | – | – |
| | 39,6 | 1,6 | | | | | | |

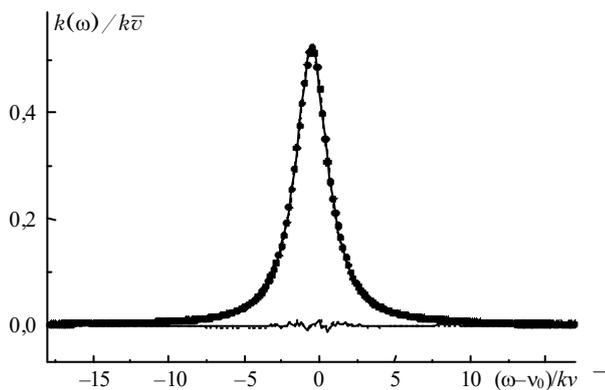


Рис. 3. Свободный от влияния аппаратной функции экспериментальный контур линии $2136,14 \text{ cm}^{-1}$ при давлении паров воды 1,5 торр и азота 98,5 торр (точки) и подогнанные к нему теоретические контуры (8) и (9) (неразличимые сплошные линии). Нижние кривые – разности между экспериментом и моделями (8) (сплошная кривая) и (9) (точки)

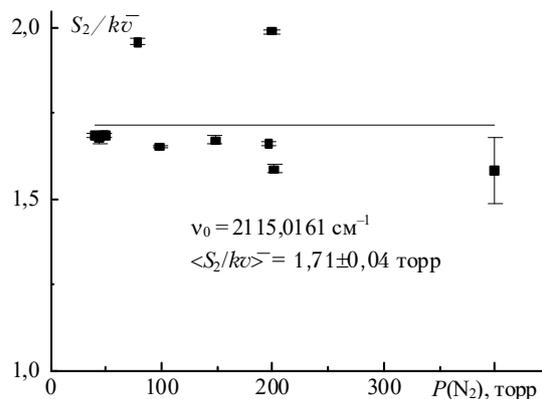


Рис. 4. Абсолютные интенсивности более интенсивного компонента дублетной линии 2115 cm^{-1} , определенные при различных давлениях паров воды и буферного газа и деленные на давление паров воды

Для линий 1879 и 2115 cm^{-1} диапазон давлений водяного пара составлял от 0,4 до 6 торр, что позволило на

основе метода наименьших квадратов оценить коэффициенты уширения и сдвига этих линий давлением собственного газа, составившие $\gamma_0(\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}) = 0,27 \pm 0,45$ (2115); $0,12 \pm 0,08$ (1879 cm^{-1}) $\text{cm}^{-1}\cdot\text{атм}^{-1}$ и $\Delta_0 = -(0,39 \pm 0,33)$ (2115); $-(0,15 \pm 0,14)$ (1879 cm^{-1}) $\text{cm}^{-1}\cdot\text{атм}^{-1}$. Данные значения использовались для построения зависимостей столкновительных ширин и сдвигов этих линий от давления азота и аргона после вычитания из них поправок, связанных с воздействием водяного пара. В качестве примера на рис. 5 и 6 представлены зависимости ударной полуширины и сдвига линии 2115 cm^{-1} от давления азота. Используемые при построении рис. 5 полуширины γ получены с применением в обработке контура (8), учитывающего столкновительное сужение линии. Рис. 7 иллюстрирует отсутствие относительного сдвига компонентов данного дублета при изменении давления азота. Для других дублетов давление паров воды изменялось в меньших пределах (от 0,7 до 2,8 торр), и измерения проводились только для четырех давлений уширяющих газов (от 50 до 783 торр). Поэтому поправки на самоуширение и сдвиг парама воды для них не делались. Измеренные коэффициенты уширения и сдвига для всех дублетов представлены в табл. 2. Числа в верхних строках ячеек таблицы получены в результате использования в обработке модели контура (8), а в нижних соответствуют контуру (9).

Усредненные параметры α и ξ , определяющие соответственно степень сужения и проявления интерференции линий, даны в табл. 3. Аналогично табл. 2, верхние числа в ячейках соответствуют формуле (8), а нижние – (9). О разбросе значений этих параметров, получаемых в результате обработки контуров при различных давлениях, можно составить представление на основе рис. 8 и 9. В качестве интервалов, задающих погрешность определения указанных параметров, здесь (а также на предыдущих рисунках) приведены 95%-е доверительные интервалы, превышающие стандартное отклонение приблизительно в 2 раза. Из табл. 3 следует, что наибольшее сужение испытывают далеко отстоящие друг от друга линии дублета с центрами 2041,29 и 2041,50 cm^{-1} и аргон значительно сильнее сужает линии, чем азот. Заметная интерференция компонентов дублета наблюдается только для одной из зарегистрированных линий, с центром 2136,14 cm^{-1} , расстояние между ком-

понентами которой наименьшее и согласно теории составляет всего 10^{-4}cm^{-1} .

Поскольку 95%-й доверительный интервал для параметра кроссрелаксации, отнесенного к ударной полуширине линии, для дублетов составляет $\sim 3/4$ от измеряемой величины ξ , которая в среднем много меньше единицы, то можно констатировать незначительное влияние спектрального обмена между компонентами как разрешимых, так и неразрешимых дублетных линий H_2O в области 5 μm на их форму. В отличие от интерференции столкновительное сужение для некоторых дублетов значительно более выражено, поскольку, как показывают числовые расчеты на основе (8), полная ширина контура линии, включающая однородную и неоднородную составляющие, становится заметно меньше доплеровской ширины при $\alpha > 2$, а наблюдаемые значения α больше этой величины для уширенных азотом дублетов 1848,8 и 2041 cm^{-1} и дублетов 1864,1 и 2115 cm^{-1} , уширенных аргоном. Отметим, что в отличие от измерений сужения для линии 1879,02 cm^{-1} аргоном и ксенонном [26], выполненных с помощью лазерной спектроскопии и обнаруживающих сужение контура в 1,5 раза по сравнению с доплеровским контуром, наблюдающееся в данных измерениях сужение этого неразрешимого дублета практически отсутствует.

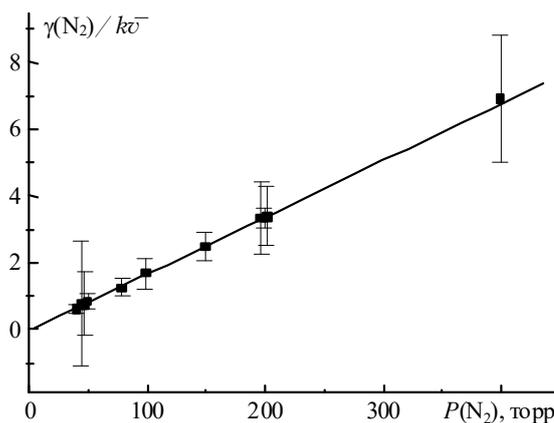


Рис. 5. Столкновительные полуширины линии 2115 cm^{-1} с вычитом из них части, обусловленной самоуширением, в зависимости от давления азота

Таблица 3

| ν_0, cm^{-1} | Буферный газ N_2 | | | | Буферный газ Ar | | | |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------|
| | $\langle \alpha \rangle$ | $\delta\alpha/\alpha, \%$ | $\langle \xi \rangle$ | $\delta\xi/\xi, \%$ | $\langle \alpha \rangle$ | $\delta\alpha/\alpha, \%$ | $\langle \xi \rangle$ | $\delta\xi/\xi, \%$ |
| 1848,81 | 2,8 | 39 | 0,23 | 64 | — | — | — | — |
| 1848,82 | 5,7 | 38 | — | — | — | — | — | — |
| 1864,06 | 1,5 | 51 | 0,16 | 45 | 2,77 | 7,1 | 0,5 | 38 |
| | 1,3 | 69 | — | — | 2,2 | 18 | — | — |
| 1879,02 | 0,3 | 40 | 0,11 | 80 | 0,6 | 50 | $2 \cdot 10^{-5}$ | 50 |
| | 0,2 | 56 | — | — | 0,6 | 50 | — | — |
| 2041,29 | 7,8 | 24 | 0,04 | 81 | — | — | — | — |
| 2041,50 | 7,1 | 17 | — | — | — | — | — | — |
| 2114,98 | 0,57 | 19 | 0,06 | 78 | 3,7 | 49 | 0,02 | 93 |
| 2115,02 | 0,60 | 20 | — | — | 3,6 | 46 | — | — |
| 2136,14 | 1,13 | 32 | 1,1 | 100 | — | — | — | — |
| | 0,91 | 16 | — | — | — | — | — | — |
| 2161,73 | 0,7 | 42 | $4 \cdot 10^{-5}$ | 75 | — | — | — | — |
| | 0,7 | 42 | — | — | — | — | — | — |

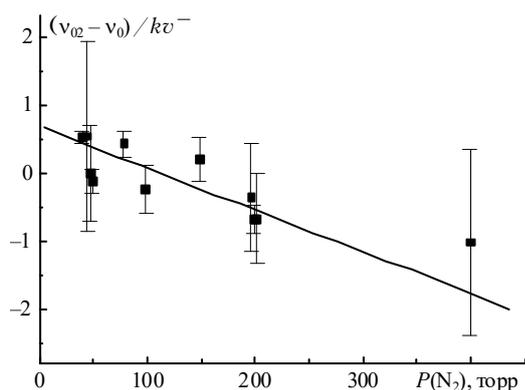


Рис. 6. Столкнительные сдвиги более интенсивного компонента дублета 2115 см^{-1} , из которых вычтены сдвиги, обусловленные давлением паров воды, в зависимости от давления азота

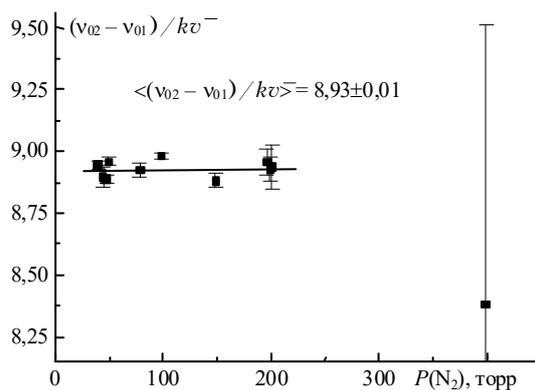


Рис. 7. Разность положений центров компонентов дублета 2115 см^{-1} при различных давлениях азота

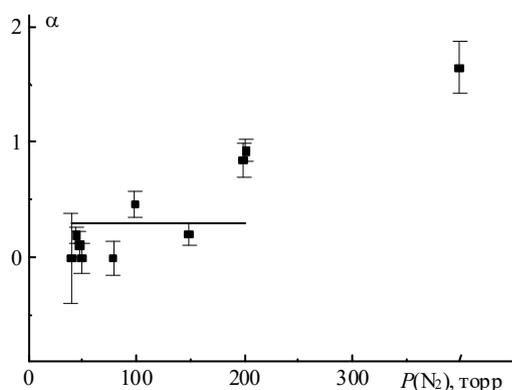


Рис. 8. Извлекаемый из обработки отдельных контуров линии 1879 см^{-1} с помощью модели (8) параметр сужения при различных давлениях азота. Горизонтальная линия соответствует усредненному значению α

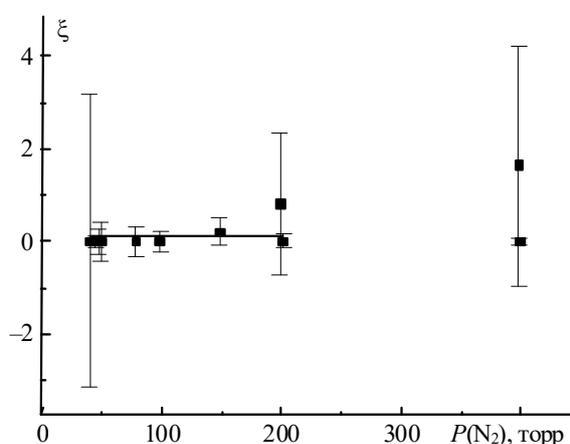


Рис. 9. Отношение параметра кроссрелаксации ζ к столкнительной полуширине γ для линии 1879 см^{-1} как функция давления уширяющего газа азота. Прямая линия соответствует среднему значению ζ

Авторы из России выражают признательность А.Д. Быкову и Л.Н. Синице за полезные обсуждения данной работы, выполненной при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-02-17772).

1. Dicke R.H. // Phys. Rev. 1953. V. 89. N 2. P. 472–473.
2. Galatry L. // Phys. Rev. 1961. V. 122. N 4. P. 1218–1223.
3. Паутиан С.Г., Соболев И.И. // УФН. 1966. Т.90. N2. С.209–236.
4. Baranger M. // Phys. Rev. 1958. V. 111. N 12. P. 492–504.
5. Kolb A.C., Grim H. // Phys. Rev. 1958. V. 111. N 2. P. 514–521.
6. Fano V. // Phys. Rev. 1963. V. 131. N 1. P. 259–268.
7. Бурштейн А.И. Лекции по курсу «Квантовая кинетика». Ч. II. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1968. 265 с.
8. Жилинский Б.И., Первалов В.И., Тотерева В.Г. Метод неприводимых тензорных операторов в теории спектров молекул. Новосибирск: Наука, 1987. 233 с.
9. Anderson P.V. // Phys. Rev. 1949. V. 76. N5. P. 647–661.
10. Tsao C.J., Curmisse B. // JQRST. 1962. V. 2. N 1. P. 41–91.
11. Pine A.S. // JQRST. 1997. V. 57. N 2. P. 157–176.
12. Claveau Ch., Valentin A., Kochanov V.P., Saveliev V.N., Sinitsa L.N. // Proc. SPIE. 1998. V. 3583. P. 106–112.
13. Кочанов В.П. // Оптика атмосферы и океана. 1999. Т.12. N 9. С. 839–842.

14. Инфракрасная спектроскопия высокого разрешения / Под ред. Г.Н. Жижина. М.: Мир, 1972. 352 с.
15. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986. 287 с.
16. Воскобойников Ю.Е., Преображенский Н.Г., Седельников А.И. Математическая обработка эксперимента в молекулярной газодинамике. Новосибирск: Наука, 1984. 239 с.
17. Воскобойников Ю.Е., Томсон Я.Я. // Автометрия. 1975. N 4. С. 10–18.
18. Valentin A., Racht F., Bykov A.D., Lavrentieva N.N., Saveliev V.N., Sinitsa L.N. // JQRST. 1998. V. 59. N 3–5. P. 165–170.
19. Valentin A., Claveau Ch., Bykov A.D., Lavrentieva N.N., Saveliev V.N., Sinitsa L.N. // Proc. SPIE. 1998. V. 3583. P. 100–105.
20. Nelkin M., Ghatak A. // Phys. Rev. 1964. V. 135. N 1A. P. A4–A9.
21. Паутиан С.Г. // Труды ФИАН. 1968. Т. 43. С. 3–115.
22. Паутиан С.Г., Смирнов Г.И., Шалагин А.М. Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул. Новосибирск: Наука, 1979. 312 с.
23. Rautian S.G., Shalagin A.M. Kinetic Problems of Non-linear Spectroscopy. North-Holland, Amsterdam, 1991. 439 p.
24. Toth R.A. // J. Opt. Soc. Am. 1991. V. B8. P. 2236–2255.
25. Couderc L.H. // J. Mol. Spectrosc. 1997. V. 181. P. 246–273.
26. Eng R.S., Calawa A.R., Harman T.C., Kelley P.L., Javan A. // Appl. Phys. Lett. 1972. V. 21. N 7. P. 303–305.

A. Valentin, Ch. Claveau, V.P. Kochanov, V.N. Saveliev. **Collision Broadening, Shift, Narrowing, and Mixing of H₂O Doublet Lines Nearby 5 μm.**

Line profiles for 7 doublet lines of H₂O absorption nearby 2000 cm⁻¹ have been measured with the aid of FTS spectrometer of Paris VI University. Data processing was carried out on the basis of numerical solution of the convolution equation corresponding to the recorded spectra, and theoretical line profiles describing both the collision line narrowing and mixing. The absolute line intensities, pressure broadening and shift coefficients also with the parameters of narrowing and mixing were determined. It was found that the effect of line mixing on the profiles of resolved and unresolved doublets is negligible, while the narrowing significantly affects some of doublets.