

Н.Ф. Борисова, В.М. Осипов, В.В. Цуканов

ИЗМЕРЕНИЯ ИНДУЦИРОВАННОГО ДАВЛЕНИЕМ АЗОТА СДВИГА ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ ПАРОВ ДЕЙТЕРИРОВАННОЙ ВОДЫ В ПОЛОСЕ ν_1

Приведены результаты измерений, обусловленных давлением азота, коэффициентов сдвига линий HD^{16}O и D_2^{16}O в полосе ν_1 . Полученные данные сравниваются со значениями коэффициентов сдвига линий в полосах поглощения H_2O и между собой. Результаты работы представляют интерес при расчете пропускания атмосферы в окне прозрачности 3,5–4,1 мкм.

Индукцированный давлением сдвиг спектральных линий, как и их уширение, является проявлением межмолекулярных взаимодействий в газовой сфере. Однако в отличие от уширения сдвиг центра спектральной линии, являясь следствием частотного перераспределения ее интенсивности, оказывается сильно зависящим от характера внутримолекулярных взаимодействий. Именно это приводит к тому, что он в значительной степени определяется изотопическим составом как поглощающих, так и возмущающих частиц. Целенаправленных исследований этого эффекта не проводилось. Известно, однако, что в случае полярных молекул (типа HCl , DCl) вид изотомера может изменить даже знак сдвига линии [1]. Проведенные нами измерения для линий полосы 0–1 молекул $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ показали, что для линий $R12$ и $R13$ их сдвиг по абсолютной величине в случае первого изотомера в два–три раза больше, чем в случае второго. Для молекул дейтерированной воды HD^{16}O и D_2^{16}O также можно ожидать заметного относительного изменения величины сдвига по сравнению с его значением для молекулы H_2^{16}O . Кроме того, такие измерения представляют интерес для прикладных задач оптики атмосферы, так как молекула HD^{16}O является одной из основных поглощающих компонентов в «окне прозрачности» 3,5–4,1 мкм [2].

Данные о коэффициентах сдвига линий поглощения молекул HD^{16}O и D_2^{16}O в полосе ν_3 приведены в работе [3], а в [4] – о коэффициентах сдвига линий основного изотомера H_2^{16}O в полосах ν_1 и ν_3 . Нами была поставлена задача измерения сдвигов линий HD^{16}O и D_2^{16}O в полосе ν_1 при их возмущении молекулами азота и сравнения полученных результатов с величинами сдвига линий молекулы H_2^{16}O и молекул дейтерированной воды в других полосах поглощения.

В данной работе все измерения проводились по описанной ранее дифференциальной методике [5] с шаговым сканированием спектра и двумя газовыми кюветами на автоматизированном спектральном комплексе высокого разрешения, построенном на базе дифракционного монохроматора по схеме Литтрова с фокусным расстоянием коллимирующего параболического зеркала 5 м. Источником ИК-излучения служил стабилизированный с точностью 1% по световому потоку в видимой области спектра платиново-керамический излучатель с яркостной температурой около 1500 К, изготовленный с учетом геометрического фактора осветителя и предварительного монохроматора. Использовалась дифракционная решетка с плотностью штрихов 100 мм^{-1} , размером заштрихованной части $300 \times 200 \text{ мм}^2$ и углом блеска $51,5^\circ$, позволяющая регистрировать исследуемую область спектра в 4-м порядке дифракции, который выделялся предварительным монохроматором с призмой из флюорита кальция. Детектором излучения является охлаждаемый жидким азотом фотоприемник на основе германия, легированного золотом. Спектральное разрешение составляло $0,05\text{--}0,07 \text{ см}^{-1}$, отношение сигнала к шуму обеспечивалось на уровне 200.

Как отмечалось рядом исследователей спектра поглощения тяжелой воды [2, 6–8], существует проблема его «чистоты», поскольку происходит интенсивный обмен атомами водорода между молекулами D_2O и молекулами H_2O , адсорбированными на стенках газовых кювет, в

результате чего спектр поглощения полутяжелой воды (HDO) накладывается на спектр поглощения D₂O. Поэтому процесс наполнения кювет парами тяжелой воды проходил в несколько этапов. Сначала вакуумированная до давления 2,5 Па кювета наполнялась парами D₂¹⁶O (со степенью чистоты 99,7 %) и буферным газом (N₂), затем, спустя несколько часов, воздух из кюветы откачивали и снова наполняли той же смесью и т. д. Контроль чистоты паров тяжелой воды в кювете осуществлялся записью их спектра поглощения. Несмотря на такие меры, в зарегистрированных спектрах поглощения все же отмечались линии, принадлежащие молекулам HDO, поэтому выбор линий, сдвиги которых измерялись, проводился на основе анализа литературных данных о положениях и интегральных интенсивностях линий HD¹⁶O [9] и D₂¹⁶O [7]. Для регистрации сдвигов линий молекулы полутяжелой воды кюветы наполнялись парами смеси H₂O и D₂O в отношении 1:4. Давление в кювете с парами D₂O и HDO без буферного газа составляло 6–10 ГПа при длине поглощающего слоя 60 м. Парциальное давление паров в кювете с буферным газом (азотом) составляло 10,5–11,0 ГПа при длине поглощающего слоя 4 и 8 м и полном давлении смеси 1000 – 1040 ГПа.

Результаты измерений индуцированного давлением азота сдвига линий поглощения паров дейтерированной воды в полосе ν_1 представлены в таблице.

Сравнение этих результатов с имеющимися литературными данными показывает следующее. Во-первых, зарегистрированы лишь два положительных сдвига (для линий переходов 202 – 313 D₂¹⁶O и 918 – 1019 HD¹⁶O). Во-вторых, обращают на себя внимание аномально большие по абсолютной величине сдвиги линий переходов 616 – 725, 532 – 643, 606 – 717 D₂¹⁶O и 423 – 524 HD¹⁶O. Они близки к сдвигам линий, принадлежащих составным и обертоновым полосам поглощения молекулы H₂¹⁶O, расположенным в видимой и ближней инфракрасной областях спектра [10, 11]. Так, для линии 532 – 633 полосы $\nu_1 + 3\nu_3$ H₂¹⁶O коэффициент сдвига составляет $-0,017 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ [10], что очень близко к найденному нами значению коэффициента сдвига для линии 532 – 643 D₂¹⁶O, равному $-0,019 \pm 0,009 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Отметим при этом, что в полосе ν_2 H₂¹⁶O коэффициент сдвига линии 542 – 633 имеет противоположный знак и составляет $0,002 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ [10].

Коэффициенты сдвига линий поглощения HD¹⁶O и D₂¹⁶O в полосе ν_1

Молекула	Положение линии, см ⁻¹	Переход		Коэффициент сдвига, см ⁻¹ ·атм ⁻¹	
D ₂ ¹⁶ O	2500,268	616	725	$-(0,015 \pm 0,002)$	
		542	651	$-(0,004 \pm 0,002)$	
		541	652		
	2520,279	633	744	$-(0,005 \pm 0,001)$	
		2525,496	440	551	$-(0,003 \pm 0,001)$
			441	550	
	2531,573	532	643	$-(0,019 \pm 0,009)$	
		2595,203	606	717	$-(0,015 \pm 0,001)$
		2532,547	202	313	$+(0,007 \pm 0,002)$
HD ¹⁶ O	2546,992	927	1028	$-(0,008 \pm 0,002)$	
	2562,298	918	1019	$+(0,004 \pm 0,001)$	
	2644,465	423	524	$-(0,015 \pm 0,002)$	
	2675,195	220	321	$-(0,000 \pm 0,001)$	

Полученное нами значение коэффициента сдвига линии перехода 927–1028 HD¹⁶O близко к соответствующей величине того же перехода в полосе ν_3 D₂O ($-0,005 \pm 0,002 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$) [3]. Коэффициент сдвига дуплета (542–651 и 541–652) D₂¹⁶O также близок к этой величине для линии перехода 523–624 HD¹⁶O ($0,005 \pm 0,001 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ [3]), но заметно превышает его значение для линии перехода 532–633 D₂¹⁶O с теми же главными квантовыми числами ($-0,0018 \pm 0,0002 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ [3]).

Коэффициент сдвига дуплета (440–551 и 441–550) молекулы D₂¹⁶O, согласно нашим измерениям, составляет величину $-0,003 \pm 0,001 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, в то время как для линий переходов 431–532 и 432–533 молекулы HD¹⁶O он равен соответственно $+0,0015 \pm 0,0002$ и $-0,0008 \pm 0,0001 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ [3]. И наконец, для перехода 542–651 в полосе ν_2 H₂¹⁶O в [10] приводится теоретическое значение

сдвига $-0,012 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, что в 3 раза превышает наш результат для дуплета (542–651 и 541–652) в полосе $\nu_1 \text{D}_2^{16}\text{O}$.

Вообще наблюдаемая картина сдвигов линий поглощения паров воды (в том числе и дейтерированной) носит хаотический характер и не позволяет обнаружить простые корреляции между их значениями для различных колебательно-вращательных полос и изотопомеров. Видно, например, что даже в одной и той же полосе (ν_1) одной и той же молекулы (HD^{16}O) сдвиги линий переходов с одинаковыми главными вращательными квантовыми числами 927 – 1028 и 918 – 1019 отличаются даже знаком. При этом можно ожидать влияния изотопического состава молекулы как на сдвиг колебательной частоты перехода (колебательная дефазировка), так и на характер зависимости величины сдвига от главного и побочных вращательных квантовых чисел, что объясняется спецификой динамики меж- и внутримолекулярных взаимодействий. При столкновении молекулы воды с неполярными молекулами необходим полный учет колебательного возбуждения и внутримолекулярных сил (центробежное искажение, ангармонизм колебаний, различного рода резонансы и т.п.). Коэффициент сдвига при учете различных факторов, как отмечается в [10], может меняться на порядок и даже по знаку.

В заключение отметим, что измеренные нами сдвиги линий поглощения паров дейтерированной воды в полосе ν_1 представляют интерес при рассмотрении задачи о прохождении излучения DF-лазеров через атмосферу [2], поскольку в ряде случаев частоты их генерации близки к центрам соответствующих линий поглощения. Это относится к линиям генерации:

$$\begin{aligned} &P_{211} (2553,97 \text{ см}^{-1}), P_{37} (2570,51 \text{ см}^{-1}), \\ &P_{38} (2546,37 \text{ см}^{-1}), P_{310} (2596,61 \text{ см}^{-1}), \\ &P_{47} (2486,83 \text{ см}^{-1}), P_{49} (2439,29 \text{ см}^{-1}). \end{aligned}$$

1. Rabitz H. // Ann. Rev. of Phys. Chem. 1974. V. 25. P. 155–177.
2. Bruce C. W., Jelinek A. V. // Appl. Optics. 1982. V. 21. P. 4101–4105.
3. Devi V. M., Benner D. C., Smith M. A., Rinsland C. P. // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 156. N 2. P. 507–511.
4. Devi V. M., Benner D. C., Smith M. A., Rinsland C. P. // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 155. N 2. P. 333–342.
5. Букова Е. С., Осипов В. М., Цуканов В. В. // Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. С. 267–270.
6. Benedict W. S., Gailar N., Plyler E. K. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 1139–1165.
7. Papineau N., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Guelachvili G. // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 87. P. 219–232.
8. Gupta V. D. // Pramana J. Phys. 1981. V. 16. P. 237–247.
9. Rothman L. S. // Appl. Optics. 1987. V. 26. P. 4058–4097.
10. Быков А. и др. // Измерения и расчеты сдвигов линий водяного пара давлением воздуха в ближнем ИК- и видимом диапазонах. (Препринт/ТФ СО АН СССР, N 20). Томск, 1988. 41 с.
11. Grossman B. E., Browell E. V. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 138. P. 562–595.

ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова», НИИКИ ОЭПиС
г. Сосновый Бор, Ленинградской обл.

Поступила в редакцию
24 февраля 1997 г.

N. F. Borisova, V. M. Osipov, V. V. Tsukanov. Measurement of HD^{16}O Absorption Lines Shift in ν_1 Band Induced by N_2 Pressure.

The present paper reports pressure-shifting coefficients for 4 lines in the ν_1 band of HD^{16}O and 7 lines in the ν_1 band of D_2^{16}O . The standard deviation of all the results is about $0.002 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. The obtained results are compared with line-shifts for the fundamental isotopic species of water vapor. The present data are also interesting for atmospheric transmittance calculation at $\lambda = 3.5\text{--}4.1 \text{ }\mu\text{m}$.