

磷烷 1 950 ~ 2 480 和 3 280 ~ 3 580 cm^{-1} 波段 FTIR 吸收光谱强度研究

王乐, 陈平, 成国胜, 丁 响, 胡水明*

中国科学技术大学化学物理系, 选键化学重点实验室, 安徽 合肥 230026

摘要 磷烷分子的基频和低泛频吸收谱线强度在对该分子定量检测应用以及天文观测中是基本的参考数据。文章探讨了高分辨傅里叶变换光谱方法研究气体样品吸收线型的基本原理, 并通过实验测量以及程序拟合谱线线型, 得到了磷烷分子在 1 950 ~ 2 480 cm^{-1} 波段的 5 个吸收带以及 3 280 ~ 3 580 cm^{-1} 波段的 4 个吸收带中的 1 760 条谱线强度, 经分析其结果误差在 $\pm 6\%$ 左右。

主题词 磷烷; 吸收线强度; 傅里叶变换光谱

中图分类号: O561.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)08-1221-06

引言

磷烷是最轻的金字塔型 C_{3v} 对称的分子之一, 也是最轻的局域模分子之一, 在它的光谱中, 包含了很多重要的光谱效应和特殊现象, 在分子结构的理论研究方面是重要的研究对象。另一方面, 磷烷是一些行星大气的重要成分^[1], 也是工业污染的监测对象, 它的红外光谱在很中的应用研究领域也有着重要的意义。在这些领域, 该分子的红外吸收谱带, 特别是比较强的基频和低伸缩泛频谱带数据可以作为重要的参考数据。我们报道了该分子的 $1, 3, 2_4, 2+4$ 谱带以及 $1+4, 3+4$ 谱带振转跃迁归属分析结果^[2, 3], 然而在实际应用中也十分迫切地需要这些谱带的强度数据。就我们所知, 这些谱带的强度数据尚未见报道。本文即是我们使用傅里叶变换光谱仪对磷烷的 1 950 ~ 2 480 cm^{-1} , 3 280 ~ 3 580 cm^{-1} 两段光谱进行系统的测量, 并分析获得实验吸收线强度数据。

1 实验

实验中使用的磷烷气体样品是从南京特种气体厂购得, 标称纯度为 99.9%, 实验时再经过多次冷冻-抽空-解冻循环提纯样品。实验是在 (23.5 ± 1) 下进行的, 在 Bruker IFS 120HR 型傅里叶变换光谱仪上作出。仪器配备有吸收长度可调(最大 105 m)的 White 型多次反射式吸收池。实验中使用碳棒(Globar)光源、 CaF_2 分束板、液氮冷却的 InSb 探测器, 对 1 950 ~ 2 480 cm^{-1} 和 3 280 ~ 3 580 cm^{-1} 波段分别进

行了记录。图 1 给出了两段光谱的实验结果。

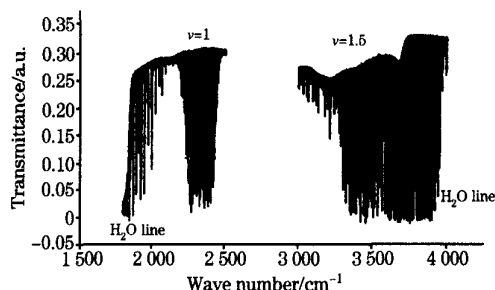


Fig 1 Absorption spectra of PH_3 in the 1 950-3 580 cm^{-1} region

($V=1$) Experimental conditions: gas pressure 162 Pa; path length 10 cm; room temperature. Many water lines appear in the region below 2 100 cm^{-1}

($V=1.5$) Experimental conditions: gas pressure 112 Pa; path length 15 cm; room temperature. Many water lines appear in the region over 3 500 cm^{-1}

为了比较准确地获得所有谱线的强度数据, 我们变换样品气压与吸收池有效长度, 进行了一系列测量, 具体实验条件可见表 1。气体的压力由一个精度为 0.5% 的薄膜电容式压力计读出。每组的实验都进行了多次的测量平均, 最后的信噪比大约为 250。我们将分别给出在 1 950 ~ 2 480 cm^{-1} 波段中所包括的 $1, 3, 2_4$ 和 $2+4$ 带的线强度以及在 3 280 ~ 3 580 cm^{-1} 波段中所包括的 $1+4, 3+4$ 带的线强度。

收稿日期: 2004-06-22, 修订日期: 2004-12-23

基金项目: 国家自然科学基金(20103007, 50121202)资助项目

作者简介: 王乐, 1979 年生, 中国科学技术大学化学物理系博士研究生 *通讯联系人

Table 1 Experimental conditions

波段范围/cm ⁻¹	压力 / Pa	池长 / cm	温度 / K	分辨率 / cm ⁻¹	分束板	探测器
1 950 ~ 2 480	54	10	295	0.005	CaF ₂	InSb
	162	10	296	0.005	CaF ₂	InSb
	257	10	298	0.005	CaF ₂	InSb
	37	15	293	0.005	CaF ₂	InSb
3 280 ~ 3 580	40	15	293	0.005	CaF ₂	InSb
	112	15	293	0.01	CaF ₂	MCT

2 谱线的强度与线型拟合

气体分子的红外光谱吸收满足 Beer-Lambert 定律

$$I(\nu) = I_0 e^{-k(\nu)L} \quad (1)$$

其中 ν 为光的频率, 单位是 cm^{-1} , L 是吸收长度, $k(\nu)$ 为分子的吸收系数, 若吸收是由 1 条独立的中心在 ν_0 的谱线造成, 则

$$k(\nu) = kN \phi(\nu) \quad (2)$$

其中 N 是气体分子数密度, 单位是 $\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\phi(\nu)$ 是分子的吸收线型函数, 与气体样品的浓度、压力等条件相关, 谱线的吸收强度一般用在温度 T 下, 谱线积分吸收截面 $k(T)$ 来表示, 单位是 $\text{cm}^{-1} (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$ 。应用上也常常使用每单位大气压、单位吸收长度下的吸收系数 $S(T)$, 其单位是 $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$, 两者间成简单的比例关系

$$k(T) = \frac{S(T)}{n_0} \frac{T}{273.15} \quad (3)$$

在公式 (3) 中 $n_0 = 2.68676 \times 10^{19} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ 是 Loschmidt 常数, 一般习惯上, 例如在 HITRAN^[4] 等数据库中, 使用 $T_0 = 296 \text{ K}$ 温度下的相应值 $k(T_0)$ 或 $S(T_0)$ 来表示线强度。谱线的线型函数在通常试验条件下主要由 Gauss 线型的多普勒展宽和 Lorentz 线型的压力展宽^[5] 构成, 是两种线型函数的卷积。

考虑到仪器自身由于有限分辨率、光阑孔径等因素导致的仪器线型也将对谱线的线型产生影响。傅里叶变换红外光谱仪的仪器展宽主要有两种因素所导致: 一种是傅里叶变换时所选取的截趾函数, 我们常常采用 (BH3T) 截趾函数 [*BH3T(Blackman-Harris 3 term) 函数: $W(\nu) = a_0 + a_1 \cos(2\nu/\nu_m) + a_2 \cos(4\nu/\nu_m)$, 其中 $a_0 = 0.42323$, $a_1 = 0.49755$, $a_2 = 0.07922$, ν_m 是最大光程差], 它的优点就是线型函数随着谱线中心距离的衰减很快, “旁瓣”很小(最大旁瓣的相对高度约为 10^{-3}), 其对光谱的展宽效应也不是很严重, 因此适合于进行数值方法的计算与拟合。傅里叶变换光谱仪仪器展宽的另一个来源, 是光谱仪中光孔的有限尺寸导致的另一种形式矩形的线型截趾函数。最后总的仪器函数就主要是傅里叶变换时所选取的截趾函数导致的线型函数与这个由于有限的孔径所导致的矩形函数的卷积。最终所获得的吸收光谱曲线将是谱线的线型函数和仪器函数的卷积。

我们建立了可以基于普通微机进行大量数据的谱线线型拟合的程序“IntWin”, 可以对谱线的位置、线宽和强度数据进行拟合。图 2 中给出了对位于 2418.19 cm^{-1} 的比较独立的吸收线的拟合结果, 上半图中离散的点是 3 种实验条件下实验测得的谱线, 而连续线分别是拟合的结果。为了便于观察, 对谱线在纵向作了少量移动, 下半图为拟合值与实验值之差。从谱线拟合的结果, 可以得到谱线得积分吸收率(即谱线的面积), 它对样品气压与吸收长度之积 ($P \times L$) 应该成线性关系。图 3 给出了 $2243.32, 2277.72, 2317.26, 2331.09, 2418.19, 2437.16 \text{ cm}^{-1}$ 等几条谱线的积分吸收率对 ($P \times L$) 的依赖关系, 作直线拟合, 就可以得到这几条谱线的线强度。

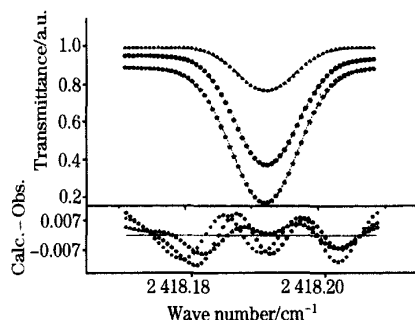


Fig 2 An absorption line of PH at 2418.19 cm^{-1} : experimental, fitting curves and the residual

, 54 Pa, 10 cm; , 162 Pa, 10 cm; , 257 Pa, 10 cm

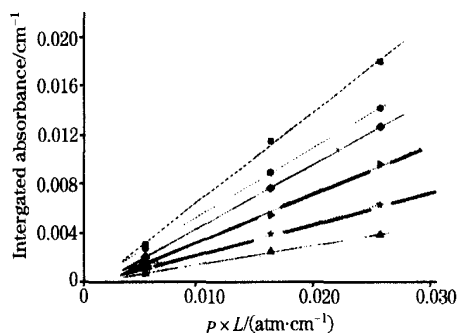


Fig 3 The linear dependence of the lines' integrated absorbance on $P \times L$

, 2418.19 cm^{-1} ; , 2437.16 cm^{-1} ;
 , 2277.72 cm^{-1} ; , 2331.09 cm^{-1} ;
 , 2317.26 cm^{-1} ; , 2243.42 cm^{-1}

3 结果与讨论

我们对所获得的 $1950 \sim 2480 \text{ cm}^{-1}$ 波段吸收光谱进行最小二乘拟合, 得到所有 879 条谱线的强度数据, 再换算成在 296 K 下, 单位为 $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$ 的数据形式。由于篇幅的原因, 以下表 2 给出的只是 $1950 \sim 2480 \text{ cm}^{-1}$ 波段中强度大于 $0.80 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$ 的 144 根线的数据。由于 (0002A), (0002E), (0101E) 3 个带比较弱, 所以表 2 中未能列出这几个带的线强度数据。

Table 2 Ro-vibrational lines(with line intensities larger than $0.80 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$) of PH₃ in the $1950\text{-}2480 \text{ cm}^{-1}$ region

Line position	Intensity	Band	J	K	J	K	Line position	Intensity	Band	J	K	J	K				
2 246. 840 50	1. 09	0010E	9	8	a ₁	10	9	a ₂	2 322. 199 36	1. 24	0010E	4	4	a ₁	4	3	a ₂
2 246. 840 50	- -	0010E	9	8	a ₂	10	9	a ₁	2 322. 199 37	- -	0010E	4	4	a ₂	4	3	a ₁
2 250. 955 05	8. 76E-1	0010E	8	5	a ₂	9	6	a ₁	2 322. 814 87	2. 16	0010E	9	1	a ₁	9	0	a ₂
2 252. 780 63	1. 38	0010E	7	1	a ₂	8	0	a ₁	2 322. 814 95	- -	0010E	5	3	e	5	2	e
2 254. 554 02	8. 38E-1	0010E	8	7	e	9	8	e	2 323. 467 63	1. 07	0010E	8	1	a ₂	8	0	a ₁
2 256. 390 72	1. 67	0010E	8	8	a ₁	9	9	a ₂	2 323. 856 57	8. 78E-1	0010E	5	2	e	5	1	e
2 256. 390 72	- -	0010E	8	8	a ₂	9	9	a ₁	2 324. 058 49	1. 34	0010E	7	1	a ₁	7	0	a ₂
2 260. 614 81	1. 39	0010E	7	5	a ₂	8	6	a ₁	2 324. 265 56	8. 56E-1	0010E	4	2	e	4	1	e
2 260. 614 81	- -	0010E	7	5	a ₁	8	6	a ₂	2 324. 585 07	1. 57	0010E	6	1	a ₂	6	0	a ₁
2 262. 345 66	1. 00	0010E	7	6	e	8	7	e	2 324. 596 44	8. 62E-1	0010E	3	2	e	3	1	e
2 266. 383 07	9. 52E-1	1000A	5	0	a ₂	6	0	a ₁	2 325. 043 78	1. 74	0010E	5	1	a ₁	5	0	a ₂
2 266. 383 34	- -	1000A	5	1	e	6	1	e	2 325. 060 01	1. 12	0010E	7	0	e	7	1	e
2 268. 875 78	8. 18E-1	0010E	6	4	e	7	5	e	2 325. 431 26	1. 73	0010E	4	1	a ₂	4	0	a ₁
2 270. 159 09	1. 90	0010E	6	5	a ₂	7	6	a ₁	2 325. 627 84	9. 63E-1	0010E	6	0	e	6	1	e
2 270. 159 09	- -	0010E	6	5	a ₁	7	6	a ₂	2 325. 744 97	1. 59	0010E	3	1	a ₁	3	0	a ₂
2 275. 282 72	8. 07E-1	0010E	5	2	a ₁	6	3	a ₂	2 325. 982 32	1. 43	0010E	2	1	a ₂	2	0	a ₁
2 275. 733 37	8. 12E-1	1000A	4	1	e	5	1	e	2 326. 123 67	9. 86E-1	0010E	5	0	e	5	1	e
2 276. 686 79	9. 80E-1	0010E	5	3	e	6	4	e	2 326. 141 59	9. 20E-1	0010E	1	1	a ₁	1	0	a ₂
2 278. 177 59	1. 06	0010E	5	4	e	6	5	e	2 326. 543 76	9. 99E-1	0010E	4	0	e	4	1	e
2 279. 593 89	2. 40	0010E	5	5	a ₁	6	6	a ₂	2 326. 850 42	8. 86E-1	0010E	6	1	e	6	2	e
2 279. 593 89	- -	0010E	5	5	a ₂	6	6	a ₁	2 326. 883 24	9. 12E-1	0010E	3	0	e	3	1	e
2 284. 588 20	9. 42E-1	0010E	4	2	a ₂	5	3	a ₁	2 327. 350 95	9. 21E-1	0010E	5	1	e	5	2	e
2 284. 618 76	9. 39E-1	0010E	4	2	a ₁	5	3	a ₂	2 327. 774 94	8. 89E-1	0010E	4	1	e	4	2	e
2 285. 971 42	1. 22	0010E	4	3	e	5	4	e	2 328. 082 80	8. 32E-1	0010E	6	2	a ₂	6	3	a ₁
2 287. 430 24	1. 31	0010E	4	4	e	5	5	e	2 328. 617 36	8. 20E-1	0010E	5	2	a ₁	5	3	a ₂
2 293. 819 96	9. 46E-1	0010E	3	2	a ₁	4	3	a ₂	2 328. 686 60	9. 45E-1	0010E	5	2	a ₂	5	3	a ₁
2 293. 829 57	1. 49	0010E	3	2	a ₂	4	3	a ₁	2 329. 092 86	8. 02E-1	0010E	4	2	a ₁	4	3	a ₂
2 301. 673 83	8. 77E-1	0010E	2	1	e	3	2	e	2 331. 684 29	8. 29E-1	0010E	7	5	a ₁	7	6	a ₂
2 302. 974 42	2. 62	0010E	2	2	a ₂	3	3	a ₁	2 331. 684 29	- -	0010E	7	5	a ₂	7	6	a ₁
2 302. 976 22	- -	0010E	2	2	a ₁	3	3	a ₂	2 342. 653 18	1. 01	0010E	2	2	e	1	1	e
2 310. 744 10	8. 60E-1	0010E	1	1	e	2	2	e	2 343. 754 29	1. 03	0010E	2	1	a ₁	1	0	a ₂
2 317. 167 69	8. 72E-1	1000A	10	10	e	10	10	e	2 350. 236 80	1. 36	0010E	3	3	e	2	2	e
2 317. 876 92	9. 75E-1	1000A	9	9	a ₂	9	9	a ₁	2 351. 297 82	1. 02	0010E	3	2	e	2	1	e
2 317. 876 92	- -	1000A	9	9	a ₁	9	9	a ₂	2 352. 378 12	1. 19	0010E	3	1	a ₂	2	0	a ₁
2 318. 640 11	1. 03	1000A	8	6	a ₂	8	6	a ₁	2 355. 879 12	8. 30E-1	1000A	4	3	a ₂	3	3	a ₁
2 318. 640 11	- -	1000A	8	6	a ₁	8	6	a ₂	2 355. 879 12	- -	1000A	4	3	a ₁	3	3	a ₂
2 319. 143 79	1. 17	1000A	7	6	a ₁	7	6	a ₂	2 357. 797 52	2. 58	0010E	4	4	a ₁	3	3	a ₂
2 319. 143 79	- -	1000A	7	6	a ₂	7	6	a ₁	2 357. 797 52	- -	0010E	4	4	a ₂	3	3	a ₁
2 319. 588 89	1. 56	1000A	6	6	a ₂	6	6	a ₁	2 358. 802 83	1. 27	0010E	4	3	e	3	2	e
2 319. 588 89	- -	1000A	6	6	a ₁	6	6	a ₂	2 359. 852 74	9. 65E-1	0010E	4	2	e	3	1	e
2 319. 817 09	9. 25E-1	1000A	6	5	e	6	5	e	2 360. 904 17	1. 23	0010E	4	1	a ₁	3	0	a ₂
2 320. 018 44	8. 49E-1	1000A	5	5	e	5	5	e	2 364. 281 76	1. 21	1000A	5	3	a ₁	4	3	a ₂
2 320. 319 76	1. 01	0010E	8	4	a ₁	8	3	a ₂	2 364. 281 77	- -	1000A	5	3	a ₂	4	3	a ₁
2 320. 320 73	- -	0010E	8	4	a ₂	8	3	a ₁	2 365. 369 76	1. 4	0010E	5	5	e	4	4	e
2 320. 379 06	8. 00E-1	1000A	4	4	e	4	4	e	2 366. 299 46	2. 21	0010E	5	4	a ₁	4	3	a ₂
2 320. 670 12	1. 24	1000A	3	3	a ₂	3	3	a ₁	2 366. 299 47	- -	0010E	5	4	a ₂	4	3	a ₁
2 320. 670 12	- -	1000A	3	3	a ₁	3	3	a ₂	2 367. 280 54	1. 06	0010E	5	3	e	4	2	e
2 320. 880 71	1. 91	0010E	7	4	a ₂	7	3	a ₁	2 368. 317 06	8. 94E-1	0010E	5	2	e	4	1	e
2 320. 881 15	- -	0010E	7	4	a ₁	7	3	a ₂	2 369. 333 06	1. 24	0010E	5	1	a ₂	4	0	a ₁
2 321. 383 62	1. 55	0010E	6	4	a ₁	6	3	a ₂	2 372. 388 94	1. 59	0010E	6	6	e	5	5	e
2 321. 383 80	- -	0010E	6	4	a ₂	6	3	a ₁	2 372. 537 72	9. 46E-1	1000A	6	4	e	5	4	e
2 321. 825 30	1. 22	0010E	5	4	a ₂	5	3	a ₁	2 372. 591 60	1. 32	1000A	6	3	a ₂	5	3	a ₁
2 321. 825 36	- -	0010E	5	4	a ₁	5	3	a ₂	2 372. 591 66	- -	1000A	6	6	a ₁	5	6	a ₂

续表 2

Line position	Intensity	Band	<i>J</i>	<i>K</i>	<i>J</i>	<i>K</i>	Line position	Intensity	Band	<i>J</i>	<i>K</i>	<i>J</i>	<i>K</i>				
2 373. 850 72	9. 72E-1	0010E	6	5	e	5	4	e	2 396. 239 80	9. 21E-1	1000A	9	5	e	8	5	e
2 374. 718 20	1. 91	0010E	6	4	a ₂	5	3	a ₁	2 397. 029 23	1. 13	1000A	9	3	a ₂	8	3	a ₁
2 374. 718 26	-	0010E	6	4	a ₁	5	3	a ₂	2 399. 497 86	8. 76E-1	0010E	9	4	a ₁	8	3	a ₂
2 375. 671 05	9. 12E-1	0010E	6	3	e	5	2	e	2 399. 498 83	-	0010E	9	4	a ₂	8	3	a ₁
2 376. 688 87	8. 06E-1	0010E	6	2	e	5	1	e	2 401. 903 22	2. 05	0010E	10	10	a ₁	9	9	a ₂
2 377. 665 47	1. 1	0010E	6	1	a ₁	5	0	a ₂	2 401. 903 22	-	0010E	10	10	a ₂	9	9	a ₁
2 380. 655 29	9. 94E-1	1000A	7	4	e	6	4	e	2 402. 483 52	9. 90E-1	0010E	10	9	e	9	8	e
2 380. 818 12	1. 55	1000A	7	3	a ₁	6	3	a ₂	2 403. 036 18	9. 17E-1	0010E	10	8	e	9	7	e
2 380. 818 30	-	1000A	7	3	a ₂	6	3	a ₁	2 403. 540 25	1. 5	0010E	10	7	a ₁	9	6	a ₂
2 387. 937 99	2. 71	0010E	8	7	a ₁	7	6	a ₂	2 403. 540 25	-	0010E	10	7	a ₂	9	6	a ₁
2 387. 937 99	-	0010E	8	7	a ₂	7	6	a ₁	2 405. 008 66	9. 07E-1	1000A	10	3	a ₂	9	3	a ₁
2 388. 389 98	1. 18	1000A	8	5	e	7	5	e	2 409. 086 49	8. 26E-1	0010E	11	11	e	10	10	e
2 388. 668 52	9. 30E-1	1000A	8	4	e	7	4	e	2 409. 644 80	1. 48	0010E	11	10	a ₁	10	9	a ₂
2 388. 965 45	1. 27	1000A	8	3	a ₁	7	3	a ₂	2 409. 644 80	-	0010E	11	10	a ₂	10	9	a ₁
2 388. 966 51	-	1000A	8	3	a ₂	7	3	a ₁	2 411. 155 37	1. 10	0010E	11	7	a ₂	10	6	a ₁
2 391. 316 51	1. 03	0010E	8	4	a ₂	7	3	a ₁	2 411. 155 37	-	0010E	11	7	a ₁	10	6	a ₂
2 395. 257 36	1. 21	0010E	9	8	e	8	7	e	2 412. 900 27	8. 28E-1	1000A	11	3	a ₂	10	3	a ₁
2 395. 800 21	2. 08	0010E	9	7	a ₁	8	6	a ₂	2 417. 237 03	1. 00	0010E	12	10	a ₂	11	9	a ₁
2 395. 800 21	-	0010E	9	7	a ₂	8	6	a ₁	2 417. 237 03	-	0010E	12	10	a ₁	11	9	a ₂

注: 线位置的单位为 cm^{-1} , 线强度的单位为 $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$ 。用“-”表示的线强度说明这条谱线与前面的谱线距离很近, 以至于实验上难以将它们的强度准确区分, 给出的是它们的总的线强度。

我们对 $3\ 280 \sim 3\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 波段中的 891 条线进行了谱线拟合, 同样由于篇幅限制, 以下表 3 只给出其中强度大于 $8.0 \times 10^{-3}\ \text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$ 的 114 条谱线的数据。由于

(0011A₂) 这个带的强度比较弱, 所以这个谱带的谱线未能列入表 3。

Table 3 Ro-vibrational lines(with line intensities larger than $0.008\ \text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$) of PH₃ in the $3\ 280\text{--}3\ 580\ \text{cm}^{-1}$ region

Line position	Intensity	Band	<i>J</i>	<i>K</i>	<i>J</i>	<i>K</i>	Line position	Intensity	Band	<i>J</i>	<i>K</i>	<i>J</i>	<i>K</i>				
3 317. 848 9	9. 52E-3	1001E	9	8	a	10	9	a	3 387. 240 3	1. 27E-2	1001E	3	2	a ₂	4	3	a ₁
3 325. 48 71	1. 54E-2	1001E	9	6	e	10	7	e	3 387. 302 7	1. 09E-2	0011E	8	8	a	9	9	a
3 337. 531 9	9. 99E-3	1001E	7	7	e	8	8	e	3 389. 247 9	1. 34E-2	1001E	3	1	e	4	2	e
3 341. 492 0	8. 55E-3	1001E	7	6	e	8	7	e	3 389. 618 4	9. 86E-3	0011E	3	1	a ₂	4	0	a ₁
3 345. 334 8	9. 65E-3	1001E	7	5	a ₂	8	6	a ₁	3 390. 321 5	9. 41E-3	1001E	3	0	e	4	1	e
3 349. 473 5	1. 18E-2	1001E	6	6	e	7	7	e	3 397. 856 7	1. 13E-2	1001E	2	1	e	3	2	e
3 353. 227 0	1. 79E-2	1001E	6	5	a	7	6	a	3 397. 883 3	8. 09E-3	0011E	2	1	a ₁	3	0	a ₂
3 356. 542 1	8. 42E-3	1001E	6	4	e	7	5	e	3 398. 840 7	8. 46E-3	1001E	2	0	e	3	1	e
3 361. 298 8	2. 52E-2	1001E	5	5	a	6	6	a	3 401. 846 8	1. 75E-2	0011E	5	5	a	6	6	a
3 364. 010 0	9. 94E-3	0011E	8	4	a ₂	9	3	a ₁	3 406. 527 4	1. 21E-2	1001E	1	1	e	2	2	e
3 364. 745 8	1. 14E-2	1001E	5	4	e	6	5	e	3 412. 571 9	1. 03E-2	1001E	4	4	a ₁	4	3	a ₂
3 365. 390 9	1. 74E-2	0011E	6	1	a ₁	7	0	a ₂	3 413. 145 8	1. 45E-2	1001E	5	4	a ₁	5	3	a ₂
3 367. 786 1	9. 63E-3	1001E	5	3	e	6	4	e	3 413. 712 9	1. 56E-2	1001E	6	4	a ₁	6	3	a ₂
3 370. 284 0	9. 52E-3	1001E	5	2	a ₁	6	3	a ₂	3 417. 384 2	9. 90E-3	1001E	4	3	e	4	2	e
3 370. 457 0	1. 20E-2	1001E	5	2	a ₂	6	3	a ₁	3 417. 829 6	1. 14E-2	1001E	5	3	e	5	2	e
3 372. 985 6	1. 51E-2	1001E	4	4	e	5	5	e	3 418. 235 6	1. 11E-2	1001E	6	3	e	6	2	e
3 373. 445 2	9. 60E-3	0011E	5	1	a ₂	6	0	a ₁	3 418. 559 4	1. 04E-2	1001E	7	3	e	7	2	e
3 376. 113 1	1. 25E-2	1001E	4	3	e	5	4	e	3 418. 769 1	8. 64E-3	1001E	8	3	e	8	2	e
3 378. 742 3	1. 07E-2	1001E	4	2	a ₂	5	3	a ₁	3 418. 847 1	8. 60E-3	1001E	9	3	e	9	2	e
3 378. 820 1	1. 06E-2	1001E	4	2	a ₁	5	3	a ₂	3 421. 239 6	1. 40E-1	1001E	3	2	e	3	1	e
3 381. 494 3	1. 02E-2	0011E	4	1	a ₁	5	0	a ₂	3 421. 561 0	1. 42E-2	1001E	4	2	e	4	1	e
3 381. 922 1	9. 04E-3	1001E	4	0	e	5	1	e	3 421. 879 9	1. 41E-2	1001E	5	2	e	5	1	e
3 384. 495 8	1. 48E-2	1001E	3	3	e	4	4	e	3 422. 209 5	1. 12E-2	1001E	6	2	e	6	1	e
3 387. 213 6	1. 35E-2	1001E	3	2	a ₁	4	3	a ₂	3 422. 531 0	8. 15E-3	1001E	7	2	e	7	1	e

续表 3

Line position	Intensity	Band	<i>J</i>	<i>K</i>	<i>J</i>	<i>K</i>	Line position	Intensity	Band	<i>J</i>	<i>K</i>	<i>J</i>	<i>K</i>
3 422. 813 1	9. 18E-3	1001E	3	2	a ₁	3 3 a ₂	3 466. 349 8	1. 68E-2	1001E	7	6	e	6 5 e
3 423. 216 2	8. 49E-3	1001E	4	2	a ₂	4 3 a ₁	3 467. 047 6	2. 35E-2	1001E	6	4	a ₁	5 3 a ₂
3 423. 293 8	8. 13E-3	1001E	4	2	a ₁	4 3 a ₂	3 468. 901 4	1. 30E-2	1001E	9	9	e	8 8 e
3 423. 359 6	9. 14E-3	1001E	9	1	a ₁	9 0 a ₂	3 471. 220 3	1. 56E-2	0011E	5	1	a ₂	4 0 a ₁
3 423. 603 6	1. 37E-2	1001E	3	1	a ₁	3 0 a ₂	3 471. 403 9	9. 14E-3	1001E	5	0	e	4 1 e
3 423. 619 0	8. 56E-3	1001E	5	2	a ₁	5 3 a ₂	3 471. 560 0	9. 27E-3	1001E	6	3	e	5 2 e
3 423. 788 4	2. 71E-2	1001E	4	1	a ₂	4 0 a ₁	3 471. 624 6	1. 20E-2	1001E	7	5	e	6 4 e
3 424. 839 5	9. 26E-3	1001E	3	1	e	3 2 e	3 473. 011 3	1. 96E-2	1001E	10	10	a ₂	9 9 a ₁
3 425. 130 7	9. 12E-3	1001E	4	1	e	4 2 e	3 474. 929 7	1. 13E-2	1001E	9	8	e	8 7 e
3 425. 541 8	1. 10E-1	1001E	2	0	e	2 1 e	3 476. 015 4	1. 07E-2	1001E	8	6	e	7 5 e
3 425. 908 6	1. 17E-2	1001E	3	0	e	3 1 e	3 479. 292 2	8. 56E-3	1001E	10	9	e	9 8 e
3 426. 382 4	1. 04E-2	1001E	4	0	e	4 1 e	3 480. 398 8	8. 05E-3	1001E	9	7	a ₁	8 6 a ₂
3 433. 046 8	1. 05E-2	0011E	1	1	a ₂	0 0 a ₁	3 480. 497 2	8. 11E-3	1001E	9	7	a ₂	8 6 a ₁
3 438. 744 3	1. 24E-2	1001E	2	2	e	1 1 e	3 481. 173 3	9. 01E-3	1001E	8	5	e	7 4 e
3 442. 389 2	1. 37E-2	0011E	2	1	a ₁	1 0 a ₂	3 483. 831 8	1. 17E-2	1001E	11	10	a ₂	10 9 a ₁
3 443. 652 6	1. 70E-2	1001E	3	3	e	2 2 e	3 484. 521 3	8. 11E-3	1001E	8	6	e	7 7 e
3 446. 457 5	8. 70E-3	0011A ₁	3	3	a ₁	3 3 a ₂	3 485. 797 3	1. 28E-2	0011E	5	5	e	4 4 e
3 446. 470 7	8. 84E-3	0011A ₁	3	3	a ₂	3 3 a ₁	3 490. 169 6	1. 14E-2	1001E	10	7	a	9 6 a
3 447. 064 1	9. 69E-3	0011A ₁	4	3	a ₂	4 3 a ₁	3 490. 268 0	8. 57E-3	1001E	7	0	e	6 1 e
3 447. 940 5	1. 07E-2	1001E	3	2	e	2 1 e	3 490. 382 8	1. 19E-2	0011E	7	1	a ₂	6 0 a ₁
3 449. 766 8	9. 86E-3	0011A ₁	4	4	e	4 4 e	3 495. 519 2	1. 03E-2	0011E	6	5	e	5 4 e
3 451. 904 6	1. 53E-2	0011E	3	1	a ₂	2 0 a ₁	3 499. 708 7	1. 00E-2	0011E	8	1	a ₁	7 0 a ₂
3 452. 487 0	1. 84E-2	1001E	5	5	e	4 4 e	3 506. 235 9	1. 14E-2	0011E	7	6	e	6 5 e
3 452. 975 5	1. 39E-2	1001E	4	3	e	3 2 e	3 516. 195 9	8. 24E-3	0011E	8	6	e	7 5 e
3 453. 293 9	1. 08E-2	0011A ₁	5	5	e	5 5 e	3 517. 423 3	1. 41E-2	0011E	8	8	e	7 7 e
3 456. 524 2	1. 47E-2	1001E	6	6	e	5 5 e	3 524. 197 8	1. 13E-3	0011E	9	8	a	8 6 a
3 456. 967 8	1. 90E-2	0011A ₁	6	6	a	6 6 a	3 527. 424 0	9. 51E-3	0011E	9	8	e	8 7 e
3 457. 148 1	9. 09E-3	1001E	4	2	e	3 1 e	3 527. 725 8	1. 19E-2	0011E	9	9	e	8 8 e
3 461. 538 6	1. 50E-2	0011E	4	1	a ₁	3 0 a ₂	3 537. 834 6	8. 42E-3	0011E	10	9	e	9 8 e
3 461. 969 6	8. 03E-3	1001E	4	0	e	3 1 e	3 537. 891 4	1. 75E-2	0011E	10	10	a	9 9 a
3 462. 074 2	1. 70E-2	1001E	6	5	e	5 4 e	3 547. 914 4	8. 15E-3	0011E	11	9	e	10 8 e
3 462. 295 2	1. 14E-2	1001E	5	3	e	4 2 e	3 548. 109 7	1. 55E-2	0011E	11	10	a	10 9 a
3 464. 842 1	1. 52E-2	1001E	8	8	e	7 7 e	3 567. 506 7	8. 68E-3	0011E	13	13	a	12 12 a

注：线位置的单位为 cm^{-1} ，线强度的单位为 $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$ 。

拟合的数值结果与真实值之间的误差来源除了在实验当中由于压力、温度、池长测量中所存在的误差外，在拟合的过程中，也可能因为拟合所选用的算法、线与线之间的相互重叠等都会带来一定的误差；特别在拟合的过程中基线的选择可能带来不可忽视的影响：基线上 1 个 0.1% 的误差就可能在线强度上 1% 的误差^[6]；另外对 1 条谱线拟合过程中必然存在拟合范围的截断，而理论上来说 1 条独立谱线完整的线型甚至会影响到距谱线中心达 25 cm^{-1} 处，谱线的实际线型也更复杂^[7,8]，这些因素都会对拟合结果产生影响。

在本实验中，气体压力的测量误差可能会有 0.5%，温度和池长所带来的误差各不超过 0.2%，由于有限的孔径和所选用的截趾函数给出的误差因为比较小，所以可以忽略不计。主要的误差还是来源于基线误差，由于这两个波段里面的线非常的密，谱线的重叠严重，所以造成对基线的影响很大。我们估计对于比较独立的谱线，基线不准所带来的误差约处于 3% 左右的水平，对于线与线比较接近的，谱线间相

互重合带来的误差约有 1.5%，最后由于在整个实验过程中，由于其他各种可能的原因所带来的误差也在 1.5% 左右。最后综合说来，对于比较独立的吸收线，我们的数据误差应该在 3.5% 左右，对于存在谱线重叠的谱线，我们的数据误差在 4% 以上。这与 Mandin 等人^[6]所作出的结论相仿。

在 $1950 \sim 2480 \text{ cm}^{-1}$ 波段中，我们从中选取了 29 条比较独立的中等强度吸收线，对它们在不同条件的实验中得到的光谱分别进行分析，其线强度结果的相对误差在 3.5% 以下；在 $2294 \sim 2319 \text{ cm}^{-1}$ 波段和 $2377 \sim 2395 \text{ cm}^{-1}$ 波段拟合结果因为线比较密，基线影响和线重叠产生的影响都很大，误差在 11% 左右；整段的平均误差在 5%~6%。在 $3280 \sim 3580 \text{ cm}^{-1}$ 波段中，我们从中选取了 28 条比较独立的中等强度吸收线，同样方法比较得到的相对误差在 3.8% 以下，拟合的整体平均误差在 6%~7%。这与我们做的误差分析基本符合。

4 结 论

我们获得了 PH_3 分子的 $1\ 950\sim 2\ 480\ \text{cm}^{-1}$ 波段的伸缩基频谱带、以及稍弱的 $3\ 280\sim 3\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 波段的合频谱带, 共计 1 760 条振转跃迁吸收谱线的线强度数据, 平均误差估计在 6%。其中 $1\ 950\sim 2\ 480\ \text{cm}^{-1}$ 波段是 PH_3 分子最强的吸

收谱带所在, 因此这些线强度数据可以直接作为参考数据应用于该分子检测等。然而此波段和二氧化碳分子的强吸收谱带重叠, 会对一些应用产生不利影响, 这时也可以考虑使用 $3\ 280\sim 3\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 波段的数据结果作为参考。由于篇幅的原因, 本文中只列出了这些谱带中较强的谱线数据, 需要完整的数据请向作者索取。

参 考 文 献

- [1] Tokunaga A T, Knacke R F, Ridgway S T, et al. *Astrophys. J.* 1979, 232: 603.
- [2] Ulenikov O N, Bekhtereva E S, Kozinskaia V A, et al. *J. Mol. Spectrosc.*, 2002, 215: 295.
- [3] Ulenikov O N, Bekhtereva E S, Kozinskaia V A, et al. *J. Quan. Spectrosc. Rad. Trans.*, 2004, 83: 599.
- [4] Rothman L S, Barbe A, Chris-Benner D, et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.*, 2003, 82: 5.
- [5] Dana V, Mandin J-Y, Allout M Y, et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.*, 1996, 56: 119.
- [6] Mandin J-Y, Dana V, Claveau C. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.*, 2000, 67: 429.
- [7] Ma Q, Tipping R H, Boulet C. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.*, 1998, 59: 245.
- [8] Ma Q, Tipping R H. *J. Chem. Phys.*, 2002, 116: 1402.

Absorption Line Intensities of Phosphine in the Regions $1\ 950\text{-}2\ 480\ \text{cm}^{-1}$ and $3\ 280\text{-}3\ 580\ \text{cm}^{-1}$ Studied by Fourier-Transform Spectroscopy

WANG Le, CHEN Ping, CHENG Guo-sheng, DING Yun, HU Shui-ming*

Laboratory of Bond Selective Chemistry, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract The data of line intensities of the fundamental and low overtone absorption bands of phosphine are the basic reference data for the applications in quantitative analysis and astronomy. The method of high-resolution Fourier-transform spectroscopy study on the absorption line intensities is discussed. With a series of measurement and fitting the line profiles, altogether 1 760 absorption lines intensities of phosphine were obtained, corresponding to five bands in the $1\ 950\text{-}2\ 480\ \text{cm}^{-1}$ region and four bands in the $3\ 280\text{-}3\ 580\ \text{cm}^{-1}$ region. The accuracy of the line intensities was estimated to be $\pm 6\%$.

Keywords Phosphine; Absorption line intensity; Fourier-transform spectroscopy

(Received Jun. 22, 2004; accepted Dec. 23, 2004)

* Corresponding author