

## Уширение и сдвиг триплета $6046,96 \text{ см}^{-1} \text{ CH}_4$ и его компонент столкновениями с молекулами $\text{SF}_6$

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. Зюева, 1  
yuron@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  $\text{SF}_6$ . 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  $\text{CH}_4$ , 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  $\text{CH}_4$  возникает проблема выделения отдельных компонент и определения их параметров. Другой момент, вызывающий интерес к исследованию мультиплетов  $\text{CH}_4$ , 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  $\text{CH}_4$ , 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  $\text{CH}_4$ , 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  $\nu_3$  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  $\nu_2$ . В [14] изучено уширение линий полосы  $\nu_1$  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  $\text{CH}_4$  с молекулами  $\text{SF}_6$ , 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  $\text{SF}_6$  имеет точечную группу симметрии  $O_h$ , и первым отличным от нуля моментом является гексадекапольный. Поэтому основным электростатическим взаимодействием при столкновениях  $\text{CH}_4$  и  $\text{SF}_6$  является октуполь-гексадекапольное, пропорциональное межмолекулярному расстоянию  $R^{-8}$ . Следующим по величине является взаимодействие гексадекапольных моментов  $\text{CH}_4$  и  $\text{SF}_6$ , пропорциональное  $R^{-9}$ . Главная часть поляризационного потенциала (дисперсионное взаимодействие) представляется слагаемым, пропорциональным  $R^{-6}$ . Таким образом, уширение линий при столкновениях высокосимметричных молекул  $\text{CH}_4$  и  $\text{SF}_6$  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  $\text{CH}_4$  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  $\text{CH}_4$ , 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  $\nu_3$  или  $\nu_4$ . 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  $\text{SF}_6$ . 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  $\nu_3$ . 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  $\text{SF}_6$  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.

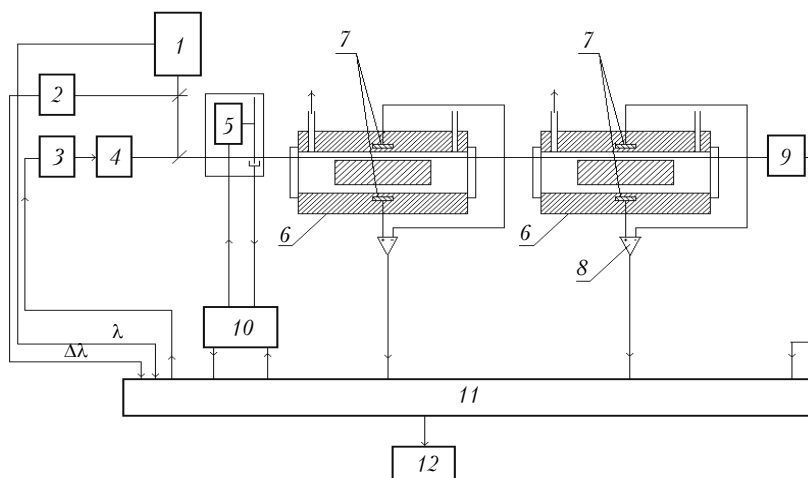


Рис. 1. Блок-схема ДОАС ДЛ: 1 — измеритель длины волны; 2 — интерферометр Фабри–Перо; 3 — контроллер ДЛ; 4 — ДЛ; 5 — модулятор; 6 — ОАД; 7 — микрофон Knowles 3027; 8 — дифференциальный усилитель; 9 — измеритель мощности лазера; 10 — контроллер модулятора; 11 — контроллер спектрометра; 12 — персональный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

Таблица 1

**Основные характеристики  
оптико-акустического спектрометра**

Параметр	Значение
Спектральный интервал, см <sup>-1</sup>	6040–6300
Спектральное разрешение, см <sup>-1</sup>	0,0007
Сигнал-шум	1000

Полупроводниковый лазер ТЕС-100 с внешним резонатором (фирма Sacher Laser Technik) генерирует непрерывное одночастотное излучение в диапазоне 6040–6300 см<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup>).

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<sup>-6</sup>.

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<sup>-1</sup>). 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-

пользованная 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<sup>-1</sup> при давлении метана 4,5 торр и давлении SF<sub>6</sub> 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<sup>-1</sup> 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]:

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

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  $\eta$ .

При подгонке определялись центры, полуширины линий, параметры  $\xi$  и  $\eta$  для спектров, зарегистрированных при разных давлениях буферного газа. На рис. 2 приведены измеренный и вычисленный контуры линии 6046,96 см<sup>-1</sup> 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  $\xi$ , являющийся аналогом интенсивности линии, зависит от давления буферного газа [7]. По этой причине мы определяли параметр  $\xi$  отдельно при каждом давлении SF<sub>6</sub>. 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.

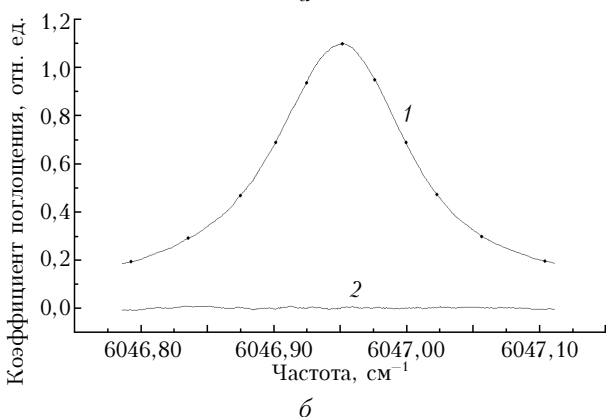
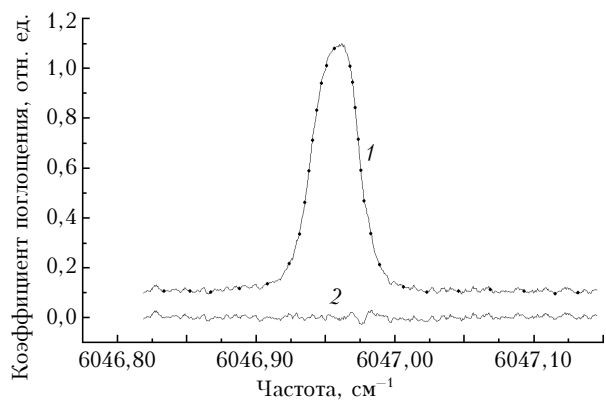


Рис. 2. Суммарный контур линий поглощения метана с центрами 6046,9420, 6046,9527, 6046,9647  $\text{см}^{-1}$ . Давление  $\text{SF}_6$  – 39,5 (а), 493,5 торр (б). Кривая 1 – экспериментальные данные; 2 – разность между экспериментальными и расчетными значениями, нормированная на максимум расчетного значения. Давление метана 4,5 торр в обоих спектрах

Оценки ошибок, приведенные в табл. 2, представляют собой 68%-е доверительные интервалы. Необходимо отметить, что полуширина и сдвиг для всех трех линий линейно зависят от давления  $\text{SF}_6$ , причем доверительные интервалы не превышают 10% от значений определяемых параметров. Таким образом, можно заключить, что измерения общего контура триплета с высоким отношением сигнал-шум позволяют

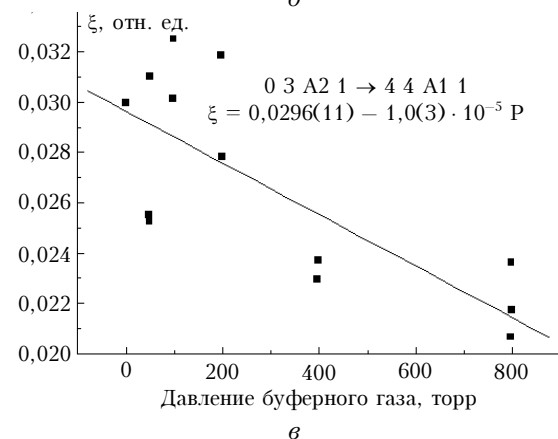
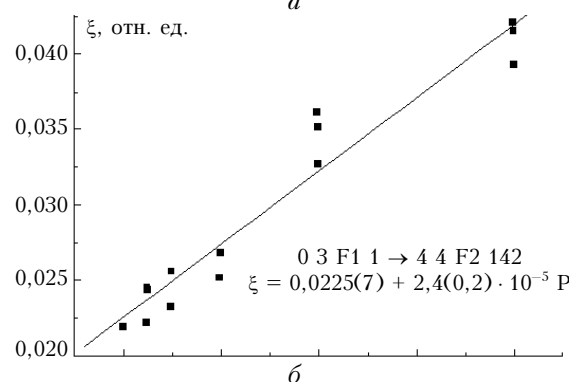
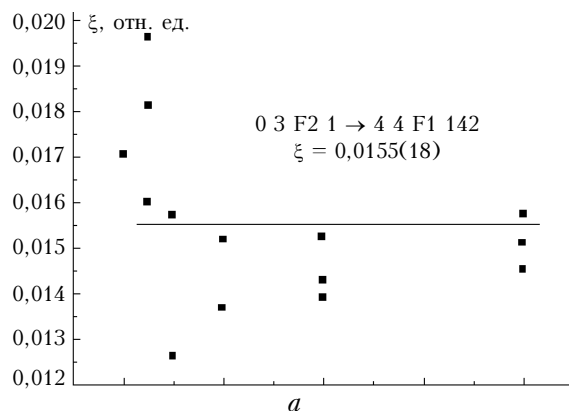


Рис. 3. Зависимость параметра  $\xi$  компоненты триплета 6046,9420  $\text{см}^{-1}$   $\text{CH}_4$  (а), 6046,9527  $\text{см}^{-1}$   $\text{CH}_4$  (б), 6046,9647  $\text{см}^{-1}$   $\text{CH}_4$  (в) от давления буферного газа  $\text{SF}_6$

Таблица 2  
Измеренные и рассчитанные значения полуширин и сдвигов компонент триплета 6046,96  $\text{см}^{-1}$   $\text{CH}_4$  при уширении давлением  $\text{SF}_6$ . Значения даны в  $10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$

Параметр	0 3 F2 1 → 4 4 F1 142*	0 3 F1 1 → 4 4 F2 142*	0 3 A2 1 → 4 4 A1 1*
	6046,9420	6046,9527	6046,9647
Полуширина, эксп.	74,1 ± 4,4	95,1 ± 2,9	65,4 ± 2,2
Полуширина, расч.	68	68	68
Сдвиг, эксп.	-15,4 ± 0,8	-13,7 ± 0,9	-13,6 ± 0,8
Сдвиг, расч.	-36	-36	-36
<i>Средние значения</i>			
Полуширина, эксп.	78,2		
Полуширина, расч.	68		
Сдвиг, эксп.	-14		
Сдвиг, расч.	-36		

\*Квантовые числа состояний  $P J C n$ , где  $P$  – номер подгруппы,  $J$  – квантовое число углового момента,  $C$  – тип симметрии,  $n$  – номер уровня данной симметрии в порядке возрастания.

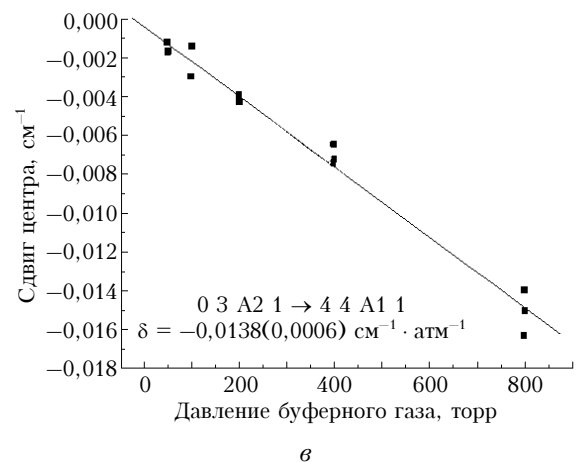
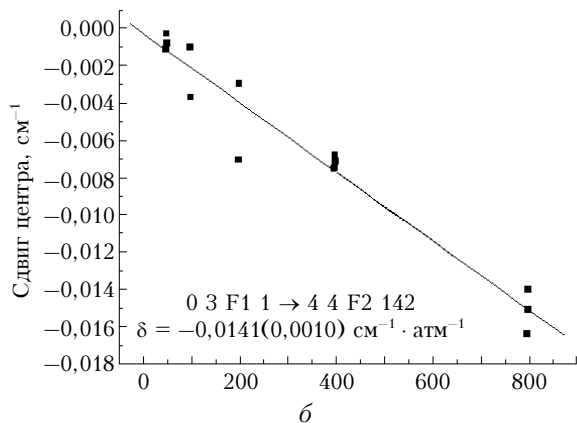
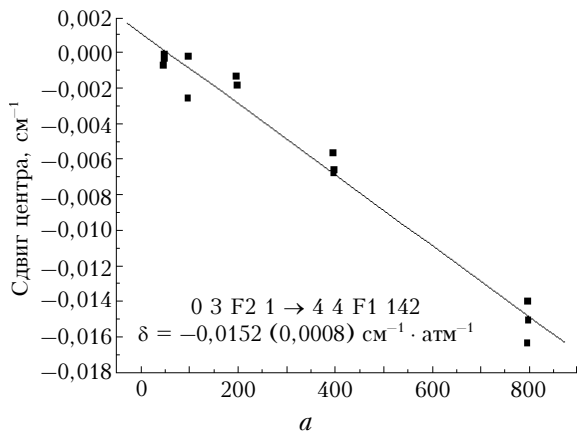


Рис. 4. Зависимость сдвига компоненты триплета  $6046,9420 \text{ см}^{-1} \text{ CH}_4$  (а),  $6046,9527 \text{ см}^{-1} \text{ CH}_4$  (б),  $6046,9647 \text{ см}^{-1} \text{ CH}_4$  (в) от давления буферного газа  $\text{SF}_6$

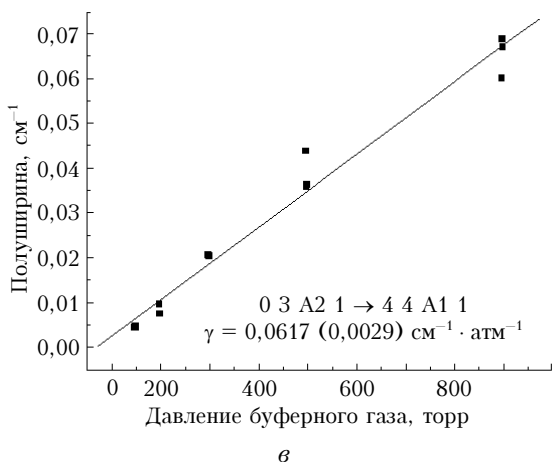
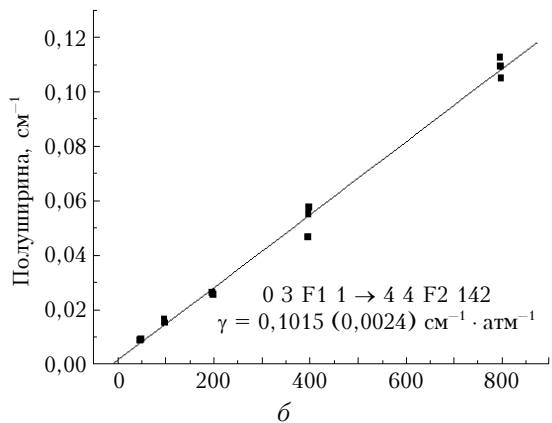
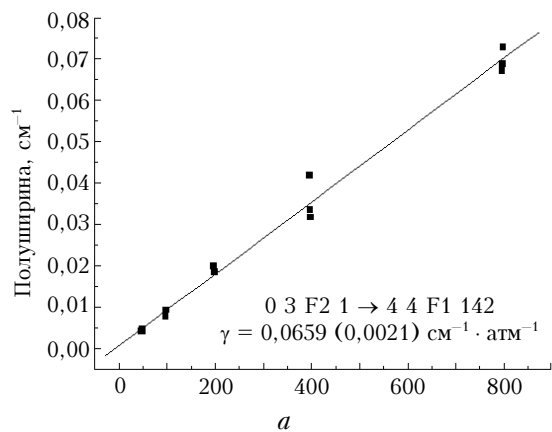


Рис. 5. Зависимость полуширины компоненты триплета  $6046,9420 \text{ см}^{-1} \text{ CH}_4$  (а),  $6046,9527 \text{ см}^{-1} \text{ CH}_4$  (б),  $6046,9647 \text{ см}^{-1} \text{ CH}_4$  (в) от давления буферного газа  $\text{SF}_6$

восстановить значения полуширины и сдвига отдельных компонент, используя обычную методику обработки эксперимента.

Анализ изменения общего контура линий позволяет сделать вывод, что при повышении давления буферного газа происходит перераспределение интенсивностей отдельных компонент. Необходимо отметить, что такой эффект должен наблюдаться при интерференции линий, поскольку определяемый нами в подгонке параметр является на самом деле некоторой комбинацией «истинных» интенсивностей.

### 3. Расчеты коэффициентов уширения и сдвига

В полуклассической теории ударного уширения спектральных линий полуширина  $\gamma_{if}$  и сдвиг центра  $\delta_{if}$  линии, соответствующей переходу  $i \rightarrow f$ , определяются соотношениями:

$$\gamma_{fi} + i\delta_{fi} = \frac{n}{c} \sum_p \rho(p) \int_0^\infty dv v f(v) \int_0^\infty db b U(i, f, p, b, v), \quad (1)$$

где  $n$  – плотность частиц термостата;  $c$  – скорость света;  $\rho(p)$  – заселенность  $p$ -го уровня уширяющей частицы;  $v$  – относительная скорость;  $f(v)$  – функция распределения Максвелла;  $b$  – прицельное расстояние. Суммирование по состояниям возмущающей молекулы и интегрирование по относительной скорости и прицельному расстоянию представляют усреднение по всем столкновениям. Комплексная функция  $U(i, f, p, b, v)$  определяет вклад данного столкновения с прицельным расстоянием  $b$  и начальной скоростью  $v$  в уширение, и сдвиг линии и выражается через действительную и мнимую части функции прерывания теории Андерсона:

$$\operatorname{Re}U(i, f, p, b, v) = 1 - \cos[\operatorname{Im}S(b)] \exp[-\operatorname{Re}S(b)]; \quad (2)$$

$$\operatorname{Im}U(i, f, p, b, v) = \sin[\operatorname{Im}S(b)] \exp[-\operatorname{Re}S(b)]. \quad (3)$$

Функция прерывания  $S(b)$  представляется в виде ряда по степеням оператора межмолекулярного взаимодействия

$$S(b) = S_1(b) + S_2(b) + \dots \quad (4)$$

Данные формулы позволяют рассчитать функцию эффективности и при близких столкновениях, когда теория возмущений оказывается неприменимой.

В определенном приближении изотропная часть межмолекулярного потенциала может быть представлена как сумма индукционного и дисперсионного потенциалов, тогда функцию  $S_1(b)$  можно записать в виде

$$S_1(b) = i \frac{3\pi}{8\hbar v b^5} \alpha_2 \left\{ \langle v_i | \mu^2 | v_i \rangle - \langle v_f | \mu^2 | v_f \rangle + \frac{3\epsilon\epsilon_2}{2(\epsilon + \epsilon_2)} [\langle v_i | \alpha | v_i \rangle - \langle v_f | \alpha | v_f \rangle] \right\}. \quad (5)$$

Здесь  $\mu$  – дипольный момент поглощающей молекулы;  $\epsilon$  и  $\epsilon_2$  потенциалы ионизации поглощающей и уширяющей частиц соответственно;  $\alpha$  и  $\alpha_2$  – их поляризуемости. Формула (5) учитывает только главное слагаемое изотропной части индукционного и дисперсионного взаимодействий.

Колебательная зависимость изотропной части межмолекулярного потенциала, проявляющаяся в адиабатическом сдвиге уровней (5), позволяет объяснить сильный эффект колебательного возбуждения в коэффициентах сдвига линий. Необходимо также отметить, что возрастание адиабатического слагаемого функции прерывания с ростом колебательного возбуждения должно учитываться и при расчете полуширин линий – при сильном возбуждении оно может приводить к их увеличению на 10–30%. Разность средних значений поляризуемости в (5) можно также определить подгонкой к экспериментальным данным по сдвигам линий давлением подходящего буферного газа (например, давлением инертных газов) и использовать полученные величины при вычислении коэффициентов уширения и сдвига давлением любых газов.

Далее, анализируя слагаемое второго порядка в (4), мы рассмотрим случай столкновений молекул  $\text{CH}_4$  и  $\text{SF}_6$ . Как уже отмечалось выше, первым постоянным мультипольным моментом метана является октупольный,  $\text{SF}_6$  – гексадекапольный. Поэтому основным электростатическим взаимодействием является октуполь-гексадекапольное. Кроме того, при вычислениях коэффициентов уширения и сдвига линий необходимо учесть также более высокие взаимодействия: гексадекаполь-гексадекапольное, индукционные и дисперсионные.

Как указывалось выше, вследствие высокой симметрии молекулы  $\text{CH}_4$  постоянный дипольный момент отсутствует и вращательные переходы в пределах одного колебательного состояния запрещены. Однако это правило запрета не является строгим, и вследствие внутримолекулярных взаимодействий, кориолисова взаимодействия, ангармонизма колебаний, центробежного искажения, активизируются слабые, так называемые «запрещенные», дипольные переходы. Проведенный анализ показал, что необходимо также учесть наличие наведенного ангармоническими взаимодействиями слабого дипольного момента в колебательных состояниях симметрии  $F_2$ . Таким образом, потенциал взаимодействия представляется в виде

$$V(\mathbf{R}) = V_{d\theta}(\mathbf{R}) + V_{o\theta}(\mathbf{R}) + V_{\theta\theta}(\mathbf{R}) + V_{disp}(\mathbf{R}) + V_{ind}(\mathbf{R}). \quad (6)$$

Здесь комбинации индексов  $d, o, \theta$  обозначают дипольные, октупольные и гексадекапольные взаимодействия соответственно. Выражения для отдельных слагаемых в функции прерывания второго порядка  $S_2(b)$  известны [3]. В качестве примера приведем выражение для вклада октуполь-гексадекапольного потенциала в функцию прерывания:

$$S_2^{\Omega\Theta}(b) = \frac{1024}{875} \left( \frac{\Omega_1 \Theta_2}{\hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^{10}} \times \left\{ (1 + \delta_{0K_i})^{-1} \sum_{j_2 j_i K'_i} (1 + \delta_{0K'_i})^{-1} \times \right. \\ \left. \times \left[ C_{j_i K_i 32}^{j_i K'_i 2} + C_{j_i K_i 3-2}^{j_i K'_i 2} + C_{j_i K_i 3-2}^{j_i -K'_i 2} \right] \times \right. \\ \left. \times C_{j_i K_i 20}^{j_i K'_i 2} \times [f_A(k) + If_A(k)] + (i \rightarrow f)^* \right\}, \quad (7)$$

где  $(i \rightarrow f)$  означает добавление такого же слагаемого с заменой индексов  $i$  на  $f$ ;  $\Omega_1$  и  $\Theta_2$  есть октупольный и гексадекапольный моменты  $\text{CH}_4$  и  $\text{SF}_6$  соответственно;  $C_{abcd}^{ef}$  – коэффициенты Клебша–Гордана;  $f_A(k)$  и  $If_A(k)$  есть действительная и мнимая части резонансной функции. Адиабатический параметр

$$k_{i'v'p'p} = \frac{2\pi c b}{v} [E_i - E_{i'} + E_p - E_{p'}] \quad (8)$$

зависит от разностей колебательно-вращательных уровней энергии.

Параметры, необходимые для расчета, приведены в табл. 3. Поляризуемость  $\text{CH}_4$  в основном состоянии и колебательном состоянии (0020) была определена на основе данных [28], октупольный момент  $\text{CH}_4$  и гексадекапольный момент  $\text{SF}_6$  — из [22], остальные данные — из справочника [29]. Дипольный момент молекулы метана в основном состоянии взят из [19], для возбужденного состояния (0020) — из [20].

Таблица 3  
Молекулярные характеристики  $\text{CH}_4$  и  $\text{SF}_6$

Параметр	$\text{CH}_4$	$\text{SF}_6$
Вращательная постоянная, $\text{см}^{-1}$	5,24059	0,09111
Центробежная постоянная, $\text{см}^{-1}$	$1,086 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Дипольный момент, Д	$\mu_{0000} = 5,38 \cdot 10^{-6}$ $\mu_{0020} = 4,0 \cdot 10^{-2}$	0
Квадрупольный момент, Д · Å	0	0
Октупольный момент, Д · Å <sup>2</sup>	2,6	0
Гексадекапольный момент, Д · Å <sup>3</sup>	4,8	30,0
Поляризуемость, Å <sup>3</sup>	$\alpha_{0000} = 2,264,$ $\alpha_{0020} = 2,662$	4,475
Потенциал ионизации, эВ	12,98	15,7

Расчеты проводились для комнатных температур в приближении линейной молекулы и средней скорости по формулам (2)–(8). При усреднении по состояниям уширяющей частицы учитывались все уровни до  $J_p = 100$ . Результаты расчетов представлены в табл. 2.

### Заключение

Проведенные измерения показали, что при повышении давления буферного газа контур линии  $6046,95 \text{ см}^{-1}$  становится заметно асимметричным (см. рис. 2), что обусловлено наличием трех линий, имеющих различные интенсивности. Совместная подгонка параметров трех линий позволила определить полуширину и коэффициент сдвига, а также коэффициенты кроссрелаксации всех трех компонент триплета (см. рис. 3–5). Два варианта подгонки дают примерно одинаковые результаты, по-видимому, учет зависимости параметров  $\xi$  от давления эквивалентен учету спектрального обмена и параметров кроссрелаксации  $\eta$ .

Необходимо подчеркнуть, что различие центров трех компонент триплета невелико и не превышает  $0,025 \text{ см}^{-1}$  (при доплеровской полуширине  $0,0022 \text{ см}^{-1}$ ), измерения зависимости коэффициента поглощения от давления с высоким отношением сигнал-шум и высоким разрешением дают возможность определить индивидуальные параметры линий, «скрытых» под общим контуром. Однако полученные значения определяются с доверительными интервалами, не превышающими 10%.

Расчитанные значения полуширин линий удовлетворительно согласуются со средними измеренными значениями. Для отдельных линий различие составляет 5, 8 и 40%, а для среднего значения полу-

ширины — 14%. Также отметим, что при расчете коэффициентов сдвига не использовались подгоночные параметры.

Как известно, выражение (5) только приближенно описывает дисперсионное взаимодействие, в действительности дисперсионная энергия более сложным образом зависит от интегралов, содержащих электронные волновые функции. Здесь отметим, что изменение разности поляризуемостей молекулы  $\text{CH}_4$  в основном и возбужденном колебательном состоянии на 10% изменяет коэффициенты сдвига более чем в 2 раза.

Для рассматриваемых нами переходов в метане радиус прерывания теории Андерсона  $b_0$  значительно больше, чем расстояние наибольшего сближения молекул  $\text{CH}_4$  и  $\text{SF}_6$  при столкновениях. Поэтому наш расчет не учитывает близкодействующую часть потенциала взаимодействия и искривление траектории при столкновениях. Однако очевидно, что учет близкодействующих сил только несколько увеличит расчетное значение полуширины линии.

Ранее полуширины линий  $\text{CH}_4$  при уширении столкновениями с  $\text{SF}_6$  измерены и рассчитаны в [22]. Экспериментальное значение  $0,093 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$  для дублетной линии P7F полосы  $\nu_3$  и расчетное  $0,0857 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$  согласуются с нашим результатом  $0,068 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ .

Для средних значений коэффициентов сдвига согласие несколько хуже — около 20%.

Авторы выражают благодарность А.В. Никитину за предоставление данных о квантовой идентификации линии  $6046,96 \text{ см}^{-1}$   $\text{CH}_4$  и В.М. Михайлову за полезные дискуссии.

1. *Gabard T.* Argon broadened line parameters in the  $\nu_3$  band of  $^{12}\text{CH}_4$  // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1997. V. 57. N 2. P. 177–196.
2. *Malathy V.D., Benner D.C., Smith M.A.H., Rinsland C.P.* Measurements of Air-Broadening and Pressure-Shifting of Methane Lines in the 2.3- $\mu\text{m}$  Region // *J. Mol. Spectrosc.* 1993. V. 157. N 1. P. 95–111.
3. *Varanasi P.* Collision – broadened line widths of tetrahedral molecules. I. Theoretical formulation // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1974. V. 14. N 10. P. 995–1008.
4. *Tejwani G.D., Varanasi P., Fox K.* Collision – broadened line widths of tetrahedral molecules. II. Computation for  $\text{CH}_4$  lines broadened by  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , He, Ne and Ar // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1975. V. 15. N 3. P. 243–254.
5. *Neshyba S.P., Lynch R., Gamache R., Gabard T., Champion J.-P.* Pressure-induced widths and shifts for the  $\nu_3$  band of methane // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. N 11. P. 9412–9421.
6. *Gabard T.* Calculated helium broadened line parameters in the  $\nu_3$  band of  $^{13}\text{CH}_4$  // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1998. V. 59. N 3–5. P. 287–302.
7. *Pine A.S.* Line mixing sum rules for the analysis of multiplet spectra // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1979. V. 57. N 2. P. 145–155.
8. *Pine A.S.*  $\text{N}_2$  and Ar broadening and line mixing in the P- and R-branches of the  $\nu_3$  band of the  $\text{CH}_4$  // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1979. V. 57. N 2. P. 157–176.

9. Pine A.S., Gabard T. Speed-dependent broadening and line mixing in CH<sub>4</sub> perturbed by Ar and N<sub>2</sub> from multiresonance fits // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2000. V. 66. N 1. P. 69–92.
10. Grigoriev I.M., Filippov N.N., Tonkov, M.V. Gabard T., Le Doucen R. Estimation of line parameters under line mixing effects: the  $\nu_3$  band CH<sub>4</sub> in helium // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2001. V. 69. N 2. P. 189–204.
11. Grigoriev I.M., Filippov N.N., Tonkov, M.V. Gabard T., Le Doucen R. Line parameters and shapes of high clusters: R branch of the  $\nu_3$  band of CH<sub>4</sub> in He mixture // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2002. V. 74. N 4. P. 431–443.
12. Gabard T., Grigoriev I.M., Grigorovich N.M., Tonkov M.V. Helium and argon line broadening in the  $\nu_2$  band of CH<sub>4</sub> // J. Mol. Spectrosc. 2004. V. 225. N 2. P. 123–131.
13. Pieroni D., Nguyen-Van-Thanh, Brodbeck C., Hartmann J.-M., Gabard T., Champion J.-P., Bermejo D., Domenech J.-L., Claveau C., Valentin A. Experimental and theoretical study of line mixing in methane spectra. IV. Influence of the temperature and of the band // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. N 14. P. 5776–5783.
14. Pieroni D., Hartmann J.-M., Chaussard F., Michaut X., Gabard T., Saint-Loup R., Berger H., Champion J.-P. Experimental and theoretical study of line mixing in methane spectra. III. The Q-branch of the Raman  $\nu_1$  band // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. N 3. P. 1335–1343.
15. Pieroni D., Nguyen-Van-Thanh, Brodbeck C., Hartmann J.-M., Gabard T., Champion J.-P., Bermejo D., Domenech J.-L., Claveau C., Valentin A., Tonkov M.V., Grigoriev I.M., Le Doucen R. Experimental and theoretical study of line mixing in methane spectra. II. Influence of the collision partner (He and Ar) in the  $\nu_3$  IR band // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. N 15. P. 6850–6863.
16. Pieroni D., Nguyen-Van-Thanh, Brodbeck C., Claveau C., Valentin A., Hartmann J.M., Gabard T., Champion J.-P., Bermejo D., Domenech J.-L. Experimental and theoretical study of line mixing in methane spectra. I. The N<sub>2</sub>-broadened  $\nu_3$  band at room temperature // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. N 16. P. 7717–7732.
17. Watson J.K.G. Forbidden rotational spectra of polyatomic molecules // J. Mol. Spectrosc. 1971. V. 40. N 1–3. P. 536–544.
18. Fox K. Theory of pure rotational transitions in the vibronic ground state of methane // Phys. Rev. Lett. A. 1971. V. 27. N 5. P. 233–236.
19. Ozier I. Ground-State Electric Dipole Moment of Methane // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 27. N 20. P. 1329–1332.
20. Гавва С.П., Михайлов В.М. Спектроскопия высокого разрешения малых молекул. М.: Наука, 1988. С. 149–195.
21. Sasada H., Suzmura K., Isehibashi Ch. Coriolis-dependent Stark effect of the  $2\nu_3$  band of methane observed by saturated absorption spectroscopy // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 9024–9034.
22. Gerritsen H.J., Heller M.E. // Appl. Opt. Suppl. 1965. V. 2. P. 73.
23. Tejwani G.D., Fox K. Calculated self- and foreign-gas-broadened linewidths for SF<sub>6</sub> // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1987. V. 37. N 6. P. 541–546.
24. <http://www.scitec.uk.com>
25. <http://www.nsu.ru/srd/lls/english/angstrom.htm>
26. Zeninary V., Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N., Courtois D. Design and characteristics of a differential Helmholtz resonant photoacoustic cell for infrared gas detection // Infrared Phys. Technol. 1999. V. 40. N 1. P. 1–23.
27. Zeninary V., Parvitte B., Courtois D., Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N. Measurements of air and noble-gas broadening and shift coefficients of the methane R<sub>3</sub> triplet of the  $2\nu_3$  band // Appl. Phys. B. 2001. V. 72. N 7. P. 953–959.
28. Raynes V., Lazzaretti W.T., Zanasi P. Vibration-rotation effects on the polarizabilities of CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub> calculated from an ab initio polarizability surface // Mol. Phys. 1988. V. 64. N 6. P. 1061–1071.
29. Рациг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 238 с.

V.A. Kapitanov, Yu.N. Ponomarev, I.S. Tyryshkin, A.D. Bykov, V.N. Savelyev. **Broadening and shift of CH<sub>4</sub> triplet 6046.96 cm<sup>-1</sup> and its components induced by collisions with SF<sub>6</sub> molecules.**

The results of measurements and calculations of broadening and shift coefficients for unresolved triplet 6046.96 cm<sup>-1</sup> of CH<sub>4</sub> and its components due to collisions with SF<sub>6</sub> molecules are presented in the paper. The measurements were realized by using a high-sensitive photo-acoustic spectrometer with diode laser provides the spectral resolution of  $7 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup> and signal to noise ratio more than 10<sup>3</sup>. Such high resolution of laser spectrometer allows to evaluate the broadening and shift coefficients for individual components of triplet. The calculations of broadening and shift coefficients of the triplet components were made. The results obtained are in satisfactory agreement with the experimental data.