

## СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194

# Уширение и сдвиг спектральных линий метана в области 11000–11400 см<sup>-1</sup>

В.И. Сердюков, Л.Н. Сеница, А.Д. Быков, А.П. Щербаков\*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 1.06.2017 г.

Спектры поглощения метана в области 11000–11400 см<sup>-1</sup> зарегистрированы на фурье-спектрометре IFS-125M при давлении от 11 до 100 мбар, комнатной температуре и спектральном разрешении 0,03 см<sup>-1</sup>. Для измерений использована многоходовая кювета длиной 60 см, что при 44 проходах обеспечило полную длину поглощающего слоя 2640 см и пороговую чувствительность по поглощению порядка 10<sup>-8</sup> см<sup>-1</sup>. Подгонкой параметров фойтговского контура определены центры линий метана, интенсивности, коэффициенты уширения и сдвига собственным давлением газа.

*Ключевые слова:* метан, фурье-спектрометр, поглощение, интенсивность, полуширина, сдвиг линии; methane, Fourier spectrometer, absorption, line strength, halfwidth, line shift.

### Введение

Метан – наиболее важный представитель органических веществ в атмосфере Земли и планет-гигантов Юпитера и Сатурна, их спутников, экзопланет. Спектроскопические данные о линиях поглощения молекулы CH<sub>4</sub>, а также его изотопических модификаций представляют большой интерес, поскольку они необходимы для решения различных задач как в исследованиях атмосферы Земли, так и в астрофизических приложениях. Увеличение содержания метана в атмосфере Земли способствует усилению парникового эффекта, так как метан интенсивно поглощает тепловое излучение планеты в инфракрасной части спектра и, несмотря на его малое содержание в атмосфере, вносит второй по величине вклад после углекислого газа в создание парникового эффекта [1]. Среди астрофизических приложений отметим исследования атмосфер Юпитера и Титана, поглощение которых в видимой и ближней ИК-областях в основном определяется поглощением метана [2].

Спектры молекулы CH<sub>4</sub> исследованы достаточно подробно в спектральной области  $\lambda > 1$  мкм. Данные, полученные при обработке высокоточных спектров, занесены в известные банки HITRAN и GEISA. Исследования показали, что колебательно-вращательный спектр метана весьма плотный и состоит из большого количества линий. Для его интерпретации необходимо привлекать теоретические методы, которые учитывают множественные случайные резонансы, связывающие различные колебательно-вращательные состояния.

Спектры метана в коротковолновой области  $\lambda < 1$  мкм исследованы недостаточно подробно. При анализе этих спектров использовались упрощенные расчетные модели, в частности теоретический анализ, включающий интерпретацию колебательно-вращательных переходов, определение уровней энергии, вращательных, центробежных и резонансных постоянных; расчеты центров и интенсивностей линий не проводились [3–6].

Особое значение имеют параметры уширения и сдвига спектральных линий метана в определении прозрачности атмосфер планет и выборе характеристических линий для их зондирования. Уширение линий метана давлением различных буферных газов в области 1,1 мкм изучалось в нескольких работах (см., например, [7–9]). Экспериментально исследовано уширение линий CH<sub>4</sub> в области 0,7 мкм, соответствующей переходам в полосу  $4\nu_1 + \nu_3$  [10]. Проведены измерения уширения линий высоких обертонов валентных колебаний в области 0,68–0,61 мкм при комнатной и низкой температурах с помощью внутррезонаторных лазерных спектрометров [11–13]. Рассматриваемый нами спектральный диапазон около 0,88 мкм является перспективным для изучения спутников планет-гигантов Юпитера и Сатурна. Уширение спектральных линий CH<sub>4</sub> в нем ранее не исследовалось.

Данная работа посвящена измерению спектров метана при различных давлениях в спектральном диапазоне выше 11000 см<sup>-1</sup>, определению коэффициентов уширения и сдвига линий собственным давлением газа.

### 1. Эксперимент

Спектры поглощения метана в области 11000–11400 см<sup>-1</sup> регистрировались на фурье-спектрометре

\* Виктор Иванович Сердюков (serd49@mail.ru); Леонид Никифорович Сеница (sln@iao.ru); Александр Дмитриевич Быков (adbykov@rambler.ru); Анатолий Петрович Щербаков (molnija2@inbox.ru).

IFS-125M при давлениях от 11 до 100 мбар, комнатной температуре и спектральном разрешении  $0,03 \text{ см}^{-1}$ . Для измерений использовалась вертикальная многоходовая кювета типа Уайта длиной 60 см. Высокая интенсивность входящего в спектрометр излучения галогенной лампы в режиме перекала позволила провести измерения на трассе длиной  $L = 2640 \text{ см}$  и обеспечить высокую чувствительность спектрометра по поглощению  $\sim 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ . Основные данные об условиях эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1  
Основные данные измерений спектров поглощения метана в области  $0,88 \text{ мкм}$

Параметр	Значение
Разрешение, $\text{см}^{-1}$	0,03
Диафрагма, мм	0,85
Функция аподизации	Прямоугольная
Длина оптического пути, см	2640
Температура, $^{\circ}\text{C}$	$24 \pm 1$
Число сканов	6624
Скорость сканирования, кГц	10
Делитель	Кварц

Длительные измерения, при которых суммируются спектры, регистрируемые в течение нескольких суток, требуют стабилизации механических узлов спектрометра. Это условие обеспечивалось температурной стабилизацией помещения, в котором размещался спектрометр, с погрешностью  $\pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

В эксперименте использовался метан фирмы «Изотоп» при естественной концентрации изотопических модификаций  $\text{CH}_4$ . Давление измерялось вакуумметром АИР-20М в диапазоне 0–1000 мбар с точностью не хуже 0,1%. Натекание в кювету составляло не более 0,1 мбар за 5 сут. В целом ошибка определения волновых чисел равнялась  $0,003 \text{ см}^{-1}$  в течение 24 ч измерений.

## 2. Определение параметров спектральных линий

В рассматриваемом спектральном диапазоне ( $11000\text{--}11400 \text{ см}^{-1}$ ) обнаружено несколько сотен линий метана. Из-за большой плотности колебательно-вращательных состояний многие из них перекрываются, поэтому сложно выделить отдельные линии. В указанный диапазон попадают переходы на резонансную полиаду, включающую в общей сложности 40 колебательных состояний, содержащих 538 компонент различных типов симметрии. Соотнесение этих линий с переходами в молекуле представляет значительные трудности; в настоящее время идентификация спектра не проводится. Необходимо отметить, что вследствие высокой симметрии молекулы метана часть наблюдаемых линий представляет собой мультиплеты, состоящие из нескольких компонент. Определение параметров таких сильно перекрывающихся линий — весьма сложная задача.

Спектроскопические параметры линий определялись подгонкой параметров фойгтовского контура к измеренным значениям пропускания для давлений 11,7; 20; 50 и 100 мбар с помощью разработанного ранее пакета программ VXSPE [14], использующего методы распознавания образов при поиске линий и подгонке. Параметры линий, найденные из спектров, измеренных при различных давлениях, применялись для определения коэффициентов уширения и сдвига, для чего осуществлялась линейная аппроксимация этих зависимостей.

На рис. 1 и 2 показаны положения центра и полуширины линии метана  $11242,2080 \text{ см}^{-1}$  при разных давлениях собственного газа. Видно, что значения центров и полуширин линий, измеренные в интервале давлений 11–100 мбар, хорошо ложатся на прямые линии зависимостей этих параметров от давления.

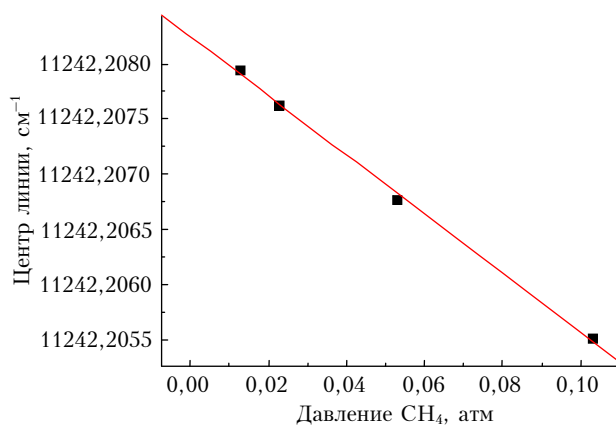


Рис. 1. Зависимость центра линии  $11242,2080 \text{ см}^{-1} \text{ CH}_4$  от давления собственного газа

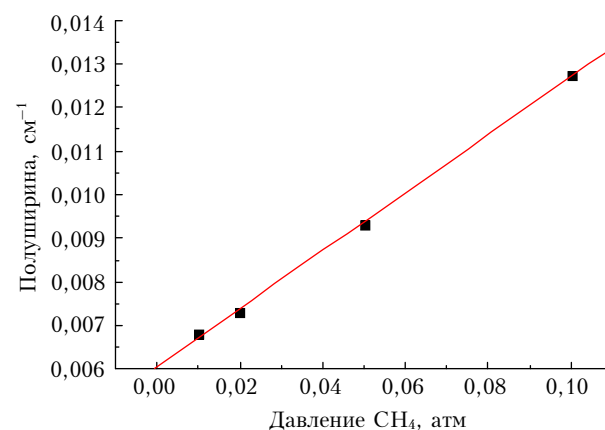


Рис. 2. Зависимость полуширины линии  $11242,2080 \text{ см}^{-1} \text{ CH}_4$  от давления собственного газа

В результате анализа определены коэффициенты уширения и сдвига линий метана давлением газа для 10 сильных одиночных линий с интенсивностью от  $7,93 \cdot 10^{-25}$  до  $3,15 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2/\text{мол}$ . (табл. 2). Контур линии с центром  $11254,29 \text{ см}^{-1}$  искажен; определение полуширины этой линии с высокой точностью невозможно.

Центры, полуширины и коэффициенты сдвига некоторых линий метана в области 11217–11319 см<sup>-1</sup>

Центр линии, см <sup>-1</sup>	Интенсивность, см/мол.	Коэффициент сдвига, см <sup>-1</sup> /атм	Коэффициент уширения, см <sup>-1</sup> /атм	Коэффициент уширения, HITRAN см <sup>-1</sup> /атм
11319,85	1,10e-024	-0,0220 (2)	0,065 (4)	0,081
11313,46	1,62e-024	-0,0192 (1)	0,077 (1)	0,082
11272,45	3,15e-024	-0,0269 (14)	0,084 (2)	0,082
11265,80	1,98e-024	-0,0425 (14)	0,093 (6)	0,081
11260,76	1,27e-024	-0,0284 (18)	0,116 (6)	0,081
11254,29	8,80e-025	-0,0282 (16)	—	—
11242,20	2,05e-024	-0,0292 (18)	0,079 (1)	0,082
11231,44	1,17e-024	-0,0302 (5)	0,085 (4)	0,081
11231,17	1,18e-024	-0,0221 (10)	0,087 (6)	0,081
11217,90	7,93e-025	-0,0321 (6)	0,080 (1)	0,081

### 3. Результаты

Коэффициенты уширения для исследованных линий находятся в пределах 0,065–0,110 см<sup>-1</sup>атм<sup>-1</sup>, а значения коэффициентов сдвига — между -0,0190 и -0,0425 см<sup>-1</sup>атм<sup>-1</sup> (табл. 2). В спектроскопической базе HITRAN поглощение в области 11000... 11400 см<sup>-1</sup> образуется переходами на состояния высокой резонансной полиады, для которой приписывание приближенных квантовых чисел весьма затруднено. Поэтому для линий этой полосы в HITRAN включены только значения интенсивностей и отнесение уровней энергии нижнего состояния переходов [15]; в качестве параметров уширения приведены расчетные значения коэффициентов самоуширения и уширения азотом.

На рис. 3 показаны коэффициенты самоуширения, полученные в настоящей статье, в сравнении с данными HITRAN. Если расчетные значения коэффициентов в HITRAN практически одинаковы (их величина варьирует от 0,081 до 0,082 см<sup>-1</sup>атм<sup>-1</sup>), то измеренные нами значения меняются в широком интервале от 0,065 до 0,116 см<sup>-1</sup>атм<sup>-1</sup>. Информация о коэффициентах сдвига для данной области спектра в базе данных HITRAN не приводится, в литературе она также отсутствует.

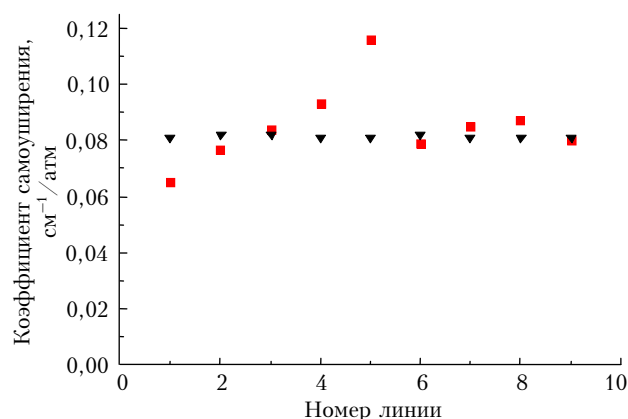


Рис. 3. Коэффициенты самоуширения (■) и данные HITRAN (▼)

Полученные значения коэффициентов уширения и сдвига спектральных линий можно сравнить с измеренными значениями для полос  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $2\nu_3$

в работе [16], согласно которой полуширины линий метана при самоуширении имеют типичные значения 0,030–0,075 см<sup>-1</sup>атм<sup>-1</sup>, что несколько ниже наших значений и данных HITRAN. Измеренные нами коэффициенты сдвига собственным давлением оказываются примерно вдвое больше, чем значения, имеющиеся в литературе, и по величине вполне сравнимы с коэффициентами уширения. Это различие с результатами других публикаций можно объяснить эффектами сильного колебательного возбуждения.

### Заключение

В работе впервые определены значения коэффициентов уширения и сдвига спектральных линий метана в области 0,88 мкм. Найденные значения коэффициентов самоуширения хорошо согласуются с оценочными значениями спектроскопической базы HITRAN в этой области, однако имеют большую вариабельность.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-17-01170).

1. *Sussmann R., Forster F., Rettinger M., Jones N.* Strategy for high-accuracy-and-precision retrieval of atmospheric methane from the mid-infrared FTIR network // *Atmos. Meas. Tech.* 2011. V. 4. P. 1943–1064.
2. *Karkoschka E., Tomasko M.G.* Methane absorption coefficients for the jovian planets from laboratory, Huygens, and HST data // *Icarus.* 2010. V. 205. P. 674–694.
3. *Voth G.A., Marcus R.A., Zewail A.H.* The highly excited C-H stretching states of CHD<sub>3</sub>, CHT<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>D // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 5494–5507.
4. *Perry J.W., Moll D.J., Kuppermann A., Zewail A.H.* High-energy overtone spectroscopy of some methanes // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. P. 1195–1211.
5. *Soraas K., Lin Z., Reilly J.P.* High resolution study of methane's  $3\nu_1 + \nu_3$  vibrational overtone band // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. P. 7916–7926.
6. *Margolis J.S., Fox K.* Infrared absorption spectrum of CH<sub>4</sub> at 9050 cm<sup>-1</sup> // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 49. P. 2451–2452.
7. *Fox K., Jennings D.E.* Measurements of nitrogen-, hydrogen- and helium broadened widths of methane lines at 9030–9120 cm<sup>-1</sup> // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1985. V. 33, N 3. P. 275–280.

8. Fox K., Jennings D.E., Stern E.A., Hubbard R. Measurements of argon-, helium-, hydrogen-, and nitrogen-broadened widths of methane lines near 9000 cm<sup>-1</sup> // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1988. V. 39, N 6. P. 473–476.
9. Fox K., Jennings D.E. Spectral shifts of methane lines in collisions with hydrogen, helium, nitrogen and argon // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1989. V. 42, N 3. P. 201–206.
10. Singh K., O'Brien J.J. Measurement of pressure-broadening and lineshift coefficients at 77 and 296 K of methane lines in the 727 nm band using intracavity laser spectroscopy // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1994. V. 52, N 1. P. 75–87.
11. Keffer C.E., Conner C.P., Smith W.H. Pressure broadening of methane lines in the 6190 Å and 6825 Å bands at room and low temperatures // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1986. V. 35, N 6. P. 495–499.
12. Radak B.B., Lunine J.I., Hunten D.M., Atkinson G.H. The intensity and pressure broadening of the 681.884 nm methane absorption line at low temperatures determined by intracavity laser spectroscopy // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1994. V. 52, N 6. P. 809–818.
13. Cvijin P.V., Wells W.K., Mendas I., Delaney J.K., Lunine J.I., Hunten D.M., Atkinson G.H. Determination of the intensity and pressure broadening of the 619.68 nm methane overtone absorption line at low temperatures using intracavity laser spectroscopy // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1993. V. 49, N 6. P. 639–650.
14. Bykov A.D., Naumenko O.V., Pshenichnikov A.M., Sinitsa L.N., Shcherbakov A.P. An expert system for identification of lines in vibrational-rotational spectra // Opt. Spectrosc. 2003. V. 94. P. 528–537.
15. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Bizzocchi L., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Chance K., Cohen E.A., Coudert L.H., Devi V.M., Drouin B.J., Fayt A., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Hill C., Hodges J.T., Jacquemart D., Jolly A., Lamouroux J., Le Roy R.J., Li G., Long D.A., Lyulin O.M., Mackie C.J., Massie S.T., Mikhailenko S., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Polovtseva E.R., Richard C., Smith M.A.H., Starikova E., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toon G.C., Tyuterev V.I.G., Wagner G. The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 4–50.
16. Boussin C., Regalia L., Plateaux J.-J., Barbenb A. Line intensities and self-broadening coefficients for methane lines between 5500 and 6180 cm<sup>-1</sup>. Retrieved with a multispectrum fitting technique // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 191. P. 381–383.

*V.I. Serdyukov, L.N. Sinitsa, A.D. Bykov, A.P. Shcherbakov.* **Broadening and shift of the methane absorption lines in the 11000–11400 cm<sup>-1</sup> region.**

Absorption spectra of methane in the 11000–11400 cm<sup>-1</sup> region were recorded at a IFS-125M Fourier spectrometer at pressures from 11 to 100 mbar, room temperature, and spectral resolution of 0.03 cm<sup>-1</sup>. A multi-pass cell 60 cm long and 44 passes were used, which provided a total path length of 2640 cm and threshold sensitivity to absorption on an order of 10<sup>-8</sup> cm<sup>-1</sup>. Voigt contour parameters (line center, intensity, self-broadening and self-shift coefficients) were determined.