УДК 621.373.82

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ ПЕРЕХОДА 10⁰0−00⁰1 МОЛЕКУЛЫ СО₂ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОГЛОЩЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕСТРАИВАЕМОГО СО₂-ЛАЗЕРА

Невдах В. В. 1 , Аршинов К. И. 2 , Аршинов М. К. 2

¹ Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь ² Институт технической акустики НАНБ, Витебск, Республика Беларусь

С помощью стабилизированного по частоте перестраиваемого CO_2 -лазера измерены ненасыщенные коэффициенты поглощения в чистом углекислом газе при давлениях 1 и 100 Тор и в бинарных смесях CO_2 : N_2 и CO_2 :Не при давлении 100 Тор в диапазоне температур 296-700К. Для линии поглощения R22 перехода 10^00-00^01 молекулы CO_2 определены коэффициент Эйнштейна A_{mn} , коэффициент столкновительного самоуширения, относительные коэффициенты столкновительного уширения буферными газами N_2 и Не и их температурные зависимости.

Молекулы углекислого газа участвуют в ряде глобальных процессов, протекающих на Земле, таких как фотосинтез, сгорание органических топлив, растворение и выделение водами мирового океана, гниение органических веществ, дыхание растений. Углекислый газ, входящий в состав атмосферы, участвует также в процессах ее теплового баланса и поэтому рассматривается как один из парниковых газов [1]. Считается, что рост содержания этого газа в атмосфере, вызванный хозяйственной деятельностью людей, приводит к увеличению доли теплового излучения Земли, поглощаемого атмосферой и тем самым ведет к глобальному потеплению. Кроме того, молекулы СО2 являются рабочими молекулами СО₂-лазеров – одного из самых распространенных и мощных типов технологических лазеров.

Использование оптических методов диагностики атмосферы и нагретых газообразных продуктов сжигания топлив с целью определения концентрации углекислого газа и его температуры, расчет характеристик CO_2 -лазеров требуют знания значений спектроскопических параметров для соответствующих линий молекулы CO_2 и их температурных зависимостей (см., например, [2–6]).

Поэтому молекула CO_2 уже длительное время является объектом разносторонних, в том числе и оптических исследований, направленных на определение этих параметров и, как отмечалось в работе [7], уже стала «тестовой»

молекулой. Однако несмотря на интенсивные исследования, ряд задач, связанных с определением параметров линий различных переходов молекулы CO_2 , все еще остаются нерешенными.

Зависимость столкновительной ширины спектральной линии молекулы CO_2 Δv_L (FWHM — полная ширина на половине максимума) от температуры газа T обычно представляется в виде [2]:

$$\Delta v_L = \gamma_{CO_2 - CO_2} P_C (300K/T)^n , \qquad (1)$$

где $\gamma_{CO_2-CO_2}$ — столкновительная ширина линии за счет столкновения молекул CO_2 между собой при давлении 1 Тор и температуре 300К или коэффициент столкновительного самоушрения для молекулы CO_2 , P_C — давление углекислого газа.

Показатель степени n в (1) зависит от механизма взаимодействия сталкивающихся молекул и для линий перехода $10^{0}0-00^{0}1$ имеет величины, которые по разным литературным данным находятся в диапазоне от 0,5 до 1 [2, 3, 8, 9].

При расчетах столкновительных ширин линий генерации CO_2 -лазеров на основных лазерных переходах 00^01 – $[10^00,02^00]_{I,II}$ для газовой смеси CO_2 : N_2 :

Не при давлении P_{Σ} обычно используют формулу [6, 10]:

$$\Delta v_L = \gamma_{CO_2 - CO_2} (\xi_{CO_2} + b_{N_2} \xi_{N_2} + b_{He} \xi_{He}) P_{\Sigma} \sqrt{300/T} , \quad (2)$$

где ξ_{CO_2} , ξ_{N_2} , ξ_{He} — доли CO_2 , N_2 и Не в смеси, $b_{N_2} = \gamma_{CO_2-N_2}/\gamma_{CO_2-CO_2} = 0,73$, $b_{He} = \gamma_{CO_2-He}/\gamma_{CO_2-CO_2} = 0,64$ — относительные коэффициенты столкновительного уширения линий молекул CO_2 молекулами и атомами буферных газов N_2 и Не соответственно. Отсутствие температурных зависимостей у используемых в (2) коэффициентов b_{N_2} и b_{He} противоречит существующим представлениям о механизмах столкновительного уширения спектральных линий [3, 11].

Величину Δv_L обычно определяют или непосредственно измеряя форму контура линии поглощения с помощью перестраиваемого источника излучения, или измеряя ненасыщенный коэффициент поглощения (КП) на одной, например, центральной частоте линии поглощения при давлении, обеспечивающем столкновительно-уширенный контур.

Измерение всего контура спектральной линии молекулы CO_2 с высокой точностью является более сложной экспериментальной задачей, чем измерение КП на одной частоте. Для линий переходов $[10^00,02^00]_{\mathrm{I,II}}$ — 00^01 задача облегчается тем, что в качестве зондирующего излучения можно использовать резонансное излучение стабилизированного по частоте CO_2 -лазера, перестраиваемого по линиям этих же переходов.

В настоящей работе определены параметры столкновительно-уширенной линии поглощения R22 перехода 10^00-00^01 молекулы CO_2 из экспериментально измеренных с помощью стабилизированного по частоте перестраиваемого CO_2 -лазера величин КП в чистом CO_2 и в смесях с буферными газами N_2 и Не при различных температурах и давлениях, соответствующих доплеровскому и лоренцевскому контурам линий поглощения.

Методика измерений

Выражение для КП на центральной частоте v_0 любой линии перехода 10^00 – 00^01 молекулы CO_2 , резонансной частоте генерации стабилизированного по максимуму контура усиления перестраиваемого CO_2 -лазера в общем случае может быть представлено в виде [12]:

$$\alpha_{nm}(v_0) = N_C A_{mn} \frac{c^2}{8\pi v_0^2} g_m Q_V^{-1} Q_{Rm}^{-1} \left(e^{-\frac{E_n}{kT}} - e^{-\frac{E_m}{kT}} \right) F(0), \qquad (3)$$

где N_C — плотность молекул CO_2 ; A_{mn} — вероятность спонтанного излучения; $Q_{Rm}=kT/2hcB_m - \text{вращательная} \quad \text{и}$ $Q_V=[1-\exp(-\frac{1997K}{T})]^{-1}[1-\exp(-\frac{960K}{T})]^{-2}\times \\ \times [1-\exp(-\frac{3380K}{T})]^{-1}$

колебательная статистические суммы молекулы CO_2 соответственно; $E_n = E_{100} + B_n J (J+1)$ и $E_m = E_{001} + B_m C_1(J)$ — энергии рассматриваемых уровней; $E_{100} = 1388,3$ см $^{-1}$ и $E_{001} = 2349,3$ см $^{-1}$; J — вращательное квантовое число нижнего уровня 10^0 0; $B_n = 0,39018783$ см $^{-1}$ и $B_m = 0,8714044$ см $^{-1}$ — вращательные постоянные рассматриваемых уровней; $g_m = 2J - 1$ — вырождение уровня m и $C_1 = J(J - 1)$ — для линий P-ветви; $g_m = 2J + 3$ и $C_1 = (J + 1)(J + 2)$ — для линий R-ветви; F(0) — форм-фактор в центре линии поглощения.

Известно, что линия поглощения молекул CO_2 имеет столкновительно-уширенный контур с шириной Δv_L при давлениях углекислого газа $P_C > 50$ Тор (см., например, [6]).

Форм-фактор в центре такой линии дается выражением:

$$F_L(0) = 2/\pi\Delta v_L = 2/\pi\gamma_{CO, -CO, P_C}$$
 (4)

В рассматриваемых условиях молекулы CO_2 подчиняются законам идеального газа, в том числе выполняется условие $P_C = N_C kT$, и из выражений (3) и (4) следует, что в случае столкновительно-уширенного контура линии поглощения величина КП не зависит от давления газа P_C .

Также видно, что величина КП при фиксированной температуре определяется коэффициентом $\gamma_{CO_2-CO_2}$ и другими спектроскопическими параметрами молекулы СО₂. Если эти параметры известны, то, измерив КП α_L , из выражений (3) и (4) можно определить величину $\gamma_{CO_2-CO_2}$.

Проведя такие измерения КП при различных температурах, можно получить температурную зависимость $\gamma_{CO,-CO,}(T)$.

В настоящей работе измерения КП проводились на линии поглощения R22 перехода $10^{0}0$ – $00^{0}1$ молекулы CO_{2} . Выбор линии R22 обусловлен тем, что на результаты измерений КП на центральной частоте этой линии другие, близкие по частоте линии поглощения вышележащих переходов молекулы CO_{2} , оказывают минимальное влияние. По проведенным оценкам при T= $700^{\circ}C$ и p=1 атм вклад в измеряемый КП, который могут давать линии поглощения вышележащих переходов молекулы CO_{2} , составляет ~ 0.2 % и, следовательно, при рассматриваемых в работе давлениях и температурах этот вклад еще меньше и им можно пренебречь.

Следует отметить, что почти все параметры, входящие в выражение (3) для молекулы CO_2 , измерены с достаточно высокой точностью.

Исключение составляют вероятности спонтанного излучения A_{mn} , в значениях которых в литературе существует достаточно большая неопределенность (см., например, [2, 13–15]). В силу вышеупомянутого для повышения точности определения коэффициента $\gamma_{CO_2-CO_2}$ величину A_{mn} нужно или измерить с высокой точностью, или предложить методику, не использующую A_{mn} .

Также известно, что при малых давлениях углекислого газа ($P_C \le 1$ Тор) линия поглощения имеет доплеровский контур, а выражение для форм-фактора в центре такой линии имеет вид:

$$F_D(0) = \frac{1}{v_0} \sqrt{\frac{Mc^2}{2\pi kT}} \,, \tag{5}$$

где M — масса молекулы CO_2 . Из (3) и (5) следует, что величина коэффициента Эйнштейна для спонтанного излучения A_{mn} может быть определена, если с достаточно высокой точностью измерить КП α_D в чистом CO_2 при фиксированной температуре и давлении, обеспечивающем доплеровский контур линии поглощения.

Влияние существующих неопределенностей в величинах коэффициентов Эйнштейна и других спектроскопических параметров линий, входящих в выражение (3), на определяемый параметр $\gamma_{CO_2-CO_2}$ может быть уменьшено, если его определять не по результату измерения α_L из выражения (3), а по отношению α_D/α_L из выражения:

$$\gamma_{CO_2-CO_2} = \frac{2\alpha_D}{\pi\alpha_L P_D F_D(0)},\tag{6}$$

где P_D — давление углекислого газа, при котором линия поглощения имеет доплеровский контур.

Относительные коэффициенты столкновительного уширения линии b_M буферными газами N_2 и Не b_{N_2} и b_{He} в настоящей работе определялись по результатам измерений КП в чистом CO_2 α_{CO_2} и в бинарных смесях CO_2 : N_2 , CO_2 :Не $\alpha_{CO_2:M}$ с соотношениями компонент $P_{CO_2}:P_M=1:Y$ при давлениях P_C и P_Σ , обеспечивающих лоренцевские контура линий поглощения, например, при $P_C=P_\Sigma=100$ Тор из выражения

$$\alpha_{CO_2}/\alpha_{CO_2-M} = 1 + Yb_M. \tag{7}$$

Экспериментальная установка, результаты измерений и их обсуждение

Экспериментальная установка для измерения КП в газах по двулучевой компенсационной схеме на линиях генерации стабилизированного по частоте СО2-лазера, перестраиваемого по линиям основных лазерных переходов $00^{0}1-[10^{0}0,02^{0}0]_{LII}$, была подробно описана в работах [16, 17]. Долговременная нестабильность частоты генерации лазера не превышала величины ±0.5 МГц относительно центральной частоты линии генерации, позволяя при реализуемых экспериментально ширинах линий поглощения больше 50 МГц с достаточной точностью считать, что измерения КП проводились на центральных частотах резонансных линий поглощения.

Погрешность определения давления газа в области малых давлений (p<2 Top) составляла Δp =±0,07 Top. Система термостатирования измерительной кюветы позволяла поддерживать температуру газа с точностью ΔT =±0,4° (диапазон 293K \leq T \leq 420K) и ΔT =±0,9° (диапазон 470K \leq T \leq 700K). Погрешность измерения КП не превышала $\Delta \alpha$ =±5·10⁻⁵ см⁻¹ (диапазон 293K \leq T \leq 420K) и $\Delta \alpha$ =±8·10⁻⁵ см⁻¹ (диапазон 470K \leq T \leq 700K).

На рисунке 1a представлены результаты измерений КП α_D при давлении ${\rm CO_2}\ P_C$ =1 Тор в диапазоне температур от 296 до 700К. При T=296К результаты измерений дали значение

 α_D =(0.327±0.05)·10⁻³ см⁻¹. Из выражений (3) и (5) получено, что такому КП соответствует величина коэффициента Эйнштейна A_{mn} =0.192 с⁻¹.

Результаты измерений КП α_L при давлении углекислого газа P_C =100 Тор в том же диапазоне температур 296–700К представлены на рисунке 1 δ .

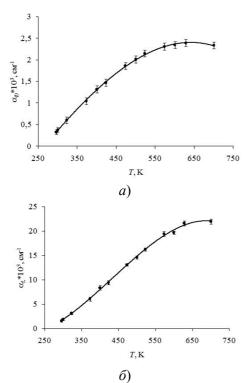


Рисунок 1 — Температурные зависимости коэффициента поглощения в чистом CO_2 при давлении 1 Тор (а) и 100 Тор (б) на центральной частоте линии 10R22

Определенные по измеренным значениям α_L из выражений (3) и (4) коэффициенты столкновительного самоуширения для молекулы CO_2 $\gamma_{CO_2-CO_2}$ представлены треугольниками на рисунке 2. Методом наименьших квадратов получено, что через эти экспериментальные точки можно провести зависимость типа (1) с показателем степени n=0,9 (см. пунктирная кривая 1).

На этом же рисунке 2 кружками представлены значения коэффициента столкновительного самоуширения для молекулы CO_2 $\gamma_{CO_2-CO_2}$, полученные другим способом — по формуле (6) из отношения α_D/α_L . Следует отметить, что значения $\gamma_{CO_2-CO_2}$, полученные двумя способами, практически совпадают только при температуре T=296K.

При всех других температурах наблюдается различие. Соответственно, температурная зависимость $\gamma_{CO_2-CO_2}(T)$, построенная с помощью метода наименьших квадратов по этим экспериментальным точкам (см. сплошную кривую), не совпадает с первой зависимостью.

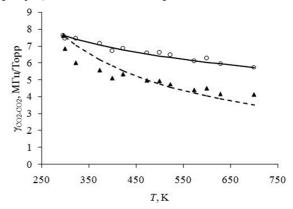


Рисунок 2 — Температурные зависимости коэффициента столкновительного самоуширения линии R22, полученные двумя способами: \blacktriangle — по измеренному α_L из формул (3) и (4); \circ —по измеренному отношению α_D/α_L из формулы (6)

Для этой зависимости показатель степени из выражения (1) имеет значение n=0.35. Это значительно меньший показатель, чем полученный для пунктирной кривой. Ясно, что получение двух различных температурных зависимостей для одного и того же параметра $\gamma_{CO_2-CO_2}$ связано с различием в методиках, использовавшихся для определения этого параметра.

В первой методике значение параметра $\gamma_{CO_2-CO_2}$ для каждой температуры определялось из формул (3) и (4) по измеренному КП α_L , используя табличные значения остальных спектроскопических параметров линии поглощения, входящих в эти формулы.

Во второй методике параметр $\gamma_{CO_2-CO_2}$ определялся по формуле (6), т.е. по отношению двух измеренных КП α_D/α_L . При этом исключается использование ряда других спектроскопических параметров линии поглощения, использовавшихся в первой методике, но используются измеренные значения α_D . Для того чтобы объяснить причину получения двух различных зависимостей $\gamma_{CO_2-CO_2}(T)$, нужны дополнительные исследования.

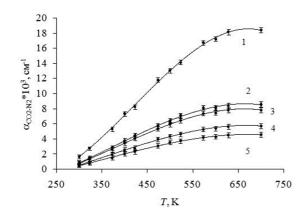


Рисунок 3 — Температурные зависимости коэффициента поглощения на линии 10R22 в газовых смесях $CO_2:N_2=1:Y$ при давлении 100 Тор: 1) Y=0.19, 2) Y=1.5, 3) Y=1.78, 4) Y=3, 5) Y=4

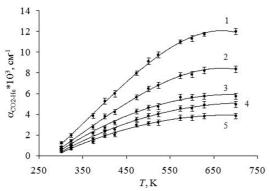
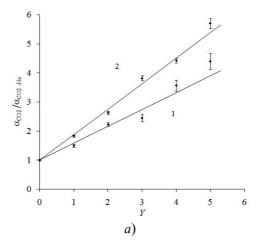
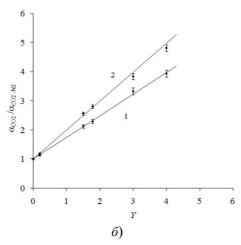


Рисунок 4 — Температурные зависимости коэффициента поглощения на линии 10R22 в газовых смесях CO_2 :He=1:Y при давлении 100 Top: 1) Y=1, 2) Y=2, 3) Y=3, 4) Y=4, 5) Y=5

Кроме КП в чистом CO_2 α_{CO_2} при $P_C =$ 100 Тор, были измерены КП в бинарных смесях CO₂:N₂, CO₂:He $\alpha_{CO_2:M}$ \mathbf{c} различными соотношениями компонент P_{CO_2} : $P_M=1$: Y в температурном диапазоне 296-700К при давлении смеси P_{Σ} =100 Тор (см. рисунки 3 и 4). Для каждой температуры строилась зависимость отношения КП $\alpha_{CO_2}/\alpha_{CO_2-M}$ от величины Y в соответствии с формулой (7) и по наклону прямых определялись коэффициенты b_{N_2} и b_{He} . На рисунке 5 а представлены примеры таких зависимостей для смеси СО2: N2 при двух температурах 320 и 700К. Из них получено, что при T=320K b_{N_2} =0,74±0.03, а при T=700K $b_{N_2} = 0.995 \pm 0.03$.





Pисунок 5 — Зависимости отношения коэффициентов поглощения α_{CO_2}/α_M от соотношения концентраций компонент бинарной смеси $Y = M/CO_2$ для $M=N_2$ а) и M=He б), при температурах 300K-1 и 700K-2

Аналогичные зависимости для смеси ${\rm CO_2}$:Не представлены на рисунке 5 б. Получено, что при T=320К b_{He} =0,603±0,04, а при T=700К b_{He} =0,876±0,03.

Таким образом, экспериментальные данные, представленные на рисунках 5-а,б, показывают, что в исследованном диапазоне температур отношения КП $\alpha_{CO_2}/\alpha_{CO_2-N_2}$ и $\alpha_{CO_2}/\alpha_{CO_2-He}$ и, следовательно, коэффициенты b_{N_2} и b_{He} увеличиваются с ростом температуры.

Характер изменения коэффициентов b_{N_2} и b_{He} с изменением температуры иллюстрирует рисунок 6. Видно, что до температуры $\sim 550 {
m K}$

коэффициент b_{N_2} остаётся практически постоянным, что согласуется с результатами работы [18].

Для коэффициента b_{He} небольшая зависимость наблюдается. Однако при дальнейшем увеличении температуры газа наши измерения однозначно показывают зависимость обоих коэффициентов b_{N_2} и b_{He} от температуры. Это означает, что широко используемая формула (2) при таких температурах оказывается некорректной.

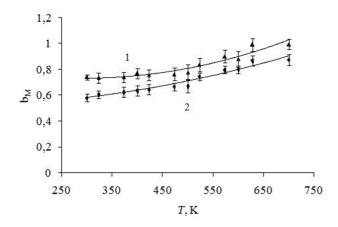


Рисунок 6 — Температурные зависимости коэффициентов столкновительного уширения линии поглощения 10R22 молекулы CO_2 молекулами N_2-I и атомами He-2

В соответствии с физическим смыслом формулы (2), каждое слагаемое в правильной формуле должно иметь свою зависимость от температуры точно так же, как свои температурные зависимости имеют константы скорости столкновительной релаксации верхнего лазерного уровня 00^01 молекулы CO_2 в чистом CO_2 и в бинарных смесях CO_2 : N_2 и CO_2 :He (см., например, [19]).

Заключение

С помощью стабилизированного по частоте перестраиваемого CO_2 -лазера измерены ненасыщенные КП в чистом углекислом газе при давлениях 1 и 100 Тор и в бинарных смесях CO_2 : N_2 и CO_2 :Не при давлении 100 Тор в диапазоне температур 296–700К.

Для линии поглощения R22 перехода 10^{0} 0- 00^{0} 1 молекулы CO_{2} определены коэффициент Эйнштейна A_{mn} , коэффициент столкновитель-

ного самоуширения $\gamma_{CO_2-CO_2}$, относительные коэффициенты столкновительного уширения b_{N_2} и b_{He} буферными газами N_2 и Не и их температурные зависимости.

Установлено, что величина показателя степени температуры зависит от методики определения коэффициента столкновительного самоуширения, а относительные коэффициенты столкновительного уширения буферными газами N_2 и Не являются функциями температуры газа.

Список цитируемых источников

- 1. Смирнов, Б. М. // УФН. 1978. Т. 126. В. 3. С. 527.
- 2. *Ачасов, О. В.* Диагностика неравновесных состояний в молекулярных лазерах. / О. В. Ачасов [и др.] Минск : Наука и техника, 1985. 208 с.
- 3. Стариков, В. И. Столкновительное уширение спектральных линий поглощения молекул атмосферных газов / В. И.Стариков, Н. Н. Лаврентьева; под общ. ред. К. М. Фирсова.—Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2006. 308 с.
- 4. *Артемьев В. В.*, Аршинов К. И., Лешенюк Н. С., Невдах В. В. // Опт. и спектр. 2004. Т. 96. № 6. С. 1004.
- 5. *Аршинов К. И.*, Аршинов М. К., Невдах В. В. и др. // ЖПС. 2007. Т. 74. N 6. С. 810.
- 6. *Витеман, В.* CO₂-лазер / В. Виттеман, пер. с англ. М.: Мир, 1990. 360 с.
- 7. *Андреев С. Н.*, Очкин В. Н., Савинов С. Ю. // Квант. электрон. 2002. Т. 32. № 7. С. 647.
- 8. Rosenmann L., Perrin M. Y., Taine J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 5. P. 2995.
- 9. *Аршинов К. И.*, Лешенюк Н. С. // Квант. электр. 1997. Т. 24. № 7. С.517.
- 10. *Abrams R. L.* // Appl.Phys.Lett. 1974. V. 25. № 10. P. 609.
- 11. Чен Ш., Такео М. // УФН. 1958. Т. 66. В. 3. С. 391.
- 12. *Ельяшевич, М. А.* Атомная и молекулярная спектроскопия / М. А. Ельяшевич М. : ФМЛ, 1962. 892 с.
- 13. *Бирюков А. С.*, Волков А. Ю., Кудрявцев Е. М., Сериков Р. И. // Квант. электрон. 1976. Т. 3 № 8. С. 1748.
- 14. *Невдах В. В. //* Квант. Электрон. 1984. Т.11. № 8. С. 1622.
- 15. *Аршинов К. И.*, Лешенюк Н. С., Невдах В. В. // Квант. электрон. 1998. Т. 25. № 8. С. 679.

Методы измерений

```
16. Аршинов К. И., Каблуков Н. Г., Тихонов Ф. В. // ПТЭ. – 1996. – № 1. – С. 103. 17. Аршинов К. И., Каблуков Н. Г., Лешенюк Н. С. // ПТЭ. – 1991. – № 1. – С. 237.
```

- 18. *Robinson A. M.*, Weiss J. S. // Can. J. Phys. 1982. V. 60. P. 1656.
- 19. *Невдах В. В.*, Орлов Л. Н., Лешенюк Н. С. // ЖПС. 2003. Т.70. № 2. С. 246.

Nevdakh V. V., Arshinov K. I., Arshinov M. K.

Determination of absorption line parameters for CO₂ 10⁰0–00⁰1 transition from absorption coefficient measurements by tunable CO₂ laser

The unsaturated absorption coefficients in pure CO_2 at the pressures 1 and 100 Torr and in $CO_2:N_2$ and $CO_2:He$ binary gas mixtures at the pressure 100 Torr are measured in the 296-700K temperature range by a frequency-stabilized tunable CO_2 laser. The coefficient of Einstein A_{mn} , CO_2 self-broadening coefficient, the relative optical broadening coefficients in CO_2 due to the presence of foreign gases N_2 and He and its temperature dependences are obtained for the R22 line of CO_2 10 0 0-00 0 1 transition.

Поступила в редакцию 21.06.2010.