

ЛАЗЕРНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ.  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ  
КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ЛИНИИ  $asR(1,1)$   
ПОЛОСЫ  $\nu_2$  АММИАКА В АТМОСФЕРЕ  
ПОСТОРОННИХ ГАЗОВ

М. О. Бузьян, В. П. Буличев, Ю. М. Ладенченко и Э. Б. Ходос

Исследовано поглощение аммиаком в смесях с  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $Ne$ ,  $Ar$ ,  $Kr$  и  $Xe$  излучения  $CO_2$ -лазера на линии  $R(14)$  полосы  $10.6 \text{ мкм}$ . По экспериментальным данным определены коэффициенты уширения и сдвига линии  $asR(1,1)$  полосы  $\nu_2$   $^{14}NH_3$ . При обработке контур линии поглощения описывался модифицированной функцией Лоренца. Подробно проанализированы погрешности определяемых величин. Методом Мерфи—Боггса выполнен расчет температурной зависимости коэффициента уширения исследуемой линии аммиака в атмосфере  $NH_3$ ,  $N_2$  и  $H_2$ .

Сведения об уширении и сдвиге колебательно-вращательных линий в спектрах поглощения газов, входящих в состав атмосферы Земли и других планет, необходимы для решения многих задач атмосферной оптики. Ранее [1] методом лазерной спектроскопии нами были определены интенсивность, коэффициенты самоуширения и самосдвига ряда колебательно-вращательных линий полосы  $\nu_2$  аммиака. В настоящей работе исследованы параметры линии  $as(R(1,1))$  полосы  $\nu_2$   $^{14}NH_3$  в атмосфере  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $Ar$ ,  $Kr$  и  $Xe$ . Отметим, что система  $NH_3-H_2$  представляет интерес, в частности, при изучении оптических характеристик атмосферы Юпитера.

Уширение ИК линий  $NH_3$  водородом изучалось методом кривых роста в работах Варанаси [2] и Марголиса [3, 4]. Согласно [2], все исследованные линии  $Q$ - и  $R$ -ветвей полосы  $\nu_2$  хорошо описываются так называемым суперлорентцевским контуром с одинаковым (с разбросом  $\pm 0.04 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ ) коэффициентом уширения, равным  $0.075 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  при  $295 \text{ К}$ . Обработанные с использованием обычного лорентцевского контура результаты [3], относящиеся к полосам  $\nu_1 + \nu_2$  и  $\nu_2 + \nu_3$ , показывают некоторую зависимость уширения от квантовых чисел  $J$  и  $K$ ; для линий с  $J'' = K'' = 1$  получена величина  $(0.089 \pm 0.008) \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  при  $300 \text{ К}$ . Параметры колебательно-вращательных линий аммиака в атмосфере азота и благородных газов ранее, по-видимому, не определялись.

Следует отметить, что большинство лазерно-спектроскопических методов (как и методов традиционной спектроскопии высокого разрешения) определения параметров линий поглощения являются косвенными, так как эти параметры находятся путем обработки опытных данных с привлечением дополнительных предположений о форме контура, аппаратной функции и т. д. Естественно, что различным методам присущи разные погрешности и систематические ошибки. В настоящей работе проанализирована чувствительность искомых параметров к виду контура линии и точности задания всех величин, через которые в данном методе определяются коэффициенты уширения и сдвига. Полученные результаты сравниваются с имеющимися литературными данными и квантово-механическими расчетами.

Схема экспериментальной установки изображена на рис. 1.  $\text{CO}_2$ -лазер с базой резонатора 150 см собран на каркасе из теплоизолированных инваровых стержней. Селекция линий генерации осуществлялась поворотом эшелетта 100 штр/мм, являвшегося элементом резонатора, с выводом излучения в нулевой порядок. Лазерный пучок, промодулированный с частотой 1.6 кГц, поступает на двухканальную систему, образованную двумя парами плоских зеркал и германиевых светоделителей. Потoki, прошедшие через кювету с газом ( $I$ ) и референтный канал ( $I_0$ ), с помощью механического прерывателя поочередно с частотой 70 Гц подаются на приемник излучения (охлаждаемое фотоспротивление  $\text{Ge} : \text{Au}$ ), сигнал от которого вводится в электронную схему, вырабатывающую величину пропускания  $T = I/I_0$  с точностью не хуже 1%. Стеклокювета с окнами из КВг и длиной оптического пути  $l = 12$  см заполнялась аммиаком

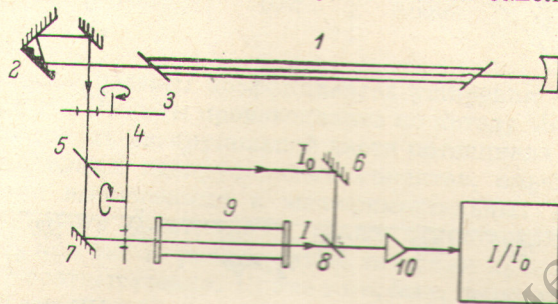


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 —  $\text{CO}_2$ -лазер, 2 — эшелетт 100 штр/мм, 3 — модулятор 1600 Гц, 4 — коммутатор 70 Гц, 5, 8 — светоделительные пластины из германия, 6, 7 — зеркала, 9 — газовая кювета, 10 — фотоспротивление  $\text{Ge-Au}$  при 77 К.

при давлении  $P_1 = 7-9$  тор, а затем посторонними газами, давление которых  $P_2$  изменялось в пределах 30—700 тор. Суммарная погрешность в определении коэффициента поглощения  $\kappa = (P_1 l)^{-1} \ln T^{-1}$  составляла 3%.

Было измерено поглощение на линии генерации R (14) полосы 10.6 мкм при различных давлениях  $P_2$  посторонних газов. На рис. 2 представлены зависимости  $\kappa = \kappa(P_2)$  для исследованных газовых смесей. Ответственная за поглощение одиночная линия аммиака  $as R(1, 1)$  удалена от ближайших линий полосы  $\nu_2$  на  $3.9 \text{ см}^{-1}$  [6], а разность частот с линией генерации составляет  $\nu_L - \nu_0 [as R(1, 1)] = 0.048 \pm 0.001 \text{ см}^{-1}$  [6], причем погрешность определяется нестабильностью частоты лазерного излучения.

При обработке экспериментальных данных контур линии поглощения описывался модифицированной функцией Лорентца [2, 7]:

$$\kappa(\nu) = \frac{S_0 \eta \sin(\pi/\eta)}{2\pi (\alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2) \left[ \left( \frac{\nu_L - \nu_0 - \beta_1 P_1 - \beta_2 P_2}{\alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2} \right)^\eta + 1 \right]}, \quad (1)$$

где  $S_0$  — интегральный коэффициент поглощения,  $\alpha_1$  и  $\beta_1$  — коэффициенты самоуширения и самосдвига,  $\alpha_2$  и  $\beta_2$  — коэффициенты уширения и сдвига посторонним газом. При малых давлениях газовой смеси использовалась свертка функции Доплера с контуром (1), который при  $\eta = 2$  переходит в обычный лорентцевский контур.

Для рассматриваемой линии аммиака величины  $S_0$ ,  $\alpha_1$  и  $\beta_1$  были получены ранее [1]. Параметры  $\alpha_2$  и  $\beta_2$  определялись путем минимизации фактора

$$\Delta = \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\kappa_i^{\text{внч.}} - \kappa_i^{\text{экс.}}}{\kappa_i^{\text{экс.}}} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (2)$$

где  $n$  — число точек в данной серии измерений при изменении  $P_2$ . Средне-квадратичные отклонения  $\alpha_2$  и  $\beta_2$  находились по методу переноса ошибок [8].

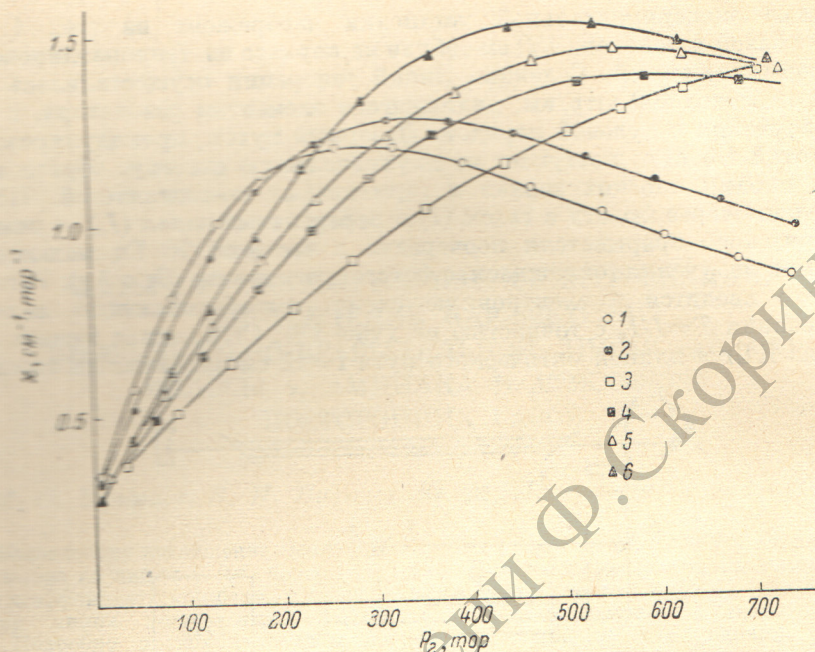


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения  $\text{NH}_3$  от давления посторонних газов на линии  $R(14)$  полосы  $10.6 \text{ мкм}$   $\text{CO}_2$ -лазера.

1 — 8.6 торр  $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ , 2 — 7.8 торр  $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ , 3 — 9.1 торр  $\text{NH}_3 + \text{Ne}$ , 4 — 8.6 торр  $\text{NH}_3 + \text{Ar}$ , 5 — 7.0 торр  $\text{NH}_3 + \text{Kr}$ , 6 — 6.8 торр  $\text{NH}_3 + \text{Xe}$ .

### У ш и р е н и е к в а д р у п о л ь н ы м и г а з а м и

Согласно [2, 7], показатель  $\eta$  в контуре (1) зависит от доминирующего типа взаимодействия в данной системе и равен 2 для диполь-дипольных и 1.75 для диполь-квадрупольных взаимодействий. При обработке кривых на рис. 2, относящихся к смесям  $\text{NH}_3$  с квадрупольными газами  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$ , весь интервал изменения  $P_2$  был разделен на две области —  $P_2 \geq 300$  торр, где контур заведомо определяется взаимодействием  $\text{NH}_3$  — посторонний газ, и область  $P_2 < 300$  торр, где некоторую роль могут играть столкновения между молекулами  $\text{NH}_3$ . Для каждой из этих областей, а также для всего интервала изменения  $P_2$ , обработка производилась при  $\eta=1.75$  и  $\eta=2$ . Результаты приведены в табл. 1, из которой видно, что как и можно было ожидать, в области малых  $P_2$  величина  $\eta=1.75$  совершенно неприемлема и как следствие дает худшие результаты при описании всей области значений  $P_2$ . При высоких  $P_2$  невозможно отдать предпочтение какому-либо из двух значений  $\eta$ , т. к. в обоих случаях величина  $\Delta$  оказывается на много меньше погрешности  $x$ . Это объясняется тем, что, при больших давлениях постороннего газа величина  $\nu_L - \nu_0$  оказывается близка к полуширине линии поглощения, где различие между обычными и модифицированными лоренцевским контурами мало. Для более уверенного выбора показателя  $\eta$  в смесях аммиака с квадрупольными газами необходимо располагать либо источником излучения с иным значением  $\nu_L - \nu(\text{NH}_3)$ , либо существенно уменьшить величину  $P_1$ .

Если предположить, что при увеличении давления постороннего газа вообще не происходит сдвига линии аммиака, т. е. принять  $\beta_2 \equiv 0$ , то при  $\eta=2$  изменения  $\alpha_2$ , по сравнению с приведенными в табл. 1, пренебрежимо малы для смеси с  $\text{N}_2$  и не превышают 10% для смеси с  $\text{H}_2$ . При этом величины  $\Delta$  не изменяются для азота, а для водорода возрастают в 1.5 раза.

Таблица 1

Коэффициенты уширения и сдвига ( $10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ ) линии  $as R(1,1)$   $\text{NH}_3$  в азоте и водороде при 293 К

Параметр	Область малых $P_2$		Область высоких $P_2$		Все значения $P_2$	
	1.75	2	1.75	2	1.75	2

Азот

$\alpha_2$	65±6	101±5	98±4	108±4	91±2	109±3
$\beta_2$	26±5	8±2	21±4	0.8±2	15±2	0.5±1
$\Delta$	0.17	0.02	0.0036	0.0032	0.13	0.02

Водород

$\alpha_2$	54±7	86±6	88±5	97±4	75±4	93±3
$\beta_2$	26±6	9±3	23±3	6±3	15±3	4±2
$\Delta$	0.21	0.027	0.02	0.0016	0.15	0.02

Были выполнены расчеты коэффициентов уширения линии  $as R(1,1)$  в атмосфере  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ . Расчеты производились по методу Мерфи и Боггса [9] с учетом только диполь-квадрупольной части потенциала взаимодействия. Величины эффективных квадрупольных моментов, определенные из условий совпадения вычисленных и экспериментальных значений  $\alpha_2$  для линий микроволнового спектра  $\text{NH}_3$ , также заимствовались из [9]. Для смесей с  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  при 293 К рассчитанные значения  $\alpha_2$  составляют 0.098 и 0.076  $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  соответственно. Кроме того, была рассчитана температурная зависимость уширения рассматриваемой линии  $\text{NH}_3$  квадрупольными газами с учетом распределения молекул по скоростям. Результаты приведены в табл. 2, где факторы  $\gamma$  определены условием

$$\alpha_2(T) = \alpha_2(300 \text{ K}) \left( \frac{T}{300} \right)^{-1} \quad (3)$$

Для полноты в табл. 2 включены также данные для чистого аммиака, полученные в приближении средней скорости относительного движения молекул.

Таблица 2

Температурная зависимость коэффициента уширения ( $10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ ) линии  $as R(1.1)$   $\text{NH}_3$ 

Уширяющий газ	Параметр	150 К	200 К	250 К	300 К	400 К	500 К	600 К
$\text{N}_2$	$\alpha_2$	465	132	112	97	78	65	56
	$\gamma$	0.76	0.76	0.77	—	0.76	0.77	0.79
$\text{H}_2$	$\alpha_2$	116	98	84	74	60	50	44
	$\gamma$	0.65	0.69	0.72	—	0.74	0.76	0.77
$\text{NH}_3$	$\alpha_2$	800	640	530	450	360	300	250
	$\gamma$	0.80	0.81	0.83	—	0.84	0.85	0.85

## Уширение благородными газами

При обработке данных  $\kappa = \kappa(P_2)$  для линии  $as R(1,1)$   $\text{NH}_3$  в атмосфере благородных газов варьировалась величина  $\eta$ . Минимальные отклонения  $\Delta$  получаются при  $\eta$ , отличающихся от 2 не более чем на 0.05. Поскольку при  $\eta=2$  величина  $\Delta$  уже не превышает погрешности определения  $\kappa$ , у нас не было серьезных оснований выбирать иное значение  $\eta$ . При этом обработка соответствующих кривых  $\kappa(P_2)$  на рис. 2 в трех обла-

стях давлений  $P_2$  приводит к практически совпадающим значениям  $\alpha_2$  и  $\beta_2$ , которые приведены в табл. 3. Отметим, что если положить  $\beta_2 \equiv 0$ , то  $\Delta$  будут превышать погрешность определения  $\kappa(P_2)$  в 4—8 раз. Это показывает, что при анализе контура линии поглощения  $\text{NH}_3$  в благородных газах пренебрегать сдвигом линии нельзя.

### Обсуждение полученных результатов

Приведенные в табл. 1 и 3 величины  $\alpha_2$  и  $\beta_2$  вычислены с использованием параметров линии  $as R(1, 1) \text{ NH}_3$ , равных  $S_0 = 2.74 \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$  и  $\alpha_1 = 0.53 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ , которые были получены в [1] в предположении, что  $\beta_1 \equiv 0$ . Указанная интегральная интенсивность линии очень близка к вытекающей из модели жесткого симметричного волчка, если принять, что интегральная интенсивность всей полосы  $\nu_2$  составляет  $600 \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$  [2]. Чтобы выяснить влияние неточности задания  $S_0$  на погрешности параметров  $\alpha_2$  и  $\beta_2$ , мы провели расчет, в котором погрешность  $S_0$  принималась равной 5% [2]. Оказалось, что для смесей аммиака с  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  погрешность  $\alpha_2$  практически не изменяется, а для смесей с благородными газами увеличивается в 1.4 раза; погрешность определения  $\beta_2$  для всех систем возрастает приблизительно в 1.5 раза.

Таблица 3  
Коэффициенты уширения и сдвига ( $10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ ) линии  $as R(1, 1)$   $\text{NH}_3$  в благородных газах при 293 К

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe
$\alpha_2$	$34 \pm 2.6$	$51 \pm 2.5$	$56 \pm 2.7$	$64 \pm 2.2$
$\beta_2$	$6.8 \pm 0.8$	$8.4 \pm 1$	$11 \pm 1.3$	$17 \pm 2$
$\Delta$	0.02	0.02	0.02	0.004

Полученные результаты показывают, что значения определяемых параметров  $\alpha_2$  и особенно  $\beta_2$  зависят от принятого вида контура. Поскольку, однако, наши данные не дают достаточных оснований для того, чтобы предпочесть модифицированный контур (1) обычному лорентцевскому контуру, в настоящее время не представляется возможным выбрать какое-либо предпочтительное значение  $\beta_2$ . Можно только утверждать, что в атмосферах азота и водорода сдвиг линии аммиака меньше, чем ее уширение.

Определенная из обработки кривых  $\kappa(P_2)$  величина  $\alpha_2$  для системы  $\text{NH}_3-\text{N}_2$  хорошо согласуется с вычисленной по Мерфи и Боггсу. Для системы  $\text{NH}_3-\text{H}_2$  величина  $\alpha_2$  совпадает с полученной Марголисом [3], но оказывается несколько выше, чем у Варанаси [2]. К сожалению, в [2] отсутствуют данные для рассматриваемой здесь линии  $as R(1, 1)$  и не указываются погрешности в коэффициентах уширения отдельных линий полосы  $\nu_2$ . Для сравнения можно указать, что коэффициент уширения водородом линии  $J=K=3$  инверсионного спектра аммиака находится, по данным разных авторов, в пределах от 0.068 до 0.083  $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  [10-12].

Для этой же линии инверсионного спектра коэффициент уширения в системе  $\text{NH}_3-\text{Ar}$  составляет 0.041—0.043  $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  [9], что не противоречит нашему результату (табл. 3), т. к. естественно предположить, что линии с  $J=K=1$  должны характеризоваться более высоким значением  $\alpha_2$ . Наконец, найденная нами величина  $\alpha_2$  для системы  $\text{NH}_3-\text{Xe}$  находится в полном согласии с результатами расчета по методу Андерсона коэффициентов уширения ксеноном линий вращательно-инверсионного спектра  $\text{NH}_3$  [13].

Принято считать, что колебательно-вращательные линии должны быть уже линий вращательно-инверсионного спектра. По-видимому, линия  $as R(1, 1)$  полосы  $\nu_2$  является исключением, т. к. в данном случае возможен уширяющий резонансный переход между уровнями  $(s, J=2, K \neq 1)$  и  $(a, J=1, K=1)$  верхнего колебательного состояния.

Соотношения между приведенными в табл. 3 величинами  $\alpha_2$  и  $\beta_2$ , а также их изменения при переходе от одного благородного газа к другому, совпадают с закономерностями, установленными [14, 15] для колебательно-вращательных линий HCl в смесях с благородными газами.

#### Литература

- [1] В. П. Булычев, Ю. М. Ладвищенко, Э. Б. Ходос, М. О. Буланн. *Опт. и спектр.*, 43, 413, 1976.
- [2] P. Varanasi. *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.*, 12, 1283, 1972.
- [3] J. S. Margolis. *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.*, 15, 637, 1975.
- [4] J. S. Margolis, S. Sarangi. *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.*, 16, 405, 1976.
- [5] F. W. Taylor. *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.*, 13, 1181, 1973.
- [6] F. Shimizu. *J. Chem. Phys.*, 52, 3572, 1970.
- [7] P. Varanasi, S. K. Sarangi, G. D. Tejmani. *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.*, 12, 857, 1972.
- [8] Д. Худсон. *Статистика для физиков*. «Мир», М., 1967.
- [9] J. S. Murthe, J. E. Boggs. *J. Chem. Phys.*, 50, 3320, 1969.
- [10] R. R. Howard, W. V. Smith. *Phys. Rev.*, 79, 128, 1950.
- [11] H. Feeny, W. Madigosky, B. Winters. *J. Chem. Phys.*, 27, 898, 1957.
- [12] R. L. Legan, J. A. Roberts, E. A. Rinehart, C. C. Lin. *J. Chem. Phys.*, 43, 4337, 1965.
- [13] J. Bonamy, D. Robert. *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.*, 15, 855, 1975.
- [14] R. H. Tipping, R. M. Herman. *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.*, 10, 897, 1970.
- [15] J.-P. Houdeau, M. Larvor, C. Haesler. *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.*, 16, 457, 1976.

Поступило в Редакцию 11 мая 1977 г.