

Исследование контура обертоновой спектральной линии HF методом диодной лазерной спектроскопии ближнего ИК-диапазона. I. Результаты эксперимента

Ш.Ш. Набиев¹, С.В. Иванов², Я.Я. Понуровский^{3*}

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1

²Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН
142092, г. Троицк, Московской обл., ул. Пионерская, 2

³Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН
119991, г. Москва, ГСП-1, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 4.02.2011 г.

Методом диодной лазерной спектроскопии ближнего ИК-диапазона экспериментально исследован спектральный контур обертоновой колебательно-вращательной линии молекулы HF (переход $0-2 R(0)$), уширенной аргонном (смесь HF : Ar = 1 : 150, $T = 295$ К, $P = 10 \div 300$ мм рт. ст.). В качестве источника излучения в двухканальном спектрометре использовался перестраиваемый диодный лазер с распределенной обратной связью и волоконным выводом излучения (длина волны $\lambda \sim 1,284$ мкм, диапазон перестройки $\Delta\nu = 1,5 \div 2,0$ см⁻¹, мощность выходного излучения 15 мВт, полуширина линии генерации ~ 5 МГц). Определены коэффициенты уширения и сдвига рассмотренной линии HF с использованием контуров Фойгта, Раутиана и Галатри.

Ключевые слова: молекула HF, диодная лазерная спектроскопия, контур обертоновой колебательно-вращательной линии, газофазные комплексы, коэффициенты уширения и сдвига; HF molecule, diode laser spectroscopy, contour of overtone spectral line, gas phase complexes, broadening and shifting coefficients.

Введение

В последние годы весьма актуальной становится защита окружающей среды от загрязнений, связанных с крупномасштабными авариями на объектах атомной промышленности, сопровождающимися выбросами (утечками) высокотоксичных молекулярных соединений и аэрозолей, которые образуются в процессе переработки ядерного топлива, утилизации оружейного урана и плутония, запасов радиоактивных, высокотоксичных, ядовитых веществ и т.д. [1, 2].

Одним из наиболее опасных компонентов аварийных выбросов на объектах ядерно-топливного цикла (ЯТЦ) является летучий UF₆, представляющий собой наиболее химически активное соединение из всех известных фторсодержащих соединений урана [3–5]. Выброс гексафторида урана сопровождается его гидролизом по схеме $UF_6 + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2F_2 + 4HF$ и, как следствие, резким повышением в атмосфере концентрации фтористого водорода. Здесь необходимо отметить, что присутствие повышенной концентрации HF, а также некоторых других газов в атмосфере может использоваться в практике инспекторов МАГАТЭ с целью косвенного обнаружения скрытых предприятий по обогащению урана или других ядерных технологий [6].

Помимо экологических задач, имеется ряд проблем, связанных с развитием современных технологий с использованием HF. Так, существует необходимость измерения и постоянного контроля за микроконцентрациями HF в UF₆ на этапах конверсии, обогащения UF₆ и производства уранового топлива [7]. Еще одной проблемой является необходимость контроля за микроконцентрациями HF в F₂, используемого при синтезе сверхчистых веществ для нужд микроэлектроники, а также при получении оптических материалов для среднего ИК-диапазона [8, 9].

Очевидно, что существует потребность в эффективных и чувствительных методах локального и особенно дистанционного контроля HF и других высокотоксичных молекулярных соединений, которые обеспечивают личную безопасность операторов при проведении измерений в случае наличия высоких уровней ионизирующих излучений (например, в случае тяжелых техногенных аварий на объектах ЯТЦ) [10, 11].

Одним из наиболее перспективных лазерно-оптических методов локального и дистанционного контроля атмосферы является метод диодной лазерной спектроскопии (ДЛС) [12]. Метод ДЛС характеризуется дистанционностью (от нескольких сотен метров до нескольких километров), высокой концентрационной чувствительностью (доли ppbV) и быстрой получением информации в режиме реального времени (доли секунд), что особенно важно с точки

* Шавкат Шарифович Набиев (nabiev@imp.kiae.ru);
Сергей Викторович Иванов (serg.ivanov.home@mail.ru);
Яков Яковлевич Понуровский (jak@nscgpi.ru).

зрения мониторинга атмосферы вблизи объектов ЯТЦ [6, 11, 13, 14].

В то же время в задачах детектирования НФ лазерными методами, в том числе методами ДЛС, остается ряд проблем. Точность определения концентраций главным образом зависит от априорной информации, которая закладывается в спектроскопическую модель. Необходимо максимально точно знать не только положение центра аналитической линии детектируемого вещества (НФ), но и форму ее контура в условиях эксперимента. Если положения линий поглощения НФ известны с высокой точностью, то этого нельзя сказать о ширинах, сдвигах и особенно о форме спектральных контуров. Такая неточность модели может внести существенную систематическую погрешность в величину оцениваемой концентрации детектируемого газа [15, 16].

В настоящее время все практические процедуры извлечения концентраций базируются на предположении о фойгтовской форме аналитической линии [17, 18]. Однако уже более 40 лет известно, что реальный контур одиночной (изолированной) линии вблизи ее центра заметно отличается от фойгтовского. Так, несмотря на хорошую изолированность, вращательные и колебательно-вращательные линии НФ обнаруживают заметное отклонение от контура Фойгта, а именно аномальную асимметрию и в некоторых случаях столкновительное сужение [19, 20]. Лишь в последние 10–15 лет при измерениях столкновительного уширения линий стали использоваться более изощренные спектроскопические модели. К их числу относятся контуры Galatry [21] и Раутиана–Собельмана [22], которые учитывают эффект Dicke [23] уменьшения доплеровского уширения из-за столкновительного ограничения свободного движения активных (поглощающих) молекул.

Другим механизмом, также приводящим к сужению линии, является зависимость столкновительной ширины от абсолютной скорости активной молекулы. Соответствующие формы линии называются

зависящими от скорости контурами Фойгта и Галатри. Применение более совершенных спектроскопических моделей при обработке эксперимента указало на необходимость коррекции коэффициентов ударного уширения линий, содержащихся в базе HITRAN [24]. Интересно отметить, что современная классификация [25–27] насчитывает уже 16 видов моделей контуров, учитывающих (или не учитывающих) тот или иной механизм столкновительного сужения.

В настоящей статье представлены результаты экспериментального исследования с использованием метода ДЛС ближнего ИК-диапазона спектрального контура оберточной колебательно-вращательной линии молекулы НФ, уширенной аргоном. Определены коэффициенты уширения и сдвига рассмотренной линии НФ с использованием контуров Фойгта, Раутиана и Галатри. Теоретический анализ механизмов формирования контура линии НФ в рамках одной из обобщенных моделей будет дан в следующей статье.

1. Экспериментальные методики

Для изучения спектров поглощения НФ была разработана и создана экспериментальная установка, которая включала в себя вакуумно-газовый стенд для подготовки образцов фтористого водорода и специально разработанный двухканальный диодно-лазерный спектрометр.

Стенд был изготовлен из нержавеющей стали и включал в себя систему вентиляей, сосуды для хранения НФ, F₂ и инертных газов, а также датчики измерения давления и температуры. Все уплотнения вентиляей и других составляющих стенда были выполнены из тефлона.

ДЛ-спектрометр включал в себя лазерный модуль, аналитическую и реперную оптические кюветы, фотоприемные устройства с предусилителями, электронный блок управления и сопряжения, а также ПК. Блок-схема спектрометра приведена на рис. 1.

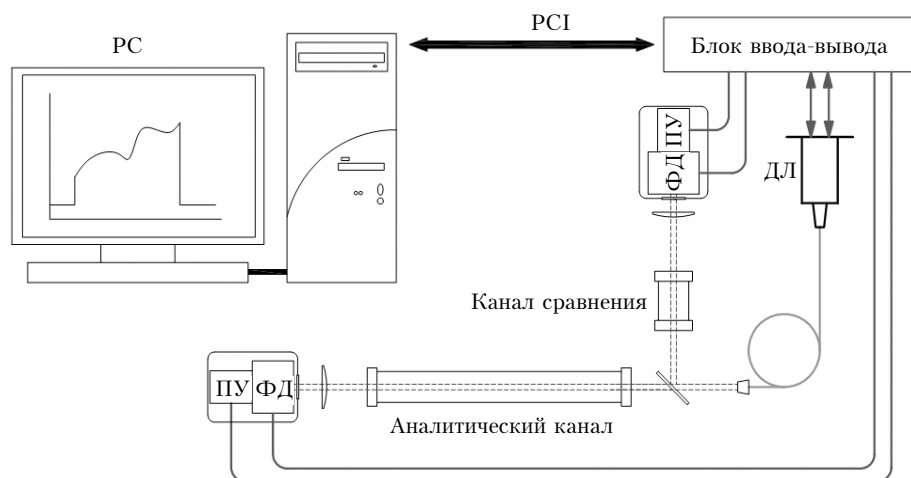


Рис. 1. Блок-схема двухканального диодного лазерного спектрометра для исследования спектров поглощения НФ в ближнем ИК-диапазоне: ДЛ – диодный лазер; ФД – фотодиоды; ПУ – предусилители; PCI – шина передачи данных; PC – персональный компьютер (ноутбук)

Оптические кюветы, длина которых составляла 200 мм, диаметр 30 мм, также были изготовлены из нержавеющей стали. В качестве окон кювет, которые уплотнялись с помощью прокладок из витона, использовались пластинки из CaF_2 диаметром 40 мм, имеющие клин 3–5' для минимизации интерференции лазерного излучения. Кюветы снабжались вакуумным вентиляем и охлаждаемым отростком («холодным пальцем») для оперативной конденсации HF и его смесей из объема кюветы.

Поскольку HF обладает высокой химической активностью и плотно взаимодействует с внутренней поверхностью стенда, соединительного трубопровода и оптических кювет, то последние тщательно пассивировались молекулярным фтором и самим HF при давлениях 3–5 и 5–10 мм рт. ст. соответственно. Время пассивации стенда и оптических кювет составляло от 3 до 5 сут. В интервалах между измерениями стенд и кюветы находились под давлением HF $P = 5 \div 10$ мм рт. ст.

Фтористый водород (класс чистоты 99,9) подвергали тщательной осушке, степень которой контролировалась по полосам поглощения в ИК-спектрах в области валентных колебаний воды с использованием разработанной специально для жидких агрессивных сред кюветы с регулируемой толщиной [28]. Несмотря на то что в качестве буферного газа применяли особо чистый аргон, перед началом экспериментов проводилась дополнительная его осушка, которая производилась пропуском аргона при высоком давлении через колонны, заполненные цеолитами различных марок, KOH и P_2O_5 . Степень осушки аргона контролировали с использованием ИК-криоспектроскопической методики, описанной в [29].

Смесь HF–Ar для экспериментов готовили следующим образом: сначала в специальную емкость объемом $V = 2$ л, изготовленную из никеля, запускали чистый HF, который затем «задавливали» осушенным аргоном особой чистоты до $P = 2$ атм с расчетом получения отношения HF : Ar = 1 : 150.

Для измерений использовали переход 0–2 $R(0)$ молекулы ${}^1\text{H}^{19}\text{F}$ в смеси HF : Ar = 1 : 150 при $T = 295$ К и давлениях в диапазоне 10–300 мм рт. ст. При выборе указанного перехода в первую очередь учитывались перестроечные возможности диодного лазера в интересующей области длин волн ($\lambda \sim 1,284$ мкм), позволяющего эффективно сканировать линию 0–2 $R(0)$ HF.

В качестве источника излучения в ДЛ-спектрометре использовался перестраиваемый ДЛ фирмы NTT Electronics с распределенной обратной связью и волоконным выводом излучения (длина волны $\lambda \sim 1,284$ мкм, диапазон перестройки $\Delta\nu = 1,5 \div 2,0$ см $^{-1}$). Генерация ДЛ осуществлялась импульсами тока трапециевидной формы: длительность импульса 1–3 мс, частота повторения 250 Гц. Система стабилизации обеспечивала точность поддержания температуры кристалла ДЛ 10^{-4} °С при изменении температуры от –10 до +40 °С. Кроме того, использовалась дополнительная система термостабилизации по линии поглощения чистого HF в реперной кювете при давлении 0,3 мм рт. ст.

При средней величине тока накачки ~ 60 мА мощность выходного излучения ДЛ не превышала 15 мВт, при этом полуширина линии генерации составляла ~ 5 МГц.

Канал сравнения использовали для стабилизации лазерного излучения по линии поглощения HF и абсолютной частотной калибровки спектров поглощения. Линеаризация и относительная привязка частотной шкалы выполнялись с помощью эталона Фабри–Перо. Область свободной дисперсии последнего в диапазоне генерации ДЛ составляла $0,0497$ см $^{-1}$.

В качестве приемников излучения использовались фотодиоды InGaAs фирмы Hamamatsu (<http://jp.hamamatsu.com/>) с диаметром активной площади 2 мм и обнаружительной способностью $D^* = 3 \cdot 10^{12}$ см \cdot Гц $^{1/2} \cdot$ Вт $^{-1}$. Предусилители реперного и аналитического каналов имели следующие параметры: коэффициент преобразования 12 В/мА, полоса пропускания 120 кГц. Блок ввода-вывода, представленный на рис. 1, состоял из многофункциональной платы ЦАП/АЦП NI DAQ 6052-E фирмы National Instruments, источника питания, платы сопряжения электронного блока с платой ввода (вывода), источников тока ДЛ, термоэлемента Пельтье, предусилителей реперного и аналитического каналов, платы распределения питания.

Параметры платы ввода (вывода) NI DAQ 6052-E следующие: разрядность 16 бит, частота дискретизации 333 кГц, число каналов ЦАП 2, входных дифференциальных АЦП 8. Программа управления ДЛ-спектрометром и регистрации сигналов написана в среде графического программирования Labview 9.0 и драйверов фирмы National Instruments. Зависимости сечений ударного уширения и сдвига выбранной линии HF брались из данных Green, Hutson [30, 31]

2. Физико-химические свойства фтористого водорода

Фтористый водород, как и другие галогенводороды (HCl, HBr, HI), неразрывно связан с различными стадиями химических технологий ядерных материалов и облученного ядерного горючего [32, 33].

Основные физико-химические свойства фтористого водорода приведены в таблице. Здесь же для сравнения представлены свойства других галогенводородов.

Физико-химические свойства галогенводородов

Параметр	HF	HCl	HBr	HI
$R(\text{Hal-H})$, Å	0,9169	1,2746	1,4145	1,6090
μ , D	1,827	1,108	0,827	0,448
D_0^0 , ккал \cdot моль $^{-1}$	135,34	102,24	86,64	70,42
$\Delta H_{f, 298}^0$, ккал \cdot моль $^{-1}$	64,4	21,9	7,3	1,32
S_{298} , э.е.	41,49	44,61	47,63	49,33
IP , эВ	16,04	12,75	11,67	10,38
$T_{пл}$, К	189,9	158,2	186,1	222,3
$T_{кип}$, К	292,54	188,1	206,2	237,6
$T_{кр}$, К	461,2	324,55	362,95	423,5
$P_{кр}$, МПа	6,49	8,26	8,51	8,22
$V_{кр}$, см $^3 \cdot$ моль $^{-1}$	69,0	86,8	100,0	117,0
$\Delta H_{пл}$, ккал \cdot моль $^{-1}$	1,094	0,505	0,575	0,686
$\Delta H_{исп}$, ккал \cdot моль $^{-1}$	1,850	3,860	4,210	4,724

Газообразный HF, который известен как постоянный спутник не только гексафторида урана, но и других гексафторактиноидов [34], образуется не только на всех стадиях взаимодействия UF_6 и продуктов его гидролиза с парами воды, газообразными составляющими аварийного выброса и атмосферными газами [2, 6], но также в результате взаимодействия UF_6 с микроконцентрациями H_2O атмосферного воздуха, со временем поступающего в объем даже хорошо вакуумированных сосудов для хранения UF_6 . Молекула HF в ряду галоидоводородов обладает наибольшей полярностью (ее дипольный момент $\mu = 0,64 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). Относительная плотность жидкого HF (вода = 1) и паров HF (воздух = 1) составляет 1,0 и 0,7 соответственно [35].

Электронная структура молекулы HF достаточно проста [36]: из 10 электронов системы два заселяют основную орбиталь 1s фтора, шесть — орбитали неподеленных электронных пар фтора и два — связывающую орбиталь σ -типа, представляющую собой линейную комбинацию орбиталей водорода и фтора преимущественно s-типа.

Авторами [2] отмечалось, что хотя спектроскопические параметры молекулы HF достаточно хорошо известны и их можно найти не только в базе данных HITRAN, но и во всех других имеющихся спектроскопических базах данных (см., например, [37]), при решении задач лазерного контроля компонент аварийного выброса использование этих данных может оказаться не совсем целесообразным. Это связано с тем, что в условиях реальной атмосферы происходит образование полимеров (олигомеров) HF. Так, согласно экспериментальным и теоретическим данным [38–40] в атмосфере HF существует не в виде мономеров [38], а в виде смеси, состоящей преимущественно из димеров, а также цепочечных и циклических олигомеров различного состава с $n = 4,6 \div 12$ [39, 40], причем считается [39], что наиболее устойчивым является циклический гексомер $(HF)_6$. Кроме того, молекулы HF при взаимодействии с парами воды в атмосфере (содержание воды в атмосфере на малых высотах составляет от 0,02 до 4% по массе) могут образовывать устойчивые газофазные структурно-нежесткие донорно-акцепторные комплексы типа $(HF)_{m...}(H_2O)_n$ ($n + m \geq 2$) [41, 42], величина энергии разрыва связи в которых (в зависимости от конфигурации комплекса) может достигать $15,0$ ккал·моль $^{-1}$ [43]. Проведенные авторами [43, 44] исследования ИК-Фурье-спектров смесей HF– H_2O указывают на заметное влияние процесса комплексообразования при формировании спектра HF в диапазоне основного колебания ($\lambda = 2,2 \div 3,0$ мкм). Что касается области 1,1–1,5 мкм, то таких экспериментальных данных для этого диапазона пока нет, хотя результаты *ab initio* расчетов [43] свидетельствуют о наличии линий поглощения этих комплексов в диапазоне 7000–8000 cm^{-1} . Очевидно, что приведенные факты, наряду с упомянутой выше неточностью модели для контура используемой линии, могут также вносить заметную погрешность в результаты концентрационных измерений HF.

Имеющаяся в базе данных HITRAN информация по спектроскопическим параметрам линии 0–2 $R(0)$ HF ($T = 296$ К) следующая: волновое число в вакууме $\nu_0 = 7788,8562$ cm^{-1} ($\lambda = 1,28388556$ мкм), интегральная интенсивность $S = 4,8 \cdot 10^{-20}$ см/молек., коэффициент ударного уширения в воздухе (HWHM) $\gamma_{air} = 0,09$ $cm^{-1} \cdot atm^{-1}$, коэффициент самоуширения $\gamma_{self} = 0,46$ $cm^{-1} \cdot atm^{-1}$. Информация о коэффициенте ударного сдвига отсутствует. Спектр мономера HF в обортонной области (диапазон 7300–8000 cm^{-1}) представлен на рис. 2.

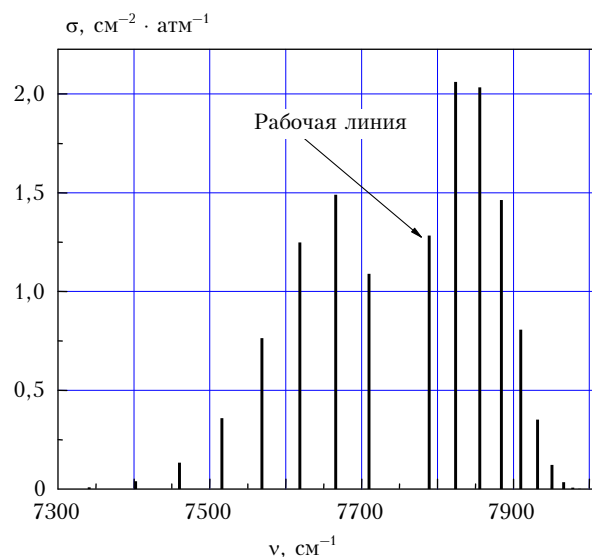


Рис. 2. Спектр HF в обортонной области (диапазон 7300–8000 cm^{-1})

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 3 показаны измеренные спектры поглощения линии 0–2 $R(0)$ HF при различных полных давлениях смеси HF : Ar = 1 : 150.

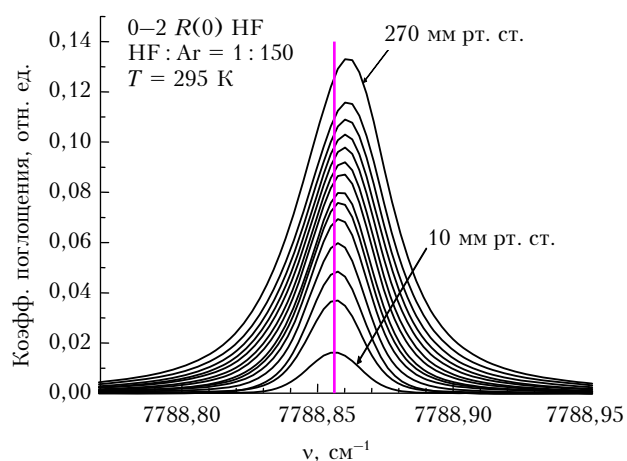


Рис. 3. Экспериментальные спектры линии поглощения 0–2 $R(0)$ HF (вертикальной линией показано положение центра $\nu_0 = 7788,8562$ cm^{-1}) при различных полных давлениях смеси HF : Ar = 1 : 150. Контуры линий соответствуют давлениям от 10 до 270 мм рт. ст. с шагом 20 мм рт. ст.

На рис. 4 представлены зависимости ширины (а) и сдвига (б) исследуемой линии от полного давления смеси.

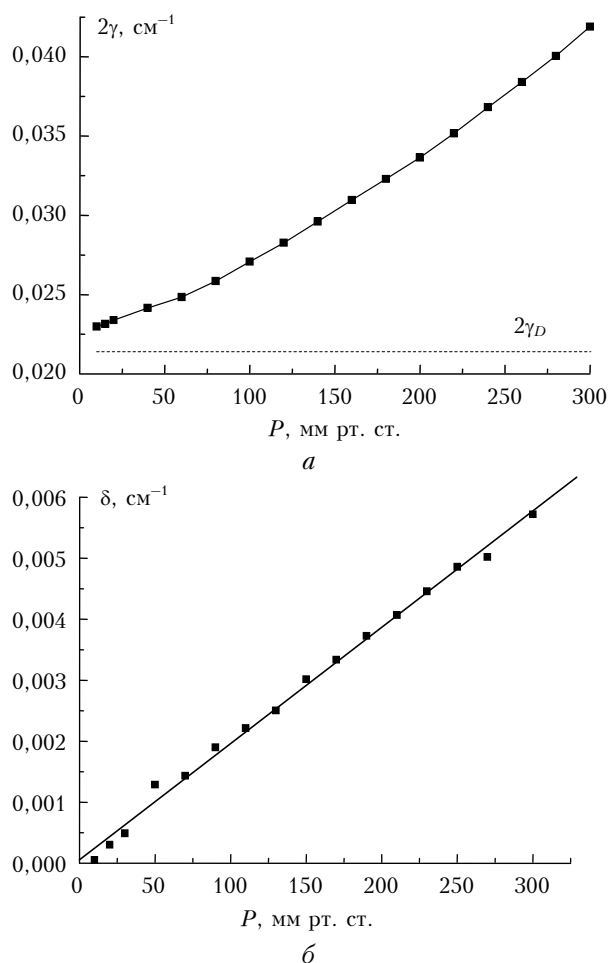


Рис. 4. Полная ширина по полувысоте (а) и сдвиг (б) линии поглощения 0–2 $R(0)$ HF как функция давления смеси HF : Ar = 1 : 150 при $T = 296$ К. Доплеровская ширина $2\gamma_D = 2,14 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$

Из рис. 4, б легко определяется коэффициент сдвига линии 0–2 $R(0)$ HF как тангенс угла наклона аппроксимирующей линейной зависимости: $\delta_0 = 0,01383 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Расчетный реперный результат Green S., Hutson J. [30] при той же температуре составил $\delta_0 = 0,01274 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, что примерно на 8% меньше. Отметим, что, согласно общепринятому соглашению, знак сдвига линии противоположен знаку мнимой части ударного сечения, информация о которой приведена в [30].

Если получение информации о коэффициенте сдвига – достаточно простая процедура, то получить сведения о коэффициентах уширения, сужения и асимметрии контура заметно сложнее, поскольку они предполагают знание формы линии. Для этого при каждом значении давления смеси проводилась аппроксимация измеренных спектров (фиттинг) с помощью традиционных контуров Фойгта, Раутиана и Галатри, из которой извлекались параметры столкновительного уширения и сужения Дике. При аппрокси-

мации использовался нелинейный метод наименьших квадратов на основе процедуры Левенберга–Марквардта. На рис. 5 показан пример такой подгонки.

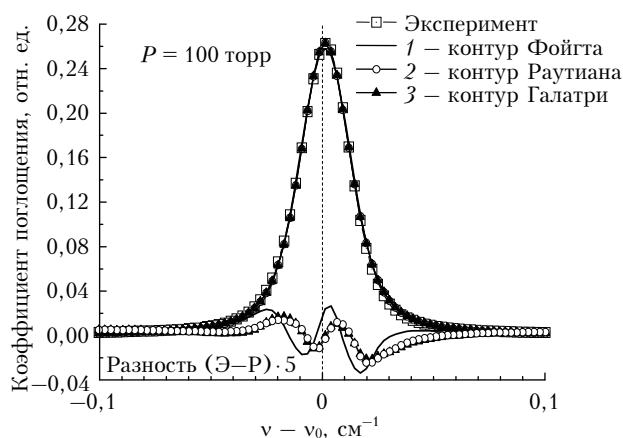


Рис. 5. Пример фиттинга экспериментальных спектров поглощения линии 0–2 $R(0)$ HF с помощью контуров Фойгта (1), Раутиана (2) и Галатри (3). В нижней части рисунка показана разность (невязка) эксперимент–расчет, умноженная на 5. Центр линии $\nu_0 = 7788,8562 \text{ cm}^{-1}$

В нижней части рис. 5 приведена спектральная зависимость невязки. Видно, что невязка обладает заметной асимметрией относительно сдвинутого центра линии, что свидетельствует об асимметрии контура. Из рис. 5, а также аналогичных результатов для других давлений можно сделать следующие выводы: 1) контуры Раутиана и Галатри дают близкие результаты по точности подгонки; 2) точность подгонки (невязка) заметно хуже, если используется контур Фойгта.

При обработке экспериментальных данных не проводился учет аппаратной функции ДЛ, полуширина которой составляла примерно $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (5,3 МГц), что значительно меньше полуширины линии HF при давлениях смеси $P > 40$ мм рт. ст. В то же время при малых давлениях отсутствие ее учета приводит к кажущейся нелинейной зависимости уширения от давления.

Из линейной части приведенных на рис. 6 зависимостей можно определить коэффициенты ударного уширения γ и сужения Дике β .

Напомним, что применение контуров Раутиана и Галатри дает по точности подгонки (по невязке) близкие результаты, однако значения $\gamma(P)$ и особенно $\beta(P)$ заметно различаются. В то же время коэффициенты уширения и сужения, извлекаемые из наклона линейных частей зависимостей $\gamma(P)$ и $\beta(P)$, оказываются примерно одинаковыми. Подчеркнем, что коэффициенты уширения, полученные с помощью профилей Раутиана и Галатри, более чем на 5% выше полученных с использованием контура Фойгта (рис. 6).

Интересно отметить, что полученный нами результат для коэффициента уширения $\gamma_0 = 0,038 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ заметно меньше расчетного результата Green and Hutson [30]: $\gamma_0 = 0,0466 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Что касается коэффициента сужения Дике β_0 , то наш результат

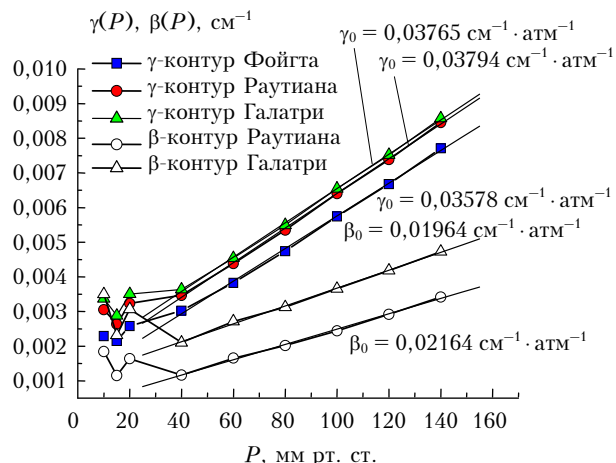


Рис. 6. Определение коэффициентов ударного уширения и сужения Дике линии поглощения 0–2 $R(0)$ HF. Значения коэффициентов уширения γ_0 и сужения β_0 указаны около соответствующих зависимостей $\gamma(P)$ и $\beta(P)$

с контуром Раутиана $\beta_{0R} = 0,02164 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, а с контуром Галатри $\beta_{0G} = 0,0196 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Интересно сравнить эти данные с результатами измерений Pine [45] для линии HF 0–1 $P(5)$, полученными с использованием при подгонке двух более сложных контуров типа Раутиана: $\beta_{0cSDR} = 0,019 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ (использовался полностью коррелированный и зависящий от скорости контур Раутиана) и $\beta_{0cSIR} = 0,017 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ (использовался полностью коррелированный, но не зависящий от скорости контур Раутиана). Видно, что все приведенные данные оказываются близкими.

Строго говоря, следует признать, что описанная процедура фиттинга измеренных контуров и приведенные результаты маскируют реальное положение вещей. На самом деле нет сужения рассмотренной линии с увеличением давления смеси (см. рис. 3 и 4), а есть лишь сдвиг и заметная асимметрия контура. Однако с помощью традиционных контуров Раутиана и Галатри, которые подразумевают помимо уширения и сдвига лишь сужение типа Дике и симметричность, в процессе подгонки эффективно учитывается асимметрия линии. Отсюда ясно, что такой «коэффициент сужения Дике», определяемый из математической подгонки методом наименьших квадратов, не имеет никакого физического смысла. Тем не менее подобный некритичный подход иногда применяется в экспериментальной практике (см., например, [46]). Отметим также, что неадекватность контуров Фойгта, Раутиана и Галатри в рассматриваемом нами случае доказывает еще и тот факт, что линейные участки зависимостей $\gamma(P)$ и $\beta(P)$ при $P \rightarrow 0$ не стремятся к нулю (см. рис. 6).

Предпринятая нами в аналогичной манере попытка определения коэффициентов сужения наглядно показывает, что даже неадекватная модель может дать удовлетворительные результаты, если интересоваться только уширением и сдвигом линии и не учитывать ее асимметрию. В этой связи ясно, насколько важен физически обоснованный выбор модели спектральной формы линии, чтобы не маскировать физическую картину ее формирования. Именно

поэтому у нас возник интерес к обобщенным моделям, позволяющим учесть разнообразные эффекты. Результаты этих исследований будут изложены в следующей статье.

Заключение

Основные результаты экспериментальной части работы заключаются в следующем.

1. Контур Раутиана и Галатри дают близкие результаты при обработке (подгонке) формы спектральной линии HF 0–2 $R(0)$. Точность подгонки заметно хуже, когда используется контур Фойгта. Коэффициенты уширения, полученные с применением контура Фойгта, оказываются более чем на 10% меньше полученных с применением контуров Раутиана и Галатри.

2. Измеренные коэффициенты сдвига $\delta_0 = 0,01383 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ и уширения линии HF 0–2 $R(0)$ $\gamma_0 = 0,038 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ (с применением контуров Раутиана и Галатри) совпадают хорошо (сдвиг) и удовлетворительно (уширение) с реперными расчетными данными Грина и Хатсона [30] ($\delta_0 = 0,01274 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, $\gamma_0 = 0,0466 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$).

3. Использование традиционных симметричных модельных контуров Раутиана и Галатри в рассмотренном нами случае выраженной асимметрии линии является неадекватной процедурой. Полученный «коэффициент сужения Дике», который содержит эти модели, в нашем случае не имеет никакого физического смысла. Отметим также, что неадекватность использованных модельных контуров может вносить ошибку и в измеренный коэффициент уширения.

Авторы благодарят Ф. Роара, Р. Цюрило и А. Пайна за полезные обсуждения и критические замечания.

1. *Rahn F., Adamantides A., Kenton J.E., Frank J., Achilles G., John E.* Guide to Nuclear Power Technology. N.Y.: Wiley Interscience, 1984. 731 p.
2. *Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н.* Спектрохимические аспекты дистанционного лазерного контроля аварийных выбросов на объектах ядерного топливного цикла // Оптика атмосф. и океана. 1998. Т. 11, № 12. С. 1274–1280.
3. *Katz J.J., Rabinowitch E.* The Chemistry of Uranium. Part 1. The Element, its Binary and Related Compounds. N.Y.; L.; Toronto: McGraw Hill, 1951. 490 p.
4. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements (5 Volume Set).* 3-rd edn / Eds. L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger. Berlin; Heidelberg: Springer, 2006. 3664 p.
5. *Химия актиноидов.* В 3 т. Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морса / Пер. с англ. М.: Мир, 1991. Т. 1. 525 с; Т. 2. 664 с; Т. 3. 670 с.
6. *Григорьев Г.Ю., Малюгин С.Л., Набиев Ш.Ш., Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я., Суханова М.А.* О возможности использования лазерно-спектральных методов для контроля за выбросами опасных веществ на объектах ЯТЦ // Атом. энергия. 2008. Т. 105, № 4. С. 217–225.
7. *Shultis J.K., Faw R.E.* Fundamentals of Nuclear Science and Engineering. 2-nd edn. N.Y.: CRC Press, 2007. 616 p.

8. Xu N., Pirkle D.R., Jeffries J.B., McMillin B., Hanson R.K. Near-infrared diode laser hydrogen fluoride monitor for dielectric etch // J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. V. 22, N 6. P. 2479–2486.
9. Martin P.A. Near-infrared diode laser spectroscopy in chemical process and environmental air monitoring // Chem. Soc. Rev. 2002. V. 31, N 4. P. 201–210.
10. Житов А.Н., Баранов В.Ю., Власов Д.В., Супрун И.П., Храмов Е.Н., Петров А.И. Исследования радиационной обстановки в районе Чернобыльской АЭС дистанционными методами анализа. Черногловка: Изд-во ИПХФ РАН, 2003. 93 с.
11. Grigoriev G.Yu., Malyugin S.L., Nabiev Sh.Sh., Nadezhdinskii A.I., Ponurovskii Ya.Ya., Sukhanova M.A., Shapovalov Yu.P. Remote detection of HF molecules in open atmosphere with the use of tunable diode lasers // Appl. Phys. B. 2010. V. 101, N 3. P. 683–688.
12. Nadezhdinskii A.I., Prokhorov A.M. Modern trends in diode laser spectroscopy // Proc. SPIE. 1992. V. 1724. P. 2–62.
13. Надеждинский А.И., Набиев Ш.Ш., Григорьев Г.Ю., Вязов И.Е., Малугин С.Л., Пономарев Ю.Н., Понуровский Я.Я., Ставровский Д.Б., Болясов Д.А. Экспресс-методы измерения степени обогащения гексафторида урана и следовых количеств UF₆ и HF в атмосфере на основе диодных лазеров ближнего и среднего ИК-диапазонов // Оптика атмосф. и океана. 2005. Т. 18, № 9. С. 797–806.
14. Grigoriev G., Nabiev Sh., Nadezhdinskii A., Ponurovskii Ya. TDLS system for remote detection of HF in open atmosphere on the base of near-infrared diode lasers // Abstr. of 25-th Int. Laser Radar Conf. St-Petersburg, 2010. P. 21.
15. Grigoriev G.Yu., Ivanov S.V., Nabiev Sh.Sh., Ponurovskii Ya.Ya., Sukhanova M.A. TDLS approach to a study of absorption line profiles of HF molecules in the environment of strong intermolecular interactions // Abstr. of 7-th Int. Conf. on Tunable Diode Laser Spectroscopy (TDLS-2009). Zermatt, 2009. P. 79.
16. Иванов С.В., Набиев Ш.Ш., Понуровский Я.Я., Суханова М.А. Исследование контуров линий поглощения молекул HF методом диодной лазерной спектроскопии // Тез. докл. XXIV съезда по спектроскопии. Москва–Троицк, 2010. С. 72–73.
17. Letchworth K.L., Benner D.C. Rapid and accurate calculation of the Voigt function // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2007. V. 107, N 1. P. 173–192.
18. Hartmann J.-M., Boulet C., Robert D. Collisional Effects on Molecular Spectra. N.Y.; L.: Elsevier, 2008. 432 p.
19. Chou S.-I., Baer D.S., Hanson R.K. Spectral Intensity and Lineshape Measurements in the First Overtone Band of HF Using Tunable Diode Lasers // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 195, N 1. P. 123–131.
20. Domenech J.L., Bermejo D., Santos J., Bouanich J.P., Boulet C. Lineshape Parameters of He- and Kr-Broadened HF Lines in the Fundamental Band // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 169, N 1. P. 211–223.
21. Galatry L. Simultaneous effect of Doppler and foreign gas broadening on spectral lines // Phys. Rev. 1961. V. 122, N 4. P. 1218–1223.
22. Раутиан С.Г., Собельман И.И. Влияние столкновений на доплеровское уширение спектральных линий // Успехи физ. наук. 1966. Т. 90, вып. 2. С. 209–236.
23. Dicke R.H. The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines // Phys. Rev. 1953. V. 89. P. 472–473.
24. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Brown L.R., Campar-gue A., Champion J.-P., Chance K., Coudert L.H., Dana-j V., Devi V.M., Fally S., Flaud J.-M., Gama-che R.R., Goldman A., Jacquemart D., Kleiner I., La-combe N., Lafferty W.J., Mandin J.-Y., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Miller C.E., Moazzen-Ahmadi N., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V.I., Perrin A., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Rotger M., Šimečkova M., Smith M.A.H., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.C., Auwera J.V. The HITRAN-2008 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2009. V. 110. P. 533–572. URL: <http://cfa-www.harvard.edu/hitran>
25. Ciurylo R. Shape of pressure and Doppler-broadened spectral lines in the core and near wings // Phys. Rev. A. 1998. V. 58, N 2. P. 1029–1039.
26. Lepère M. Line profile study with tunable diode laser spectrometers // Spectrochim. Acta. Part A. 2004. V. 60, N 14. P. 3249–3258.
27. Ciurylo R., Pine A.S., Szudy J. A generalized speed-dependent line profile combining soft and hard partially correlated Dicke-narrowing collisions // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2001. V. 68, N 3. P. 257–271.
28. Nabiev Sh.Sh. Raman study of molecular dynamics of inorganic fluoroxydizers in nonaqueous solutions. Part 4. Xenon tetrafluoride and xenon hexafluoride in hydrogen fluoride // Spectrochim. Acta. Part A. 2000. V. 56, N 8. P. 1589–1611.
29. Nabiev Sh.Sh., Klimov V.D. Infrared spectroscopy of fluoride molecules in noble gas solutions // Mol. Phys. 1994. V. 81, N 2. P. 395–408.
30. Green S., Hutson J. Spectral line shape parameters for HF in a bath of Ar accurately predicted by a potential inferred from the spectra of the van der Waals dimmer // J. Chem. Phys. 1994. V. 100, N 2. P. 891–898.
31. Hutson J.M. Vibrational dependence of the anisotropic intermolecular potential of Ar–HF // J. Chem. Phys. 1992. V. 96, N 9. P. 6752–6767.
32. Бенедикт М., Пицфорд Т. Химическая технология ядерных материалов / Пер. с англ. М.: Изд-во ГУ по использованию атомной энергии при Совете министров СССР, 1960. 528 с.
33. Химическая технология облученного ядерного горючего / Под ред. В.Б. Шевченко. М.: Атомиздат, 1971. 448 с.
34. Зуев В.А., Орехов В.Т. Гексафториды актиноидов. М.: Атомиздат, 1991. 240 с.
35. Запольская М.А., Зенкевич Н.Г., Комарова Е.Г. Физико-химические свойства фтористого водорода. М.: Наука, 1977. 198 с.
36. Лудин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ / Под ред. Р.А. Лидина. 5-е изд. М.: Колосс, 2006. 480 с.
37. Jacquinet-Husson N., Scott N.A., Chédin A., Crépeau L., Armante R., Capelle V., Orphal J., Coustenis A., Boone C., Poulet-Crovisier N., Barbe A., Birk M., Brown L.R., Camy-Peyret C., Claveau C., Chance K., Christidis N., Clerbaux C., Coheur P.F., Dana V., Daumont L., De Backer-Barilly M.R., Di Lonardo G., Flaud J.-M., Goldman A., Hamdouni A., Hess M., Hurley M.D., Jacquemart D., Kleiner I., Köpke P., Mandin J.Y., Massie S., Mikhailenko S., Nemtchinov V., Nikitin A., New-nham D., Perrin A. The GEISA Spectroscopic Database: Current and future archive for Earth and planetary atmosphere studies // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2008. V. 109, N 6. P. 1043–1059.
38. Kuipers G.A. The spectrum of monomeric hydrogen fluoride: Line shapes, intensities, and breadths // J. Mol. Spectrosc. 1958. V. 2, N 1–6. P. 75–98.

39. Rice S.A. *Advances in Chemical Physics*. N.Y.: John Wiley and Sons, 2009. 290 p.
40. Hodges M.P., Stone A.J., Lago E.C. Analytical Potentials for HF Dimer and Larger HF Clusters from ab Initio Calculations // *J. Phys. Chem. A*. 1998. V. 102, N 14. P. 2455–2465.
41. Зверева Н.А., Набиев Ш.Ш., Надеждинский А.И., Пономарев Ю.Н., Ставровский Д.Б., Чернин С.М., Шубенкина Т.А. ИК-спектры фтористого водорода и его ассоциатов с водой в условиях реальной атмосферы // *Оптика атмосф. и океана*. 2001. Т. 14, № 12. С. 1099–1102.
42. Зверева Н.А., Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н., Суханов Л.П. Структурно-нежесткие молекулярные комплексы $(\text{HF})_n \cdots (\text{H}_2\text{O})_m$ ($n + m \geq 2$) и их спектроскопические особенности // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2003. № 1. С. 43–51.
43. Зверева Н.А., Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н. Структура и свойства молекулярных комплексов воды с малыми газовыми составляющими атмосферы. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2003. 140 с.
44. Бульчиев В.П., Громова Е.И., Тохадзе К.Г. Экспериментальное и теоретическое исследование структуры полосы поглощения $\nu(\text{HF})$ в комплексе $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ // *Оптика и спектроскопия*. 2004. Т. 96, № 5. С. 843–858.
45. Pine A.S. Asymmetries and correlations in speed-dependent Dicke-narrowed line shapes of argon-broadened HF // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*. 1999. V. 62, N 4. P. 397–432.
46. Chou S.-I., Baer D.S., Hanson R.K. Diode-laser measurement of He-, Ar-, and N_2 -broadened HF lineshapes in the first overtone band // *J. Mol. Spectrosc.* 1999. V. 196, N 1. P. 70–76.

Sh.Sh. Nabiev, S.V. Ivanov, Ya.Ya. Ponurovskii. Near IR TDLS study of HF first overtone line shape.

I. Experimental results.

Experimental study of the HF first overtone vibration-rotational absorption spectral line profile (the transition $0-2 R(0)$), broadened by Ar (mixture HF : Ar = 1 : 150, $T = 295$ K, $P = 10 \div 300$ Torr) is performed using the method of near IR diode laser spectroscopy. Tunable distributed feedback fiber diode laser was used as a radiation source in the two-channel spectrometer (wavelength λ is ~ 1.284 μm , spectral tuning range $\Delta\nu = 1.5-2.0$ cm^{-1} , a power of output radiation of 15 mW, spectral half-width of radiation emission line is ~ 5 MHz). Broadening and shifting coefficients of considered HF line are determined by using traditional spectral profiles of Voigt, Rautian, and Galatry.