

## СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК 535.34:539.196.621.375.3

Е.А. Коротченко, В.В. Лазарев, Ю.Н. Пономарев, Б.А. Тихомиров

### ИССЛЕДОВАНИЕ УШИРЕНИЯ И СДВИГОВ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДЯНОГО ПАРА В ПОЛОСЕ 103 ДАВЛЕНИЕМ АТМОСФЕРНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ

На двухканальном оптико-акустическом спектрометре проведены измерения коэффициентов уширения и сдвига линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  полосы 103 с длинами волн 694,215; 694,237 и 694,380 нм соответственно в бинарных смесях с атомарными и молекулярными газами. Установлено, что при уширении атомарными газами и газами из молекул, обладающих собственным квадрупольным моментом, сдвиг всех линий по частоте отрицателен и сопоставим по величине с доплеровской шириной. Отмечено, что коэффициент сдвига линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  при уширении инертными газами в отличие от коэффициента уширения нелинейным образом зависит от их атомарных поляризуемостей. В бинарной смеси  $\text{H}_2\text{O}$  с ацетоном коэффициенты сдвига давлением для исследованных линий отличаются не только по величине, но и по знаку.

Измерения коэффициентов уширения и сдвига спектральных линий давлением посторонних газов представляют большой интерес для изучения взаимодействия атомов и молекул в газах. Информация об уширении и сдвигах линий  $\text{H}_2\text{O}$ , кроме того, необходима для совершенствования методик расчета распространения узкополосного оптического излучения в атмосфере, повышения точности зондирования влажности лазерными локаторами.

В настоящее время экспериментальные и теоретические исследования сдвигов линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  азотом, кислородом и воздухом развиваются достаточно быстро [1–9]. Тем не менее, несмотря на уже относительно большой объем данных, целенаправленные и одновременные измерения зависимостей коэффициентов уширения и сдвигов линий  $\text{H}_2\text{O}$  от изменения свойств и характеристик уширяющих газов (как атмосферных, так и молекулярных) до сих пор не проводились. Авторам известна только одна работа [9], в которой измерены коэффициенты сдвига двух линий полосы 010  $\text{H}_2\text{O}$  при уширении инертными (He, Ne, Ar, Kr, Xe) газами. Для линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ , соответствующих переходам в высокие колебательные состояния (ближний ИК- и видимый диапазон) такие данные отсутствуют.

Целью настоящей статьи являются измерения коэффициентов уширения и сдвига 3-х линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  в полосе 103 с длинами волн 694,215; 694,237 и 694,380 нм соответственно при уширении атомарными (He, Ne, Ar, Kr, Xe) и молекулярными ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , воздух) газами, молекулы которых имеют собственный квадрупольный момент, а также ацетоном — газом дипольных молекул. Эти линии  $\text{H}_2\text{O}$  интересны тем, что они являются рабочими при зондировании профилей влажности с помощью лидара дифференциального поглощения на основе рубинового лазера [10].

Измерения проводились на двухканальном оптико-акустическом спектрометре с лазером на рубине [3,12]. Его спектральное разрешение  $\leq 0,015 \text{ см}^{-1}$ , пороговая чувствительность по коэффициенту поглощения  $5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ , область перестройки частоты от  $14397 \text{ см}^{-1}$  до  $14405 \text{ см}^{-1}$ , длительность импульса генерации лазера  $(40 \pm 10) \cdot 10^{-9} \text{ с}$ , диапазон давлений исследуемого газа от 0,1 до 760 Торр.

Излучение лазера пропускать через ячейки двух оптико-акустических детекторов ОАД-1 и ОАД-2, расположенных последовательно друг за другом на оптической оси лазерного пучка. Ячейки соединены с системой откачки и напуска газа. Первая ячейка заполнялась чистым водяным паром при давлении  $\leq 5$  Торр, вторая — таким же количеством водяного пара в смеси с буферным газом, причем  $P_{\text{буф}} \gg P_{\text{H}_2\text{O}}$ . В эксперименте регистрировался контур частотной зависимости амплитуды электрического сигнала каждого из ОАД при изменении частоты генерации рубинового лазера от импульса к импульсу дискретным образом.

Таким образом, получалась одновременная запись формы контуров одной и той же линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  при двух различных давлениях уширяющего газа. Каждая серия измерений повторялась трижды. Средние значения измеренных коэффициентов сдвига  $\Gamma_{\text{сд}}$  и столкновительного уширения  $\Gamma_{\text{ст}}$  линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  сведены в таблицу.

Коэффициенты уширения и сдвигов линий поглощения H<sub>2</sub>O в области генерации рубинового лазера

Линия H <sub>2</sub> O, нм	Уширяющий газ	Γ <sub>сд</sub> , МГц/Торр	Γ <sub>ст</sub> , МГц/Торр
694,215	воздух	-0,65±0,02	6,9±0,2
	O <sub>2</sub>	-1,04±0,04	5,3±0,3
	CO <sub>2</sub>	-0,51±0,02	10,9±0,5
	N <sub>2</sub>	-0,53±0,02	7,3±0,3
	Xe	-1,66±0,04	8,1±0,6
	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	0	25,7±0,5
694,237	воздух	-0,52±0,04	6,9±0,3
	O <sub>2</sub>	-1,05±0,04	5,7±0,3
	CO <sub>2</sub>	-0,04±0,02	8,9±0,3
	N <sub>2</sub>	-0,36±0,04	7,2±0,3
	Xe	-1,50±0,08	8,8±0,6
	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	+3,04±0,09	20,4±0,6
694,380	воздух	-0,76±0,04	7,2±0,4
	O <sub>2</sub>	-1,06±0,04	5,2±0,3
	CO <sub>2</sub>	-0,32±0,04	8,1±0,3
	N <sub>2</sub>	-0,67±0,02	7,5±0,3
	He	0	1,9±0,3
	Ne	-0,18±0,06	2,1±0,3
	Ar	-1,39±0,06	4,2±0,4
	Kr	-1,68±0,04	5,9±0,5
	Xe	-1,68±0,08	7,3±0,6
	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	-0,54±0,03	11,6±0,3

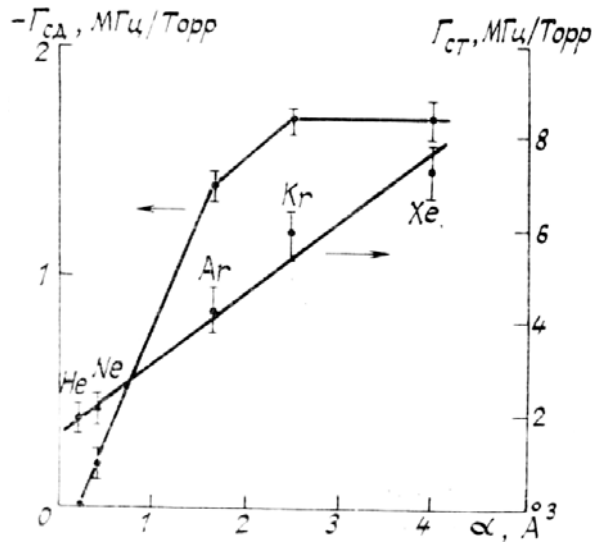


Рис. 1. Зависимость коэффициентов сдвига (Γ<sub>сд</sub>) и столкновительного уширения (Γ<sub>ст</sub>) линии поглощения H<sub>2</sub>O 694,380 нм от поляризуемости атомов уширяющих инертных газов от величины квадратурного момента молекул уширяющих газов

Значения коэффициентов уширения определялись по значению столкновительной ширины контура линии γ<sub>ст</sub>, последняя определялась из измеренной ширины γ по формуле [11]

$$\gamma^2 = 4B_2^2 (0,729 + 0,526A + 0,95 \cdot A^2), \quad (1)$$

где  $B_2 = \gamma_d(2\sqrt{\ln 2})^{-1}$ ;  $A = B_1/B_2$ ;  $B_1 = \gamma_{ст}/2$ ;  $\gamma_d$  — доплеровская полуширина линии. Анализ полученных экспериментальных результатов позволяет отметить следующее:

1. При уширении контура колебательно-вращательной линии поглощения  $H_2O$  атомарными газами и газами из молекул, обладающих собственным квадрупольным моментом, сдвиг центра линии поглощения имеет отрицательный знак.

2. При уширении инертными газами коэффициенты сдвига и столкновительного уширения неодинаковым образом зависят от поляризуемости ( $\alpha$ ) атомов инертных газов (рис. 1). Если зависимость  $\Gamma_{ст}$  от  $\alpha$  близка к линейной, то  $\Gamma_{сд}$  от  $\alpha$  — сложная.

3. При уширении молекулами с постоянным квадрупольным моментом коэффициент уширений растет, а коэффициент сдвига уменьшается при возрастании величины квадрупольного момента уширяющих молекул для всех трех измеряемых линий (рис. 2). Согласно [3] это означает, что коэффициенты уширения в большей степени определяются электростатической частью потенциала (диполь-квадрупольное взаимодействие), а коэффициенты сдвига — поляризационной частью, так как именно она в данном случае вносит отрицательный вклад в сдвиг.

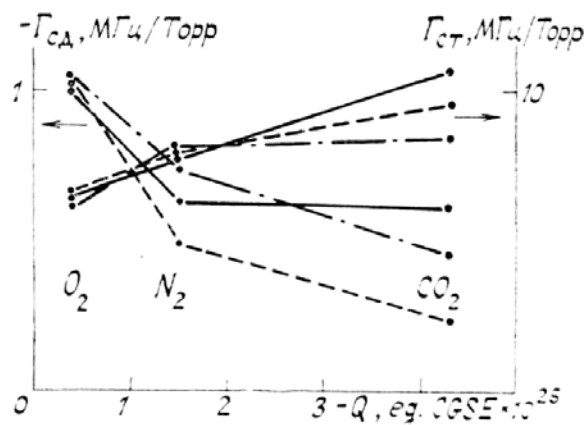


Рис. 2. Зависимость коэффициентов сдвига ( $\Gamma_{сд}$ ) и столкновительного уширения ( $\Gamma_{ст}$ ) линий поглощения  $H_2O$  694,215 нм (—), 694,237 нм (---), 694,380 нм (— · —)

4. Для случая уширения кислородом сдвиг центров трех линий имеет одну и ту же величину, при уширении  $CO_2$  отличие в величинах сдвига линий максимально. Это может быть объяснено тем, что с увеличением квадрупольного момента молекул растет вклад в сдвиг диполь-квадрупольного взаимодействия, и как следствие этого в большей степени проявляется зависимость от частоты перехода.

5. При уширении воздухом измеренные значения  $\Gamma_{сд}^{возд}$  и  $\Gamma_{ст}^{возд}$  хорошо согласуются с соответствующими значениями, полученными по эмпирическим формулам

$$\Gamma_{сд}^{возд} = 0,79\Gamma_{сд}^{N_2} + 0,21\Gamma_{сд}^{O_2}, \quad (2)$$

$$\Gamma_{ст}^{возд} = 0,79\Gamma_{ст}^{N_2} + 0,21\Gamma_{ст}^{O_2}. \quad (3)$$

6. При уширении газом, состоящим из молекул с постоянным дипольным моментом  $\mu$ , когда преимущественный вклад в потенциал межмолекулярного взаимодействия дает диполь-дипольный член, сдвиги различных линий могут отличаться как по величине, так и по знаку. Так, при уширении вышеотмеченных линий  $H_2O$  ацетоном ( $\mu = 3D$ ) измеренные значения коэффициентов сдвига составили для линий 694,215; 694,237; 694,380 нм соответственно  $\sim 0$ ; 3,04 и  $-0,54$  МГц/Торр. Эти особенности, на наш взгляд, могут быть обусловлены ориентационными эффектами во взаимодействии достаточно большой дипольной молекулы  $CH_3-CO-CH_3$  с дипольной молекулой  $H_2O$ .

Дополнительный материал для проведения количественной интерпретации экспериментальных данных может быть получен при исследовании температурной зависимости коэффициентов сдвига, что, однако, является задачей дальнейших исследований.

1. Davis R. W., Oli V. A. // JQSRT. 1978. V. 20. P. 95.
2. Быков А. Д., Макушкин Ю. С., Сеница Л. Н., Стройнова В. Н. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 5. С. 31–36.
3. Быков А. Д., Коротченко Е. А., Макушкин Ю. С. и др. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 1. С. 40–45.
4. Bösenberg J. // Appl. Optics. 1985. V. 24. P. 3531–3534.

5. Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58. Вып. 4. С. 947–949.
6. Grossmann В.Е., Browell E.V. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 136. P. 264–294.
7. Grossmann В.Е., Browell E.V. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 138. P. 562–595
8. Giver L.R., Gentry B., Schwemmer G., Wilkerson T.D. // JQSRT. 1982. V. 27. P. 423–436.
9. Надеждинский А.И., Омелянчук А.М., Радионов А.О. // IX Всесоюзный симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения: Тез. докл. Томск. 1989. С. 78.
10. Zuev V.V., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M. et al. // Opt. Lett. 1985. V. 10. P. 318–320.
11. Гваладзе Т.В., Гречушников Б.А., Калинкина И.Н. // ЖПС. 1976. Т. 25. Вып. 6. С. 1103.
12. Агеев Б.Г., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. Нелинейная оптикоакустическая спектроскопия молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1987. 128 с.

Институт оптики атмосферы СО АН СССР,  
Томск

Поступила в редакцию  
15 августа 1990 г.

E. A. Korotchenko, V. V. Lasarev, Yu. N. Ponomarev, B. A. Tikhomirov. **Investigation the Water Vapor Absorption Lines of the 103 Band Broadening and Shifts by Pressure of Atomic and Molecular Gases.**

The paper presents some results of measurements of the broadening and shift coefficients for H<sub>2</sub>O absorption lines from the band 103 centered at 694,215, 694,237 and 694,380 nm. The measurements have been carried out in binary mixtures with atomic and molecular gases using a dual-channel opto-acoustic spectrometer. It was found that in the case of broadening by atomic gases or gases possessing intrinsic quadruple moment the frequency shifts of all the lines are negative with the value compared to the Doppler width. It was also revealed that in the case of broadening by noble gases the shift coefficient for H<sub>2</sub>O absorption lines nonlinearity depends on the atomic polarizabilities of the gases in contrast to the coefficient of broadening. In the case of a binary mixture of H<sub>2</sub>O vapor and acetone the coefficients of shift by pressure for the lines studied differ both by value and sign.