

УДК 535.34:539.19

## Изменение сдвига центра линии поглощения $\text{H}_2\text{O}$ 694,380 нм в зависимости от давления водорода

Б.А. Тихомиров\*

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 15.05.2014 г.

В настоящем эксперименте в отличие от данных, содержащихся в литературе, получена классическая линейная зависимость сдвига центра линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  694,380 нм от давления водорода.

*Ключевые слова:* уширение и сдвиг линий поглощения, водяной пар, оптико-акустический лазерный спектрометр; broadening and shift of absorption line, water vapor, photoacoustic laser spectrometer.

Экспериментальные данные об уширении и сдвиге линий поглощения молекулярных газов давлением буферных (уширяющих) газов представляют большой интерес, так как, во-первых, они необходимы при обработке результатов измерений концентрации газовых составляющих в атмосфере дистанционными методами зондирования и оценка ослабления узкополосного излучения на вертикальных и наклонных трассах [1, 2]. Во-вторых, уширение и сдвиг линий поглощения давлением буферных газов содержат в себе информацию о потенциале межмолекулярного взаимодействия [3].

В стандартном теоретическом представлении столкновительная ширина и сдвиг линий поглощения увеличиваются прямо пропорционально давлению буферных газов [4], что и было зарегистрировано в многочисленных экспериментах (см., например, [5–8]). В то же время в некоторых экспериментах наблюдаются отклонения от линейной зависимости. Так, в [9] сообщается о нелинейной зависимости сдвига двух линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  в полосе  $\nu_1 + 3\nu_3$  от давления водорода. Эксперименты по исследованию уширения и сдвига линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  от давления гелия и водорода в других спектральных участках [10] и для других водородсодержащих молекул ( $\text{H}_2\text{S}$ ) [11, 12] показали линейный ход зависимостей. В связи с этим цель настоящей работы заключается в повторении эксперимента [9] на предмет проверки достоверности его результатов.

Измерения проводились для «изолированной» линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  694,380 нм (переход  $4_{-3} - 5_{-4}$  в полосе  $\nu_1 + 3\nu_3$ ), для которой нелинейность сдвига давлением водорода в работе [9] выражена наиболее сильно.

Методика измерений аналогична методике первой регистрации сдвига линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$

694,380 нм в зависимости от давления воздуха [13] и методике последующих экспериментов [9], т.е. в измерениях использовался оптико-акустический (ОА) спектрометр с двумя ОА-детекторами с разным составом газов в поглощающих ячейках. В нерезонансной ОА-ячейке малого объема ( $V \approx 25$  мл) находился чистый водяной пар при давлении  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10$  мбар, в ячейке с временным разрешением ОА-сигналов [14] ( $V \approx 7$  л) – такое же количество водяного пара с добавлением водорода. Изменение длины волны излучения рубинового лазера от импульса к импульсу измерялось с помощью интерферометра Фабри–Перо с базой 30 мм и ПЗС-линейки по смещению пиков интерференционных колец с точностью не хуже  $10^{-4}$  нм.

Образец одновременной записи контуров линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  при самоуширении ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10$  мбар) и уширении водородом ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10$  мбар,  $P_{\text{H}_2} = 990$  мбар) представлен на рис. 1.

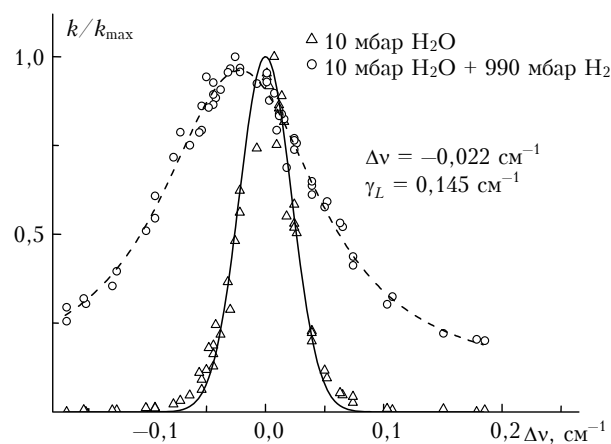


Рис. 1. Контурсы линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  694,380 нм при самоуширении (треугольники) и уширении водородом (кружочки)

\* Борис Александрович Тихомиров (bat@iao.ru).

По шкале  $X$  на рис. 1 отложено изменение волнового числа лазерного излучения  $\nu$  относительно положения центра линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  при самоуширении  $\nu_0$ , связанного с длиной волны  $\lambda$  в вакууме известным соотношением:  $\nu [\text{см}^{-1}] = 10000 \lambda^{-1} [\text{мкм}]$ . Данные эксперимента (представлены кружками и треугольниками) на рис. 1 нормированы на максимум. Аналогичные измерения были выполнены для других смесей  $\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{H}_2$  в области изменения давления водорода  $P_{\text{H}_2} = 0,990$  мбар с шагом  $\sim 200$  мбар.

Обработка экспериментальных данных для водяного пара осуществлялась с использованием гауссова контура линии поглощения (сплошная линия на рис. 1) и контура Фойгта для смесей водяного пара с водородом (штриховая линия). Восстановленные параметры подгонки сведены в таблицу, где  $\gamma_L$  – столкновительная ширина (FWHM) линии поглощения;  $\Delta\nu_0$  – сдвиг центра линии давлением водорода. При подгонке экспериментальных данных к контуру Фойгта ширина линии водяного пара при самоуширении  $\gamma_G$  бралась фиксированной и с учетом аппаратной функции ОА-спектрометра, т.е.  $\gamma_G^2 = \gamma_D^2 + \Delta\nu^2$ , где  $\gamma_D = 0,042 \text{ см}^{-1}$  – расчетная ширина (FWHM) линии, уширенной из-за эффекта Доплера,  $\Delta\nu \approx 0,02 \text{ см}^{-1}$  – ширина спектра лазерного излучения.

Из таблицы видно, что параметр  $\gamma_L$  при уширении водородом восстанавливается с относитель-

ной погрешностью 3–10%, ошибка измерения сдвига центра линии не превышает  $10^{-3} \text{ см}^{-1}$ .

Зависимости  $\gamma_L(P_{\text{H}_2})$  и  $\Delta\nu_0(P_{\text{H}_2})$  представлены на рис. 2. Видно, что экспериментальные данные хорошо аппроксимируются линейными зависимостями с коэффициентами наклона  $\Gamma_{br} = (0,142 \pm 0,005) \text{ см}^{-1}/\text{бар}$  и  $\Gamma_{sh} = (-0,022 \pm 0,001) \text{ см}^{-1}/\text{бар}$ . Полученное в настоящей работе значение коэффициента столкновительного уширения  $\Gamma_{br}$  на 23% больше значения коэффициента уширения, представленного в [9], и соответствует выводу из работ [12, 15] о пропорциональности коэффициента столкновительного уширения линий поглощения величине квадрупольного момента молекул уширяющего газа.

Таким образом, на 2-канальном ОА-спектрометре с перестраиваемым по частоте лазером на рубине выполнены измерения столкновительной ширины и сдвига центра линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  694,380 нм в зависимости от давления водорода. В отличие от работы [9] при изменении давления уширяющего газа  $\text{H}_2$  в области от 0 до 990 мбар наблюдается линейное увеличение не только столкновительной ширины, но и сдвига центра линии поглощения. Получены численные данные о коэффициентах столкновительного уширения и сдвига линии:  $\Gamma_{br} = (0,142 \pm 0,005) \text{ см}^{-1}/\text{бар}$  и  $\Gamma_{sh} = (-0,022 \pm 0,001) \text{ см}^{-1}/\text{бар}$ .

Эксперимент выполнен по плану работ ИОА СО РАН на 2014 г. – пункт П.10.3.7. Программы ФНИ государственных академий наук.

Параметр подгонки	Давление водорода, мбар					
	0	192	391	590	790	990
$\gamma_L, \text{см}^{-1}$	0,005*(2)	0,027(3)	0,053(5)	0,082(3)	0,105(3)	0,145(8)
$\Delta\nu_0, \text{см}^{-1}$	0(0,001)	-0,004(1)	-0,009(1)	-0,014(1)	-0,018(1)	-0,022(1)

\* – значение столкновительной ширины линии при самоуширении.

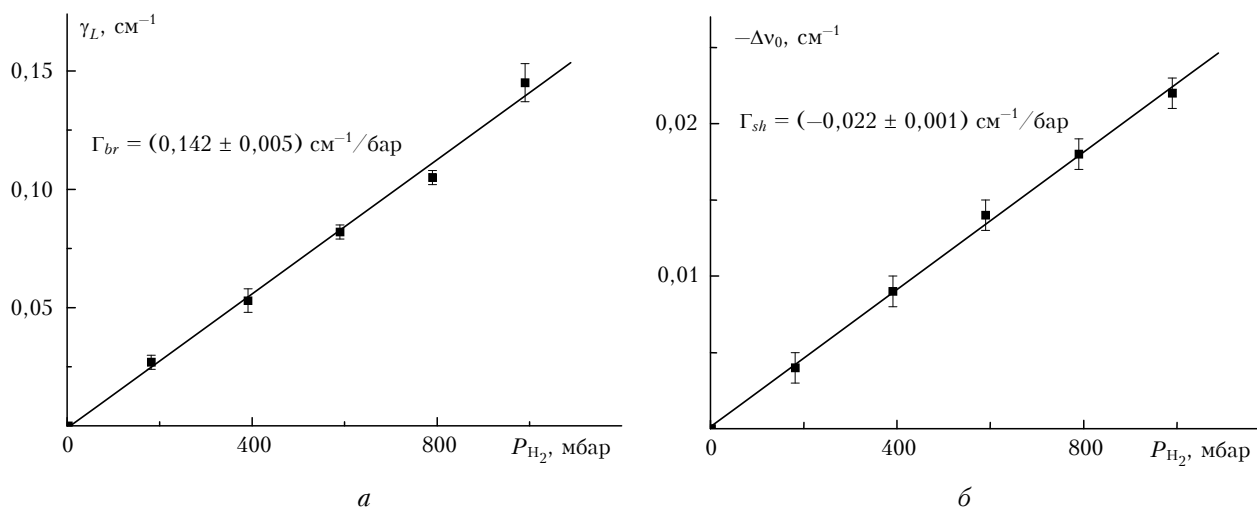


Рис. 2. Столкновительная ширина  $\gamma_L$  (а) и сдвиг центра  $\Delta\nu_0$  (б) линии  $\text{H}_2\text{O}$  694,380 нм в зависимости от давления буферного газа  $\text{H}_2$

1. Zuev V.V., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M., Tikhomirov B.A., Romanovskii O.A. The influence of the H<sub>2</sub>O absorption line center shift by the air pressure on the profile restitution accuracy of the atmosphere humidity using the differential method // Opt. Lett. 1985. V. 10, N 7. P. 318–320.
2. Зуев В.В., Пономарев Ю.Н., Солодов А.М., Тихомиров Б.А., Парфенова Т.В., Романовский О.А. Об учете сдвига центра линий поглощения давлением воздуха при решении задач оптики атмосферы // Ж. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45, № 1. С. 52–56.
3. Быков А.Д., Синица Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара. Новосибирск: СО РАН, 1999. 376 с.
4. Чен Ш., Такео М. Уширение и сдвиг спектральных линий, создаваемые посторонними газами // Успехи физ. наук. 1958. Т. 66, № 3. С. 391–474.
5. Belov S.P., Krupnov A.F., Markov V.N., Mel'nikov A.A., Skvortsov V.A., Tret'yakov M.Yu. Study of microwave pressure lineshifts: dynamic and isotopic dependences // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 101, N 2. P. 258–270.
6. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Коротченко Е.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Синица Л.Н., Солодов А.М., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А. Исследование сдвигов центров линий поглощения водяного пара давлением воздуха // Оптика атмосфер. 1988. Т. 1, № 1. С. 40–45.
7. Fiegel R.P., Hays P.B., Wright W.M. Photoacoustic technique for the measurement of absorption line profiles // Appl. Opt. 1989. V. 28, N 7. P. 1401–1408.
8. Nadezhdinskii A.I. Diode laser spectroscopy: precise spectral line shape measurements // Spectrochim. Acta. Part A. 1996. V. 52, N 8. P. 1041–1060.
9. Lazarev V.V., Ponomarev Yu.N. Measurements of the hydrogen-induced and self-pressure-induced shift of H<sub>2</sub>O absorption lines near 0.7 μm // Opt. Lett. 1992. V. 17, N 18. P. 1283–1285.
10. Зенинари В., Парвиг Б., Куртуа Д., Пуче И., Дурри Г., Пономарев Ю.Н. Коэффициенты уширения и сдвига линий поглощения H<sub>2</sub>O в районе 1,39 мкм, индуцированные давлением гелия и водорода // Оптика атмосфер. и океана. 2003. Т. 16, № 3. С. 212–216.
11. Kissel A., Sumpf B., Kronfeldt H.-D., Tikhomirov B.A., Ponomarev Yu.N. Noble gas induced line-shift and line-broadening in the ν<sub>2</sub> band of H<sub>2</sub>S // J. Mol. Struct. 2000. V. 517–518. P. 477–492.
12. Kissel A., Sumpf B., Kronfeldt H.-D., Tikhomirov B.A., Ponomarev Yu.N. Molecular gas pressure induced line-shift and line-broadening in the ν<sub>2</sub>-band of H<sub>2</sub>S // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 216, N 2. P. 345–354.
13. Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. Измерение сдвига центра линии поглощения H<sub>2</sub>O давлением на двухканальном оптико-акустическом спектрометре // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58, № 4. С. 947–948.
14. Козлов В.С., Панченко М.В., Тихомиров А.Б., Тихомиров Б.А. Измерение аэрозольного поглощения излучения с длиной волны 694,300 нм в приземном слое воздуха // Оптика атмосфер. и океана. 2002. Т. 15, № 9. С. 756–761.
15. Лопасов В.П., Лукьяненко С.Ф., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. Измерение коэффициентов уширения линии поглощения H<sub>2</sub>O 694 нм N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar и воздухом // Ж. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 33, № 2. С. 365–367.

***B.A. Tikhomirov. Behavior of the position of 694.380 nm water vapor absorption line in dependence on the hydrogen pressure.***

In present experiment, in contrast to the data contained in the literature, classical linear dependence of shift of 694.380 nm water vapor absorption line broadened by hydrogen is found.