

Я.Я. Понуровский, Е.В. Степанов

Диодная лазерная спектроскопия полосы ν_7 этилена в области 960–1030 см^{-1}

Институт общей физики РАН, г. Москва

Поступила в редакцию 6.05.2002 г.

Более 200 линий поглощения C_2H_4 в области 960–1030 см^{-1} было зарегистрировано с использованием автоматизированного диодного лазерного спектрометра. Свыше 60 линий, относящихся к полосе ν_7 С-типа, идентифицированы с абсолютной точностью не менее 0,0003 см^{-1} . Определены абсолютные интенсивности более 20 переходов для этой полосы, что дало возможность уточнить значение коэффициента разложения дипольного момента по нормальной координате $\delta\mu_7/\delta q_7$, величина которого составила 0,23±0,02 Д. Определение этой величины позволило рассчитать весь спектр полосы ν_7 .

Введение

Изучение спектров поглощения высокого разрешения этилена (C_2H_4) актуально как для фундаментальных, так и для прикладных исследований в области молекулярной спектроскопии. С точки зрения теоретической спектроскопии это соединение привлекает внимание как достаточно не сложная молекула, обладающая несколькими близко расположенными колебательными энергетическими уровнями, между которыми из-за вращения молекулы происходит сильное взаимодействие. Последнее обуславливает заметные изменения частот и интенсивностей колебательно-вращательных переходов, и потому требуется разработка специальных подходов, позволяющих точно описывать и рассчитывать спектральные характеристики этой молекулы и подобных ей.

С прикладной точки зрения важно накопление точных экспериментальных данных о параметрах линий поглощения этилена. Это необходимо как для пополнения спектральных баз данных высокого разрешения типа HITRAN, GEISA [1–3], так и для решения ряда задач газового анализа методами молекулярной спектроскопии. В частности, в настоящее время актуальной является разработка высокочувствительных методов лазерного анализа C_2H_4 , направленных на решение задач экологии, биологии растений и медицины. Это обусловлено тем, что этилен играет существенную роль в жизнедеятельности живых организмов, являясь молекулой-биомаркером и сигнальной молекулой [4].

Тонкая структура ИК-спектров поглощения этилена в области 10 мкм впервые анализировалась в работах Смита и Миллса [5]. С помощью дифракционного спектрометра, имеющего спектральное разрешение около 0,2 см^{-1} , ими были зарегистрированы спектры поглощения C_2H_4 в диапазоне 700–1100 см^{-1} . При анализе и попытках идентификации эксперимен-

тальных данных было отмечено сильное кориолисово взаимодействие между колебательными энергетическими уровнями переходов ν_4 , ν_7 и ν_{10} , расположенных в этом диапазоне частот, которое приводило к значительному сдвигу колебательно-вращательных линий. Ламбе с соавт. [6] провели анализ этих уровней, опираясь на данные классической ИК-спектроскопии [7], диодной лазерной спектроскопии (ДЛС) [8] и спектроскопии с помощью волноводного CO_2 -лазера [9]. Решение обратной спектроскопической задачи позволило определить колебательно-вращательные уровни энергии переходов ν_4 , ν_7 и ν_{10} . Были уточнены спектроскопические постоянные центрального искажения до шестого порядка включительно и постоянные кориолисова взаимодействия до второго порядка.

Наиболее полные исследования по спектроскопии этилена в области 10 мкм представлены в работе Бланке и др. [10]. Анализ полос ν_4 , ν_7 , ν_{10} и ν_{12} основывался на обширных данных ИК-Фурье-спектроскопии и ДЛС. Более 12000 линий C_2H_4 в области 800–1090 см^{-1} были зарегистрированы этими авторами с помощью ИК-Фурье-спектрометра. Относительная точность определения центров линий составила менее 0,0002 см^{-1} . Для достижения такой точности калибровка спектров производилась с использованием волноводного CO_2 -лазера [9, 11], а также с помощью 50 хорошо известных линий C_2H_4 , выбранных в качестве стандартов частоты. Дополнительно к ИК-Фурье-спектрам было зарегистрировано свыше 2000 линий поглощения этилена в области 833–883 см^{-1} с использованием диодного лазерного спектрометра. Абсолютная частотная калибровка производилась по линиям OCS, а ее точность составляла около 0,001 см^{-1} .

Интерес авторов к данным, полученным с помощью методов ДЛС, объяснялся наличием в спектрах слабых колебательно-вращательных линий полос ν_7 и

ν_{10} . Для обработки такого большого экспериментального материала, имеющего высокую точность определения частот, авторы [10] использовали модель, в которой учитывалось разложение гамилтониана Уотсона до секстичных постоянных центробежного искажения, и включали дополнительно третий порядок кориолисова взаимодействия между колебательными уровнями ν_7 , ν_{10} и ν_4 [12]. Невязки между рассчитанными и экспериментальными центрами линий изменялись в пределах от 10^{-4} до 10^{-3} см^{-1} для различных колебательных уровней энергии и для больших значений вращательного квантового момента J (до $J = 50$).

В настоящей статье представлен анализ спектров поглощения этилена, зарегистрированных в диапазоне 960–1030 см^{-1} , с использованием перестраиваемых диодных лазеров (ПДЛ). На основе полученной информации о центрах и абсолютных интенсивностях линий поглощения, дополняющих литературные данные по Фурье-спектроскопии, уточнены спектроскопические и молекулярные константы C_2H_4 .

1. Экспериментальная установка

В данной работе использовался ПДЛ спектрометр, устройство и схема которого неоднократно описывались ранее [13]. В качестве источника перестраиваемого по частоте ИК-излучения использовался диффузионный ПДЛ на основе соединения типа $\text{Pb}_x\text{S}_{1-x}\text{Se}$, работающий в импульсно-периодическом режиме при гелиевых температурах от 20 до 80 К. Длительность используемых импульсов достигала 8 мс, а частота повторения была ~ 100 Гц. Оптическая схема спектрометра имела два приемно-регистрирующих канала за счет использования излучения ПДЛ, выходящего из двух противоположных граней кристалла. Один из каналов использовался для регистрации спектров пропускания исследуемых газообразных молекул. В него входили аналитическая кювета с системой измерения давления, кювета с реперным газообразным веществом, эталон Фабри-Перо и дифракционная решетка для выделения одной спектральной моды излучения. Второй канал использовался для тонкой стабилизации частоты излучения лазера по линиям поглощения реперных газов.

Для регистрации сигнала в каждом канале использовались охлаждаемые фотоприемники CdHgTe , имеющие быстродействие ~ 20 нс. Детектируемый сигнал усиливался с помощью широкополосного предварительного усилителя с полосой 0–5 МГц. В измерительном канале сигнал поступал далее на вход системы цифровой регистрации, собранной в стандарте САМАС на основе 12-битного быстродействующего АЦП Ф4226 с временным разрешением 50 нс и управляемой с помощью персонального компьютера. В реперном канале сигнал после предварительного усиления и, если необходимо, дифференцирования подавался на систему стабилизации перестроечной кривой диодного лазера.

Тонкая перестройка частоты лазера, используемая для регистрации молекулярных спектров поглощения, осуществлялась за счет разогрева p - n -перехода лазерного кристалла во время прохождения через него токового импульса накачки. Область непрерывной перестройки частоты в отдельных модах составляла 2–3 см^{-1} . Скорость перестройки частоты в течение импульса изменялась от $\sim 3 \cdot 10^3$ $\text{см}^{-1}/\text{с}$ в начале импульса до $\sim 10^3$ $\text{см}^{-1}/\text{с}$ в его конце. При используемой длине регистрируемого массива данных, равной 1024 точкам, это позволяло записывать спектры пропускания в лазерных модах небольшими фрагментами длиной по 0,3–0,5 см^{-1} . В этом случае протяженность спектров во временной шкале составляла 150–300 мкс. При использованных скоростях сканирования дискретность цифровой регистрации спектров, составлявшая ≥ 50 нс, обеспечивала возможность реализации спектрального разрешения вплоть до 0,00025 см^{-1} .

Помимо дискретности оцифровки разрешение спектрометра определялось еще целым рядом факторов, а именно: собственной шириной линии генерации лазера, нестабильностью температуры лазера и параметров импульса накачки, высокой скоростью перестройки частоты при импульсно-периодическом режиме записи спектров, а также аппаратной функцией системы регистрации спектров. Высокая стабильность температуры лазерного диода обеспечивалась применением двух контуров регулирования. Электронная стабилизация температуры хладопровода криостата, где находился лазер, обеспечивала ее долговременную стабильность на уровне 0,001 К, что соответствует стабильности частоты генерации $\sim 0,001$ см^{-1} . Стабилизация развертки частотной шкалы лазера по линии поглощения в реперном канале позволяла еще более снизить температурные уходы частоты генерации и достичь воспроизводимости $\sim 0,0002$ см^{-1} .

Отношение сигнал-шум регистрации лазерного сигнала составляло более 10^3 , причем уровень шумов определялся параметрами регистрирующего тракта, в первую очередь шумами широкополосного предусилителя, которые могли быть уменьшены при накоплении сигнала. Соотношение между уровнями люминесцентной и лазерной составляющих излучения ПДЛ при рабочих температурах составляло не более 2%.

Относительная калибровка частотной шкалы спектрометра производилась по спектрам пропускания германиевого эталона Фабри-Перо, область свободной дисперсии которого в исследуемой области составила $\sim 0,0482$ см^{-1} . Точность калибровки частотной шкалы по эталону была не менее 0,0005 см^{-1} . Спектр пропускания эталона Фабри-Перо использовался также для программной линеаризации частотной шкалы исследуемых спектров, когда в этом была необходимость. Для повышения точности привязки частотной шкалы использовалась дополнительная калибровка по линиям NH_3 и CO_2 [14] (точность в определении центров NH_3 не хуже 0,0003 см^{-1}), локализованным в этом же спектральном диапазоне. Такая процедура позволила повысить точность привязки до $\sim 0,0003$ см^{-1} .

Для исследования использовался стандартный газовый образец C_2H_4 , соответствующий ГСО 4179-87. Молярная доля этилена в нем составляла $\sim 99,95\%$. Для регистрации спектров поглощения C_2H_4 использовалась кювета длиной 2 м. Давление газа контролировалось механотроном 6MDX5C (область регистрации давления – от 0 до 10 торр, погрешность $\sim 8\%$). При исследовании центров линий давление C_2H_4 поддерживалось на уровне $\sim 0,75$ торр, что позволяло избежать его полимеризации и измерять частоты доплеровски уширенных линий поглощения.

На рис. 1 показаны типичные регистрируемые в эксперименте спектры пропускания этилена и аммиака. Предварительно их частотная шкала была программно линеаризована с помощью спектра пропускания эталона Фабри-Перо (нижняя часть рис. 1).

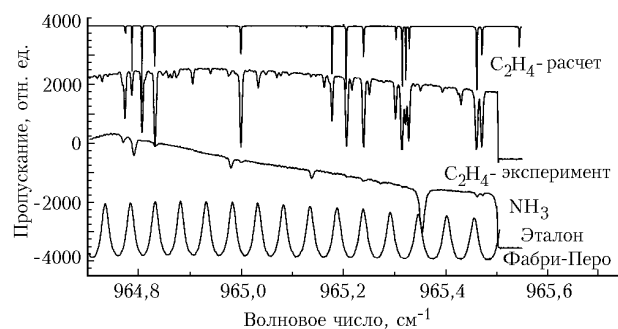


Рис. 1. Спектр пропускания излучения перестраиваемого диодного лазера после прохождения через кюветы с этиленом, реперным газом NH_3 и интерферометром Фабри-Перо

Сверху представлен спектр пропускания этилена в этом же диапазоне частот, рассчитанный на основании результатов данного исследования.

2. Результаты. Анализ и обсуждение

2.1. Уровни энергии

Для молекулы C_2H_4 , принадлежащей к группе симметрии D_{2h} , характерным является особый тип взаимодействия между колебательными уровнями энергии, определяющими активность C_2H_4 в поглощении в районе 10 мкм. Это взаимодействие энергетических уровней в этилене обусловлено резонансом Кориолиса, который возникает из-за связи полного углового момента P_a и колебательного углового момента p_a молекулы. Если произведение типов симметрии $\Gamma(g_s)$ двух колебательных мод содержит тип симметрии вращения, т.е.

$$\Gamma(g_s)\Gamma(g_s) \supset \Gamma(r_a),$$

то кориолисово взаимодействие происходит между $(\nu_\sigma, \nu_{\sigma'})$ и $(\nu_\sigma + 1, \nu_{\sigma'} - 1)$ состояниями.

На рис. 2 показаны колебательные уровни этилена, расположенные в интервале энергий 800–1500 cm^{-1} и участвующие в образовании фундаментальных колебательно-вращательных полос ν_4, ν_7, ν_{10} и ν_{12} . Здесь

же приведены классификация уровней по типам симметрии группы D_{2h} и тип полос поглощения, образованных переходами с основного состояния ν_0 . Пунктирными линиями показаны взаимодействия между уровнями, благодаря резонансам Кориолиса.

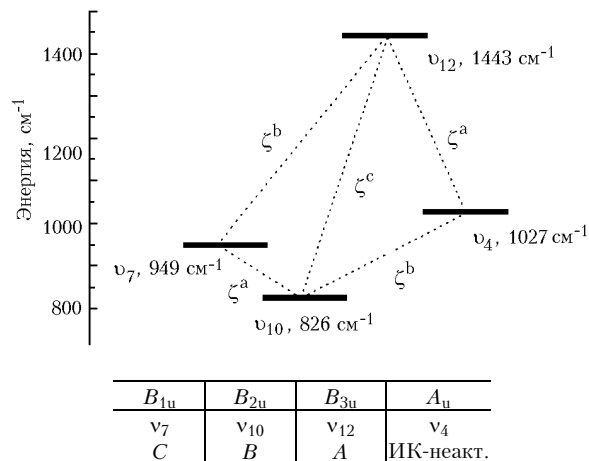


Рис. 2. Колебательные уровни этилена с энергией 800–1500 cm^{-1} , их классификация по типам симметрии группы D_{2h} и типы полос поглощения, образуемых переходами на указанные уровни с основного состояния ν_0

Колебательный уровень ν_7 взаимодействует за счет резонанса Кориолиса А-типа с уровнем ν_{10} , который, в свою очередь, связан с ИК-неактивным уровнем ν_4 за счет резонанса Кориолиса В-типа. Кроме того, согласно [15] уровень ν_{12} связан резонансами Кориолиса с уровнями ν_7 и ν_4 с коэффициентами связи $\zeta_{7,12}^b = 0,85 cm^{-1}$ и $\zeta_{4,12}^a = 0,53 cm^{-1}$ соответственно. В результате этих взаимодействий уровни ν_7 и ν_4 оказываются также связанными между собой опосредованно через резонансы с уровнями ν_{10} и ν_{12} , несмотря на запрет для резонанса Кориолиса между ν_7 и ν_4 по симметрии. Таким образом, уровни ν_4, ν_7, ν_{10} и ν_{12} формируют изолированную группу-тетраду взаимодействующих состояний. Полный гамильтониан такой системы будет представлять собой сумму гамильтонианов изолированных состояний и гамильтонианов кориолисова взаимодействия между ними. Гамильтониан изолированного состояния раскладывался до членов шестого порядка малости:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{vv}(E + /-, O + /-) = & E_v + \{A_n - 1/2(B_v + C_v)\} \hat{J}_z + \\ & + 1/2 \{B_v + C_v \hat{J}^2 + 1/2 (B_v - C_v) \hat{J}_{xy}^2 - \Delta_{Kv} \hat{J}_z^4 - \\ & - \Delta_{JKv} \hat{J}_z^2 \hat{J}^2 - \Delta_{Jv} (\hat{J}^2)^2 - \delta_{Kv} (\hat{J}_z^2 \hat{J}_{xy}^2 + \hat{J}_{xy}^2 \hat{J}_z^2) - \\ & - 2\delta_{Jv} \hat{J}_{xy}^2 \hat{J}^2 + H_{Kv} \hat{J}_z^6 + H_{KJv} \hat{J}_z^4 \hat{J}^2 + H_{JKv} \hat{J}_z^2 (\hat{J}^2)^2 + \\ & + H_{Jv} (\hat{J}^2)^3 + h_{Kv} \hat{J}_z^4 \hat{J}_{xy}^2 + \hat{J}_{xy}^2 (\hat{J}^2)^2 + h_{JKv} \hat{J}_z^2 \hat{J}_{xy}^2 + \\ & + \hat{J}_{xy}^2 \hat{J}_z^2 \hat{J}^2 + 2h_{Jv} \hat{J}_z^2 (\hat{J}^2)^2. \end{aligned}$$

Величины перед операторами $\hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{J}_{xy}$ – хорошо известные спектроскопические постоянные редуцированного

Таблица 1

Энергия колебательно-вращательных уровней этилена состояния ν_7 , имеющих $J = 30$, и коэффициенты смешивания волновых функций

J	K_a	K_c	$E(\nu_7)$	$C(\nu_{10}), \%$	$C(\nu_7), \%$	$C(\nu_4), \%$	$C(\nu_{12}), \%$
30	0	30	1743,8274	0,9	98,9	0,0	0,1
30	1	30	1743,8199	0,8	99,1	0,0	0,1
30	1	29	1789,6568	1,4	98,2	0,1	0,3
30	2	29	1789,7299	1,4	98,3	0,1	0,3
30	2	28	1829,2323	1,8	96,7	1,0	0,5
30	3	28	1830,6264	1,8	96,9	0,8	0,5
30	3	27	1858,6546	30,7	65,8	3,1	0,5
30	4	27	1866,1352	0,8	52,4	46,6	0,2
30	4	26	1880,0350	1,2	97,5	0,5	0,8
30	5	26	1904,4834	1,8	85,6	12,1	0,5
30	5	25	1907,8225	2,3	96,4	0,7	0,7
30	6	25	1949,0020	4,6	86,4	8,4	0,6
30	6	24	1948,6907	3,6	94,5	1,3	0,6
30	7	24	1999,7887	5,0	91,6	2,9	0,5
30	7	23	1999,7515	4,9	91,6	3,0	0,5
30	8	23	2059,1835	8,2	81,4	10,1	0,3
30	8	22	2059,1752	8,2	81,3	10,1	0,3
30	9	22	2123,9472	5,5	60,6	33,8	0,1
30	9	21	2123,9459	5,5	60,6	33,8	0,1
30	10	21	2207,4619	14,6	67,7	16,7	1,0
30	10	20	2207,4619	14,6	67,7	16,7	1,0
30	11	19	2291,3437	12,4	80,5	6,2	0,9
30	12	18	2383,6479	13,0	83,0	3,3	0,8
30	13	17	2484,0384	14,0	83,2	2,1	0,7
30	14	17	2592,3762	15,2	82,6	1,5	0,7
30	15	15	2708,5806	16,4	81,8	1,2	0,6
30	16	14	2832,5916	17,6	80,8	1,0	0,6
30	17	13	2964,3576	18,8	79,7	0,9	0,6
30	18	12	3103,8312	20,0	78,7	0,8	0,6
30	19	12	3250,9671	21,2	77,6	0,7	0,5
30	20	11	3405,7211	22,4	76,5	0,6	0,5
30	21	10	3568,0481	23,5	75,4	0,6	0,5
30	22	9	3737,9168	24,7	74,3	0,5	0,5
30	23	7	3915,2646	25,8	73,3	0,5	0,4
30	24	7	4100,0609	27,0	72,2	0,4	0,4
30	25	5	4292,2261	28,1	71,2	0,4	0,4
30	26	5	4491,8232	29,2	70,2	0,3	0,3
30	27	4	4698,7045	30,3	69,2	0,2	0,3
30	28	3	4912,8633	31,4	68,2	0,2	0,2
30	29	2	5134,2583	32,5	67,2	0,1	0,2
30	30	1	5362,8487	33,7	66,2	0,0	0,1

гамильтониана Уотсона [16]. Гамильтониан кориолисова взаимодействия между уровнями раскладывался до членов третьего порядка, и, например, для взаимодействия x -типа его можно записать в виде [12]:

$$\hat{H}_{\text{кор}} = i\xi_x \hat{J} + \eta_{12}^{yz} (\hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_y) + \tau_{12}^{yyz} (\hat{J}_y^3 \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_y^3) + \tau_{12}^{yzz} (\hat{J}_y \hat{J}_z^3 + \hat{J}_z^3 \hat{J}_y) + \tau_{12}^{xyz} (\hat{J}_x \hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_y \hat{J}_x),$$

где ξ , η , τ – параметры кориолисова взаимодействия между уровнями 1 и 2; \hat{J}_x , \hat{J}_y и \hat{J}_z – операторы проекции полного углового момента на оси в молекулярной системе координат. Для определенного значения квантового вращательного момента J матрица энергии имеет размерность $4(2J+1)$. В базисе Ванга [9] эта матрица разбивается на 4 подматрицы, каждая размерностью примерно $2J$. На рис. 3 показаны структура этих блоков и типы ванговских субматриц, взаимодействующих между собой согласно различным правилам отбора для кориолисовых резонансов. Значения уровней энергии и волновых функций интересующих нас состояний получаются при диагонализации этих субматриц. При этом использовались спектроскопические постоянные разложения гамильтониана Уотсона и параметры кориолисова взаимодействия исследуемых уровней C_2H_4 из работы [10].

	B_{2u}	B_{1u}	A_u	B_{3u}
ν_{10}	$E^{+/-}$	Cor Z	Cor X	Cor Y
ν_7		$E^{-/+}$	Cor Y	Cor X
ν_4			$O^{+/-}$	Cor Z
ν_{12}				$O^{-/+}$

	B_{2u}	B_{1u}	A_u	B_{3u}
ν_{10}	$O^{+/-}$	Cor Z	Cor X	Cor Y
ν_7		$O^{-/+}$	Cor Y	Cor X
ν_4			$E^{+/-}$	Cor Z
ν_{12}				$E^{-/+}$

Рис. 3. Структура субматриц энергии

В табл. 1 представлены вычисленные значения колебательно-вращательной энергии для состояний уровня ν_7 , имеющих $J = 30$, и коэффициенты смешивания для каждого из них, показывающие степень связи волновых функции различных колебательных состояний.

Из табл. 1 видно, что при возрастании K_a увеличивается степень связи (перемешивания) между вращательными состояниями тетрады взаимодействующих состояний, что обусловлено действием так называемого глобального резонанса Кориолиса. Кроме этого, как видно из табл. 1, существуют и локальные резонансы Кориолиса (например, для $K_a = 4-6$).

2.2. Экспериментальные результаты

В ходе спектроскопических исследований в областях 964–1975 и 1030–1034 см^{-1} было зарегистрировано свыше 200 линий этилена, относящихся в основном к Q - и P -ветвям ν_7 полосы S -типа. Часть линий относится к изотопу $^{12}C^{13}CH_4$ и к так называемым «запрещенным» переходам ИК-неактивной полосы ν_4 . Исследовались параметры линий поглощения, принадлежащих полосе ν_7 с центром около 949 см^{-1} , поскольку они на несколько порядков сильнее линий полос ν_{10} (826 см^{-1}) B -типа и ν_{12} (1443 см^{-1}) A -типа, расположенных в этом же частотном диапазоне (см. рис. 2). В табл. 2 (столбец 2) представлены экспериментальные данные по частотам центров наиболее сильных зарегистрированных линий полосы ν_7 . В столбце 3 приведена абсолютная раз-

ность между рассчитанными и экспериментальными значениями частот исследованных переходов. Хорошее согласование между этими данными говорит о правильности построенной нами модели расчета. Наибольшая невязка рассчитанных центров линий с экспериментальными наблюдается для $K_a = 6, 7$, где наиболее сильно проявляется локальный резонанс Кориолиса, а также для больших значений J и составляет от $\sim 10^{-4}$ до $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ см^{-1} .

Таблица 2

Частоты и интенсивности колебательно-вращательных линий полосы ν_7 этилена, записанные с помощью диодного лазерного спектрометра

J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\sigma_{\text{экс}}, \text{см}^{-1}$	$\sigma_{\text{экс}} - \sigma_{\text{рас}}, \text{см}^{-1}$	$S \cdot 10^{20}, \text{см} \cdot \text{мол}^{-1}$	
								эксперимент	расчет
21	7	14	22	6	16	964,7724	-0,0004	0,178+/-0,03	0,168
21	7	15	22	6	17	964,7857	0,0003	0,077+/-0,01	0,072
25	1	24	24	2	22	964,8062	0,0000	0,278+/-0,02	0,299
2	2	0	1	1	0	964,8308	-0,0001	0,795+/-0,02	0,855
2	2	1	1	1	1	964,9990	-0,0002	0,898+/-0,05	0,839
24	1	23	23	2	21	965,1777	-0,0002	0,149+/-0,02	0,161
17	2	15	16	3	13	965,2060	0,0001	0,742+/-0,04	0,694
16	1	15	15	2	13	965,2399	0,0002	0,745+/-0,04	0,802
16	6	10	17	5	12	965,3020	0,0005	0,150+/-0,03	0,162
8	2	6	8	1	8	965,3147	-0,0001	0,948+/-0,05	0,886
16	6	11	17	5	13	965,3216	0,0001	0,176+/-0,02	0,163
24	4	21	24	3	21	965,3278	-0,0004	0,332+/-0,01	0,357
13	3	11	13	2	11	965,4595	-0,0002	1,340+/-0,06	1,440
21	3	18	20	4	16	965,4698	-0,0003	0,808+/-0,04	0,756
20	2	18	19	3	16	970,4917	-0,0002	0,558+/-0,07	0,558
10	3	7	10	2	9	970,5300	0,0001	1,284+/-0,12	1,381
21	4	17	22	1	21	970,6355	0,0001	0,012+/-0,00	0,013
20	4	16	21	1	20	970,6686	-0,0003	0,016+/-0,00	0,015
8	1	7	7	0	7	970,7544	0,0000	1,709+/-0,14	1,597

Абсолютные интенсивности линий этилена измерялись при комнатной температуре. Давление газобразного C_2H_4 в кювете варьировалось от $\sim 0,3$ до ~ 4 торр. На рис. 4 представлены спектры поглощения этилена при различных давлениях, полученные в результате обработки соответствующих спектров пропускания. Интенсивности линий определялись совместно с параметрами центра линий и их полуширин.

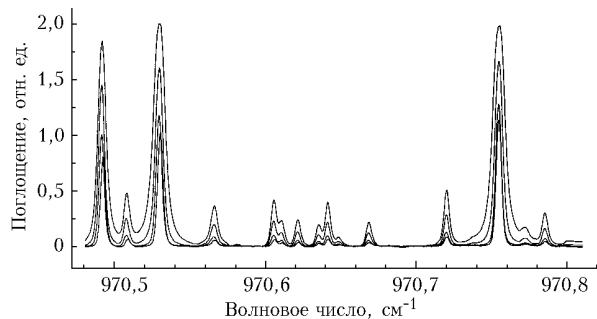


Рис. 4. Коэффициент поглощения этилена, измеренный при давлениях 0,3; 0,75; 2; 3 торр

Для этого использовалась процедура подгонки спектра поглощения C_2H_4 контуром Фойхта. Относительная погрешность измерения величин абсолютных ин-

тенсивностей не превышала величины 8%. Ошибки в определении сил линий были связаны, в основном, с ошибками определения малых величин давления и модуляцией интенсивности лазерного сигнала за счет интерференции и технических флуктуаций.

В табл. 2 (столбец 4) приведены экспериментальные данные по абсолютным интенсивностям переходов. В столбце 5 даны значения силы линий, рассчитанные с использованием уточненной величины разложения дипольного момента по нормальной координате $\delta\mu_x/\delta q_7 = 0,23 \pm 0,02$ Д. При расчете сил линий применялась модель жесткого асимметричного волчка, поскольку точность определения силы линий была недостаточной для учета эффектов, обусловленных резонансом Кориолиса. Тем не менее полученные данные хорошо согласуются с аналогичными, представленными в атласе спектральных линий «GEISA» [2]. Средняя величина расхождений лежит в пределах 5%.

На рис. 5 приведен спектр поглощения этилена в диапазоне до 12 мкм, рассчитанный на основании полученных данных. Расчет выполнен для следующих параметров: $T = 296$ К, $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2$ торр, $P_{\text{полн}} = 750$ торр.

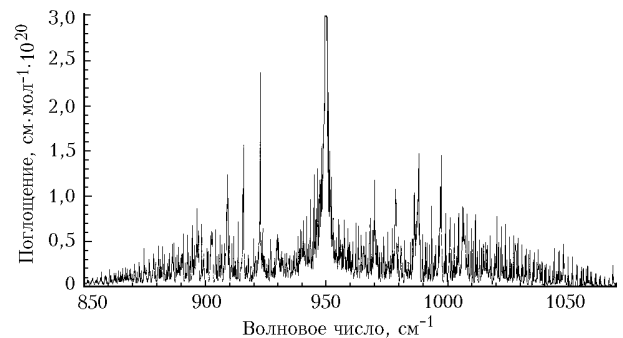


Рис. 5. Рассчитанный спектр поглощения этилена в диапазоне длин волн 9–12 мкм

Заклучение

В работе представлен анализ колебательно-вращательных линий полосы ν_7 этилена, измеренных с использованием перестраиваемого диодного лазерного спектрометра. Абсолютная точность определения центров линий составила величину не менее $0,0003 \text{ см}^{-1}$. Измеренные абсолютные интенсивности 20 переходов дали возможность уточнить величину производной дипольного момента по нормальной координате.

1. Rothman L.S., Rinsland C.P., Goldman A. et al. // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1998. V. 60. N. 5. P. 665–710.
2. The GEISA Line Parameters Data Bank in 1984 // Ann. geophys. 1986. V. 4. N. 2. P. 185–186.
3. Войцеховская О.К., Розина А.В., Трифонова Н.Н. Информационная система по спектроскопии высокого разрешения. Новосибирск: Наука, 1988. 150 с.
4. Harren F.J.M., Reuss J., Woltering E.J., Bicanic D.D. // Appl. Spectrosc. 1990. V. 44. N. 8. P. 1360–1368.

5. Smit W.L. and Mills I.M. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 2095–2109.
6. Lambeau Ch., Fayt A., Duncan J.L. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1980. V. 81. P. 227–247.
7. Johansen D.L. // Thesis. University of Minnesota, 1973. 127 p.
8. Montgomery Jr G.P., and Hill J.C. // J. Opt. Soc. Amer. 1975. V. 65. P. 579–585.
9. Herlemont F., Lysryk M., Lemaire J., Lambeau Ch., and Fayt A. // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 74. P. 400–408.
10. Cauuet I., Valentin A., Lambeau Ch. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1990. V. 139. P. 191–214.
11. Herlemont F., Lysryk M., Lemaire J., Lambeau Ch., DeVleeschouwer M. and Fayt A. // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 94. P. 309–315.
12. Willemot E. // J. Mol. Spectrosc. 1986. V. 120. P. 246–275.
13. Косицкий Ю.В., Кузнецов А.И. и др. // Квант. электр. 1982. Т. 9. № 4. С. 882–885.
14. Guelachvili G., Narahary Rao K. Handbook of Infrared Standarts. NY: Academic Press, 1986.
15. Duncan J.L., McKean D.C. and Mallinson P.D. // J. Mol. Spectrosc. 1973. V. 45. P. 221–245.
16. Wathson J. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1935–1949.

Ya.Ya. Ponurovskii, E.V. Stepanov. **Diode laser spectroscopy of the ν_7 -band of ethylene in the spectral range 960–1030 cm^{-1} .**

More than 200 transitions of the C_2H_4 molecule were measured in the spectral region of 930 to 1030 cm^{-1} by means of tunable diode laser spectroscopy. Sixty transitions of the ν_7 -band of ethylene were measured with an absolute accuracy of better than 0,0003 cm^{-1} and were identified. Intensities of more than 20 ethylene absorption lines belonging to the studied ν_7 -band were accurately measured. These data were used for precise determination of the ethylene transition moment constant $\delta\mu_\lambda/\delta q_7$ that was found to be 0,23±0,02 D. This value was used for calculation of the ν_7 -band spectrum.