

В.В. Лазарев, Ю.Н. Пономарев, Б.А. Тихомиров

**ОБНАРУЖЕНИЕ НЕЛИНЕЙНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СДВИГА КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ЛИНИИ  $\text{H}_2\text{O}$  ДАВЛЕНИЕМ  $\text{H}_2$** 

Представлены результаты измерения коэффициентов уширения и сдвига линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  с длиной волны 694,38 нм, соответствующей переходу  $4_{14}-5_{15}$  полосы 000–103 давлением  $\text{H}_2$ . Экспериментально зарегистрировано отклонение зависимости сдвига центра линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  от линейной при увеличении давления  $\text{H}_2$  свыше 450–500 Торр, что ранее не отмечалось ни для какой-либо из смесей  $\text{H}_2\text{O}$  с атомарными (Ne, Ar, Kr, Xe) и молекулярными ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , воздух) газами.

Измерения коэффициентов уширения и сдвига линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  посторонними газами являются актуальными для изучения процессов межмолекулярного взаимодействия в газах, а также для решения прямых и обратных задач оптики планетарных атмосфер.

Экспериментальные и теоретические исследования коэффициентов уширения и сдвига колебательно-вращательных линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  азотом, кислородом и воздухом выполнены в настоящее время для большого числа линий в среднем и ближнем ИК, а также видимом диапазонах спектра [1–7]. В [8] прослежена связь между величиной сдвига линий  $\text{H}_2\text{O}$  полосы 000–103 и электрооптическими характеристиками атомов (Ne, Ne, Ar, Kr, Xe) и малых молекул ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) — поляризуемостью и величиной квадрупольного момента. Исползованный для интерпретации экспериментального материала, полученного в [1–4, 7], модифицированный метод АЦКФ (Андерсон—Цао—Карнат—Фрост), предложенный в [9], позволяет рассчитать величину сдвига центра линии с погрешностью не более 20% для 70–80% всех измеренных линий в ИК- и видимом диапазонах спектра.

Большой интерес представляет изучение поведения уширения и сдвига спектральных линий  $\text{H}_2\text{O}$  легкими газами, такими как  $\text{H}_2$  и He. Количественная информация о коэффициентах сдвига в атмосфере водорода и гелия может быть использована для оценок сечения столкновений колебательно-возбужденных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с молекулами водорода и атомами гелия и изучения процессов СИД в звездных атмосферах. Кроме того, в отличие от столкновений  $\text{H}_2\text{O}$  с достаточно тяжелыми молекулами ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) при столкновениях  $\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{H}_2$  можно ожидать новых особенностей в поведении сдвига центра линии  $\text{H}_2\text{O}$  из-за увеличения вклада короткодействующей части потенциала межмолекулярного взаимодействия и влияния сил водородной связи между атомом кислорода в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  и атомами водорода в молекуле  $\text{H}_2$ .

В настоящем сообщении представлены результаты измерения коэффициентов уширения и сдвига изолированной линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  с длиной волны 694,38 нм, соответствующей переходу  $4_{14}-5_{15}$  полосы 000–103, давлением  $\text{H}_2$ . Эти измерения продолжают выполненные ранее в [8] с целью проследить влияние электрооптических параметров частиц буферного газа на величину коэффициентов уширения и сдвига линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ , используемой в качестве реперной линии при дистанционном зондировании концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере [10].

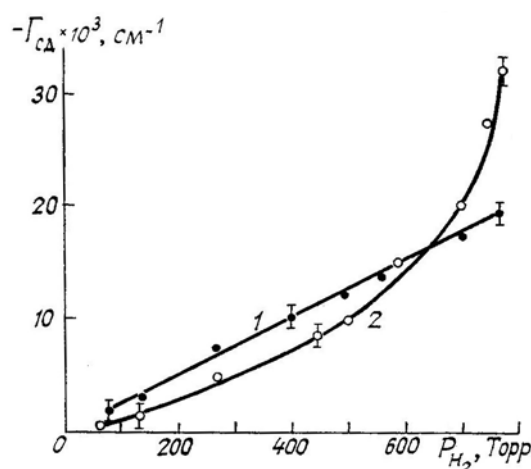


Рис. 1. Зависимость сдвига ( $\Gamma_{\text{сд}}$ ) центра линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  694,38 нм от давления воздуха (кривая 1) и водорода (2)

Измерения проводились на двухканальном оптико-акустическом спектрометре с перестраиваемым по частоте лазером на рубине [1, 8], обеспечивающим спектральное разрешение  $\approx 0,015 \text{ см}^{-1}$ , пороговую чувствительность по коэффициенту поглощения  $5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ , диапазон частотной перестройки от 14397 до  $14405 \text{ см}^{-1}$ .

Излучение лазера пропусклось через ячейки двух оптико-акустических детекторов ОАД-1 и ОАД-2, расположенных последовательно друг за другом на оптической оси лазерного пучка. Первая ячейка заполнялась чистым водяным паром при давлении  $\approx 5 \text{ Торр}$ , вторая — смесью водяного пара с буферным газом, в которой  $P_{\text{буф}} \gg P_{\text{H}_2\text{O}}$ .

В эксперименте одновременно регистрировались контуры линии поглощения чистого водяного пара и водяного пара в бинарной смеси с буферным газом при изменении частоты генерации рубинового лазера от импульса к импульсу. Контроль изменения частоты проводился с помощью интерферометра Фабри — Перо с разрешением  $\sim 0,002 \text{ см}^{-1}$ .

Значения коэффициентов уширения определялись из измеренной ширины контура линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$   $\gamma$  во второй ячейке по формуле [11].

$$\gamma^2 = 4B_2^2 (0,729 + 0,526A + 0,95A^2),$$

где  $B_2 = \gamma_d(2\sqrt{\ln 2})^{-1}$ ;  $A = (B_1/B_2)$ ;  $B_1 = (\gamma_{\text{ст}}/2)$ ,  $\gamma_d$  — доплеровская,  $\gamma_{\text{ст}}$  — столкновительная ширина линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ . Величина сдвига измерялась непосредственно по смещению максимума контура линии газовой смеси во 2-й ячейке относительно максимума контура линии чистой  $\text{H}_2\text{O}$  при низком давлении.

Результаты измерения сдвига и ширины исследуемой линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  при увеличении давления водорода представлены соответственно на рис. 1 и 2 с указанием диапазона погрешности измерений. На рис. 1 также приведен график зависимости сдвига той же линии  $\text{H}_2\text{O}$  давлением воздуха.

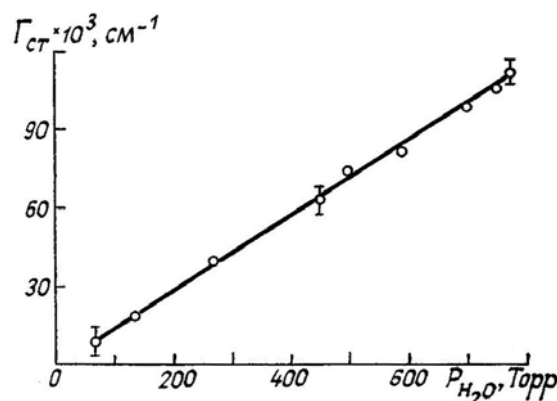


Рис. 2. Зависимость столкновительной ширины ( $\Gamma_{\text{ст}}$ ) контура линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  694,38 нм от давления водорода

Поведение сдвигов центра линии  $\text{H}_2\text{O}$  при уширении воздухом и  $\text{H}_2$  резко отличаются. При уширении  $\text{H}_2$ , начиная с давлений 450—500 Торр, зависимость сдвига от давления становится нелинейной. В отличие от сдвига зависимость ширины линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  от давления водорода строго линейна (рис. 2).

В таблице приведены значения коэффициентов уширения и сдвига линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  с длиной волны 694,38 нм двухатомными молекулами, имеющими квадрупольный момент.

Коэффициенты сдвига и уширения' для линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  (694,38 нм) в смесях с двухатомными молекулами

Уширяющий газ		Коэффициент сдвига $\Gamma_{\text{сд}}$ , МГц/Торр	Коэффициент уширения $\Gamma_{\text{ст}}$ , МГц/Торр
Тип молекулы	Значение квадрупольного момента молекулы, $10^{-26}$ СГСЭ [12]		
$\text{O}_2$	-0,39	$-1,06 \pm 0,04$	$5,2 \pm 0,3$
$\text{N}_2$	-1,52	$-0,67 \pm 0,02$	$7,5 \pm 0,3$
$\text{H}_2$	+0,651	$-0,59 \pm 0,04^*$	$4,4 \pm 0,4$

\* Значение  $\Gamma_{\text{сд}}$  для молекулы  $\text{H}_2$  определено как среднее значение на участке давлений 200—500 Торр.

Коэффициент сдвига при уширении  $H_2$  определен для диапазона давлений до 500 Торр. В этом диапазоне, в пределах погрешности эксперимента, сдвиг можно считать линейно зависящим от давления.

Обнаруженное в эксперименте отклонение зависимости сдвига центра линии поглощения  $H_2O$  давлением  $H_2$  от линейной при дальнейшем увеличении давления ранее не отмечалось ни для какого из уширяющих атомарных (Ne, Ar, Kr, Xe) молекулярных ( $N_2$ ,  $O_2$ , воздух) газов [8].

Теория, развитая в [7, 9] для описания сдвигов  $H_2O$  с двухатомными симметричными молекулами, не объясняет полученный результат.

Одним из возможных физических механизмов, объясняющих возникновение такой нелинейной зависимости, может быть увеличение времени взаимодействия молекул  $H_2O$  и  $H_2$ , движущихся по спиральным траекториям и испытывающим во время этого движения взаимодействие с еще одной молекулой буферного газа  $H_2$ .

Дополнительными экспериментами, позволяющими уточнить модель взаимодействия и объяснить наблюдаемый эффект, могут быть следующие:

– сопоставление зависимости сдвига линий поглощения  $H_2O$  для различных колебательно-вращательных полос от давления  $H_2$  и He;

– тщательные измерения зависимости сдвига линий поглощения  $H_2O$  в смеси с  $CO_2$ , где могут быть отклонения от линейности, обусловленные сильным взаимодействием (при определенных ориентациях)  $H_2O$  и  $CO_2$ , приводящим к образованию комплекса  $H_2CO_3$  [13].

Авторы благодарят А.Д. Быкова за консультации и полезные замечания.

1. Пономарев Ю.Н., Тихомиров В.А. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58. Вып. 4. С. 947.
2. Bösenberg J. // Appl. Optics. 1985. V. 24. P. 531.
3. Grossmann V.E., Browell E.V. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 136. P. 264.
4. Grossmann V.E., Browell E.V. // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 138. P. 562.
5. Надеждинский А.И., Омелянчук А.М., Радионов А.Р. // IX Всесоюз. симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения, Томск, 1989. С. 78.
6. Eng R.S., Kelly P.L., Galawa A.R. et al. // Mol. Phys. 1974. V. 28. P. 653.
7. Броуэлл Э.В., Гроссман Б.Э., Быков А.Д. и др. // Оптика атмосферы 1990. Т. 3. № 7. С. 675.
8. Коротченко Е.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н. и др. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. № 11. С. 1186.
9. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Стройнова В.Н. // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 64. С. 517.
10. Zuev V.V., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M. et al. // Opt. Lett. 1985. V. 10. P. 318.
11. Гваладзе Т.В., Гречушников Б.А., Калинин И.Н. // ЖПС. 1976. Т. 25. С. 1103.
12. Радциг А.А., Смирнов Б.М. // Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
13. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. // Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1981. 544 с.

Институт оптики атмосферы СО АН СССР,  
Томск

Поступила в редакцию  
20 августа 1991 г.

V.V. Lazarev, Yu.N. Ponomarev, V.A. Tikhomirov. **Nonlinear Behaviour of the  $H_2O$  Vibration-Rotation Line Shift by  $H_2$  Pressure.**

Measurement results on the  $H_2$  pressure broadening and shift coefficients, for  $H_2O$  absorption line at  $\lambda = 694,38$  nm corresponding to the transition  $4_{14}-5_{15}$  of the  $000-103$  band are presented. It was experimentally recorded that the pressure behaviour of the  $H_2O$  absorption line center shift deviates from the linear one at  $H_2$  pressure above 450 to 500 Tor. This fact was never observed for any mixture of  $H_2O$  vapor with the atomic (Ne, Ar, Kr and Xe) as well as with the molecular ( $N_2$ ,  $O_2$ ) and air gases.