

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 535.343.4

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ОСНОВНЫХ ПОЛОС
ПОГЛОЩЕНИЯ C_2HD В ОБЛАСТИ $6530\text{--}6627\text{ см}^{-1}$ ¹

© 2024 г. Д. М. Пластинина^{a, b, *}, А. С. Липская^{a, c}, Е. Н. Чесноков^a

^aИнститут химической кинетики и горения, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

^cНовосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: d.plastinina@g.nsu.ru

Поступила в редакцию 28. 09. 2023 г.

После доработки 28. 09. 2023 г.

Принята к публикации 21. 10. 2023 г.

В работе измерены интегральные интенсивности вращательных линий молекулы C_2HD в полосе первого обертона (2,0,0,0,0) и составного тона (1,0,1,0,1) в интервале от $P(3) - P(17)$ и $R(0) - R(33)$. Для обертона (2,0,0,0,0) наблюдается обычное распределение интенсивностей по линиям P - и R -ветвей. Для составного тона (1,0,1,0,1) наблюдается нестандартное распределение интенсивностей, имеющее резкий провал при $J < 6$ как для P -, так и для R -ветви. Это явление объясняется заимствованием интенсивности от обертона (2,0,0,0,0) составным тоном вследствие внутримолекулярного Кориолисова взаимодействия. При малых J кориолисово взаимодействие становится недостаточным для эффективного смешивания состояний и эффект заимствования интенсивности исчезает.

Ключевые слова: интегральные интенсивности, DFB-лазер, ацетилен, спектроскопия обертонов

DOI: 10.31857/S0044453724060088, **EDN:** PXSMBK

ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование диодных лазеров диапазона 1530–1565 нм в системах телекоммуникаций с уплотнением каналов ставит задачу поиска стандартов частоты. Наиболее точным подходом для решения этой задачи является использование молекулярных спектральных линий. Среди молекул, имеющих интенсивные спектральные линии указанного диапазона, во многих случаях предпочтительно использование ацетилена и его изотопических разновидностей как стандартов калибровки.

В работе [1] были измерены частоты линий C_2H_2 с относительной точностью 10^{-9} . Позже в [2] частоты линий той же полосы с использованием спектроскопии насыщения поглощения были измерены с точностью до 3–10 кГц. Эти измерения способствовали превращению спектра ацетилена C_2H_2 в области 1.5 мкм в стандарт частоты. Использование изотопических разновидностей ацетилена $^{13}C_2H_2$ и C_2HD , которые тоже имеют интенсивные линии около 1.5 мкм, расширяет набор доступных в качестве стандарта частот.

Исследованию спектра молекулы $^{12}C_2HD$ посвящено значительное число работ [3–8]. Исследование спектров высокого разрешения позволило достаточно подробно охарактеризовать фундаментальные полосы и некоторые полосы обертонов. Однако в этих работах не измерялись интенсивности спектральных линий. Имеется только две работы, посвященные измерению интегральных интенсивностей в спектрах низкого разрешения [9,10]. В качестве примера прикладной значимости стоит отметить, что отсутствие подробной информации по интенсивностям линий в спектре высокого разрешения $^{12}C_2HD$ не позволило из астрофизических наблюдений определить содержание этих молекул в атмосфере Титана [11]. Измерению абсолютных интенсивностей фундаментальных полос в спектрах высокого разрешения посвящена работа [12].

В области первого обертона $C-H$ -колебаний находятся две перекрывающиеся колебательные полосы сравнимой интенсивности. Это первый обертон валентного $C-H$ -колебания (2,0,0,0,0) (обозначения различных колебаний приведены в [13]). Вторая полоса (1,0,1,0,1) – составной тон, включающий валентное $C-H$ -колебание, валентное $C-C$ -и деформационное колебания.

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

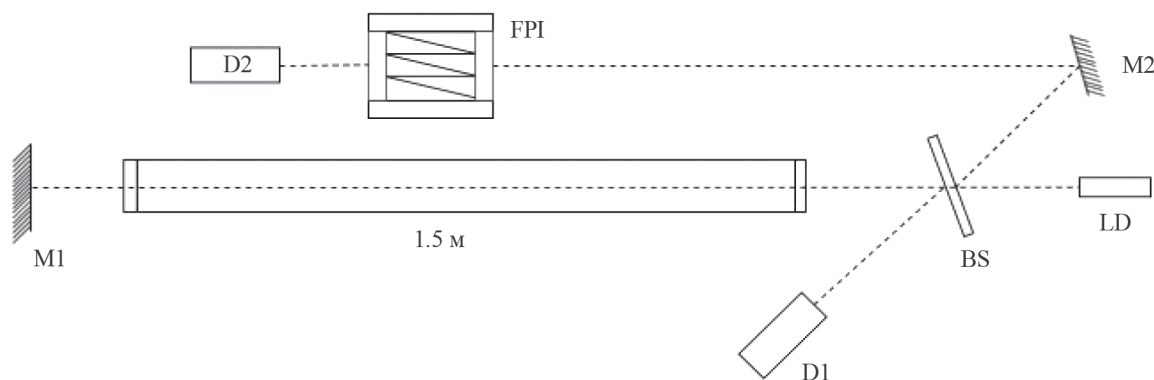


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: LD – лазерный диод, D1 и D2 – детекторы, BS – кварцевая пластина, FPI – интерферометр Фабри–Перо, M1 и M2 – зеркала.

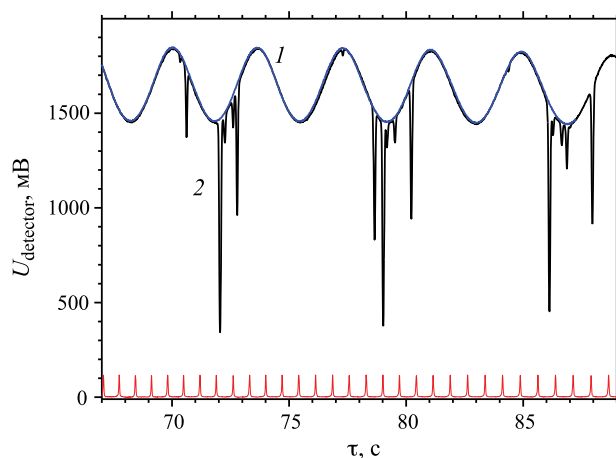


Рис. 2. Пример записи сигналов сканирования участка спектра. Синяя кривая (1) – результат сканирования пустой кюветы, черная (2) – образец при давлении 3 Торр. Волнообразный график базовой линии связан с интерференцией на окнах кюветы. Внизу красным изображены частотные метки интерферометра Фабри–Перо.

В данной работе с помощью перестраиваемых диодных лазеров был измерен спектр C_2HD и определены интегральные интенсивности отдельных вращательных линий Р- и R-ветвей. Для полосы составного тона обнаружена необычная зависимость интенсивностей вращательных линий от квантового числа J – интенсивности вращательных линий резко слабеют при $J < 5$. Дано качественное объяснение наблюдаемого явления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты были проведены со смесью изотопного ацетилена, полученного путем реакции карбида кальция с водой. При синтезе была

использована смесь $H_2O : D_2O = 1 : 4$. В результате изотопного обмена, легкий изотоп водорода оказался преимущественно в форме C_2HD . Изотопный состав смеси в соответствии с результатами масс-спектрометрического анализа составил 4.7% C_2H_2 , 33.9% C_2HD и 61.4% C_2D_2 .

Измерения были проделаны с помощью трех различных DFB диодных лазеров. Использовались лазер SBF-C53S2 (диапазон перестройки 6530–6560 cm^{-1}), лазер SBF-C51S2 (диапазон перестройки 6610–6640 cm^{-1}) компании Shengshi Optical Tech [14] и лазер BGEL-1517 (диапазон перестройки 6571–6606 cm^{-1}) компании Hebei Youze Electronic. С помощью этих трех лазеров удалось почти полностью перекрыть Р- и R-ветви обеих колебательных полос. Оптическая схема экспериментальной установки изображена на рис. 1. Излучение лазера поступало в измерительную кювету, пройдя через кварцевую светоделительную пластину BS. После отражения от зеркала M1 лазерный луч еще раз проходил через кювету и, отразившись от пластины BS, попадал на детектор D1. Часть лазерного луча, отраженная от BS, направлялась на интерферометр Фабри–Перо и детектор D2. В качестве детекторов использовались фотодиоды InGaAs. Сигналы с фотодиодов после предварительного усиления регистрировались цифровым осциллографом с разрешением АЦП 12 бит. Использовался интерферометр ИТ-51-30 с расстоянием между зеркалами 30 мм $\pm$ 1 мкм.

Спектр снимали отдельными участками шириной 10–15 cm^{-1} . Сканирование каждого участка занимало 100 с. Во время сканирования одновременно регистрировались интенсивности лазерных лучей, прошедших образец и интерферометр Фабри–Перо. Для определения нулевой линии сразу после записи участка спектра производилось сканирование пустой кюветы. Пример записи участка спектра приведен на рис. 2.

Результатом сканирования являются две функции от времени — $I(t)$ и $\text{Marks}(t)$. Переход от шкалы времени к шкале частот производился следующим образом: из функции $\text{Marks}(t)$ программа обработки определяла последовательность моментов времени t_i , отвечающих максимумам пропускания интерферометра. Соответствующая этим моментам времени частота (см^{-1})

$$\nu_i = C + 0.166667i,$$

где $0.166667 \pm 6 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ — постоянная интерферометра, C — константа.

По полученной таблице (ν_i, t_i) с помощью сплайн-интерполяции строилась непрерывная функция $\nu = \text{Spline}(t)$. Эта функция позволяла перейти от функции времени $I(t)$ к функции частоты $I(\nu)$.

Такая же процедура производилась для пустой кюветы, в результате чего получалась функция $I_0(\nu)$. Логарифм отношения этих функций определял оптическую плотность. Результат для небольшого участка спектра изображен на рис. 3. Константа C , которая определяет сдвиг спектра как целого, определялась по известной частоте линий молекулы ацетилена C_2H_2 , которая присутствовала в виде примеси. Точность такой привязки по частоте определялась точностью определения максимумов сигнала интерферометра t_i . В итоге, погрешность привязки по частоте не превышала 0.002 см^{-1} , что на порядок меньше ширины наблюдаемых линий.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения параметров спектральных линий контур аппроксимировался функцией Фойгта (рис. 4).

При аппроксимации использовался фиксированный вклад столкновительного уширения, равный 0.0007 см^{-1} при давлении 3 Торр и 0.0014 см^{-1} при давлении 6 Торр. Варьировались оставшиеся параметры — центр линии, Гауссова ширина и интенсивность. Поскольку измерения проделаны при низком давлении, форма контура была очень близка к Гауссовой функции. Использование функции Фойгта взамен Гауссовой позволило учесть поправку порядка 2–3% в интенсивности, возникающую из крыльев линии.

Интегральная интенсивность линии S (см) определили из полученного подгонкой параметра A (см^{-1}) с помощью соотношения:

$$A = \int \ln \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right) d\nu = SnL,$$

где n — концентрация молекул, L — длина оптического пути.

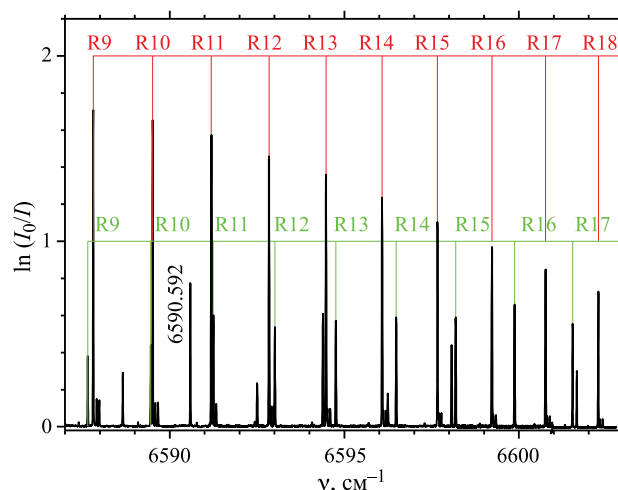


Рис. 3. Участок спектра C_2HD вместе с отнесением линий вращательной структуры. Сверху красное — отнесение линий полосы обертона $(2,0,0,0)$, ниже зеленое — отнесение линий составного тона $(1,0,1,0,1)$. Числом 6590.592 отмечена линия C_2H_2 , которая использовалась для калибровки спектра.

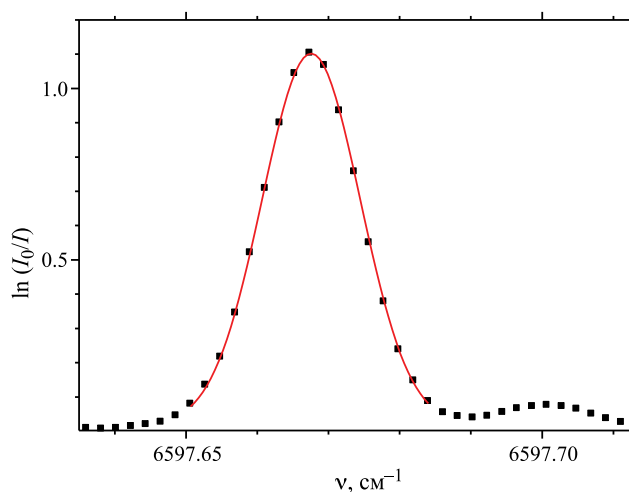


Рис. 4. Контур линии $R(15)$ полосы $(2,0,0,0,0)$. Результаты подгонки функцией Фойгта: $\nu_0 = 6597.667 \text{ см}^{-1}$, $w_{\text{Gauss}} = 0.0162 \text{ см}^{-1}$, $w_{\text{Lorentz}} = 0.0007 \text{ см}^{-1}$ (фиксирована), $A = 0.0187 \text{ см}^{-1}$. Слабая линия на 6597.7 см^{-1} принадлежит горячей полосе C_2HD .

Частоты линий C_2HD , которые были определены с использованием референсных линий ацетилена C_2H_2 , совпали с данными в работе [15]. Результаты представлены в таблице 1.

Стоит отметить, что распределение интенсивностей по вращательным линиям в полосе первого обертона $(2,0,0,0,0)$ имеет стандартный вид, в то время как распределение интенсивностей в полосе составного тона $(1,0,1,0,1)$ сильно отличается от

Таблица 1. Результаты вычислений интегральных интенсивностей

Р- ветвь			R – ветвь			R – ветвь (продолжение)		
	Полоса (2,0,0,0,0)	Полоса (1,0,1,0,1)		Полоса (2,0,0,0,0)	Полоса (1,0,1,0,1)		Полоса (2,0,0,0,0)	Полоса (1,0,1,0,1)
	$S \times 10^{21}$ см	$S \times 10^{21}$ см		$S \times 10^{21}$ см	$S \times 10^{22}$ см		$S \times 10^{21}$ см	$S \times 10^{22}$ см
P3	2.51	—	R1	1.10	—	R19	1.04	—
P4	2.66	0.112	R2	1.66	0.535	R20	0.916	—
P5	3.15	0.218	R3	2.05	1.03	R21	—	—
P6	3.44	0.346	R4	2.49	2.20	R22	—	6.54
P7	3.66	0.469	R5	2.79	2.98	R23	—	5.02
P8	3.82	0.547	R6	2.86	4.16	R24	0.428	4.05
P9	3.74	0.714	R7	2.86	5.42	R25	0.335	3.56
P10	3.70	0.837	R8	2.93	6.40	R26	0.268	3.03
P11	3.51	0.936	R9	3.13	8.25	R27	0.196	2.41
P12	3.38	1.13	R10	2.94	10.10	R28	0.143	1.90
P13	3.01	1.11	R11	2.71	9.66	R29	0.111	1.51
P14	2.70	1.13	R12	2.70	10.20	R30	0.0796	1.19
P15	2.46	1.15	R13	2.41	10.40	R31	0.0672	0.93
P16	2.27	1.18	R14	1.97	10.30	R32	0.0388	0.741
P17	1.90	1.14	R15	1.90	10.40	R33	0.0294	0.592
			R16	1.69	9.81	R34	0.0269	—
			R17	1.53	9.00	R35	0.0114	—
			R18	1.31	8.73	R36	0.0114	—

Обозначения: S – интегральная интенсивность.

обычного представления. При $J < 10$ интенсивности линий составного тона быстро убывают как в Р-, так и R-ветвях, а при $J < 3$ линии практически исчезают.

Качественное объяснение этого явления следующее. Вращательные состояния для колебаний (2,0,0,0,0) и (1,0,1,0,1) смешиваются внутримолекулярным взаимодействием, интенсивность вращательных линий обертона (2,0,0,0,0) перекачивается в спектр составного тона (1,0,1,0,1), аналогично тому, как это происходит в случае резонанса Ферми. В результате, интенсивность составного тона при $J > 10$ становится сравнимой с интенсивностью обертона. В отличие от резонанса Ферми, в представленном случае внутримолекулярное взаимодействие имеет зависимость от J . Состояния (2,0,0,0,0) и (1,0,1,0,1) имеют разную симметрию, их связывает кориолисово взаимодействие. При малых J кориолисово взаимодействие становится малым, соответственно перекачка интенсивности от обертона составному тону прекращается.

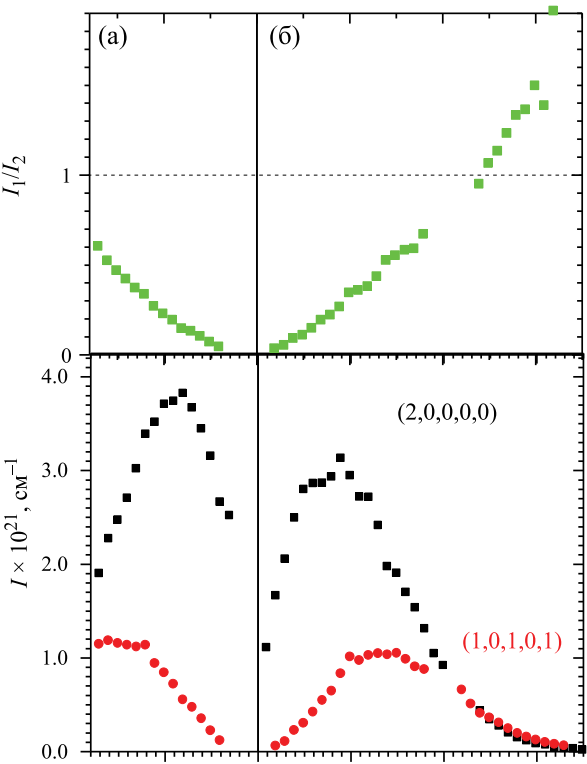


Рис. 5. Зависимости интенсивностей от J в Р- и R-ветвях.

Отношение интенсивностей отдельных линий составного тона (1,0,1,0,1) и обертона (2,0,0,0,0) несет прямую информацию о характере внутримолекулярного взаимодействия. Действительно, для каждого вращательного числа J

$$\Psi_J = a_J \Psi_{1,J} + b_J \Psi_{2,J},$$

где коэффициенты a_J и b_J описывают вклад состояний (2,0,0,0,0) и (1,0,1,0,1) в смешанное состояние. Если считать, что дипольный момент перехода для смешанного тона (1,0,1,0,1) намного меньше дипольного момента обертона (2,0,0,0,0), то отношение приведенных на рис. 5 интенсивностей пропорционально $(b_J/a_J)^2$. Например, для $J \approx 25$, когда это отношение становится равным 1, смешанное состояние имеет одинаковые вклады $\Psi_{1,J}$ и $\Psi_{2,J}$. Можно полагать, что и в Р- ветви при $J \approx 25$ интенсивности линий обеих полос должны сравняться друг с другом.

Работа была выполнена при спонсировании РНФ, номер гранта 19-73-20060.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakagawa K., De Labachellerie M., Awaji Y., Kourogi M. // J. Opt. Soc. Am. 1987. V. 13. № 12. P. 2708.
2. Edwards C.S., Barwood G.P., Margolis H.S. et al. // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 234. P. 143.
3. Cazzoli G., Puzzarini C., Fusina L., Tamassia F. // Ibid. 2008. V. 247. P. 115.
4. Lievin J., Abbouti Tamsamani M., Gaspard P., Herman M. // Chem. Phys. 1995. V. 190. P. 419.
5. Abbouti Tamsamani M., Herman M. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 260. P. 253.
6. Abbouti Tamsamani M., Herman M. // Chem. Phys. Lett. Erratum. 1997. V. 264. P. 556.
7. Herman M., Depiesse C., Di Lonardo G., Fayt A. et al. // J. Mol. Spectrosc. 2004. V. 228. P. 499.
8. Fusina L., Tamassia F., Di Lonardo G. // Mol. Phys. 2005. V. 103. P. 2613.
9. Eggers D.F., Hisatsune Jr. I. C., Van Alten L. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. № 11. PP. 1124.
10. Kim K., King W.T. // J. Mol. Struct. 1979. V. 57. P. 201.
11. Coustenis A., Jennings D.J., Jolly A. et al. // Astrophys. J. 2008. V. 197. PP. 539.
12. Jolly A., Benilan Y., Cane E. et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2008. V. 109. P. 2846.
13. Lievin J., Abbouti Tamsamani M., Gaspard P., Herman M. // Chem. Phys. 1995. V. 190. P. 419.
14. Shengshi Optical (8–10mw 1653.5nm Butterfly Laser Diode for Gas Detection) URL: <http://laserdiode-device.com/1-3-butterfly-pigtail-laser-modules.html>
15. Hardwick J.L., Martin Z.T., Schoene E.A. et al. // J. Mol. Spectrosc. 2006. V. 239. P. 208.