

Уширение и сдвиг триплета $6046,96\text{ см}^{-1}$ CH_4 и его компонент столкновениями с молекулами SF_6

Венедикт Андреевич Капитанов, Юрий Николаевич Пономарев, Иван Семенович Тырышкин, Александр Дмитриевич Быков, Валерий Николаевич Савельев

*Институт оптики атмосферы СО РАН
634055, г. Томск, пл. акад. Зueva, 1
yurpon@iao.ru, byk@asd.iao.ru*

Поступила в редакцию 12.02.2008 г.

Представлены результаты измерений и расчета коэффициентов уширения и сдвига контура линии поглощения метана $6046,96\text{ см}^{-1}$, являющейся неразрешенным триплетом, индуцированных столкновениями с молекулами SF_6 . Измерения проведены на высокочувствительном оптико-акустическом спектрометре с диодным лазером при разрешении $7 \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ и отношении сигнал-шум более 10^3 . Разрешение спектрометра позволило оценить уширение и сдвиги отдельных компонент триплета. Проведены расчеты коэффициентов уширения и сдвига отдельных компонент триплета в целом.

Ключевые слова: сечения поглощения озона, УФ-радиация.

Введение

Особенностью спектров поглощения высоко симметричных молекул, таких как CH_4 , является наличие мультиплетов — групп линий с сильным перекрытием. Кластерная структура спектра возникает, как известно, вследствие тетраэдрического расщепления вырожденных в нулевом приближении КВ-уровней энергии. Расщепление невелико при малых значениях квантового числа углового момента, но возрастает при его увеличении. Компоненты мультиплета при достаточно большом давлении буферного газа находятся под общим контуром. Как следствие, при анализе спектров метана CH_4 возникает проблема выделения отдельных компонент и определения их параметров. Другой момент, вызывающий интерес к исследованию мультиплетов CH_4 , состоит в том, что для них легко наблюдаются эффекты спектрального обмена, которые приводят к искажению формы контура и переопределению его параметров. Исследования уширения и сдвига линий поглощения CH_4 , формы контура мультиплетов позволяют детально изучить различные проявления интерференции спектральных линий в молекулярных газах, что важно при разработке спектроскопических методов лазерного газоанализа с перестраиваемыми узкополосными лазерами.

Измерения и расчеты полуширин линий поглощения метана при изменении давления азота, кислорода, воздуха и инертных газов проводились неоднократно (см. [1–16]), и в настоящее время имеется обширный набор численных данных, необходимых для различных приложений. В [3, 4] расчеты полуширин линий поглощения метана проведены методом Андерсона—Тсао—Карнатта (АТС) в предположении линейности октупольного момента CH_4 , величина которого была подобрана так, чтобы воспроизводить экспериментальные данные. В расчетах учиты-

вались высокие члены взаимодействия, вплоть до гексадекаполь-гексадекапольного, а также индукционные и дисперсионные силы.

В [1, 5, 6] вычисления осуществлялись на основе более точного метода Робера—Бонами с учетом близкодействующей части потенциала, которая представлялась в виде суммы парных атом-атомных потенциалов. В расчетах использовались также точные колебательно-вращательные волновые функции, учитывалось искривление траектории при столкновениях. Получено удовлетворительное общее согласие рассчитанных и измеренных коэффициентов уширения и сдвига линий полосы ν_3 давлением азота, однако отмечается, что для корректного воспроизведения экспериментальных данных необходим учет еще некоторых факторов, обусловленных типом симметрии состояний, связанных переходом.

Анализ контура мультиплетных линий метана с учетом интерференции между его компонентами проводился в [7–16]. В качестве буферных газов рассматривались азот, инертные газы. Мультиплеты с малыми значениями J в основных полосах не разрешаются, поэтому вычисления проводились для мультиплетов с $J > 5$, для которых тетраэдрическое расщепление достаточно большое, так что возможно наблюдение отдельных компонент в условиях доплеровского уширения. В [11] рассматривалось формирование контура кластеров с $J \sim 20$. В серии работ [13–16] исследовано влияние температуры, характеристик буферного газа на расчет коэффициентов поглощения. В [12] исследовано формирование контура «запрещенной» полосы ν_2 . В [14] изучено уширение линий полосы ν_1 в спектре комбинационного рассеяния.

Основной вывод этих работ заключается в том, что спектральный обмен проявляется уже при малых давлениях буферного газа и это приводит к значительному отклонению коэффициентов поглощения от суммы фойгтовских контуров отдельных линий.

Перед нами стояла задача — исследовать уширение и сдвиг линий при столкновениях молекулы CH_4 с молекулами SF_6 , также обладающими высокой симметрией. Как известно, молекула метана в равновесной конфигурации имеет симметрию группы T_d и равновесные значения дипольного и квадрупольного моментов равны нулю, первым ненулевым мультипольным моментом является октупольный. Молекула SF_6 имеет точечную группу симметрии O_h , и первым отличным от нуля моментом является гексадекапольный. Поэтому основным электростатическим взаимодействием при столкновениях CH_4 и SF_6 является октуполь-гексадекапольное, пропорциональное межмолекулярному расстоянию R^{-8} . Следующим по величине является взаимодействие гексадекапольных моментов CH_4 и SF_6 , пропорциональное R^{-9} . Главная часть поляризационного потенциала (дисперсионное взаимодействие) представляется слагаемым, пропорциональным R^{-6} . Таким образом, уширение линий при столкновениях высокосимметричных молекул CH_4 и SF_6 определяется близкодистанционными силами взаимодействия.

Необходимо также отметить, что в высокосимметричных молекулах колебательно-вращательное взаимодействие приводит к отличным от нуля средним значениям дипольного и квадрупольного моментов. Для основного колебательного состояния молекулы CH_4 дипольный момент был рассчитан [17, 18] и измерен [19], его величина невелика и составляет $(5,38 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$ Д. Для возбужденных колебательных состояний наведенный дипольный момент значительно больше. В [20, 21] приведены рассчитанные и измеренные значения среднего дипольного момента для колебательного состояния (0010) молекулы CH_4 , наведенный дипольный момент оказался равным 0,02 Д, что на 4 порядка больше, чем для основного колебательного состояния.

Индукированный колебаниями средний дипольный момент зависит от числа возбужденных колебательных квантов ν_3 или ν_4 . Поэтому следует ожидать, что для линий обертоновых полос добавки, обусловленные внутримолекулярными взаимодействиями,

приведут к заметному изменению межмолекулярного потенциала, например вследствие появления диполь-дипольного взаимодействия, которое в случае самоуширения зависит от межмолекулярного расстояния R^{-3} . Таким образом, при анализе коэффициентов уширения линий метана, связанных с переходами на возбужденные колебательные состояния, дальнедействующие дипольные взаимодействия могут давать определенный вклад.

Это обстоятельство не учитывалось в ранее проведенных расчетах коэффициентов уширения и сдвига линий в смеси $\text{CH}_4\text{--SF}_6$, поскольку большая часть работ посвящена изучению уширения и сдвига линий основных колебательных полос.

В данной статье представлены результаты измерений и расчета коэффициентов уширения и сдвига триплетной линии $6046,96 \text{ см}^{-1}$ молекулы метана при уширении SF_6 . Измерения проведены на высокочувствительном оптико-акустическом спектрометре, позволяющем достичь отношения сигнал-шум $\sim 10^3$. Вследствие высокого разрешения и высокой чувствительности оказывается возможным исследовать отдельные компоненты триплета. Проведены также расчеты коэффициентов уширения и сдвига отдельных компонент, результаты расчета находятся в удовлетворительном согласии с измеренными значениями.

Измерения уширения линий для пары $\text{CH}_4\text{--SF}_6$ проводились ранее в [22] для P7F полосы ν_3 . В [23] приведены расчетные данные для этой линии, которые находятся в согласии с экспериментом — различие составляет 10%. Измерения и расчеты сдвигов линий метана в смеси с SF_6 для исследуемого триплета ранее не проводились.

1. Эксперимент

Для измерений использовался двухканальный оптико-акустический спектрометр с диодным лазером (ДОАС ДЛ). Схема спектрометра приведена на рис. 1, основные характеристики спектрометра представлены в табл. 1.

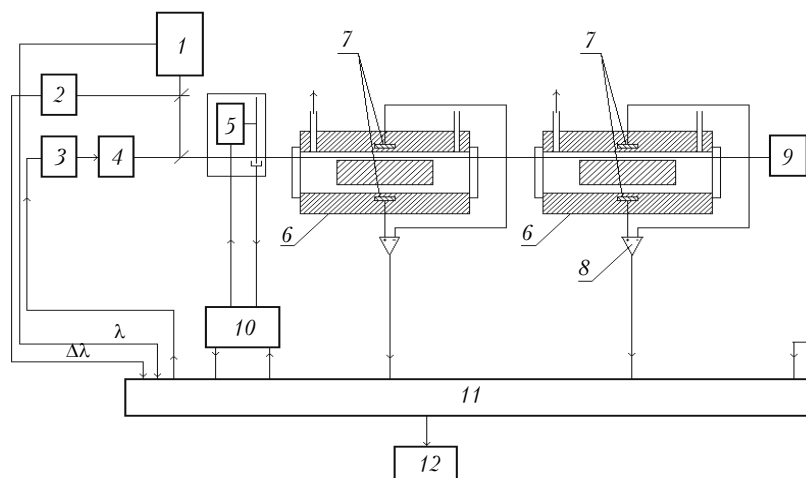


Рис. 1. Блок-схема ДОАС ДЛ: 1 — измеритель длины волны; 2 — интерферометр Фабри-Перо; 3 — контроллер ДЛ; 4 — ДЛ; 5 — модулятор; 6 — ОАД; 7 — микрофон Knowles 3027; 8 — дифференциальный усилитель; 9 — измеритель мощности лазера; 10 — контроллер модулятора; 11 — контроллер спектрометра; 12 — персональный компьютер

Таблица 1

Основные характеристики
оптико-акустического спектрометра

Параметр	Значение
Спектральный интервал, см ⁻¹	6040–6300
Спектральное разрешение, см ⁻¹	0,0007
Сигнал-шум	1000

Полупроводниковый лазер TEC-100 с внешним резонатором (фирма Sacher Laser Technik) генерирует непрерывное одночастотное излучение в диапазоне 6040–6300 см⁻¹ с шириной спектра излучения, не превышающей ~10 МГц, и выходной мощностью 0,003–0,01 Вт. Мощность излучения контролируется встроенным в лазерный модуль фотодиодом и модулируется прерывателем (variable frequency optical chopper Model 300C, SCITEC INSTRUMENTS) [24].

Управление частотой излучения лазера осуществляется дифракционной решеткой. Поворот решетки микровинтом вручную позволяет настроить лазер на любую длину волны указанного диапазона, а поворот с помощью пьезокерамического элемента осуществить плавную (без скачков мод) управляемую контроллером перестройку частоты излучения в диапазоне ~0,001–3 см⁻¹. Управляющий пьезокерамическим элементом электрический сигнал вырабатывается 12-рядным цифроаналоговым преобразователем (ЦАП), который по заданной программе изменяет напряжение на пьезокерамике от нуля до 100 В. Минимальный шаг составляет ~0,024 В, что соответствует шагу перестройки частоты излучения лазера ~22 МГц (0,00073 см⁻¹).

Измерение и ручная установка длины волны излучения лазера на заданную начальную длину волны производятся с помощью измерителя длины волны (ИДВ типа WS-7 117 IR, выпускаемого фирмой «Angstrom» [25]). Погрешность абсолютных измерений начальной длины волны ($\Delta\nu/\nu$) не превышает 10^{-6} .

Контроль частоты излучения лазера в режиме программно управляемой перестройки осуществляется с помощью эталона Фабри–Перо типа ИТ-28-30 с базами 3 и 10 см (область спектральной дисперсии 0,1666 и 0,05 см⁻¹). Для исключения влияния перепадов давления атмосферного воздуха на значении области спектральной дисперсии эталон Фабри–Перо помещен в герметизированный кожух, заполненный сухим азотом при атмосферном давлении.

В качестве высокочувствительного резонансного ОА-детектора с низким уровнем акустических шумов использовался ОАД с ячейкой в виде дифференциального резонатора Гельмгольца (ДРГ) [26].

Резонатор Гельмгольца обладает замечательной особенностью: акустические колебания в ячейках РГ на резонансной частоте находятся в противофазе. Если в каждой ячейке находится микрофон, то можно регистрировать разность акустических сигналов (так называемый дифференциальный резонатор Гельмгольца). При этом происходит удвоение полезного акустического сигнала и уменьшение на 1–2 порядка синфазного внешнего акустического шума. Ис-

пользуемая нами конструкция ДРГ с двумя капиллярами полностью симметрична и обеспечивает низкий уровень внешнего шума даже в потоке газа. Когда поток газа проходит через обе ячейки ДРГ, то в каждой из них генерируется синфазный акустический шум, который вычитается дифференциальным усилителем.

Измерения проведены в диапазоне 6046,8–6047,15 см⁻¹ при давлении метана 4,5 торр и давлении SF₆ от 0 до 500 торр при комнатной температуре.

Более подробно методика измерений и конструкция спектрометра представлены в [27].

2. Определение параметров линий

Анализируемая линия представляет собой триплет, включающий переходы (0 3 F2 1) → (4 4 F1 142); (0 3 F1 1) → (4 4 F2 142); (0 3 A2 1) → (4 4 A1 1) с центрами 6046,9420, 6046,9527 и 6046,9647 см⁻¹ соответственно. В скобках приведены «точные» квантовые числа: номер резонансной полиады, значение углового момента J , тип симметрии и номер данного уровня в порядке возрастания.

Определение параметров контура отдельных компонент триплета осуществлялось методом наименьших квадратов двумя способами. В первом предполагалось, что контур каждой компоненты мультиплета – фойгтовский, во втором использовался контур, учитывающий интерференцию линий [7]:

$$\alpha(x, y) = \frac{1}{\gamma_D \pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi y + \eta(x-t)}{(x-t)^2 + y^2} e^{-t^2} dt,$$

где параметры x, y имеют обычное значение

$$x = (\omega - \omega_0)/\gamma_D, \quad y = \gamma/\gamma_D$$

и $\gamma_D = \omega_0 \sqrt{2kT/mc}$ – доплеровская полуширина линии. Второе слагаемое в подынтегральном выражении обусловлено спектральным обменом между компонентами мультиплета и зависит от параметра кросс-релаксации η .

При подгонке определялись центры, полуширины линий, параметры ξ и η для спектров, зарегистрированных при разных давлениях буферного газа. На рис. 2 приведены измеренный и вычисленный контуры линии 6046,96 см⁻¹ и их разность. Отметим, что различие между вычисленными и измеренными значениями коэффициента поглощения не превышает 0,5%. Интерференция линий изменяет параметры контура, при этом параметр контура ξ , являющийся аналогом интенсивности линии, зависит от давления буферного газа [7]. По этой причине мы определяли параметр ξ отдельно при каждом давлении SF₆. В конечном результате были получены коэффициенты линейной зависимости этого параметра от давления уширяющего газа (рис. 3–5).

Результаты подгонки представлены в табл. 2 вместе с рассчитанными значениями полуширин и сдвигов.