

Уширение и сдвиг триплета 6046.96 см^{-1} CH_4 и его компонент столкновениями с молекулами SF_6

**В.А. Капитанов, Ю.Н. Пономарев, И.С. Тырышкин, А.Д. Быков,
В.Н. Савельев**

*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск, пр. Академический 1,
kvan@asd.iao.ru*

Broadening and shift coefficient of the methane R(3) triplet of the $2\nu_3$ band broadened by SF_6 molecules

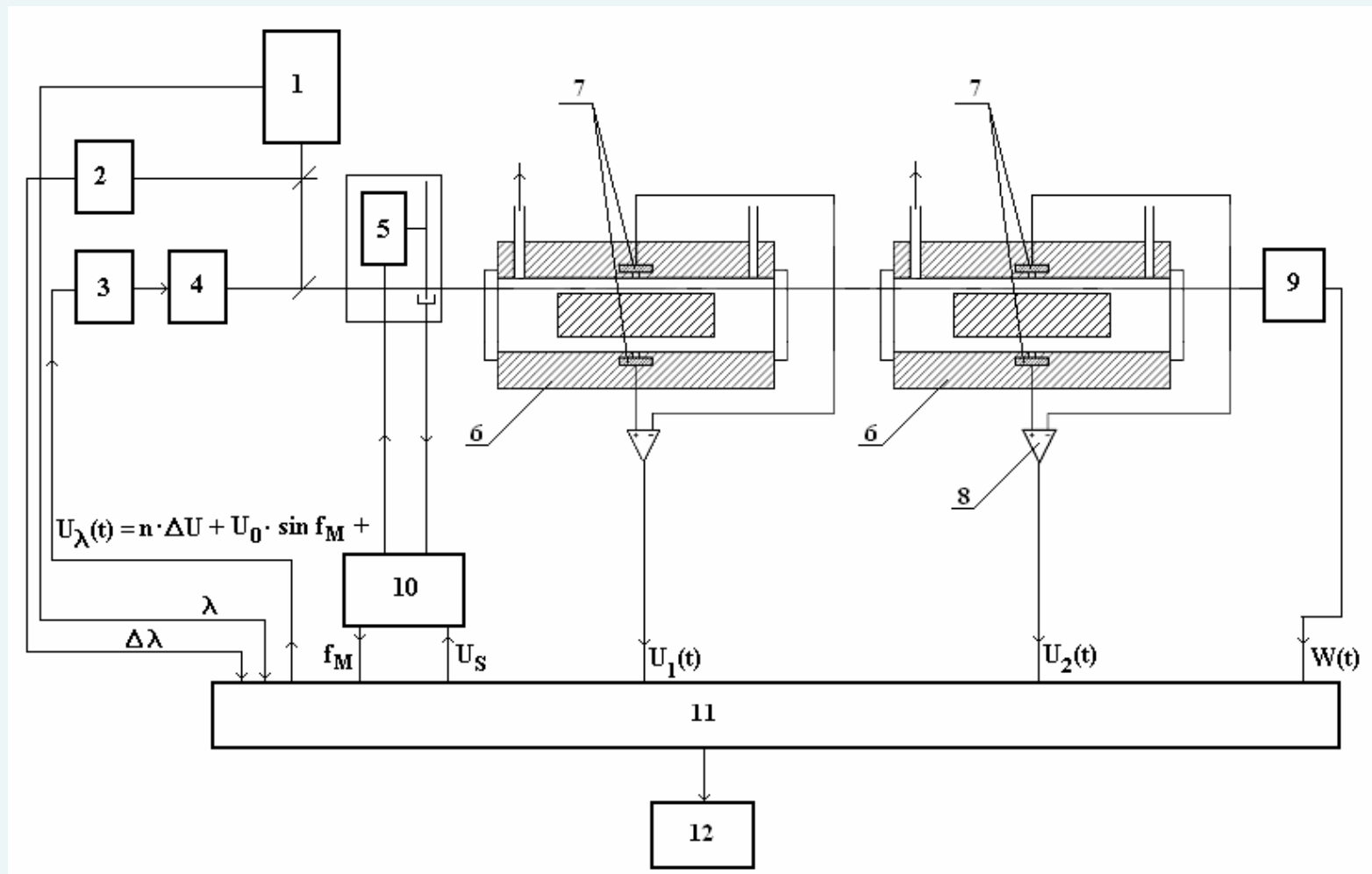
**V.A.Kapitanov, Yu.N.Ponomarev, I.S.Tyryshkin, A.D.Bykov,
V.N.Saveliev**

Despite the fact that intensities and centers of methane lines are known with a high accuracy, the line half-widths are determined worse and the pressure-induced line center shifts are often unknown at all. The methane triplet R(3) of $2\nu_3$ band consists of 3 closely positioned lines, overlapped even under Doppler broadening. In this work we present results on the triplet broadening and shift by SF_6 . The measurements were carried out by highly sensitive spectrometers at $\text{SNR} > 1000$, which allowed evaluating the shift and broadening coefficients of the triplet components.

Схема ОА спектрометра

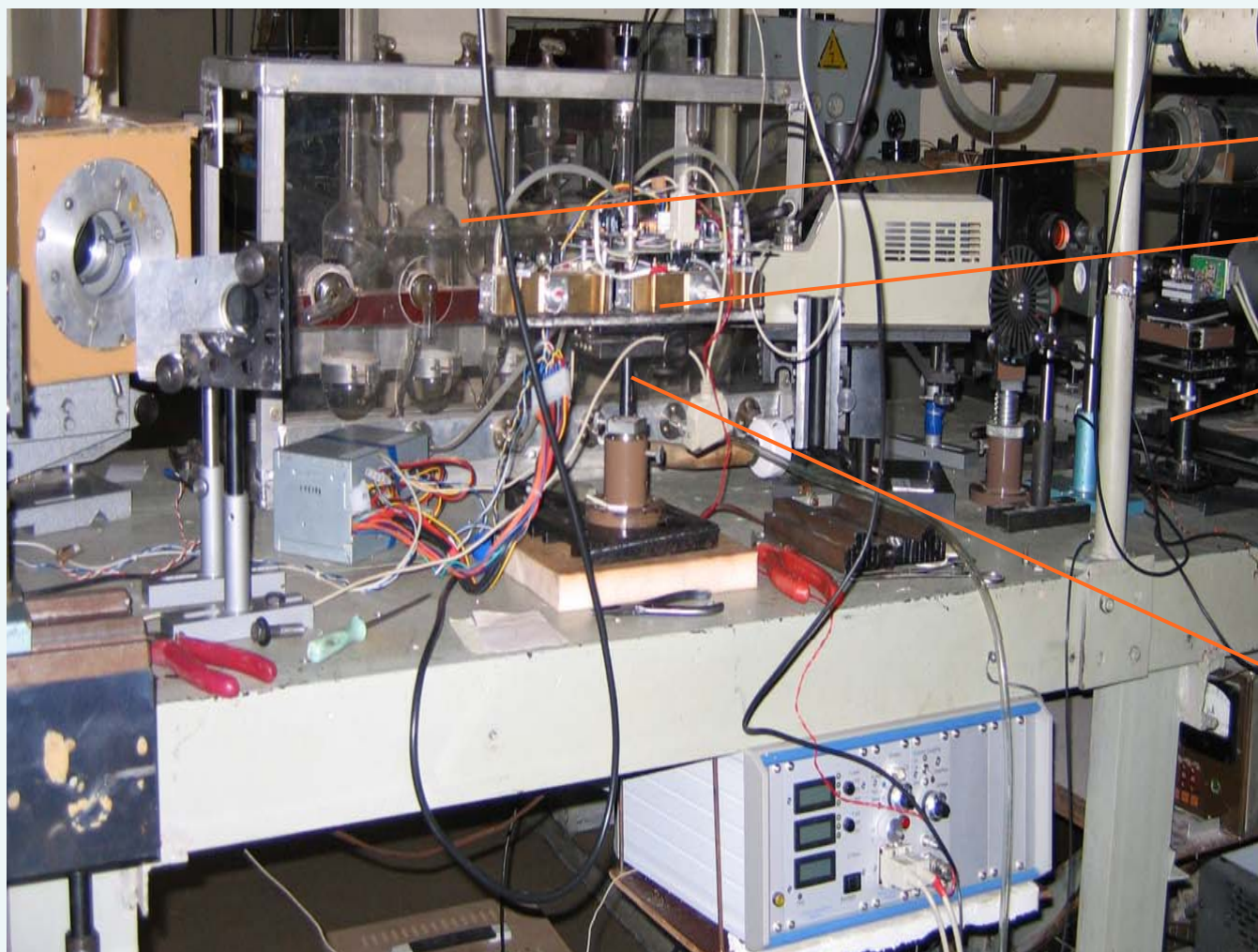
Лазер: $\Delta\nu$ - 6060-6250 см^{-1} ; $d\nu$ - 2,5-3 см^{-1} ; W - 3-7 мВт ;

ОАД: $\Delta = (U_{ш}^2)^{1/2}/R$ $4 \cdot 10^{-9}$ $\text{см}^{-1}\text{Вт}$



1-измеритель длины волны; 2-интерферометр Фабри-Перо; 3-контроллер, управляющий характеристиками лазера; 4-диодный лазер; 5-модулятор; 6-ОАД; 7-микрофон; 8-дифференциальный предусилитель; 8-измеритель мощности; 10- контроллер модулятора; 11-контроллер спектрометра; 12-компьютер

ОА спектрометр



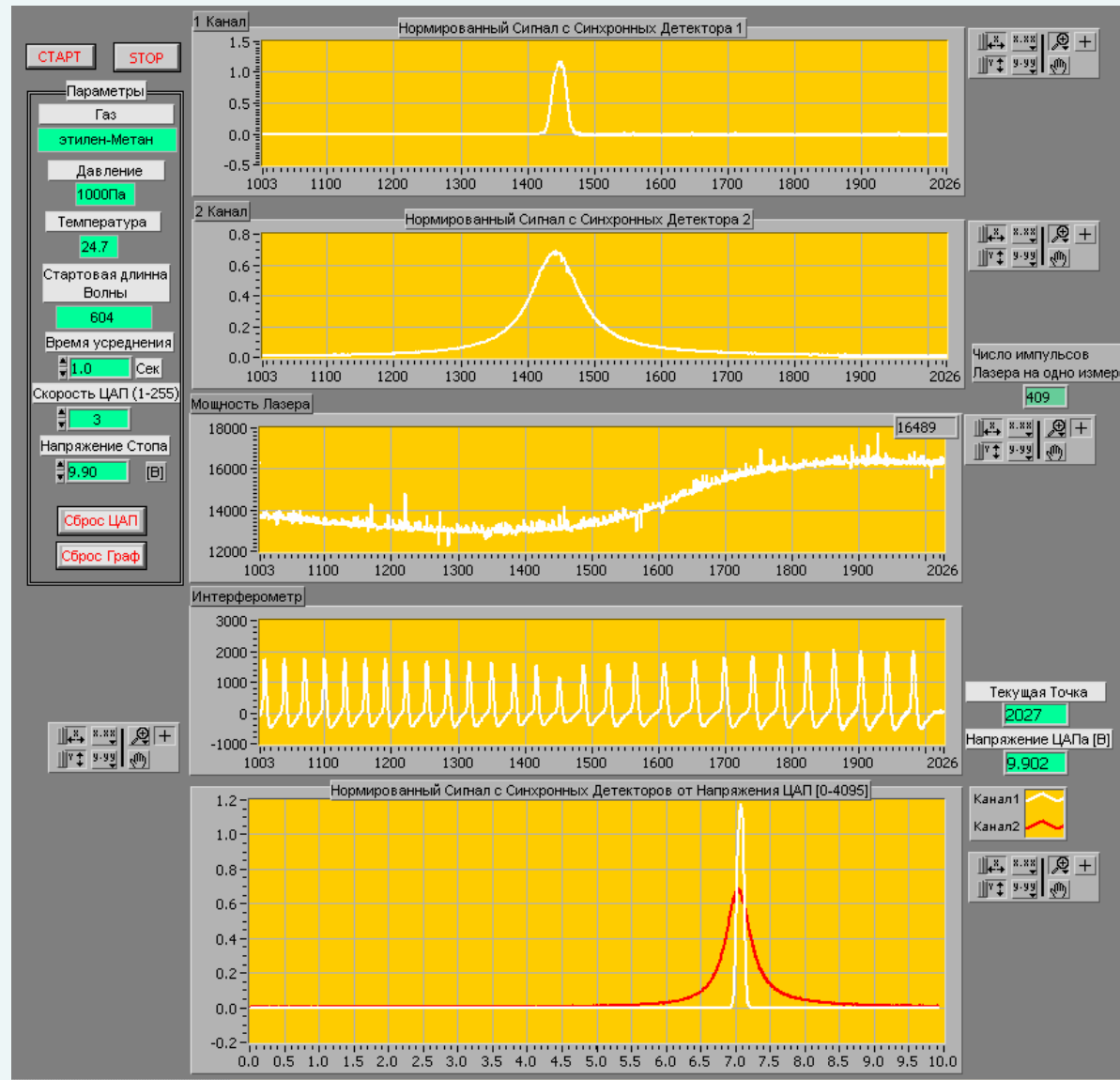
**Вакуумный
пост**

контроллер

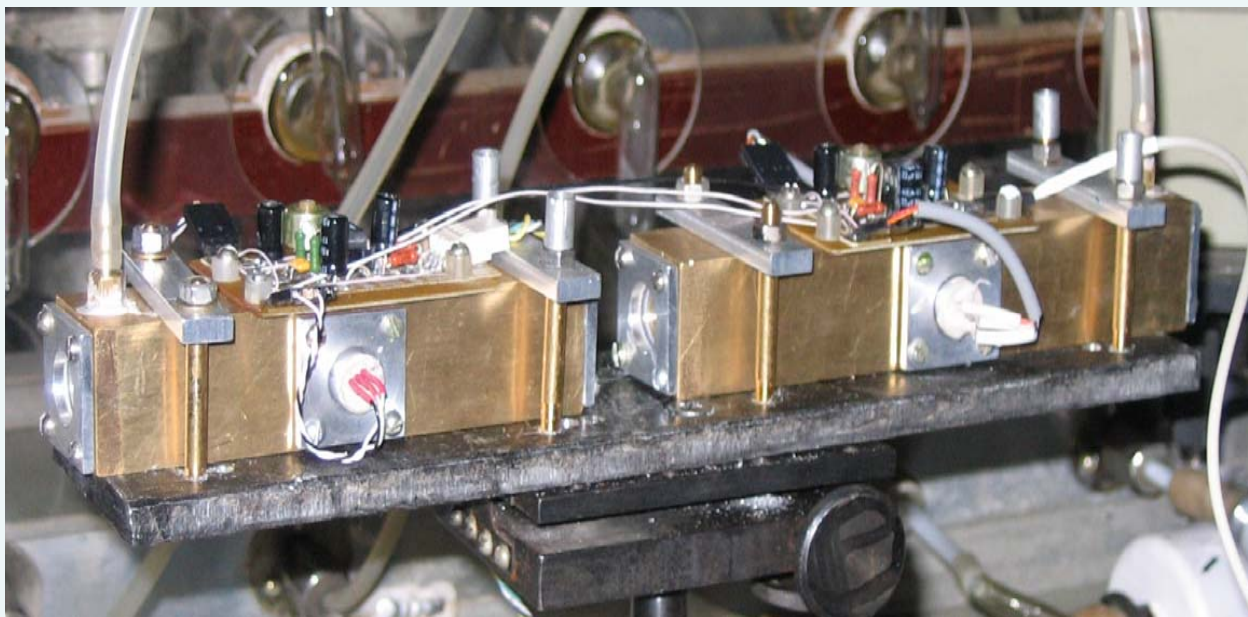
лазер

Линейка ОАД

The computer screen display for the LabVIEW data acquisition operating system.



ОА детекторы

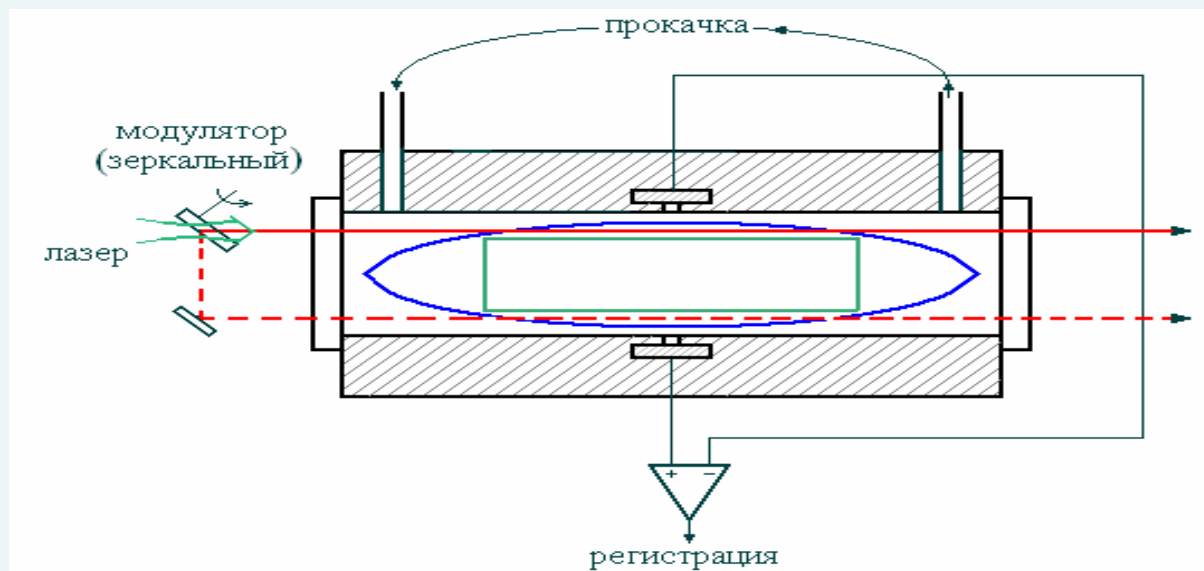


$L_1 = 120$ мм

$L_2 = 150$ мм

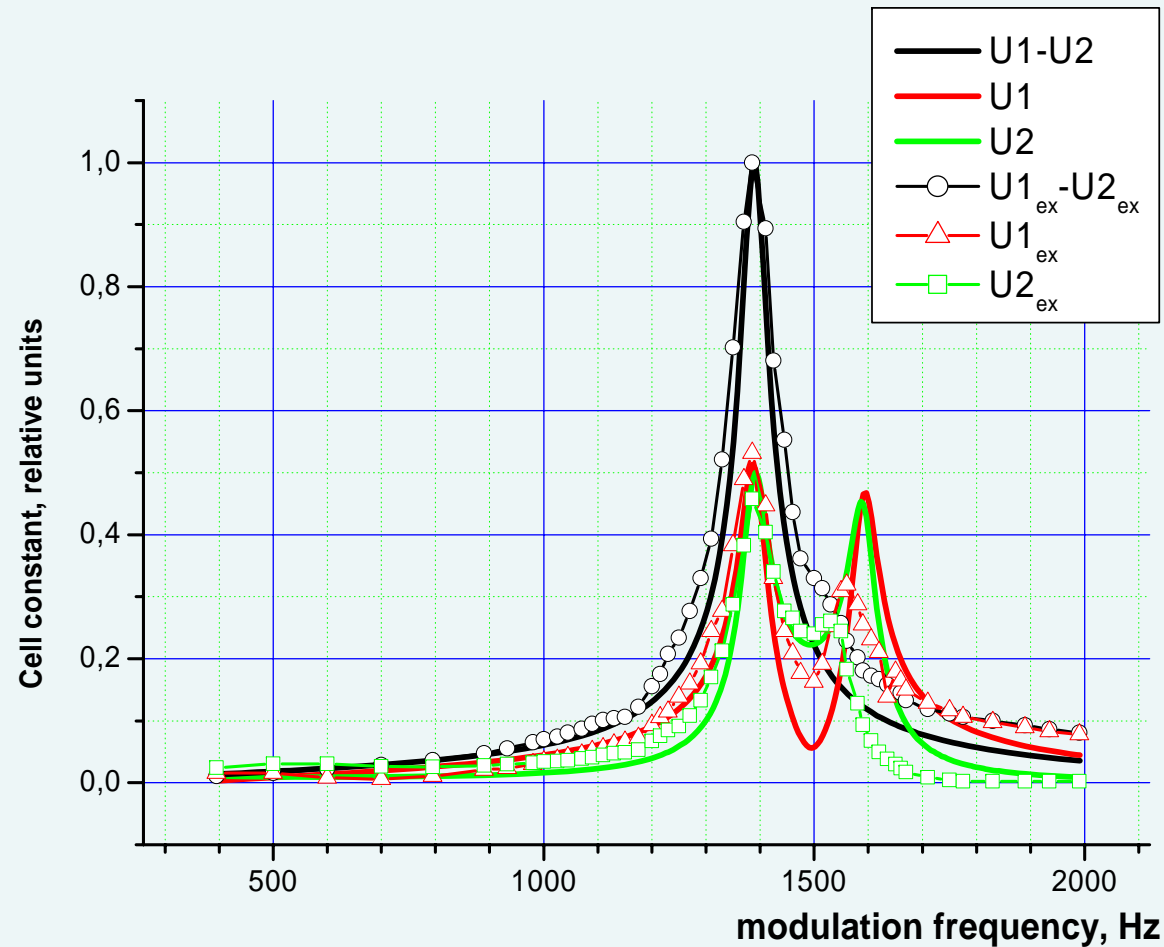
$\varnothing = 5$ мм

$R = 7$ мм



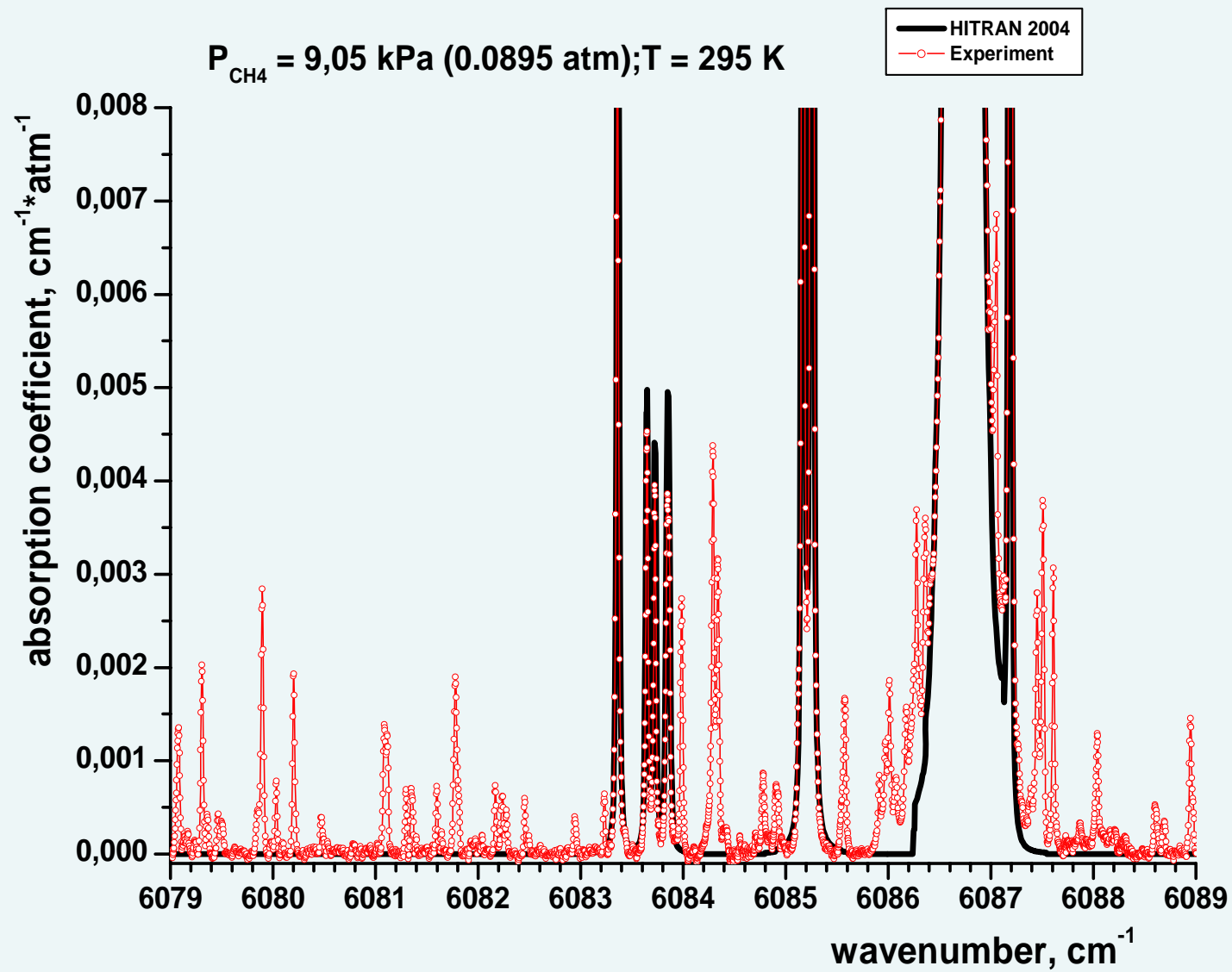
ОАД –
Патент № 51746
От 04.04.2005
Зеркальный
модулятор (x2) –
Патенты
№2815122,
№98119984/20

Amplitude-frequency characteristics of OA cell

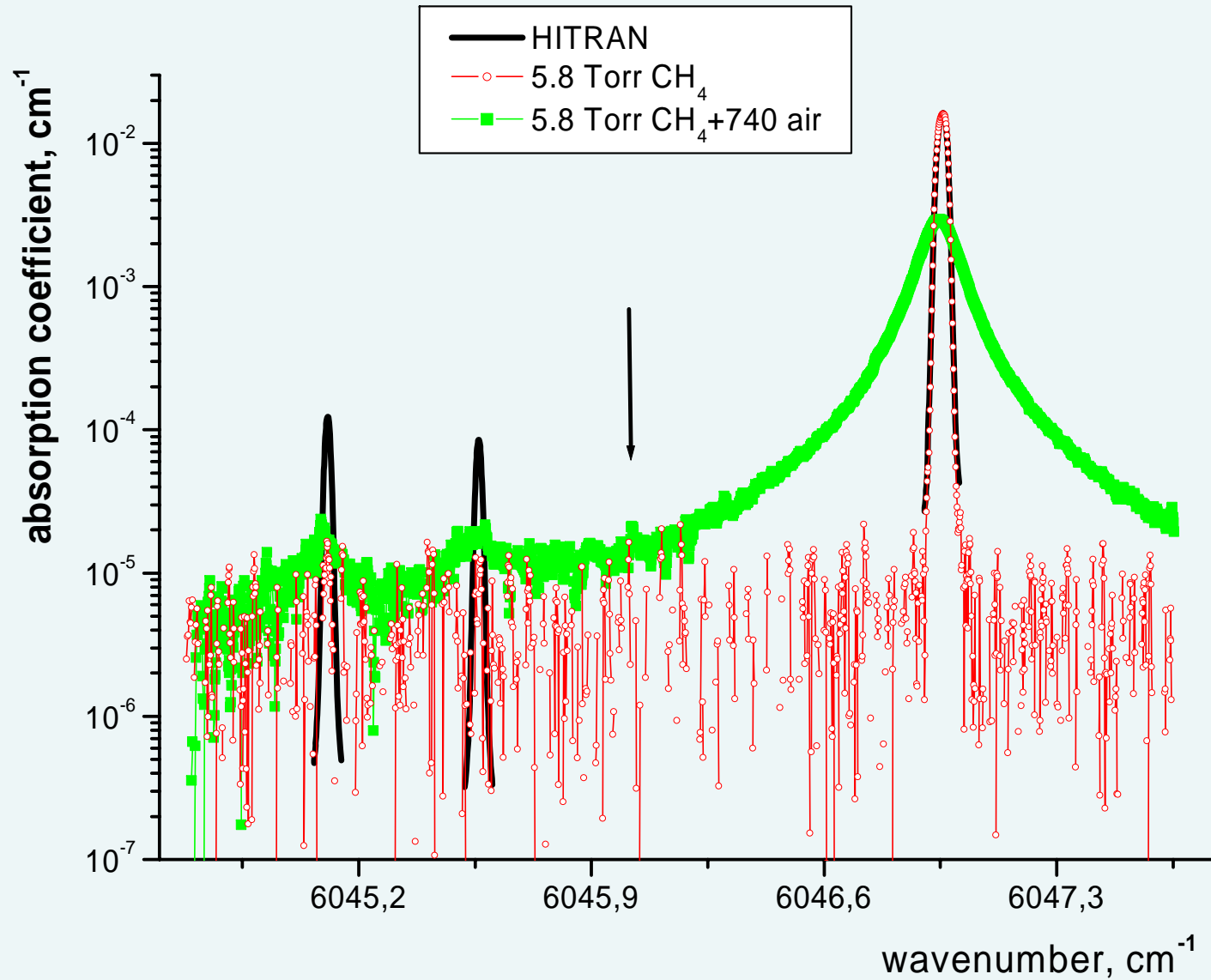


Here $U1$ and $U1_{ex}$ are the calculated and experimental signals, respectively, of the microphone located in the cylinder, through which the laser radiation passes; $U2$ and $U2_{ex}$ are the calculated and experimental signals, respectively, of the microphone located in the unlighted cylinder, as well as their differences.

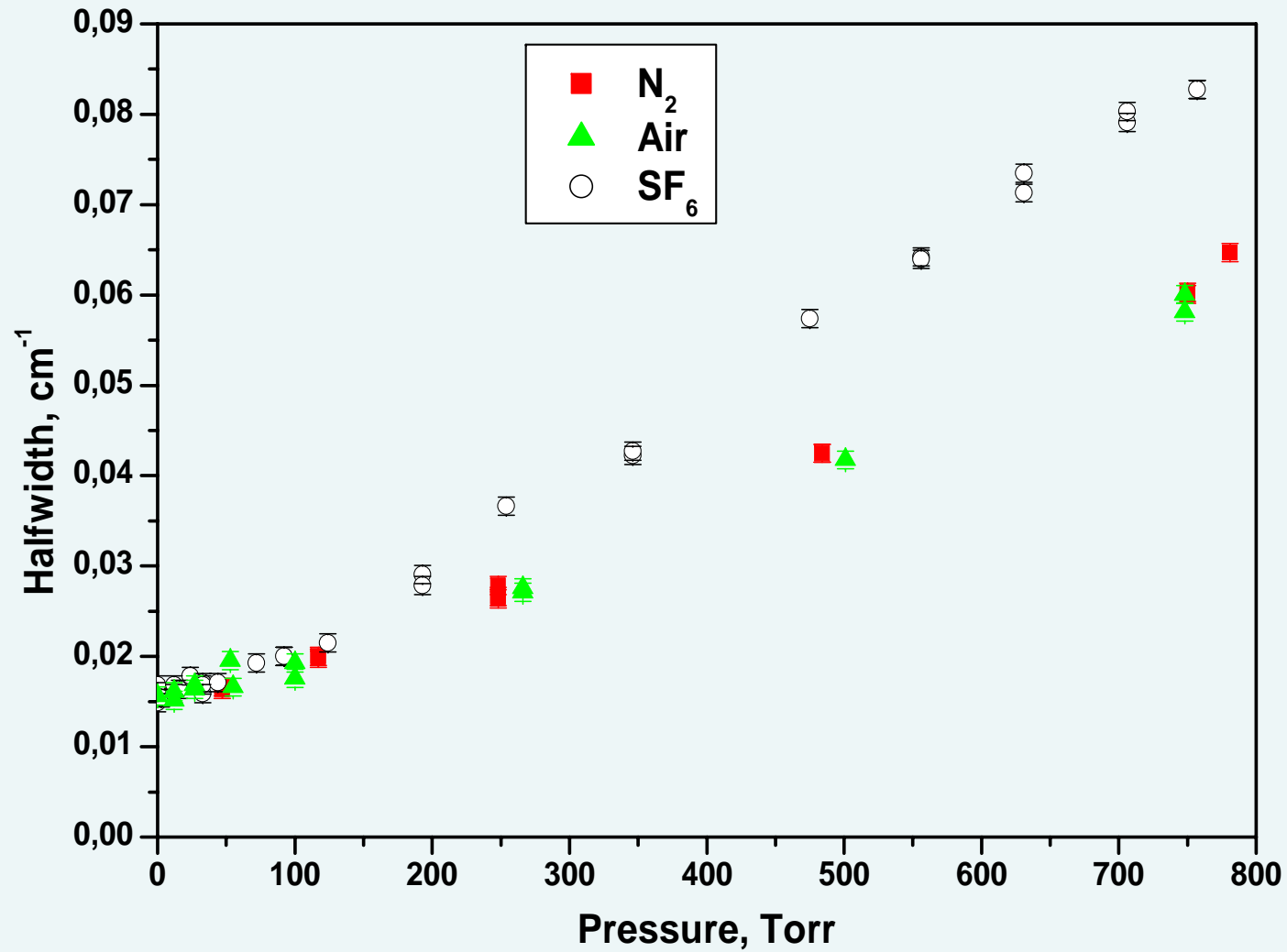
The methane absorption spectrum in a range 6079 – 6089 cm^{-1}



Triplet R(3) of $2\nu_3$ methane absorption band, broadened by air pressure



Halfwidth of the triplet R(3) vs CH₄ - N₂, -air and - SF₆ mixture pressure



Mass center shift of the triplet R(3) vs CH_4 - N_2 , -air and - SF_6 mixture pressure

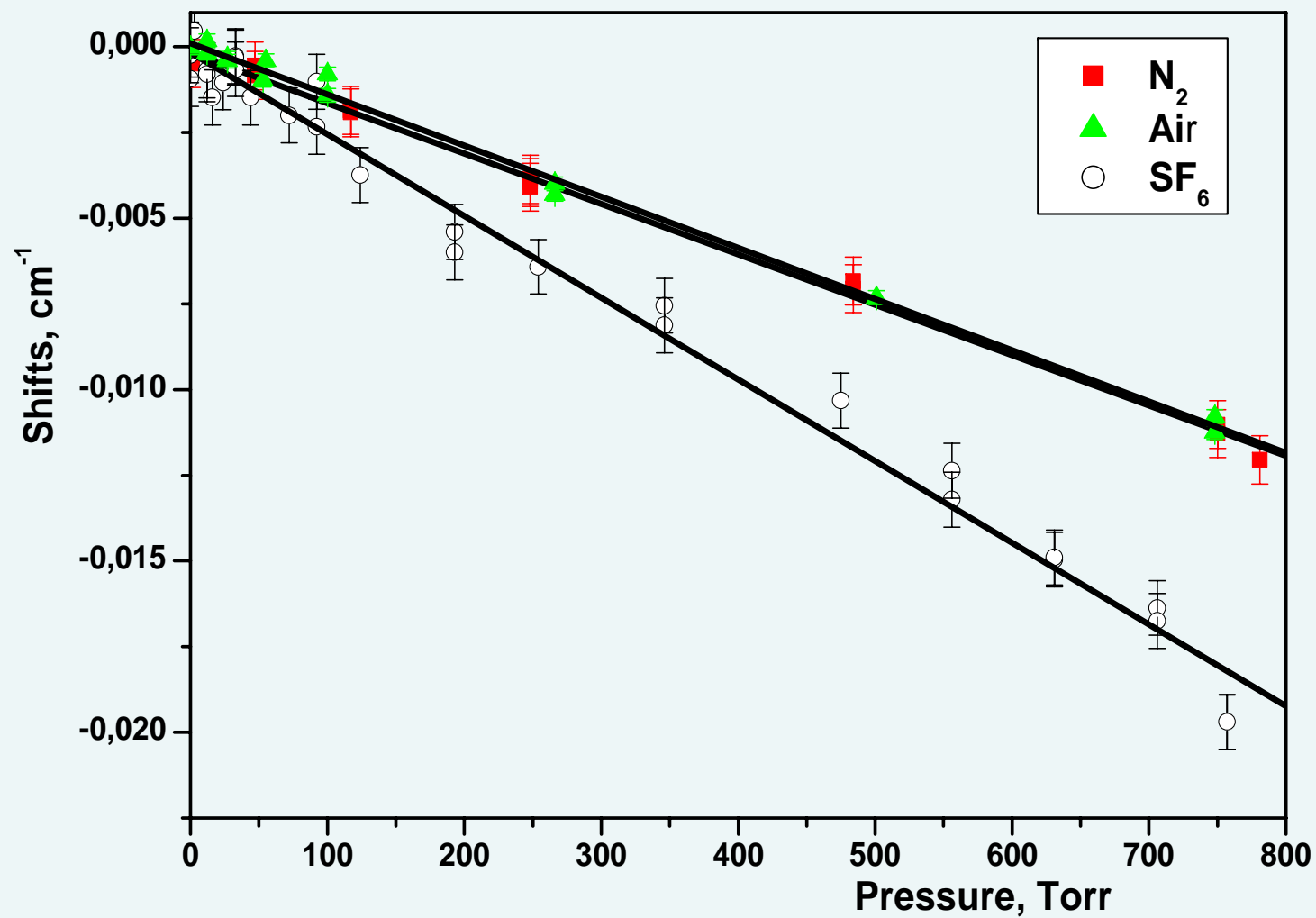
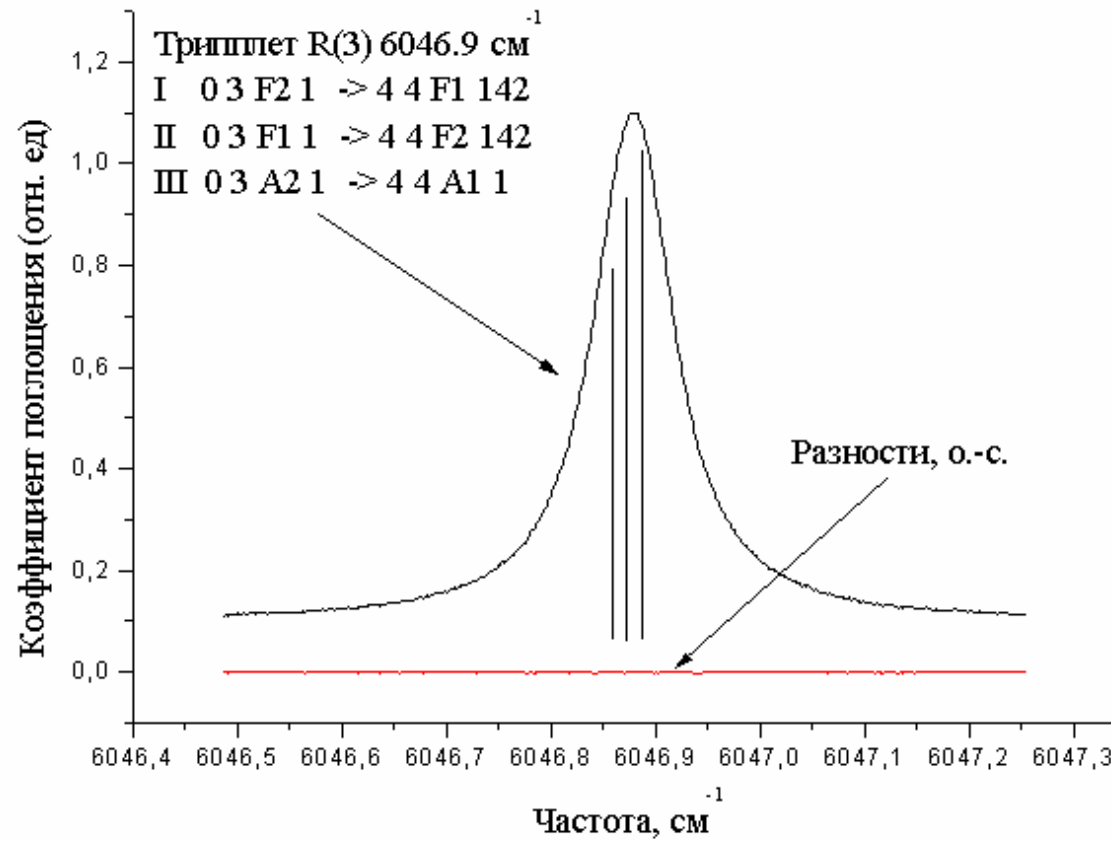


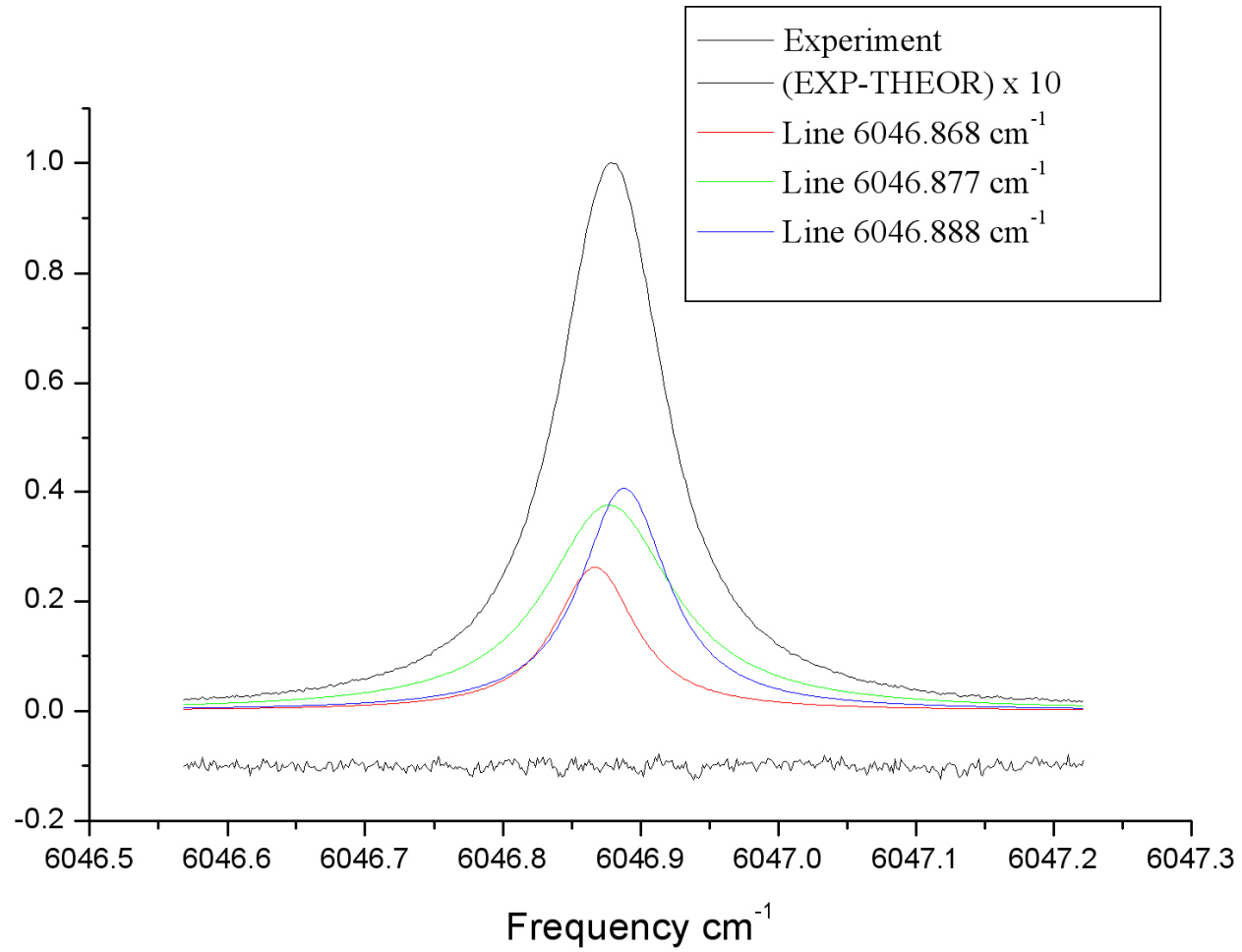
Table. Shift coefficient of the unresolved triplet

Perturber	δ (cm⁻¹ atm⁻¹) [14]	δ (cm⁻¹ atm⁻¹) [this work]
Air	-0.0110±0.0010	-0.0113±0.00023
N₂		-0.0112±0.00019
He	+0.0023±0.002	
Ne	-0.0005±0.0002	
Ar	-0.0113±0.0011	
Kr	-0.0151±0.0006	
SF₆		-0.0181±0.00038
Xe	-0.0204±0.0012	

R(3) мультиплет CH_4 6046.9 cm^{-1}



R(3) мультиплет CH_4 6046.9 cm^{-1}



Определение параметров отдельных компонент триплета. Контур Розенкранца

$$\alpha(x, y) = \frac{1}{\gamma_D \pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi y + \eta(x - t)}{(x - t)^2 + y^2} e^{-t^2} dt$$

$$x = (\omega - \omega_0) / \gamma_D, \quad y = \gamma / \gamma_D \quad \gamma_D = \omega_0 \sqrt{2kT / mc}$$

$$\xi = \xi_0 + \xi_1 P + \xi_2 P^2 + \dots (\equiv \text{интенсивность для изолированных линий}).$$

$$\eta = \eta_1 P + \dots (\equiv 0 \text{ для изолированных линий})$$

Основные соотношения теории ударного уширения

$$\gamma_{fi} + i\delta_{fi} = \frac{n}{c} \sum_p \rho(p) \int_0^{\infty} dv v f(v) \int_0^{\infty} db b U(i, f, p, b, v)$$

$$\operatorname{Re} U(i, f, p, b, v) = 1 - \cos[\operatorname{Im} S(b)] \exp[-\operatorname{Re} S(b)]$$

$$\operatorname{Im} U(i, f, p, b, v) = \sin[\operatorname{Im} S(b)] \exp[-\operatorname{Re} S(b)]$$

n – плотность частиц термостата,

c – скорость света,

$\rho(p)$ – заселенность p -го уровня уширяющей частицы,

v – относительная скорость,

$f(v)$ – функция распределения Максвелла,

b – прицельное расстояние.

$S(b)$ – функция эффективности

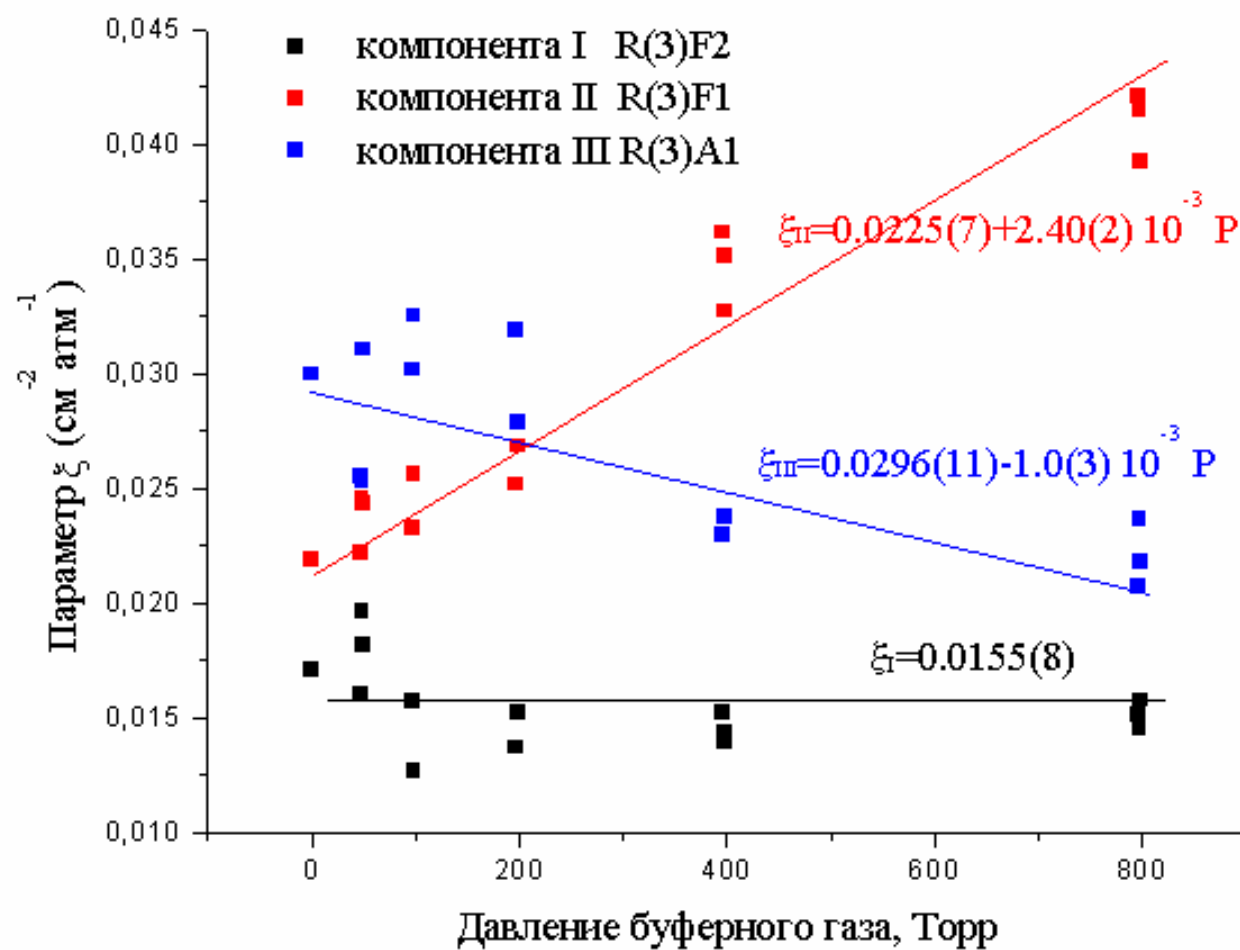
Ключевые моменты расчета

- Экспоненциальное представление функции эффективности столкновений, совместный учет адиабатического сдвига уровней и неадиабатического эффекта.
- Приближение «линейного» распределения зарядов.
- Учет индуцированного внутримолекулярными взаимодействиями дипольного момента CH_4 .
- Диполь- гексадекапольное октуполь – гексадекапольное + гексадекаполь – гексадекапольное+ дисперсионное взаимодействия.

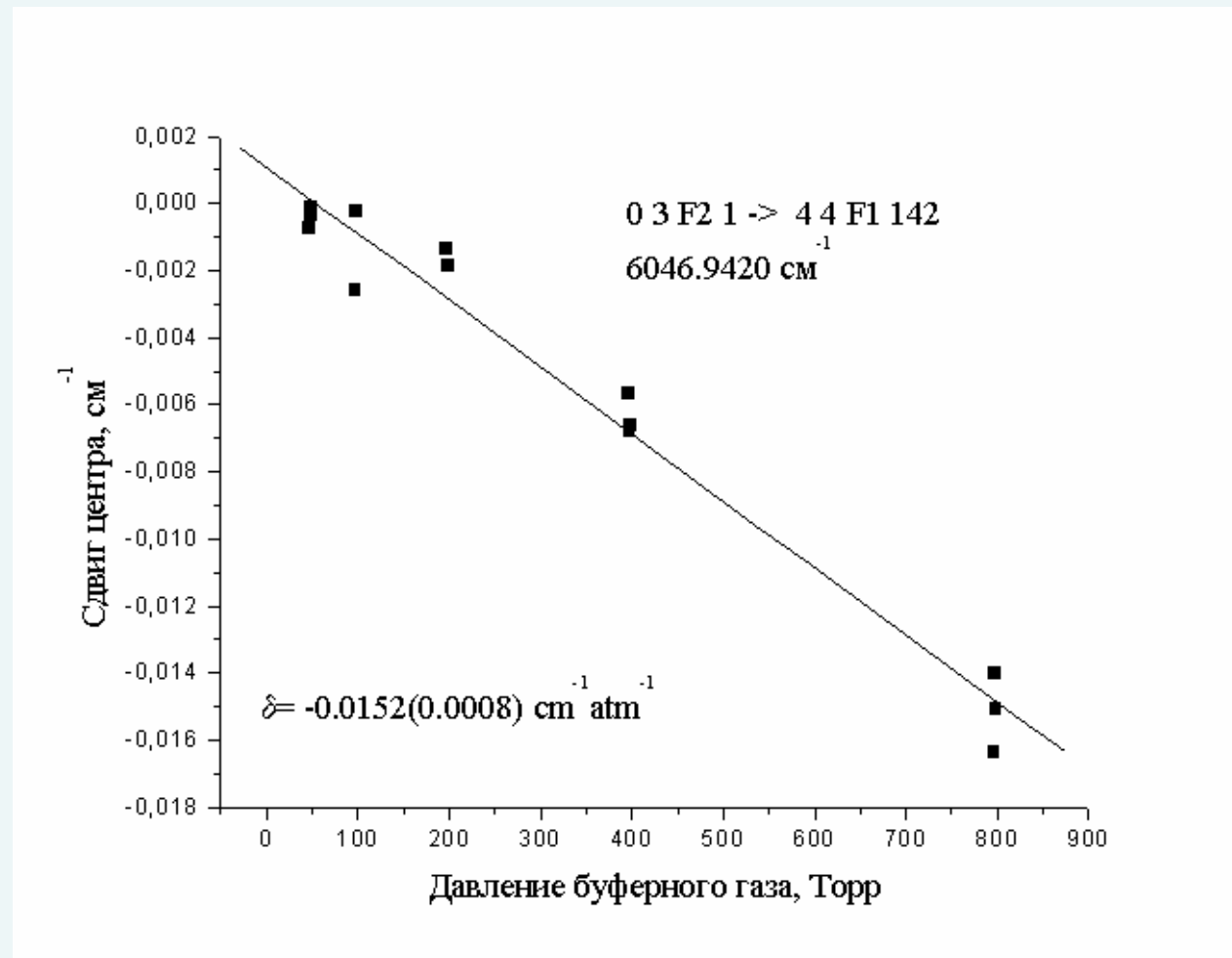
Молекулярные характеристики CH_4 и SF_6 .

Параметр	CH_4	SF_6
Вращательная постоянная, см^{-1}	5.24059	0.09111
Центробежная постоянная, см^{-1}	$1.086 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-8}$
Дипольный момент, Д	$\mu_{0000}=5.38 \times 10^{-6}$ $\mu_{0020}=4.0 \times 10^{-2}$	
Поляризуемость, А^3	$\alpha_{0000}=2.564$ $\alpha_{0020}=2.662$	6.475
Октупольный момент, ДА^2	2.6	
Гексадекапольный момент, ДА^3	4.8	30.0
Потенциал ионизации, эВ	12.98	15.7

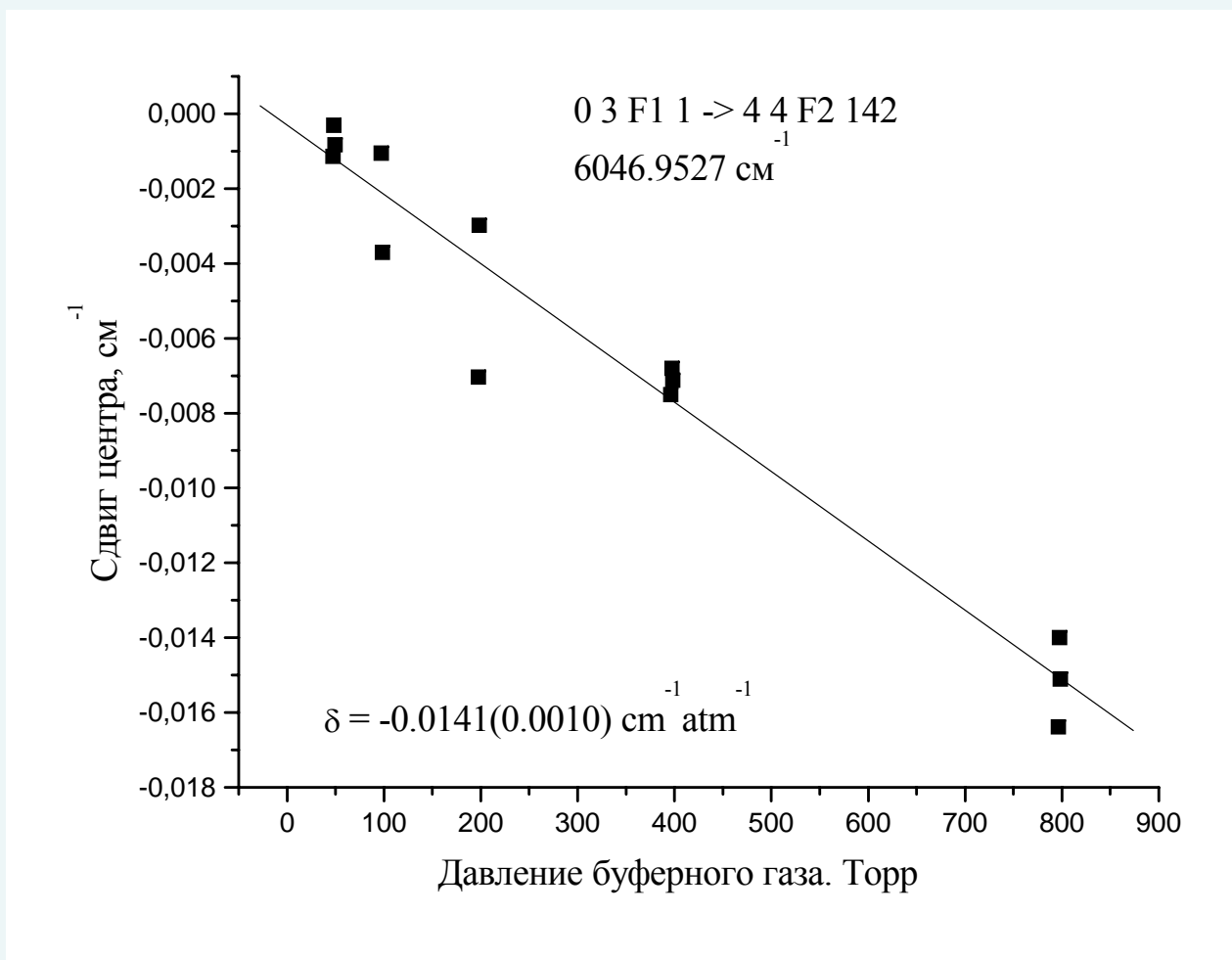
Параметры ξ_n для триплета R(3) $2\nu_3$ CH₄



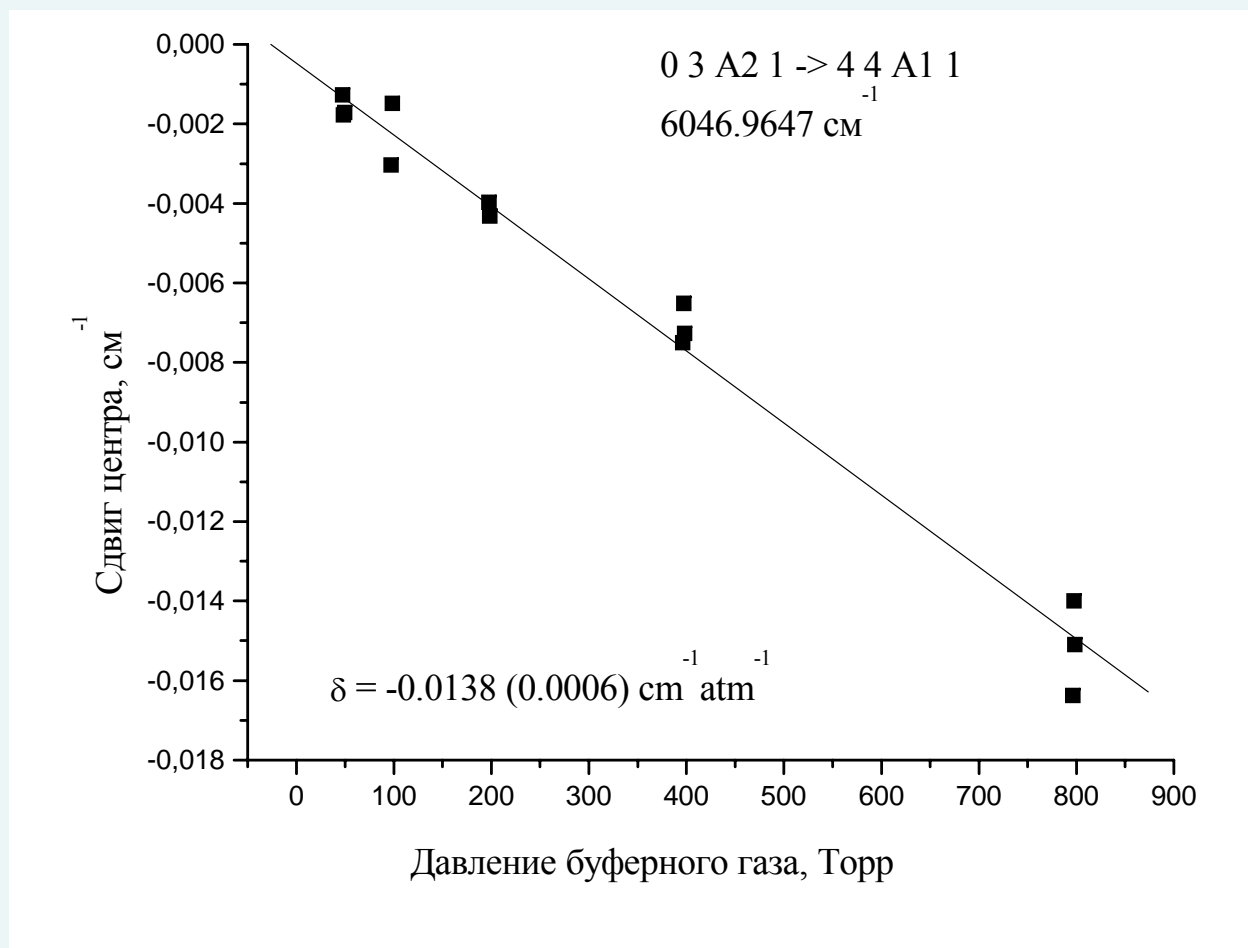
Зависимость сдвига компоненты 6046.9420 cm^{-1} CH_4 от давления буферного газа SF_6 .



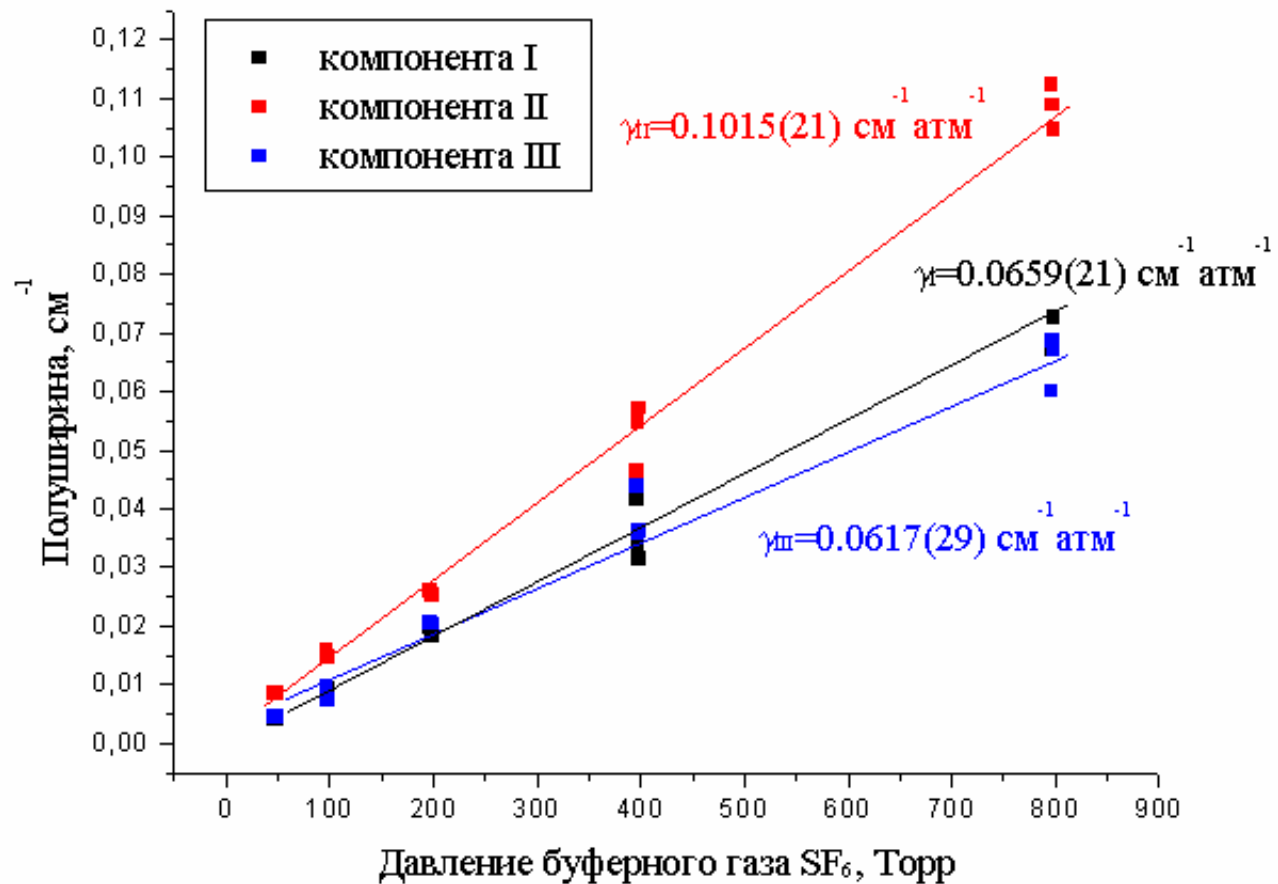
Зависимость сдвига компоненты триплета $6046.9527 \text{ cm}^{-1}$ CH_4 от давления буферного газа SF_6 .



Зависимость сдвига компоненты 6046.9648 cm^{-1} CH_4 от давления буферного газа SF_6 .



Полуширины компонент триплета R(3) 6046.9420 cm^{-1} CH_4 .



**Измеренные и вычисленные значения полуширин и сдвигов
компонент триплета $6046.96 \text{ см}^{-1} \text{ CH}_4$ при уширении
давлением SF_6 . Значения даны в mk/atm .**

	0 3 F2 1 → 4 4 F1 142^{a)} 6046.9420 (I)	0 3 F1 1 → 4 4 F2 142^{a)} 6046.9527 (II)	0 3 A2 1 → 4 4 A1 1^{a)} 6046.9647 (III)
Полуширина, эксп.	74.1±4.4	95.1±2.9	65.4±2.2
Полуширина, расч.	68	68	68
Сдвиг, эксп.	-15.4±0.8	-13.7±0.9	-13.6±0.8
Сдвиг, расч.	-36	-36	-36
Средние значения			
Полуширина, эксп.	78.2		
Полуширина, расч.	68		
Сдвиг, эксп.	-14.2		
Сдвиг, расч.	-36		

а) Квантовые числа состояний $P J C n$, где P – номер подгруппы, J – квантовое число углового момента, C – тип симметрии, n – номер уровня данной симметрии в порядке возрастания.

Выводы и дальнейшие исследования

- **Измерения с высоким спектральным разрешением и отношением сигнал/шум позволяют восстанавливать индивидуальные параметры компонент мультиплетов**
- **Внутримолекулярные эффекты, интерференция линий оказывают сильное влияние на полуширину и сдвиг линий в мультиплетах**
- **Необходимо использовать более точные волновые функции, учитывающие симметрию молекулы**

- Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 04-03-32627).
- Авторы выражают благодарность Никитину А.В. за предоставление данных о квантовой идентификации линии 6046.96 см^{-1} CH_4