

用可调谐二极管激光光谱仪观测 3657— 3708 cm^{-1} 区域 CO_2 高分辨振转光谱

张宝书 黄瑞平 刘蕙芳
沈惠华 沈之焯 张存浩

(中国科学院大连化学物理研究所)

1981年12月15日收到

提 要

用可调谐二极管激光光谱仪观测到 3657—3708 cm^{-1} 区域内 CO_2 各种同位素分子的 9 个振转谱带. 首次观测到 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 的 10011—00001 谱带和 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 的 11111—01101 谱带, 对其余 7 个谱带则扩充了其观测振转线的数目. 用最小二乘方拟合法计算了各谱带的光谱常数, 发现 CO_2 分子常数表中^[11,12] $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 的 10011—00001 谱带中心 ν_0 的计算值比本实验观测值大 0.287 cm^{-1} , 而 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 的 11111—01101 谱带中心 ν_0 的计算值则比本实验观测值小 0.048 cm^{-1} .

一、引 言

五十年代 Courtoy^[1,2] 已对 CO_2 红外光谱进行了系统的研究. 在此基础上, 1966 年 Gordon 和 McCubbin^[3] 对 2.8 μm 附近 CO_2 的高分辨振转光谱做了专门的研究, 观测到 3657—3708 cm^{-1} 区域 CO_2 各种同位素分子的 7 个振转谱带. 以后, 1971 年, Oberly 和 Jones 等^[4] 用 ^{18}O 富集的 CO_2 样品也观测到 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 的一个谱带, 结果与 Gordon 和 McCubbin 符合很好. 1977 年, Sakai 等^[5] 研究了高温 (625K) 下 3500—3770 cm^{-1} 区域 CO_2 的高分辨光谱, 他们报道的带中心 ν_0 也都同 Gordon 和 McCubbin 的结果相一致, 但由于高温下 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 的“热带”增强, 他们没有观测到其它同位素分子的谱带.

大量的实验结果推动了理论工作的进展. 七十年代里 Chedin 和 Cihla 等^[6-10] 对 CO_2 红外光谱的理论计算进行了深入的研究, 他们的计算结果与已有的实验结果符合很好.

鉴于 CO_2 红外吸收光谱的重要意义, 美国空军坎布里奇实验室 (AFCRL) 组织了相当的人力专门收集和整理 CO_2 等分子的红外吸收光谱数据. 这已由 McClatchey, Benedict 和 Rothman 等人汇编成为详尽的分子常数表^[11,12]. 该表列出了 CO_2 的几乎所有红外吸收谱带的光谱常数, 其中包括他们所能收集到的所有实验数据, 而对于暂时还没有实验结果的谱带也列出了用 Chedin 和 Cihla 等的方法计算的结果.

从 McClatchey, Benedict 和 Rothman 等人的表中可以看到, 在 3657—3708 cm^{-1} 区域

还有一些 CO_2 的吸收谱带没有观测的结果。我们希望我们的工作能够进一步完善 CO_2 红外吸收光谱的实验数据。

二、实 验

实验中所用的可调谐二极管激光光谱仪如图 1 所示^[13]。改变二极管激光器的工作电流和致冷温度可使激光频率在一定范围内连续变化,因此在确定温度下使电流在一定范围变化即可实现激光频率的扫描。光栅可粗略确定到达探测器的激光的频率,谱线的精确定位则靠标准具扫描。测量时先把样品池置于光路中,扫描后得到样品光谱图如图 3

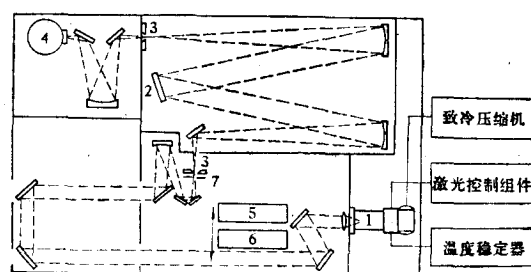


图 1 可调谐二极管激光光谱仪 1 为二极管激光器; 2 为光栅; 3 为狭缝; 4 为红外探测器; 5 为气体样品池; 6 为标准具; 7 为斩波器

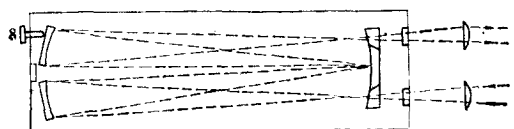


图 2 White 型长光程样品池
8 为微调螺旋

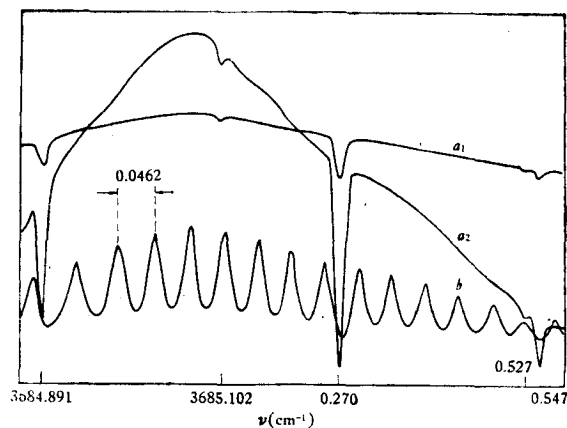


图 3 光谱图示例 a_1 是用 16 cm 短光程样品池测得的 CO_2 光谱; a_2 是用 White 型长光程样品池测得的 CO_2 光谱; b 是标准具扫描图形

中 a 所示;然后把样品池移出光路并使标准具置于光路中,在同样条件下重复扫描则得到标准具扫描图形如图 3 中 b 所示. 标准具图形上相邻两峰间的频率差是已知的,所以如果该图中有一条谱线是频率已知的标准谱线,则图中所有谱线的频率都可以确定.

为了测量弱的吸收线,实验中采用了 White 型长光程样品池(图 2). 用微调螺旋可调节吸收光程的长度,本实验一般采用 4—68m 的吸收光程.

为了排除杂质的干扰,实验中先后使用了两种不同来源的 CO_2 样品. 一种是碳酸钠加硫酸制得,用五氧化二磷除水. 另一种是钢瓶装的 CO_2 气体,用硅胶和分子筛除水,再用活性炭吸收可能存在的有机杂质. 两种样品所得结果相同.

因为水汽在这一区域吸收很强,两种样品的光谱图中都有水汽吸收线出现. 我们就用水汽的标准吸收线做光谱定位的标准,其精度为 0.001cm^{-1} [14]. 这一区域内 CO_2 最强的谱带,即 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 的 10011—00001 谱带,很多文献都有报道[3,11,12],而且结果互相符合(表 6),因此在距水标准线较远的地方我们也采用这一谱带的谱线做频率标准.

实验在室温下进行. CO_2 样品的压力为 0.5—2 torr. 测得的 CO_2 谱线的线宽为 0.009cm^{-1} (图 3),已接近室温下的多普勒极限(0.007cm^{-1}).

三、结果与分析

观测到 McClatchey, Benedict 和 Rothman 等人表中[11,12]列出的 CO_2 在 3657—3708 cm^{-1} 区域有吸收的 9 个较强的谱带,即 Gordon 和 McCubbin 所观测的 7 个谱带和本实验首次观测的 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 的 10011—00001 带和 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 的 11111—01101 带. 表 1 列出了这 9 个谱带,其中前 7 个谱带是 Gordon 和 McCubbin 等人已观测到的, S_V^0 是 McClatchey, Benedict 和 Rothman 等人的表中给出的,可表征各谱带的相对强度.

表 1 观测谱带及本实验扩充的振转线数目

分 子	谱 带	$\nu_0(\text{cm}^{-1})$		S_V^0 ($10^{-22}\text{cm}^{-1}/$ $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$)	本实验扩充的 振转线数目
		a	b		
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	10011—00001	3714.781		15000	2
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	11111—01101	3723.249		1135	25
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	10011—00001	3632.917		160	10
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	12211—02201	3726.647		48.5	15
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	10011—00001	3675.130	3675.130	47.8	7
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	20012—10002	3692.418	3692.428	42.4	22
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	20011—10001	3711.437		35.2	16
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	10011—00001	3693.640	3693.353	10.2	(新观测谱带)
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	11111—01101	3683.762	3683.810	3.884	(新观测谱带)

a 为 McClatchey, Benedict 和 Rothman 等人表中的数值.

b 为本实验观测值.

我们观测了 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 10011—00001 谱带 P 支各振转线的相对强度,结果如图 4 所示. 图中竖实线的高度是观测值, X 的位置是按相对强度 $I \propto \nu(J' + J'' + 1)e^{-BJ''(J''+1)hc/kT}$ 计

算的结果。从图中看到,观测的各振转线相对强度基本符合这一谱带各振转线强度的分布规律。但普遍的偏向是高 J 值端观测值偏大,低 J 值端观测值偏小,这是因为器壁的吸附会使 CO₂ 样品浓度随在长光程样品池中放置的时间而逐渐变小,而我们的观测是从高 J 值端开始,共用了 6 天时间。

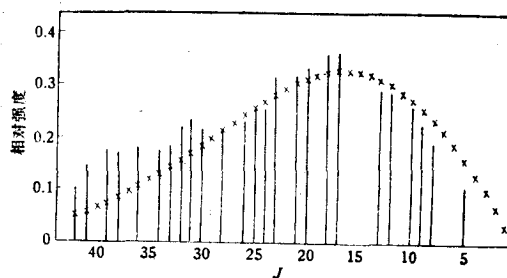


图 4

CO₂ 分子的 P 支和 R 支振转线频率可表为

$$\begin{aligned} \nu(m) = & \nu_0 - B'l_2'^2 + B''l_2''^2 - D'l_2'^4 + D''l_2''^4 \\ & + (B' + B'' + 2D'l_2'^2 + 2D''l_2''^2)m \\ & + (B' - B'' - D' + D'' + 2D'l_2'^2 - 2D''l_2''^2)m^2 \\ & - 2(D' + D'')m^3 - (D' - D'')m^4. \end{aligned}$$

对于 P 支, $m = -J$; 对于 R 支, $m = J + 1$. 我们按上式用最小二乘法拟合计算了两个新观测谱带的光谱常数 ν_0 , B' , B'' , D' 和 D'' (表 2), 并用所得光谱常数反过来计算了各振转线频率, 以便同观测值相比较(表 3—5).

表 2 新观测谱带的光谱常数

分 子	谱 带		ν_0	B'	B''	D'	D''
¹² C ¹⁶ O ¹⁷ O	10011-00001	a	3693.353	0.375752 ¹⁾	0.378623 ¹⁾	1.01 × 10 ⁻⁷ ¹⁾	1.20 × 10 ⁻⁷ ¹⁾
		b	3693.640	0.375754	0.3786143	1.06 × 10 ⁻⁷	1.252 × 10 ⁻⁷
¹² C ¹⁶ O ¹⁸ O	11111-01101 ($c-c$)	a	3683.810	0.365714	0.368567	²⁾	²⁾
		b	3683.762	0.365716	0.368607	1.05 × 10 ⁻⁷	1.20 × 10 ⁻⁷
	11111-01101 ($d-d$)	a	3683.810	0.366646	0.369199	²⁾	²⁾
		b	3683.762	0.366568	0.369152	1.00 × 10 ⁻⁷	1.207 × 10 ⁻⁷

a 为本实验结果。

b 为 McClatchey, Benedict 和 Rothman 等人表中的数值。

1) 若目的在求出 B , D 值, 拟合中 B'' , D'' 应采用文献值, 因本实验观测的 J 值不够高, 我们不认为我们的 B , D 值比文献更准确。但从表 3—5 可看到, 在本实验观测的范围内, 尚未明显反映出 B , D 值差异的影响。

2) 观测 J 值不够高, 不足以确定 D' 和 D'' 。

3) 此表及以下各表中频率单位均为 cm⁻¹。

对于过去已观测到的 7 个谱带, Gordon 和 McCubbin 等的观测结果和 McClatchey, Benedict 和 Rothman 等人表中的数值都同我们的实验相一致(表 6)。

表3 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 10011-00001 谱带各振转线频率

J	P(J)			R(J)		
	σ	$(\sigma - c_1) \times 10^3$	$[\sigma - (c_2 - 0.287)] \times 10^3$	σ	$(\sigma - c_1) \times 10^3$	$[\sigma - (c_2 - 0.287)] \times 10^3$
0				3694.099 ¹⁾	-6	-5
1				94.847 ¹⁾	-4	-2
2				95.588 ¹⁾	-3	-1
3				96.321 ¹⁾	-4	-3
4				97.053 ¹⁾	-1	0
5	3689.509	-1	0	97.774	-2	-2
6	88.720 ¹⁾	-4	-3	98.496 ¹⁾	2	3
7	87.933	0	1	99.202	-3	-2
8	87.136	1	1	99.908	-3	-2
9	86.338 ¹⁾	5	6	3700.612	1	2
10	85.527 ¹⁾	3	3	01.308	3	4
11	84.710	0	1			
12	83.890	0	0	02.677	1	1
13	83.064	0	0	03.353	0	0
14	82.234	1	1			
15	81.396	0	0	04.691	1	2
16	80.555	1	1	05.351	1	1
17	79.704	-2	-2	06.009 ¹⁾	4	5
18	78.854	2	2			
19	77.990 ¹⁾	-3	-3			
20	77.126	-2	-2	07.931	-2	-1
21	76.260	3	2	08.556	1	2
22	75.380	-1	-2			
23	74.497 ¹⁾	-3	-3			
24	73.612	-1	-1			
25	72.720	0	0			
26	71.820	-2	-2			
27	70.915	-3	-4			
28	70.010	1	0			
29	69.093 ¹⁾	-1	-2			
30	68.175	1	0			
31	67.247	-2	-3			
32	66.317	-1	-2			
33	65.380	-2	-3			
34	64.441	1	0			
35	63.492	-1	-3			
36	62.542	2	0			
37	61.584	1	-1			
38	60.622	3	0			
39	59.650	-1	-4			
40	58.676	-1	-4			
41	57.696	-3	-6			
42	56.714	0	-4			

σ 为本实验观测值.

c_1 为本实验求得光谱常数的计算值.

c_2 为用文献 [12] 光谱常数的计算值.

1) 这些谱线虽可分辨,但距其它谱线较近,频率值可能受影响,在拟合时未用.

2) 平均偏差: $\frac{1}{n} \sum |\sigma - c_1| = 0.0018\text{cm}^{-1}$, $\frac{1}{n} \sum |\sigma - (c_2 - 0.287)| = 0.0019\text{cm}^{-1}$.

表4 ¹²C¹⁶O¹⁸O 11111-01101 (c-c) 带各振转线频率
(o, c₁, c₂ 意义同表3)

J	P(J)			R(J)		
	o	(o-c ₁)×10 ³	[o-(c ₂ +0.048)] ×10 ³	o	(o-c ₁)×10 ³	[o-(c ₂ +0.048)] ×10 ³
1						
2	3682.328	-6	-5	3685.995	4	5
3						
4						
5	80.070	-1	1			
6	79.306	1	3			
7	78.535	1	4	89.507	2	5
8	77.759	2	5	90.189	-2	1
9	76.976	2	6	90.877	6	10
10	76.185	-1	4			
11				92.206	-9	-2
12				92.878	0	8
13	73.782	-4	2			
14						
15				94.836	3	15
16	71.334	2	7			
17	70.510	3	12			
18	69.675	2	12	96.734	-3	14
19				97.362	2	20
20	67.992	3	16			
21	67.133	-5	9	98.590	0	22
22	66.282	1	15			

1) 平均偏差: $\frac{1}{n} \sum |o - c_1| = 0.0027 \text{cm}^{-1}$, $\frac{1}{n} \sum |o - (c_2 + 0.048)| = 0.0085 \text{cm}^{-1}$ 表5 ¹²C¹⁶O¹⁸O 11111-01101 (d-d) 带各振转线频率
(o, c₁, c₂ 意义同表3)

J	P(J)			R(J)		
	o	(o-c ₁)×10 ³	[o-(c ₂ +0.048)] ×10 ³	o	(o-c ₁)×10 ³	[o-(c ₂ +0.048)] ×10 ³
1						
2	3682.328	-2	-3	3685.995	-2	-2
3	81.580	-2	-3			
4						
5	80.070	1	0			
6	79.306	0	0			
7	78.535	-2	-2	89.536	1	3
8				90.228	0	3
9	76.988	5	5			
10	76.199	0	1	91.604	7	11
11	75.404	-6	-4	92.270	-4	1
12				92.946	0	6

表5 (续)

J	P(J)			R(J)		
	σ	$(\sigma - c_1) \times 10^3$	$[\sigma - (c_2 + 0.048)] \times 10^3$	σ	$(\sigma - c_1) \times 10^3$	$[\sigma - (c_2 + 0.048)] \times 10^3$
13	73.813	-3	-1	93.611	-1	5
14	73.012	0	3			
15	72.199	-3	1	94.926	-4	3
16				95.588	7	15
17	70.567	-1	4			
18	69.746	2	8	96.865	-3	6
19						
20	68.080	1	8	98.129	-5	5
21	67.240	0	8	98.759	0	10
22	66.400	5	14	99.378	-2	10
23	65.552	7	16	99.994	-1	11
24	64.690	0	10			
25	63.829	-2	9	3701.213	4	16
26	62.967	1	12			
27	62.092	-4	7			
28	61.220	-1	10	02.993	1	13
29	60.341	-1	12			
30	59.455	-2	10	04.153	-1	10
31						
32	57.674	2	14			
33						
34				06.420	3	10

1) 平均偏差: $\frac{1}{n} \sum |\sigma - c_1| = 0.0023 \text{cm}^{-1}$, $\frac{1}{n} \sum |\sigma - (c_2 + 0.048)| = 0.0071 \text{cm}^{-1}$

表6 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 10011-00001 谱带观测谱线

J	P(J)			J	P(J)		
	a	b	c		a	b	c
8	3708.363	3708.363	3708.361	36	3682.763	3682.763	3682.764
10	06.693	06.693	06.693	38	80.757	80.757	80.754
12	05.004	05.004	05.000	40	78.724		78.723
14	03.289	03.289	03.283	42	76.668	76.668	76.666
16	01.542	01.542	01.540	44	74.587	74.587	74.587
18	3699.777	3699.777	3699.772	46	72.486	72.486	72.485
20	97.981	97.981	97.980	48	70.363	70.363	70.360
22	96.163	96.163	96.163	50	68.210	68.210	68.213
24	94.324	94.324	94.322	52	66.045	66.056	66.044
26	92.461	92.477	92.456	54	63.850	63.850	63.852
28	90.568		90.565	56	61.635	61.648	61.639
30	88.650	88.650	88.651	58	59.402	59.402	59.405
32	86.711	86.711	86.713	60	57.146	57.154	57.149
34	84.750	84.750	84.750				

a 为本实验观测值。

b 为文献[3]观测值。

c 为用文献[12]光谱常数的计算值。

1) 平均偏差: $\frac{1}{n} \sum |a - c| = 0.0022 \text{cm}^{-1}$, $\frac{1}{n} \sum |b - c| = 0.0032 \text{cm}^{-1}$

值得注意的是两个新观测谱带的 ν_0 , McClatchey, Benedict 和 Rothman 等人^[11,12]表中所列的计算值都与我们的观测值有明显的偏差,如表2—5所示。我们测得 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 10011—00001 谱带的 ν_0 为 3693.353 cm^{-1} , 而该表中数值为 3693.640 cm^{-1} , 即比我们的观测值大 0.287 cm^{-1} 。我们测得 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 11111—01101 谱带的 ν_0 为 3683.810 cm^{-1} , 而该表中的数值是 3683.762 cm^{-1} , 即比我们的观测值小 0.048 cm^{-1} 。

由于 McClatchey, Benedict 和 Rothman 等人表中的计算值是根据 Cihla 和 Chedin^[6-10]的方法反复迭代求出的,迭代计算要靠与已有实验数据相比较才能不断提高其精度,而 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 和 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ (特别是 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$) 已有的实验数据又比较少,因此两个新观测谱带 ν_0 的计算值与我们的观测值有些偏差是容易理解的。希望实验数据的不断积累将有助于理论计算的进展。

工作中得到胡皆汉、赵洪滨和崔铁基等同志的热情帮助,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] C. P. Courtoy, *Can. J. Phys.*, **35**(1957), 608.
- [2] C. P. Courtoy, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles* (1), **73**(1959), 5.
- [3] H. R. Gordon and T. K. McCubbin, *J. Mol. Spectrosc.*, **19**(1966), 137.
- [4] Ralph Oberly, K. Narahari Rao, L. H. Jones and Maxwell Goldblatt, *J. Mol. Spectrosc.*, **40**(1971), 356.
- [5] H. Sakai, High Resolution Spectra of CO_2 in the $3500\text{--}3770\text{ cm}^{-1}$ Region at 625 K (AFGL-TR-77-0039, 1977).
- [6] Z. Cihla and A. Chedin, *J. Mol. Spectrosc.*, **40**(1971), 337.
- [7] Z. Cihla, Theory of Transformations in Molecular Physics, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, (1972).
- [8] A. Chedin and Z. Cihla, *J. Mol. Spectrosc.*, **45**(1973), 475.
- [9] A. Chedin and Z. Cihla, *J. Mol. Spectrosc.*, **47**(1973), 542.
- [10] Z. Cihla and A. Chedin, *J. Mol. Spectrosc.*, **47**(1973), 531.
- [11] R. A. McClatchey, W. S. Benedict *et al.*, AFGL-TR-73-0096, (1973).
- [12] L. S. Rothman and W. S. Benedict, *Appl. Opt.*, **17**(1978), 2605.
- [13] K. W. Nill, *Laser Focus*, **13**(2)(1977), 32.
- [14] A. R. H. Cole, ed., Table of Wavenumbers for the Calibration of Infra-red Spectrometers (Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, 2nd., ed., 1977).

TUNABLE DIODE LASER SPECTROSCOPY OF CO_2 IN THE 3657—3708 cm^{-1} REGION

Zhang Bao-shu Huang Rui-ping Liu Hui-fang
Shen Hui-hua Shen Zhi-ye Zhang Cun-hao
(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Nine vibration-rotational bands of various isotopic species of CO_2 have been assigned in the $3657\text{--}3708\text{ cm}^{-1}$ region using a tunable diode laser spectrometer. Two of these bands, i.e. the 10011—00001 of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ and the 11111—01101 of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ were observed for the first time. The now accepted calculated value^[11,12] of the 10011—00001 band originated from $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{17}\text{O}$ is found to deviate from our observed value by 0.287 cm^{-1} and that of the 11111—01101 band originated from $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ by 0.048 cm^{-1} .