

В. Зенинари¹, Б. Парвит¹, Д. Куртуа¹, И. Пуче², Г. Дурри², Ю.Н. Пономарев³

Коэффициенты уширения и сдвига линий поглощения H₂O в районе 1,39 мкм, индуцированные давлением гелия и водорода

¹ Группа молекулярной и атмосферной спектроскопии университета Шампань-Арденн, г. Реймс,

² Отдел астрономии Центра национальных научных исследований, г. Верьер-ле-Буассон, Франция

³ Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 10.01.2003 г.

Диодный лазерный спектрометр ближнего ИК-диапазона использовался для лабораторных измерений интенсивностей линий поглощения H₂O вблизи 1,39 мкм, а также измерения коэффициентов уширения и сдвигов этих линий давлением He и H₂. Полуширины и сдвиги были измерены для пяти линий поглощения H₂O. Эти линии, принадлежащие полосам $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_1$, были выбраны в полосе длин волн диодного лазерного спектрометра из числа достаточно сильных изолированных линий с различными значениями вращательного квантового числа J .

Введение

Для измерения концентраций малых газовых примесей (например, H₂O) в атмосфере больших планет по спектрам ИК-излучения их атмосферы необходимо знание закономерностей трансформации контуров спектральных линий детектируемого газа давлением He и H₂ – основных составляющих атмосфер планет-гигантов.

Данные по параметрам спектральных линий H₂O содержатся в соответствующих базах данных, например HITRAN [1], однако в коротковолновой области спектра, соответствующей длинам волн короче 1,5 мкм, для многих линий данные по интенсивностям и полуширинам требуют уточнения, а по сдвигам линий их, зачастую, нет даже для воздуха.

Область 1,39 мкм, перекрываемая излучением диодного лазера, работающего при комнатной температуре, перспективна для создания высокочувствительных оптических газоанализаторов или лидаров для зондирования пространственного распределения концентрации H₂O. В работе [2] были проведены прецизионные измерения интенсивностей ряда линий поглощения H₂O вблизи 1,39 мкм с помощью диодного лазерного спектрометра высокого разрешения и было показано, что данные, включенные в базу [1], расходятся с данными измерений, выполненными в [2], при том что те же результаты из [2] находятся в лучшем согласии с расчетами *ab initio* Патриджа и Швенке [3].

В то время как интенсивности и центры спектральных линий известны с относительно высокой точностью, значения полуширин этих же линий известны с большой погрешностью, а сдвиги линий, индуцированные давлением, могут быть неизвестны вообще.

Для атмосфер гигантских планет, таких как Юпитер, данные по уширению и сдвигу линий поглощения H₂O давлением He и H₂ представляют практический интерес. Влияние неточностей определения коэффициентов уширения и сдвига на восстановление профилей вертикального распределения H₂O может приводить к значительной ошибке, как показано в [4].

Нами выполнены измерения уширения и сдвига пяти линий поглощения H₂O давлением He и H₂. Эти линии соответствуют полосам $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_1$, и их выбор обусловлен тем, что они являются реперными для диодного лазерного спектрометра [5], размещаемого на аэростате (баллоне) и используемого для измерения концентраций H₂O и CH₄ в стратосфере.

Эксперимент

Спектр поглощения H₂O регистрировался с высоким разрешением на лабораторном спектрометре с перестраиваемым по частоте диодным лазером. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Источником излучения является InGaAs диодный лазер с распределенной обратной связью, который был специально разработан для диодного лазерного спектрометра французской фирмой «THALES». Он обеспечивает следующие характеристики излучения: среднюю выходную мощность 10 мВт, ширину лазерной линии менее 10 МГц и отсутствие перескоков частоты в области ее перестройки. Область непрерывной перестройки при фиксированной температуре превышает 3 см⁻¹. Это обстоятельство является интересным для наших экспериментов, в которых максимальное давление достигало 1330 мбар и столкновительное уширение спектральной линии становилось существенным.

Лазерный диод включает оптический фарадеевский изолятор для предотвращения обратной оптической связи и излучает на частоте 7180 см^{-1} при комнатной температуре с максимальной мощностью 12 мВт. Скорость температурной перестройки длины волны равнялась $0,09 \text{ нм} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, а скорость перестройки при изменении тока – $0,0078 \text{ нм} \cdot \text{мА}^{-1}$.

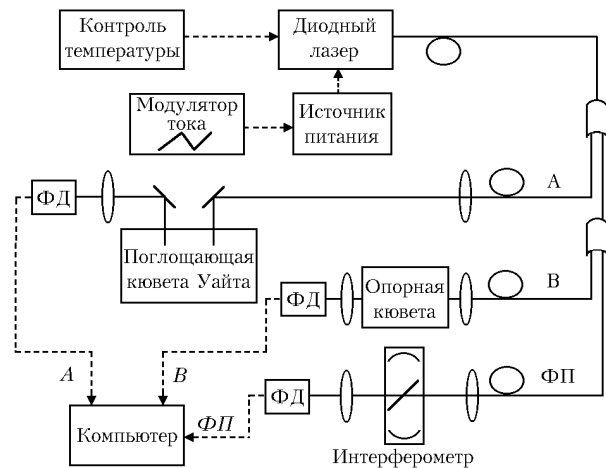


Рис. 1. Схема лазерного спектрометра. ФД – фотодетектор

Длина волны излучения лазера стабилизируется за счет стабилизации температуры лазерного диода с помощью элемента Пельтье и управляется малошумящим источником тока. Низкочастотная (100 Гц) модуляция тока используется для сканирования частоты лазера по контуру выбранной линии поглощения.

Лазерный диод смонтирован в измерительном модуле и соединен с раздвоителем пучка. Основной пучок (А) коллимируется и проходит через поглощающую кювету с многоходовой оптической системой Уайта. Оставшаяся часть пучка направляется в следующий разветвитель, после которого один из пучков вновь коллимируется и вводится в конфокальный Фабри-Перо-интерферометр (ФП), имеющий свободный спектральный интервал $0,0095 \text{ см}^{-1}$ и использующийся для калибровки частоты. Второй пучок (В) проходит через опорную кювету. Вся экспериментальная установка помещается в закрытый корпус, наполняемый осушенным азотом при атмосферном давлении для того, чтобы минимизировать поглощение атмосферным водяным паром. Более того, использование оптических волокон для проводки света и трубчатых разветвлений вместо обычных светоделителей является удобным для предотвращения влияния атмосферного H_2O на ослабление лазерного луча на пути до входа в поглощающие кюветы. Все три сигнала после кювет А, В и интерферометра Фабри-Перо подаются на вход цифрового осциллографа и затем в персональный компьютер для обработки данных.

В проведенных исследованиях мы использовали две различные поглощающие кюветы: малую цилиндрическую кювету длиной 10 см из пирекса как опорную (В) и многоходовую кювету Уайта (А) с длиной хода от 1 до 10 м [6]. При измерениях коэффициента уширения и сдвига измерительная кювета Уайта на-

полнялась водяным паром при низком давлении и далее добавлялся посторонний газ He или H_2 высокой чистоты (99,9995%) производства Air Liquide-France. Опорная кювета заполнялась только водяным паром при давлении 5 мбар. Измерение давления с погрешностью 0,5% производилось двумя манометрами (MKS Baratron) со шкалами 10 и 1000 торр соответственно. Все измерения выполнялись при комнатной температуре (296 ± 1) К.

Мы записали для всех пяти исследуемых линий поглощения по несколько спектров для нескольких значений давления в диапазоне от 6 до 1330 мбар. Рис. 2 демонстрирует вид одного из зарегистрированных спектров (переход $6\ 6\ 0 \leftarrow 6\ 6\ 1$ полосы $\nu_1 + \nu_3$ H_2O с центром на частоте $7185,5960 \text{ см}^{-1}$) при возрастании давления H_2 . Следует отметить возрастание полуширины и отрицательного сдвига центра линии.

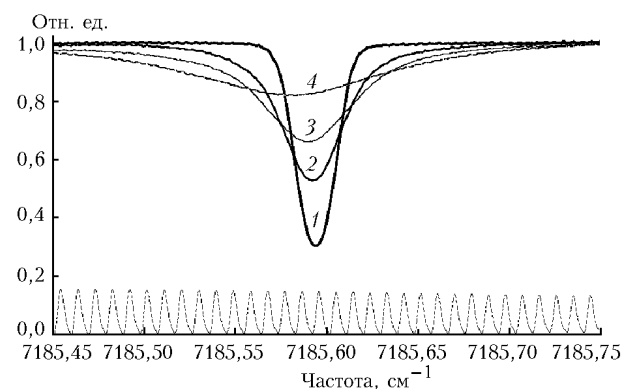


Рис. 2. Образец записи контура линии поглощения $6\ 6\ 0 \leftarrow 6\ 6\ 1$ полосы $\nu_1 + \nu_3$ H_2O с частотой $7185,5960 \text{ см}^{-1}$ как функции давления H_2 . Кривая 1 – $P = 1,5$ мбар, $c = 100\%$; 2 – $P = 266,2$ мбар, $c = 0,6\%$; 3 – $P = 532,6$ мбар, $c = 0,34\%$; 4 – $P = 1330,4$ мбар, $c = 0,15\%$. Внизу – метки интерферометра Фабри-Перо (c – относительная концентрация H_2O в смеси)

Обработка данных

Для определения коэффициентов уширения и сдвига линий поглощения H_2O мы подгоняли расчетный контур Фойгта к измеренному экспериментально контуру пропускания кюветы (А) с газом. Молекулярное пропускание $T(\sigma)$ определялось по трем записанным сигналам А, В и ФП (сигналы после кювет А, В и Фабри-Перо-интерферометра) в два этапа. Вначале ФП-сигнал использовался для восстановления закона изменения частоты путем интерполяции полиномом пятой степени по частотным меткам интерферометра. На следующем этапе восстанавливался спектр пропускания $T(\sigma)$ по сигналу поглощения излучения в кюветах А или В с учетом соотношения $A = A_0 T(\sigma)$ (A_0 – значение интенсивности лазерного излучения в отсутствие поглощения в кювете). A_0 определяется из А также интерполяцией полиномом пятой степени по всему диапазону измерения пропускания. Интенсивность линии поглощения $S(T)$ связана с молекулярным пропусканием законом Беера-Ламберта

$$T(\sigma) = I_T(\sigma)/I_0(\sigma) = \exp[-k(\sigma, \theta, P) l],$$

где l – длина оптического хода, а коэффициент поглощения $k(\sigma, \theta, P)$ при температуре θ и давлении P описывается интегралом Фойгта:

$$k(\sigma, \theta, P) = S(T) A \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x-t)^2} dt. \quad (1)$$

Здесь

$$A = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\gamma_D \sqrt{\pi}}; \quad y = \sqrt{\ln 2} \frac{\gamma_{col}}{\gamma_D}; \quad x = \sqrt{\ln 2} \frac{(\sigma - \sigma_0)}{\gamma_D}; \quad (2)$$

$S(T)$ – интенсивность линии при температуре θ ; σ_0 – частота центра линии поглощения при давлении P ; γ_D – доплеровская полуширина; γ_{col} – столкновительная полуширина ($\gamma_{col} = \gamma_{self} P c + \gamma P(1 - c)$, где γ_{self} – коэффициент самоуширения линии поглощения H_2O , взятый из [7]; c – концентрация молекул H_2O ; γ – коэффициент уширения посторонним газом He или H_2).

Фойгтовский контур не может быть выражен в аналитической форме, но он может быть представлен как действительная часть комплексной функции вероятности $W(x, y)$, определяемой как

$$W(x, y) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{x + iy - t} dt \quad (3)$$

и рассчитываемой по алгоритму [8].

Мы проверили, что влиянием аппаратной функции спектрометра можно пренебречь даже при регистрации спектра при низком давлении ($< 0,05$ мбар). В этих условиях экспериментальный контур подгонялся к доплеровскому контуру с очень хорошим согласием. Образец записи контура линии поглощения показан на рис. 3.

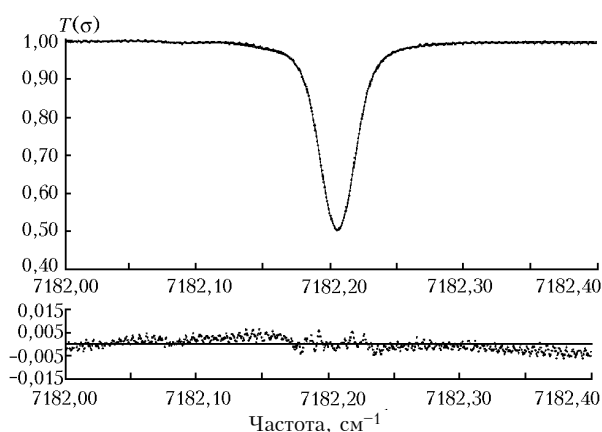


Рис. 3. Образец записи контура линии поглощения $1\ 0\ 1 \leftarrow 1\ 1\ 0$ полосы $2\nu_1$ H_2O с частотой $7182,2091\text{ см}^{-1}$. Экспериментальный (точки) и расчетный (линия) фойгтовский контуры и разность между ними (внизу)

При подгонке контуры Фойгта и Раутиана–Собельмана [9] дали почти одинаковые результаты. При использовании контура Раутиана–Собельмана полу-

чается небольшое систематическое превышение величины столкновительной полуширины при малом давлении, хотя график зависимости γ_{gas} от давления P представляет прямую линию.

Сдвиг линии вследствие столкновений находился из эксперимента по разнице частот максимума линии поглощения H_2O , уширенной давлением постороннего газа, максимума доплеровского контура H_2O при малом давлении в опорной кювете. Так как оба контура записывались одновременно, то точность определения коэффициента сдвига зависела от линейности и относительной калибровки частотной шкалы, а не от определения абсолютного значения частоты центра линии. Для всех выбранных линий поглощения и обоих видов возмущающего газа зависимость измеренных сдвигов от давления постороннего газа была линейной, что позволило определить значение коэффициента сдвига $\delta_0, \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$.

Экспериментальные результаты и выводы

Интенсивности пяти исследованных линий поглощения H_2O приведены в табл. 1. Полный перечень переходов в молекуле H_2O , попадающих в область перестройки лазерной частоты, опубликован в [2]. Результаты этой работы тщательно сопоставлены с предыдущими измерениями и доступными базами данных.

Таблица 1

Абсолютные интенсивности пяти линий поглощения H_2O

Переход $J' K'_a K'_c \leftarrow J K_a K_c$	Поло- са	$\sigma_0,$ см^{-1}	$S_0,$ $\frac{\text{см}^{-1}}{\text{молек}\cdot\text{см}^{-2}}$	Погреш- ность ин- тенсивно- сти, %
1 0 1 \leftarrow 1 1 0	$2\nu_1$	7182,2091	$1,52 \cdot 10^{-21}$	2
2 1 2 \leftarrow 3 1 3	$\nu_1 + \nu_3$	7182,94935	$3,69 \cdot 10^{-21}$	2
3 0 3 \leftarrow 3 2 2	$\nu_1 + \nu_3$	7175,98675	$2,59 \cdot 10^{-22}$	2
5 1 5 \leftarrow 5 1 4	$\nu_1 + \nu_3$	7165,21504	$6,27 \cdot 10^{-22}$	2
6 6 0 \leftarrow 6 6 1*	$\nu_1 + \nu_3$	7185,5960	$7,85 \cdot 10^{-22}$	2

* Эта линия является неразрешенным дублетом. Интенсивность линии дана как сумма интенсивностей компонент дублета. Вращательные квантовые числа приведены для наиболее сильной линии дублета.

Рис. 4 представляет вид зависимости столкновительной полуширины линии $2\ 1\ 2 \leftarrow 3\ 1\ 3$ полосы $\nu_1 + \nu_3$ H_2O ($\sigma_0 = 7182,94935\text{ см}^{-1}$) от давления He и H_2 . На рис. 5 показаны соответствующие зависимости сдвига этой линии от давления тех же посторонних газов. Наклон прямой, определенный при наилучшей подгонке, дает значения коэффициентов столкновительного уширения и сдвига. Для части линий максимальное значение давления постороннего газа, использованное в определении угла наклона, равнялось 600 мбар из-за наличия близкой сильной линии. Табл. 2 содержит экспериментально найденные значения коэффициентов уширения и сдвига ($\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$) с оценкой общей погрешности.

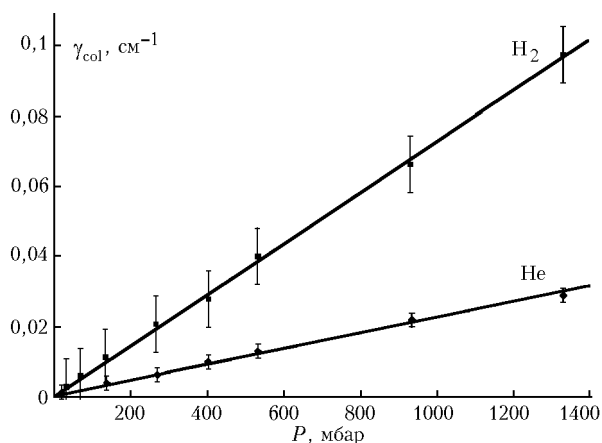


Рис. 4. Зависимость столкновительной ширины линии поглощения $2\ 1\ 2 \leftarrow 3\ 1\ 3$ полосы $\nu_1 + \nu_3$ H_2O с частотой $7182,94955\ \text{cm}^{-1}$ от давления H_2 и He

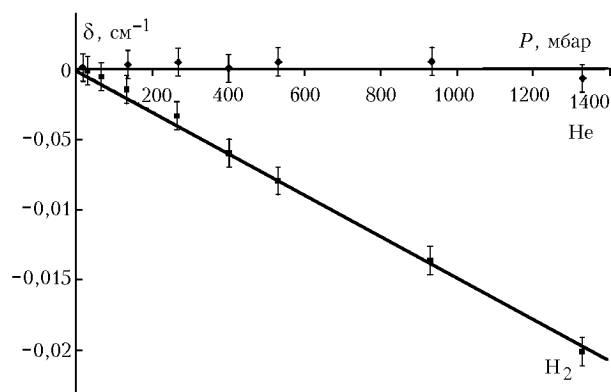


Рис. 5. Зависимость сдвига центра линии поглощения $2\ 1\ 2 \leftarrow 3\ 1\ 3$ полосы $\nu_1 + \nu_3$ H_2O с частотой $7182,94955\ \text{cm}^{-1}$ от давления H_2 и He

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты уширения (γ_0) и сдвига (δ_0) линий поглощения H_2O , индуцированные давлением H_2 и He , $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$

Переход $J' K'_a K'_c \leftarrow J K_a K_c$	Полоса	σ_0, cm^{-1}	$\gamma_0 (\text{H}_2)$	$\delta_0 (\text{H}_2)$	$\gamma_0 (\text{He})$	$\delta_0 (\text{He})$
1 0 1 \leftarrow 1 1 0	$2\nu_1$	7182,2091	$0,084 \pm 0,008$	$-0,014 \pm 0,001$	$0,023 \pm 0,002$	$0,002 \pm 0,001$
2 1 2 \leftarrow 3 1 3	$\nu_1 + \nu_3$	7182,94955	$0,073 \pm 0,008$	$-0,015 \pm 0,001$	$0,023 \pm 0,002$	$0,000 \pm 0,001$
3 0 3 \leftarrow 3 2 2	$\nu_1 + \nu_3$	7175,98675	$0,077 \pm 0,008$	$-0,015 \pm 0,001$	$0,027 \pm 0,003$	$-0,001 \pm 0,001$
5 1 5 \leftarrow 5 1 4	$\nu_1 + \nu_3$	7165,21504	$0,069 \pm 0,008$	$-0,012 \pm 0,001$	$0,022 \pm 0,003$	$0,0023 \pm 0,0006$
6 6 0 \leftarrow 6 6 1	$\nu_1 + \nu_3$	7185,5960	$0,043 \pm 0,004$	$-0,010 \pm 0,001$	$0,012 \pm 0,001$	$0,006 \pm 0,001$

Общая погрешность является суммой статистических погрешностей при подгонке экспериментальных данных к прямой линии. Абсолютные значения частот центров линий поглощения взяты из [10].

Необходимо отметить следующее.

Коэффициент столкновительного уширения He в три раз меньше, чем при уширении H_2 .

Коэффициент сдвига линий H_2O давлением H_2 отрицателен. Его абсолютное значение слегка возрастает при изменениях J от 1 до 3, затем уменьшается.

Коэффициент сдвига при столкновениях с He положителен. Он слегка уменьшается при изменениях J от 1 до 3, а потом возрастает.

Теоретические оценки коэффициентов уширения и сдвига для столкновений $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ с учетом главного вклада диполь-квадрольного взаимодействия по модели [11] дают среднее значение (для исследуемых линий) коэффициента уширения $0,035\ \text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, а коэффициента сдвига $0,005\ \text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. Эти оценки сделаны без использования в процедуре подгонки экспериментальных данных и являются приближенными. Учитывались также значения компонент тензора поляризуемости молекулы H_2O , полученные при обработке данных по сдвигам полосы $\nu_2 + \nu_3$ H_2O давлением аргона, которые могут заметно отличаться от компонент тензора поляризуемости для состояния $\nu_1 + \nu_3$.

Более строгое сравнение результатов эксперимента и расчета будет продолжено.

Эксперимент, описанный в статье, поддержан Национальной программой по химии атмосферы Центра национальных научных исследований Франции.

1. Rothman L.S., Rinsland C.P., Goldman A., Massie S.T., Edwards D.P., Flaud J.-M., Perrin A., Camy-Peyret C., Dana V., Mandin J.-Y., Schroeder J., McCann A., Gamache R.R., Wattson R.B., Yoshino K., Chance K.V., Jucks K.W., Brown L.R., Nemtchinov V., Varanasi P. The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 Edition // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1998. V. 60. P. 665–671.
2. Parvite B., Zeninari V., Pouchet I., Durry G. Diode laser spectroscopy of H_2O in the $7165\text{--}7185\ \text{cm}^{-1}$ range for atmospheric applications // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2002. V. 75. P. 493–497.
3. Partridge H., Schwenke D.W. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations and experimental data // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 4618–4629.
4. Gamache R.R., Lynch R., Brown L.R. Theoretical calculations of pressure broadening coefficients for H_2O perturbed by hydrogen and helium gas // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1996. V. 56. P. 471–480.
5. Durry G., Pouchet I. A near-infrared diode laser spectrometer for the in situ measurements of CH_4 and H_2O from stratospheric balloons // J. Atmos. Ocean. Tech. 2001. V. 1. P. 1485–1491.
6. Courtois D., Delahaigue A., Thiébeaux C., Le Corre H., Mouanda J.C. Adjustable-temperature and multiple-path

- optical cell for ozone spectroscopy // J. Phys. E: 1988. V. 21. P. 863–869.
7. *Toth R.A., Brown L.R., Plymate C.* Self-broadened widths and frequency shifts of water vapor lines between 590 and 2400 cm^{-1} // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1998. V. 59. P. 529–534.
 8. *Humlicek J.* Optimized computation of the Voigt and complex probability functions // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1982. V. 27. P. 437–441.
 9. *Раутиан С.Г., Собельман И.М.* Влияние столкновений на доплеровское уширение спектральных линий // Успехи физ. наук. 1966. Т. 90. № 2. С. 209–236.
 10. *Toth R.A.* Extensive measurements of H_2O line frequencies and strengths in 5750 to 7965 cm^{-1} // Appl. Opt. 1994. V. 33. P. 4851–4862.
 11. *Valentin A., Claveau Ch., Bykov A.D., Lavrentieva N.N., Saveliev V.N., Sinitsa L.N.* The Water-Vapor ν_2 Band Lineshift Coefficients Induced by Nitrogen Pressure // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 198. P. 218–229.

V. Zéninari, B. Parvite, D. Courtois, I. Pouchet, G. Durry, Yu.N. Ponomarev. **Lineshift and broadening coefficients of H_2O absorption lines induced by hydrogen and helium pressure in the 1.39 μm region.**

A near-infrared diode laser spectrometer was used in the laboratory to measure H_2O line strengths and shifts by pressure of H_2 and He near 1.39 μm . Hydrogen and helium broadened halfwidths and shifts of water vapor absorption lines have been measured for some 5 transitions. These lines from the $\nu_1 + \nu_3$ and $2\nu_1$ bands were selected either because they are used for the Spectromètre a diodes lasers SDLA spectrometer or to complete a set of lines with different J parameters for isolated and quite strong lines.