

# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. А. Капитанов, В. П. Кочанов, В. П. Лопасов,  
И. С. Тырышкин, Экспериментальное определение  
сечения линий поглощения в области 590 нм,  
*Докл. АН СССР*, 1984, том 277, номер 2, 351–353

<https://www.mathnet.ru/dan46643>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.80

15 мая 2025 г., 22:32:38



В.А. КАПИТАНОВ, В.П. КОЧАНОВ, В.П. ЛОПАСОВ, И.С. ТЫРЫШКИН

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЧЕНИЯ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ 590 нм

*(Представлено академиком В.Е. Зуевым 5 VIII 1983)*

Исследования спектров обертоновых и составных колебательных частот молекул позволяют получать количественную информацию об ангармоническом силовом поле и величине слабых внутримолекулярных взаимодействий [1]. Вместе с тем, определение достоверных значений интенсивностей линий составных полос, как правило, связано со значительными трудностями. В частности, при теоретическом расчете интенсивностей без учета большого числа резонирующих колебательных состояний погрешность может составлять 50–200% [2]. В экспериментах требуется регистрировать линии поглощения, интенсивность которых на 5–6 порядков меньше интенсивностей линий основных колебательных полос, с разрешением  $\sim 10^{-3}$  см<sup>-1</sup>.

Для регистрации столь слабых линий поглощения используются внутррезонаторные (ВРЛС) и оптикоакустические (ОАС) спектрометры. При этом извлечение абсолютных значений коэффициента поглощения  $k_\nu$  требует сложной и, как правило, косвенной калибровки спектрометров. Так, в [3, 4] методом ВРЛС в области 590 нм зарегистрировано около 700 линий поглощения атмосферного воздуха, для которых  $k_\nu$  определены с помощью измеренных генерационных характеристик лазера с погрешностью 15–30%. В работе [1] методом ОАС зарегистрировано 282 линии поглощения паров воды с погрешностью определения абсолютных значений  $k_\nu$ , равной 25%, в то время как погрешность относительных измерений составляла  $\sim 3\%$ . Наиболее точные абсолютные значения  $k_\nu$  находятся путем прямых измерений пропускания на длинных трассах спектрофотометрическим методом.

Целью настоящей работы является измерение абсолютной интенсивности линии 590, 1468 нм паров H<sub>2</sub>O спектрофотометрическим методом и на этой основе абсолютной привязки по интенсивности линий, измеренных ранее с помощью ОАС [1].

Схема лазерного спектрофотометра приведена на рис. 1. Конструкция лазера позволяла автоматически, со скоростью до 100 Гц/мкс, перестраивать частоту излучения в пределах от 0,003 до 6,6 см<sup>-1</sup> относительно любой точки диапазона 580–630 нм. Мощность излучения  $\sim 20$  мВт, ширина его спектра  $\sim 7 \cdot 10^{-4}$  см<sup>-1</sup>. Регистрация интенсивности излучения производилась на частоте амплитудной модуляции с последующим синхронным детектированием. Интенсивности опорного и зондирующего лучей воспринимались двумя ФЭУ-28, сигналы с которых усиливались измерительными усилителями, детектировались и регистрировались самописцами. Измерения абсолютного значения длины волны производили с помощью дифракционного спектрографа ДФС-8 сравнением со спектром разряда гелий-неоновой смеси [5]. Измерение относительной перестройки частоты излучения осуществляли двумя эталонами Фабри–Перо с базами 32 и 100 мм.

Конструкция 30-метровой многоходовой оптической кюветы (МОК) обеспечивала моделирование газовых сред при комнатной температуре и давлениях  $5 \cdot 10^{-5}$ – $10^3$  мм рт.ст. Двухзеркальная оптическая система позволяла получать длины оптического хода до 4 км, пропускание МОК составляло  $\geq 60\%$ . Излучение лазера вводилось в кювету через телескопическое согласующее устройство.

Для измерений была выбрана линия поглощения паров H<sub>2</sub>O 1<sub>-1</sub>–2<sub>-2</sub> полосы 401 с центром, 590,1468 нм. Линия достаточно изолирована и имеет максимальную

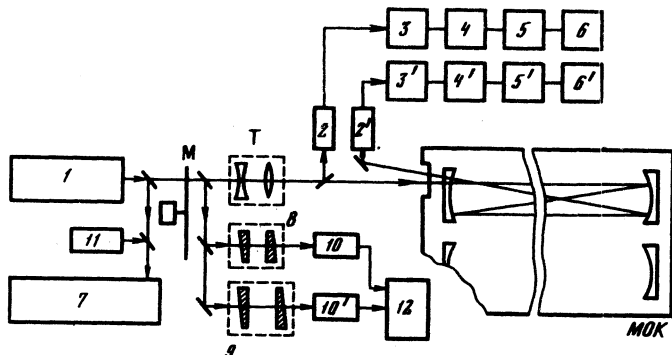


Рис. 1. Схема узкополосного спектрофотометра с лазером на роданине 6Ж: 1 – лазер; 2, 2' – фотоприемники; 3, 3' – измерительные селективные усилители; 4, 4' – синхронные детекторы; 5, 5' – усилители; 6, 6' – самописцы; 7 – дифракционный спектрограф; 8, 9 – интерферометры Фабри-Перо; 10, 10' – фигурные диафрагмы с фотоприемниками; 11 – разрядная трубка с гелий-неоновой смесью; 12 – самописец; М – модулятор; Т – согласующее устройство; МОК – многоходовая оптическая кювета

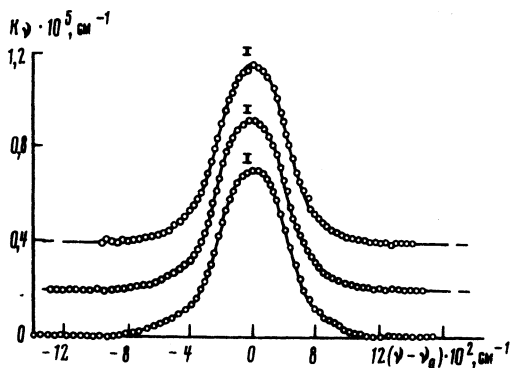


Рис. 2. Экспериментальные записи контура линии поглощения паров  $H_2O$  (точки) и результаты подгонки контура Фойгта (сплошная линия). Указаны 95%-доверительные интервалы

интенсивность среди линий поглощения  $H_2O$  в диапазоне 585–596 нм [1]; ее параметры, в том числе и интенсивность, ранее определялись на ОАС [6].

Измерения проводили при давлении паров воды 4,47 мм рт.ст. и температуре 288,2 К в отсутствие уширяющих газов. Длина оптического хода луча в МОК составляла 1914,5 м. По закону Бугера абсолютные значения коэффициента поглощения определялись как функции частоты. На рис. 2 представлены три реализации контура линии поглощения, для наглядности смещенные друг относительно друга по оси ординат. Обработку результатов производили на ЭВМ БЭСМ-6. Методом наименьших квадратов к экспериментальным зависимостям  $k_\nu$  от частоты подгонялся контур Фойгта. При статистической обработке получали значения абсолютной интенсивности линии  $S$ , однородной (столкновительной) полуширины  $\gamma$ , частоты  $\nu_0$ , отвечающей центру линии, и их 95%-доверительные интервалы.

Среднее по реализациям контуров  $k_\nu$  значение абсолютной интенсивности линии 590,1468 нм составило  $S = (2,71 \pm 0,14) \cdot 10^{-24}$  см/мол. В погрешность измерений здесь включены доверительный интервал, определяемый в результате статистической обработки (2,1%), ошибки измерения давления паров воды (3,2%), длины оптического хода (0,4%) и систематическая погрешность измерения сигналов, пропорциональных интенсивностям опорной и прошедшей через кювету волн в пересчете на  $k_\nu$  (3,7%).

Из значений  $k_\nu$  в центре линии для данных условий эксперимента ( $p_{H_2O} = 4,47$  мм рт.ст.,  $T = 288,2$  К) непосредственно определяется величина сечения поглощения  $\sigma_\nu = (4,93 \pm 0,25) \cdot 10^{-23}$  см<sup>2</sup> в пересчете на плотность частиц поглощающего

газа  $N$ . Сравнение экспериментально измеренного контура  $k_\nu$  с фойгтовским позволило оценить параметр самоуширения  $\gamma_{H_2O}^0 = 11,5 \pm 6,3$  МГц/мм рт.ст. Параметр уширения рассматриваемой линии давлением воздуха определяется аналогичным образом, с усреднением по методу наименьших квадратов значений, полученных при давлениях 20; 50; 100; 200; 300 и 400 мм рт.ст. Величина его составляет  $\gamma_{возд}^0 = 4,54 \pm 0,46$  МГц/мм рт.ст.,  $T = 293$  К.

Из известной формулы для коэффициента поглощения

$$k_\nu = \frac{8\pi^3 \nu_0 d^2}{3hc} N \frac{g_i}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \Phi(\nu);$$

$$Z = 2 \exp\left[\frac{(BC)^{1/2} hc}{kT}\right] \left[\frac{\pi(kT/hc)^3}{ABC}\right]^{1/2},$$

где  $\Phi(\nu)$  – формфактор (контур Фойгта),  $g_i = 2 - (-1)^{T_i}$  – статистический вес нижнего уровня  $J_{T_i}$ ,  $E_i$  – энергия нижнего состояния,  $Z$  – статистическая сумма асимметричного волчка [7],  $A = 27,88$  см<sup>-1</sup>;  $B = 14,52$  см<sup>-1</sup> и  $C = 9,28$  см<sup>-1</sup> – вращательные постоянные молекулы воды [8], можно извлечь значение усредненного по ориентациям дипольного момента рассматриваемого перехода  $d = (6,21 \pm 0,32) \times 10^{-23}$  ед. СГСЭ.

В пересчете на условия экспериментальных измерений спектра поглощения  $H_2O$ , выполненных в работе [1] ( $p_{H_2O} = 7,0$  мм рт.ст.,  $T = 293$  К), коэффициент поглощения в максимуме линии, измеренный в настоящей работе, составляет  $k_0 = (1,114 \pm 0,060) \cdot 10^{-5}$  см<sup>-1</sup> в сравнении с величиной  $k_0 = (1,45 \pm 0,36) \cdot 10^{-5}$  см<sup>-1</sup> работ [1, 6]. Проверка по  $t$ -критерию показала, что с вероятностью  $\leq 98\%$  оба экспериментальных значения принадлежат одной генеральной совокупности. Используя эти значения  $k_0$ , легко произвести пересчет абсолютных коэффициентов поглощения для 281 линии в диапазоне 586,9805–596,5330 нм, зарегистрированных в [1].

Институт оптики атмосферы  
Сибирского отделения Академии наук СССР, Томск

Поступило  
5 VIII 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Antipov A.B., Vykov A.D., Kapitanov V.A., Lopasov V.P. et al. – J. Mol. Spectrosc., 1981, vol. 89, № 2, p. 449–459.
2. Макушкин Ю.С. Автореф. докт. дис. Томск, 1977. 38 с.
3. Баяев В.М., Беликова Т.П., Ипполитов М.Б., Свириденков Э.А. Препринт ФИАН № 31, М., 1978. 32 с.
4. Антонов Е.Н., Берлик Е.Б., Колошников В.Г. Препринт ИС АН № 2, М., 1978. 22 с.
5. Moore C.E., Minnaert M.G.J., Hautgast J. – Nat. Bur. Stand. Monograph. 61, 1966.
6. Капитанов В.А. Автореф. канд. дис., Томск, 1981. 18 с.
7. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИЛ, 1949. 536 с.
8. Lucia C., Helminger P., Kirchoff W.H. – J. Phys. Chem. Ref. Data, 1974, vol. 3, p. 211.