

$^{13}\text{CH}_4$ 分子 ν_3 振动带空气和氮气加宽系数温度依赖性研究

马宏亮 孙明国 刘安雯 Aurore Vicet 陈卫东 曹振松 王贵师 刘强 高晓明 饶瑞中

Temperature dependence of air- and N_2 - broadening coefficients in the ν_3 band of $^{13}\text{CH}_4$

Ma Hong-Liang Su Ming-Guo Liu An-Wen Aurore Vicet Chen Wei-Dong Cao Zhen-Song Wang Gui-Shi Liu Qiang Gao Xiao-Ming Rao Rui-Zhong

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 153301 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.153301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.153301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I15>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

近三相点氮分子固体的低温红外吸收特性研究

[Infrared absorption characteristics of solid nitrogen at near-triple point temperatures](#)

物理学报.2015, 64(7): 073301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.073301>

基于波长调制光谱技术的线宽测量理论及其应用研究

[Theoretical and applied researches on measuring line width in wavelength modulation spectroscopy](#)

物理学报.2015, 64(5): 053301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.053301>

可调谐二极管激光吸收光谱测量真空环境下气体温度的理论与实验研究

[Theoretical and experimental study of measuring gas temperature in vacuum environment using tunable diode laser absorption spectroscopy](#)

物理学报.2014, 63(8): 083301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.083301>

基于可调谐半导体激光吸收光谱的酒精蒸汽检测方法

[Ethanol vapor measurement based on tunable diode laser absorption spectroscopy](#)

物理学报.2014, 63(4): 043301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.043301>

低温下氘分子红外吸收特性研究

[Infrared absorption of deuterium molecules at low temperature](#)

物理学报.2014, 63(2): 023301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.023301>

$^{13}\text{CH}_4$ 分子 ν_3 振动带空气和氮气加宽系数 温度依赖性研究*

马宏亮¹⁾⁵⁾ 孙明国¹⁾⁵⁾ 刘安雯²⁾ Aurore Vicet³⁾ 陈卫东⁴⁾ 曹振松^{1)†}
王贵师¹⁾ 刘强¹⁾ 高晓明¹⁾ 饶瑞中¹⁾

1)(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 中国科学院大气成分与光学重点实验室, 合肥 230031)

2)(合肥微尺度物质科学国家实验室, 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

3)(Université Montpellier 2, Campus St Priest, IES Institut d'Electronique et des Systèmes, 860 rue de St Priest. 34095 Montpellier cedex 5, France)

4)(Laboratoire de Physicochimie de l'Atmosphère, Université du Littoral Côte d'Opale, 189A, Av. Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France)

5)(中国科学院大学, 北京 100049)

(2014年12月17日收到; 2015年3月29日收到修改稿)

采用中红外波段连续可调谐二极管激光器和自行研制的低温吸收池, 测量了温度为 296 K, 252 K, 213 K, 173 K 时, 3.38 μm 附近 $^{13}\text{CH}_4$ 分子的四条跃迁谱线的氮气和空气加宽光谱; 首次通过实验获得空气和氮气对 $^{13}\text{CH}_4$ 分子的碰撞加宽系数, 以及谱线加宽系数的温度依赖系数. 实验过程中, 利用 Voigt 线型对所测量的光谱进行拟合. 实验结果表明, 氮气和空气对 $^{13}\text{CH}_4$ 分子的碰撞诱导加宽系数随温度的降低而增大; 相同温度下, 氮气对 $^{13}\text{CH}_4$ 分子的碰撞加宽系数普遍大于空气加宽系数. 实验数据为地球和外星体大气遥感探测提供了依据.

关键词: 红外光谱, $^{13}\text{CH}_4$, 碰撞加宽系数, 温度依赖系数

PACS: 33.20.Ea, 33.20.Tp, 33.70.Jg

DOI: 10.7498/aps.64.153301

1 引言

甲烷是地球大气、外星体和泰坦大气的重要组成部分之一^[1], 其广泛存在于太阳系其他星体以及彗星上^[2]. 在地球大气层中, 甲烷是仅次于二氧化碳的温室气体; 自从工业革命以来, 地球大气中甲烷的浓度增加了 1.5 倍^[3]. 虽然大气中的二氧化碳含量高于甲烷, 但有研究^[4,5]表明单个甲烷分子造成的温室效应强于二氧化碳分子. 与二氧化碳分子一样, 甲烷分子造成的温室效应对于地球气候的辐射平衡有较大的影响^[5], 同时, 在对流层及平流层臭氧的化学反应过程以及地球生物圈的碳循环过

程中甲烷也起着重要的作用^[5,6]. 目前, 利用光学遥感技术观测地球和外星体大气层的吸收光谱是人类了解地球大气和一些外星体大气变化的主要手段之一. 准确测量甲烷光谱参数有利于更加详尽的掌握甲烷的光学遥感光谱信息, 可以帮助进一步了解地球气候变化和大气化学反应过程, 以及应用于天文学、星际学等领域.

国内外多个研究小组对甲烷及其主要同位素分子的红外光谱进行了广泛研究^[7-13]. Mondelain^[7]小组给出了 90—296 K 间 2926—2928 cm^{-1} 4 条 $^{12}\text{CH}_4$ 吸收谱线的氮气加宽系数; Varanasi 组^[11]报道了 200—300 K 间 3 条 $^{12}\text{CH}_4$ 分子 ν_3 振动带吸收谱线的空气加宽系数. 最近, Mar-

* 国家自然科学基金青年基金 (批号: 41205021) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zscas@aiofm.ac.cn

tin^[12] 小组报道了 $^{13}\text{CH}_4$ 分子 ν_4 振动带常温及低温下 (273—173 K) 氮气和氧气的碰撞加宽系数. Antony 小组^[13] 通过模型计算获得了 225—296 K 之间甲烷 ν_3 振动带近 4000 条吸收谱线的氮气、氧气和空气加宽系数, 但缺乏对 $^{13}\text{CH}_4$ 分子 ν_3 振动带吸收谱线的变温实验研究. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素丰度比的测量有助于探寻甲烷的形成过程以及形成源头^[2]; $^{13}\text{CH}_4$ 甲烷同位素在地球自然界的丰度约为 1.11%, 可以通过该分子的中红外波段的吸收谱线实现 $^{13}\text{CH}_4$ 的浓度探测; 大气温度条件下的氮气和空气对 $^{13}\text{CH}_4$ 的碰撞加宽系数高精度实验数据一方面有助于提高 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素丰度比测量的精度, 另一方面有助于建立和完善红外遥感探测及大气辐射模型, 了解地球气候变化和碳循环过程. 本文利用自行研制的低温吸收池和 TD-LAS (tunable diode laser absorption spectroscopy) 光学系统, 测量了室温至 173 K 的 $^{13}\text{CH}_4$ 分子位于 2958.1477, 2958.2036, 2958.4245, 2958.5254 cm^{-1} 处的四条跃迁的氮气和空气混合吸收谱线; 获得了这四条跃迁在不同温度下的氮气和空气碰撞诱导加宽系数, 以及加宽系数的温度依赖系数 n ; 并把所得空气展宽实验数据与 HITRAN2012 数据库 (计算值) 进行了对比分析.

2 实验装置

2.1 实验装置和过程

实验装置如图 1 所示, 光源采用 Nanoplus 公司研制的分布反馈式二极管激光器 (DFB). 该激光器中心波长工作在 3.38 μm , 最大输出功率可达 2.3 mW, 频率扫描范围为 2953—2963 cm^{-1} . 实验中所用样品池^[14] 的吸收程长为 16.0 cm, 和杜瓦瓶一起封装在真空隔热腔内. 杜瓦瓶中的液氮流经嵌在样品池壁上的螺旋管从而使样品池中的样品气体达到目标温度. 样品池内的温度由安装在池壁上的两个 PT100 来监测, 池内压力由两款量程分别为 10 kPa (型号: ZKJ-230Z, 生产厂家: 上海振太, 精度: $\pm 0.25\%$) 和 100 kPa (型号: ZKJ-240Z, 生产厂家: 上海振太, 精度: $\pm 0.25\%$) 电容薄膜压力计监测.

激光器的温度和电流由 LDC-3724 B 激光控制器控制. 为精确获得 $^{13}\text{CH}_4$ 的吸收光谱, 将激光器的温度固定在 7.5 $^\circ\text{C}$, 通过 GPIB 卡控制扫描激光器的电流值, 使激光器的输出波长范围覆盖所选的 $^{13}\text{CH}_4$ 4 条吸收线, 电流扫描步长为 0.1

mA. 激光束由分束镜分成两束, 其中一束光 (约占光束总功率的 5%) 传输通过样品池, 然后由会聚透镜 (CaF_2) 聚焦在探测器 (Vigo, PVI-4 TE-3.4) 上, 探测器输出的信号由采集卡 (NI, USB6356) 采集并存储到计算机; 另一束光 (约占光束总功率的 95%) 传输到波长计 (Bristol 621 B) 测量激光器的波长. 实验中, 配制样品气体用到的气体分别为: $^{13}\text{CH}_4$: 99.9% (生产厂家: Cambridge Isotope Laboratories, Inc), 氮气: 99.99% (生产厂家: 南京特气), 干空气: 99.99% (生产厂家: 南京特气). 实验测量时, 先让样品池内所测气体的压力及温度稳定 (达到目标温度后至少停留 0.5 h) 后再进行吸收光谱的测量.

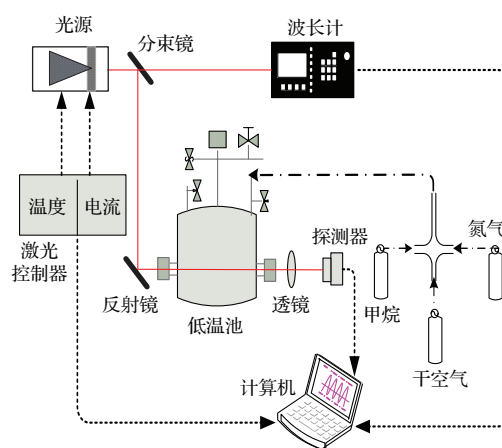


图 1 实验装置图

Fig. 1. Schematic setup of the experiment.

2.2 波长计的准确度和重复率

实验中所用波长计的测量范围为 2—12 μm , 波长计的绝对准确度为 ± 1 ppm, 重复率为 ± 0.1 ppm. 测量谱线碰撞加宽系数需要知道波长计在吸收谱线位置处的准确度和重复率, 这可以通过测量 $^{13}\text{CH}_4$ 分子在低压下的四条谱线来获得. 多次测量四条跃迁的低压吸收谱线, 采用高斯线型拟合得到谱线频率位置, 如图 2 所示; 通过计算得到每条跃迁谱线频率位置的平均值与统计误差. 把 Hitran2012 数据库^[15] 中谱线频率位置与波长计多次测量平均值的差值作为波长计的准确度, 如图 3 (a) 中五星所示; 把波长计多次测量值的统计误差作为波长计的重复率, 如图 3 (b) 中圆球所示.

$T = 296$ K, $P = 20$ Torr (1 Torr = 1.33×10^2 Pa) 时, 2958.2036 cm^{-1} 处 $^{13}\text{CH}_4$ 的空气展宽为 0.0015 cm^{-1} (计算所使用数据来自于 Hitran2012

数据库), 如图 3(a) 所示, 波长计给出的谱线位置相对于 Hitran2012 数据库存在一个很小的稳定的偏差(H-M: Hitran2012 减去实验平均值), 数据处理时微移谱线位置可以消除这种影响. 由图 3(b) 可知波长计的重复率小于 10^{-3} cm^{-1} 量级, 可以满足测量 $^{13}\text{CH}_4$ 谱线碰撞展宽的需要.

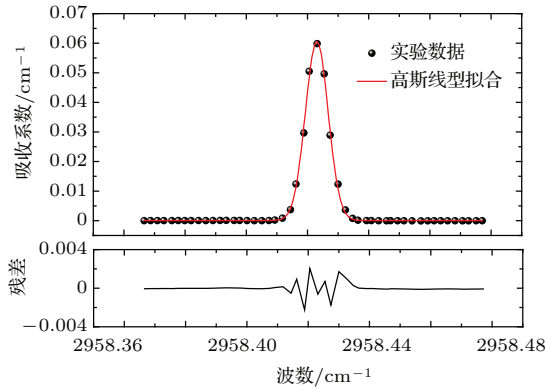


图 2 高斯线型拟合吸收谱线

Fig. 2. Spectrum fitted by Gauss profile.

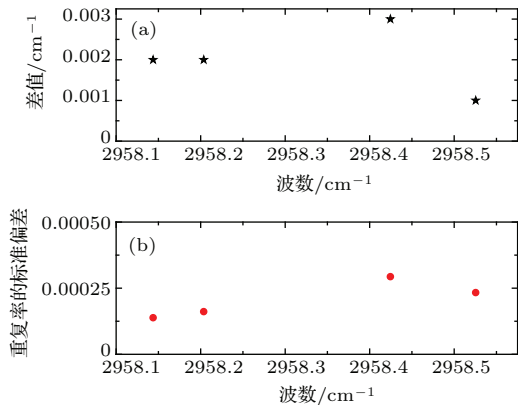


图 3 (a) 波长计准确度; (b) 重复率

Fig. 3. (a) The accuracy of wavemeter; (b) the precision of wavemeter.

2.3 激光器特性

激光器工作电流由自编的软件和 GPIB 卡控制, 激光器注入电流从 120 mA 到 155 mA 以 0.1 mA 的步长递增, 为了保证波长计读数的稳定性, 步进时间间隔为 1 s. 为衡量激光器波长随电流变化的关系, 实验期间, 记录了多组激光器波长与相应电流的数据, 并采用以下公式对所得实验数据进行线性拟合:

$$\text{Wavelength} = a_0 + a_1 \times \text{current}. \quad (1)$$

如图 4(a) 所示, 拟合结果表明激光器的频率与注入电流之间有很好的线性关系; 图 4(b) 为统

计的 12 天 91 组 a_1 的数值, 计算得其标准偏差为 4.05×10^{-5} , a_1 的数值波动很小. 以上结果说明, 在相同的电流扫描范围内, 激光器的波长具有很好的重复性, 这就使得我们可以在不同的实验条件下(变温、变压)多次精确的采集 $^{13}\text{CH}_4$ 分子的吸收光谱, 获得平滑的分子吸收线形, 进而得到更加精确的谱线参数.

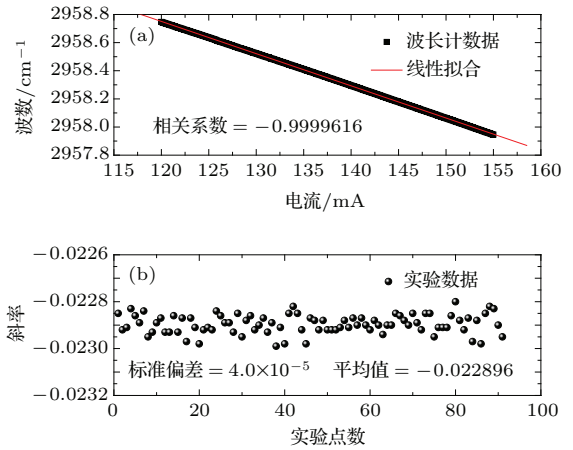


图 4 (a) 激光器温度为 $7.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 注入电流与输出波长的关系; (b) 91 组 a_1 的数值, 平均值及其标准方差

Fig. 4. (a) The relationship between the current and wavenumber of the laser when the temperature was set to $7.5 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) 91 set values of constant (a_1), its the mean and standard deviation are also presented.

3 实验原理

根据朗伯-比尔定律, 频率为 ν , 强度为 $I_0(\nu)$ 的单色光, 通过吸收气体后的光强变为 $I_t(\nu)$, 吸收 $\alpha(\nu)$ 可以表示为

$$\alpha(\nu) = -\ln \left[\frac{I_t(\nu)}{I_0(\nu)} \right]. \quad (2)$$

在极低压强下, 系统的 Doppler 加宽占据主导地位; 在较高压力下碰撞加宽处于主导地位. 当压力处于两者之间时, Doppler 加宽和碰撞加宽都非常明显, 谱线的线型需要结合这两种加宽机理来描述, 即 Voigt 线型. 近年来有大量关于 Voigt 线型函数特性的研究^[16-18], 其表达式为 Lorentzian 线型和 Gaussian 线型的卷积形式, 定义为

$$\begin{aligned} & \phi(\nu, \nu_0) d\nu \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_D(\nu', \nu_0) \cdot \phi_L(\nu - \nu') d\nu' d\nu, \end{aligned} \quad (3)$$

这里我们使用的线型^[18]为

$$\phi_\nu(x, y) = A \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x-t)^2} dt$$

$$=A\text{Re}[W(x,y)], \quad (4)$$

其中, $W(x,y) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{x+iy-t} dt$, $A = \frac{S\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_D\sqrt{\pi}}$, $y = \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D}$, $x = \sqrt{\ln 2} \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D}$. 其中 $\Delta\nu_L$, $\Delta\nu_D$ 分别是碰撞半宽和多普勒半宽. 式中多普勒半高半宽 $\Delta\nu_D$ 为

$$\Delta\nu_D = 3.58117 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{T/M}, \quad (5)$$

M 为吸收气体的分子量, T 为测量时的温度, ν_0 为谱线位置.

吸收气体分子的碰撞加宽 $\Delta\nu_L$ 可分为自加宽和其他分子的碰撞加宽, 表达式为

$$\Delta\nu_L = P_{\text{self}} \cdot \gamma_{\text{self}} + P_{\text{out}} \cdot \gamma_{\text{out}}, \quad (6)$$

其中 P_{self} 为吸收气体分压, P_{out} 为其他分子气体分压; γ_{self} 为自加宽系数, γ_{out} 为外加宽系数. 当吸收气体的分压远远小于其他加宽气体的分压时, 可以忽略 $P_{\text{self}} \cdot \gamma_{\text{self}}$ 对碰撞加宽的贡献, (6) 式可以简化为

$$\Delta\nu_L = P_{\text{out}} \cdot \gamma. \quad (7)$$

对任意的碰撞加宽系数 γ 与温度的关系为:

$$\gamma(T) = \gamma(T_0) \left[\frac{T_0}{T} \right]^n, \quad (8)$$

其中 $T_0 = 296$ K 为参考温度, n 为加宽系数的温度依赖系数. γ_{self} 和 γ_{out} 与温度的依赖关系是分别独立存在的. 因此, 根据 (8) 式可以分别求出它们的温度依赖系数.

4 实验结果

4.1 数据处理和结果

为计算光谱的透过率, 需要给出所测量光谱的基线. 采用三次多项式, 拟合远离吸收线中心的数据点, 可获得吸收光谱的基线. 图 5 给出了所记录的光谱与相应基线拟合的例子. 由图可以看出, 三次多项式很好的给出了光谱基线.

实验期间对室内温度进行控制, 在大约 20 min 内, 记录了 3 组吸收光谱. 实验分别记录了五组不同压力下 $\text{N}_2 + {}^{13}\text{CH}_4$ 和 $\text{air} + {}^{13}\text{CH}_4$ 混合气体的吸收光谱, 混合气体的压力范围为 20—120 Torr. 在信号拟合过程中, 吸收谱线在各温度下的多普勒全宽度固定为其理论值, 该值由 (5) 式得到.

图 6 给出了温度为 252 K 时, 压力为 105.2 Torr, $\text{N}_2 + {}^{13}\text{CH}_4$ 在 2958.14377 和 2958.203633 cm^{-1} 处所记录的吸收光谱和相应的 Voigt 线型拟合结果, 谱线位置作为变量进行拟合. 下图为对应的拟合残差. 实验时, ${}^{13}\text{CH}_4$ 在混合气体中所占比例小于 0.5%, 因此, 可采用 (6) 式求得加宽系数. 如图 7 所示: 以 P 为 X 轴, $\Delta\nu_L$ 为 Y 轴, 作散点图, 然后以误差为权重进行线性拟合, 所得斜率值即为加宽系数. 表 1 列出了实验所得的 ${}^{13}\text{CH}_4$ 氮气和空气加宽系数. ν_0 为谱线位置 (来源: Hitran2012), $\nu'_1\nu'_2\nu'_3\nu'_4J'$ 为跃迁谱线上态的振转量子数, $\nu''_1\nu''_2\nu''_3\nu''_4J''$ 为跃迁谱线下态的振转量子数, T 为温度, $\gamma_0^{\text{N}_2}$ 为氮气展宽系数, γ_0^{air} 为空气展宽系数. 从表中数据可以得到: ${}^{13}\text{CH}_4$ 氮气和空气的加宽系数随温度的减小而增加; ${}^{13}\text{CH}_4$ 氮气的加宽系数普遍大于空气加宽系数.

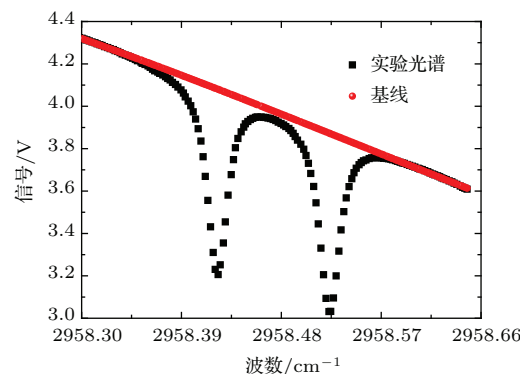


图 5 实验光谱图及相应的基线

Fig. 5. Example of experimental spectrum recorded in this work and the corresponding base line.

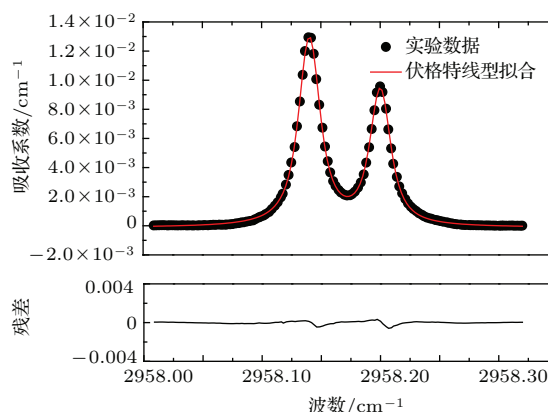


图 6 温度为 252 K, 压力为 105.2 Torr 时, 采用 Voigt 线型拟合的 ${}^{13}\text{CH}_4$ 的氮气加宽光谱 (下图为对应的拟合残差)

Fig. 6. Example of experimental spectrum of $\text{N}_2 + {}^{13}\text{CH}_4$ recorded in this work at $P = 105.2$ Torr and $T = 252$ K, the corresponding fit to Voigt profiles (solid line) and the residual between them (dash line).

表1 不同温度下¹³CH₄的氮气和空气展宽系数; 小括号内的数字表示拟合误差

Table 1. N₂- and air-broadening coefficients of ¹³CH₄ at room and low temperatures. The uncertainty on the parameter γ is the error obtained on the linear regression.

ν_0/cm^{-1}	Upper state $\nu'_1\nu'_2\nu'_3\nu'_4J'$	Lower state $\nu''_1\nu''_2\nu''_3\nu''_4J''$	T/K	Voigt	
				$\gamma_0^{\text{N}_2}/10^{-3}\text{cm}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$	$\gamma_0^{\text{air}}/10^{-3}\text{cm}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$
2958.1438	0010 4	0000 5	296.0	62.3(3)	59.0(4)
			252.2	67.7(7)	68.6(12)
			213.2	80.5(5)	78.7(7)
			173.2	98.9(1)	94.7(4)
2958.2036	0010 4	0000 5	296.0	55.4(7)	51.9(8)
			252.2	63.2(6)	61.3(16)
			213.2	74.2(8)	70.1(23)
			173.2	92.1(7)	87.1(22)
2958.4245	0010 4	0000 5	296.0	64.9(2)	62.6(8)
			252.2	73.2(4)	72.9(34)
			213.2	86.6(11)	83.3(27)
			173.2	109.1(1)	103.8(1)
2958.5254	0010 4	0000 5	296.0	63.3(2)	62.9(5)
			252.2	71.7(8)	71.7(28)
			213.2	85.4(1)	82.3(14)
			173.2	107.4(13)	98.4(37)

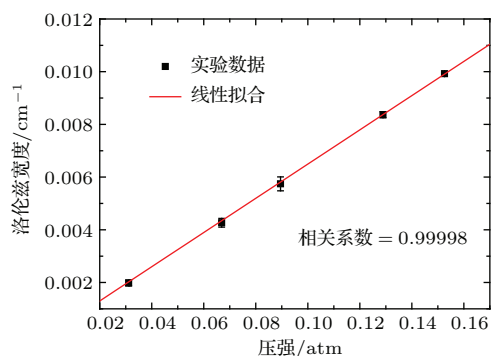


图7 温度为296 K时, $\Delta\nu_L$ 作为压力的函数 (1 atm = 1.01325×10^5 Pa)

Fig. 7. Fits of $\Delta\nu_L$ as a function of pressure for transition of ¹³CH₄ at 296 K (1 atm = 1.01325×10^5 Pa).

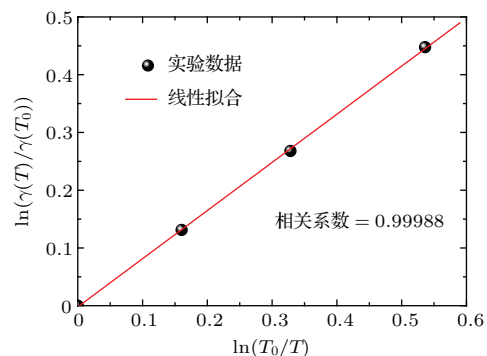


图8 $\ln[\gamma(T)/\gamma(T_0)]$ 作为 $\ln(T_0/T)$ 函数; $\gamma(T)$ 为 173—252 K 间得到的空气加宽系数

Fig. 8. Fits $\ln[\gamma(T)/\gamma(T_0)]$ of as a function of $\ln(T_0/T)$ for the transition of ¹³CH₄ using air-broadened widths measured over the range 173–252 K.

根据不同温度下得到的¹³CH₄氮气和空气的加宽系数, 依据(5)式可以获得各条谱线加宽系数的温度依赖系数 n , 如图8. 表2给出了4条¹³CH₄谱线氮气和空气加宽系数的温度依赖系数. 根据表中数据可知, 除最后一条谱线外, 其他三条谱线的空气加宽系数的温度依赖系数均大于氮气加宽系数的温度依赖系数.

表2 采用Voigt线型拟合的¹³CH₄的氮气和空气加宽系数的温度依赖系数, 小括号内的数字表示拟合误差

Table 2. Temperature exponent for the N₂- and air-broadening coefficients of ¹³CH₄ derived from the Voigt profiles. The uncertainty on the parameter n is the error obtained on the linear regression.

ν_0/cm^{-1}	n	
	N ₂	air
2958.1438	0.821 (49)	0.877 (16)
2958.2036	0.927 (21)	0.951 (34)
2958.4245	0.931 (36)	0.933 (37)
2958.5254	0.954 (32)	0.834 (9)

4.2 实验数据分析

图9对本文所得空气展宽系数 γ_0^{air} 和Hi-tran2012数据库给出的数据(计算值)进行了对比. 由图可知, 两者整体符合较好, 随波数增加, 两者

变化趋势相同,各分立数值之间有微小差异.这些差异的产生,除本文所得实验数据 γ_0^{air} 有一定误差外,Hitran2012数据库中数据也有一定的误差^[19].温度为173 K时,本文所得实验数据整体上略大于Hitran2012数据库给出的数据,其他温度下,本文实验数据整体上稍小于Hitran2012数据库给出的数据.这主要是因为Hitran2012数据库中 $^{13}\text{CH}_4$ 分子 ν_3 振动带的数据来源于文献^[13],该文献通过理论模型计算得到了225—296 K间甲烷 ν_3 振动带的空气展宽系数,Hitran2012数据库中更低温度(如173 K)的空气展宽系数是根据文献^[13]中的数据利用(8)式计算得到,而本文数据是通过实验测量得到的.理论模型的温度适用范围可能是这种偏差出现的原因.另外,从图中可看出173 K时,本文得到的空气展宽系数误差很小,可信度较高.

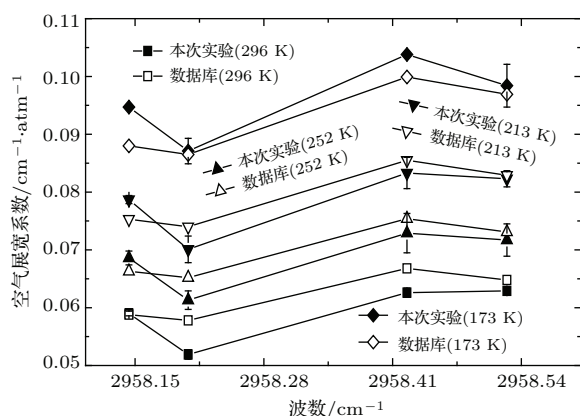


图9 本文所得空气展宽系数与Hitran2012数据库中数据的对比

Fig. 9. Air broadening coefficient comparison of experimental data and Hitran2012 database.

文中实验所得氮气展宽系数 $\gamma_0^{\text{N}_2}$ 没有找到比较数据,考虑到实验数据整体偏差较小(表1所示)且 $\gamma_0^{\text{N}_2}$ 和 γ_0^{air} 是在相同实验条件下,通过相同数据处理方法得到,因此实验所得 $\gamma_0^{\text{N}_2}$ 是可信的.表2中所列展宽系数的温度依赖系数是根据表1中所列实验数据利用(8)式拟合得到的,由以上分析知其可信度较高.

5 结论

本文对低温实验系统中激光器和波长计的性能进行了测试,得到的实验数据表明光源和波长计性能优良,使所获得的实验数据具有较高的可信度.在此基础上,测量了室温和低温下四条 $^{13}\text{CH}_4$ 吸收谱线在20—120 Torr压力范围内氮气和空气

加宽光谱,采用Voigt线型对获得的吸收谱线进行拟合,得到了四组温度下氮气和空气的加宽系数.实验结果表明,对于所测量的几条谱线,在相同温度下,同一条跃迁谱线的氮气加宽系数大于空气加宽系数;对于同一条跃迁谱线,加宽系数随温度的减小而增大.根据不同温度下谱线加宽实验数据,得到了四条跃迁谱线的温度依赖系数 n ,目前尚未发现相关实验报道.

由于目前国内外还没有相关实验数据的报道,希望本文的实验结果可以为不同领域大气和外空间相关探测提供参考.未来可以采取以下措施进一步提高实验数据的准确度:减小样品池的温度波动性,采用更高精度的波长计以及压力计.另外,采用其他拟合线型或许会获得更小的拟合误差,如软、硬碰撞线型.

参考文献

- [1] Menard-Bourcin F, Menard J, Boursier C 2007 *J. Mol. Spectrosc.* **242** 55
- [2] Niederer H M, Albert S, Bauerecker S, Boudon V, Champion J P, Quack M 2008 *Chimia* **62** 273
- [3] Delmas R, Peuch GM V-H 2005 *Physique et chimie de l'atmosphère* (Paris : Echelles) p640
- [4] Shindell D T, Faluvegi G, Koch D M, Schmidt G A, Unger N, Bauer S E 2009 *Science* **326** 716
- [5] Solomon S, Qin D, Manning M, Chen Z, Marquis M, Averyt K B, Tignor M, Miller H L 2007 *Intergovernmental panel on Climate Change Working Group 1 Science, Climate Change 2007 : the Physical Science Basis* (Cambridge: Cambridge University Press Cambridge United Kingdom) p996
- [6] Thompson A M 1992 *Science* **105** 1157
- [7] Mondelain D, Payan S, Deng W, Camy-Peyret C, Hurtmans D, Mantz A W 2007 *J. Mol. Spectrosc.* **244** 130
- [8] Varanasi P 1971 *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer.* **11** 711
- [9] Pine A S 1992 *J. Chem. Phys.* 1992 **97** 773
- [10] Pine A S, T. Gabard 2003 *J. Mol. Spectrosc.* **217** 105
- [11] Varanasi P 1975 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **15** 281
- [12] Martin B, Lepère M 2010 *J. Mol. Spectrosc.* **259** 46
- [13] Antony B K, Niles D L, Wroblewski S B, Humphrey C M, Gabard T, Gamache R R 2008 *J. Mol. Spectrosc.* **251** 268
- [14] Ma H L, Sun M G, Cao Z S, Huang Y B, Wang G S, Gao X M, Rao R Z 2014 *Opt. Precision Eng* **22** 2617 (in Chinese) [马宏亮, 孙明国, 曹振松, 黄印博, 王贵师, 高晓明, 饶瑞中 2014 光学精密工程 **22** 2617]
- [15] L. S. Rothman L S, Gordon I E, Babikov Y, Barbe A, Chris Benner D, 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 2013 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **130** 4
- [16] Yin Z Q, Wu C, Gong W Y, Gong Z K, Wang Y J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 123301 (in Chinese) [尹增谦, 武臣, 宫琬钰, 龚之珂, 王永杰 2013 物理学报 **62** 123301]
- [17] Yang C C, Kan R F, Xu Z Y, Zhang G L, Liu J G 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 223301 (in Chinese) [杨晨光, 阚瑞峰, 许振宇, 张光乐, 刘建国 2014 物理学报 **63** 223301]
- [18] Armstrong B H 1967 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **7** 61
- [19] Brown L R, Benner D C, Champion J-P, Devi V M, Fejard L, Gamache R R, Gabard T, Hilico J C, Lavorel B, Loëte M, Mellau G G, Nikitin A, Pine A S, Predoi-Cross A, Rinsland C P, Robert O, Sams R L, M. A H. Smith M A H, Tashkun S A, Tyuterev V G 2003 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **82** 219

Temperature dependence of air- and N₂- broadening coefficients in the ν_3 band of ¹³CH₄*

Ma Hong-Liang¹⁾⁵⁾ Su Ming-Guo¹⁾⁵⁾ Liu An-Wen²⁾ Aurore Vicet³⁾ Chen Wei-Dong⁴⁾
Cao Zhen-Song^{1)†} Wang Gui-Shi¹⁾ Liu Qiang¹⁾ Gao Xiao-Ming¹⁾ Rao Rui-Zhong¹⁾

1) (Key Laboratory of Atmospheric Composition and Optical Radiation, Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy Sciences, Hefei 230031, China)

2) (Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Micro-scale, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

3) (Université Montpellier 2, Campus St Priest; IES Institut d'Electronique et des Systèmes, 860 rue de St Priest. 34095 Montpellier cedex 5, France)

4) (Laboratoire de Physicochimie de l'Atmosphère, Université du Littoral Côte d'Opale, 189A, Av. Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France)

5) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 17 December 2014; revised manuscript received 29 March 2015)

Abstract

By using a mid-infrared tunable diode laser and a home-made cooling cell, the N₂- and air-broadening coefficients of ¹³CH₄ have been measured at room and low temperatures around 3.38 μm . Four transitions are studied for the ¹³CH₄ diluted with nitrogen and air at temperatures 296, 252, 213, and 173 K. Measurements at low temperatures allow the determination of the temperature dependent parameter of the collisional broadening coefficients. The line parameters are obtained by fitting the experimental profile to the Voigt line shape. The N₂- and air-broadening coefficients increase with the drop of the temperature. The collisional broadening coefficients of N₂ are always larger than those of air at the same temperature. These data support the remote sensing of the Earth and outer planet atmospheres. According to our knowledge, the line parameters are reported experimentally for the first time.

Keywords: infrared spectroscopy, ¹³CH₄, broadening coefficients, temperature dependence coefficients

PACS: 33.20.Ea, 33.20.Tp, 33.70.Jg

DOI: 10.7498/aps.64.153301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41205021).

† Corresponding author. E-mail: zscao@aiofm.ac.cn