

УДАРНОЕ УШИРЕНИЕ ЛИНИИ R22 ПЕРЕХОДА 10⁰0-00⁰1 МОЛЕКУЛЫ CO₂ БУФЕРНЫМИ ГАЗАМИ Ar, N₂, O₂, CO, N₂O В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 300-700 К

Аршинов К.И., *Дударёнок А.С., Крапивная О.Н., *Лаврентьева Н.Н.,
Невзорова Т.А., *Невдах В.В., Шут В.Н.

Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь

*Институт оптики атмосферы им.В.Е. Зуева СО РАН, Томск, Россия

**Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

***Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

Используя перестраиваемый CO₂-лазер, измерены ненасыщенные коэффициенты поглощения в чистом CO₂ и в бинарных газовых смесях CO₂ с буферными газами Ar, N₂, O₂, CO и N₂O в соотношении 1:2 при давлении 100 Тор на центральной частоте линии R22 перехода 10⁰0-00⁰1 молекулы CO₂ и определены температурные зависимости коэффициентов ударного уширения линии в диапазоне 300-700 К.

В задачах измерения концентрации углекислого газа в атмосфере при помощи CO₂-лазера, расчетов переноса ИК излучения в атмосфере, определения энергетических характеристик мощных технологических CO₂-лазеров требуется знание параметров спектральных линий молекул CO₂ [1, 2]. В таких задачах молекулы CO₂ входят в состав многокомпонентных газовых смесей и только за счет парных столкновений молекул CO₂ между собой и с другими компонентами газовой смеси осуществляется ударное уширение спектральных линий. Следовательно, полная ударная ширина спектральных линий молекулы CO₂ является суммой вкладов в уширение, даваемых парными столкновениями, и для определения этих вкладов нужно исследовать бинарные смеси молекул CO₂ с другими столкновительными партнерами (компонентами смеси). Ударная ширина спектральных линий молекул CO₂ $\Delta\nu_L$ в бинарной смеси CO₂:M_i может быть представлена в виде

$$\Delta\nu_L = \gamma_{CO_2-CO_2} \cdot (\xi_{CO_2} + b_{CO_2-M_i} \cdot \xi_{M_i}) \cdot p_\Sigma, \quad (1)$$

где $\gamma_{CO_2-CO_2}$ – ударная ширина линии CO₂ при давлении 1 Тор или коэффициент ударного самоуширения линий молекул CO₂, $\xi_{CO_2} = p_{CO_2}/p_\Sigma$ и $\xi_{M_i} = p_{M_i}/p_\Sigma$ – доли молекул CO₂ и компоненты M_i в смеси, p_{CO_2} и p_{M_i} – парциальные давления CO₂ и компоненты M_i, p_Σ – суммарное давление смеси, $b_{CO_2-M_i} = \gamma_{CO_2-M_i}/\gamma_{CO_2-CO_2}$ – относительный коэффициент ударного уширения линий молекул CO₂ компонентой M_i, $\gamma_{CO_2-M_i}$ коэффициент ударного уширения линий молекул CO₂ компонентой M_i при $p_{M_i}=1$ Тор.

Цель настоящей работы – экспериментальное и теоретическое определение температурных зависимостей в диапазоне 300–700 К коэффициентов ударного уширения спектральной линии R22 перехода 10⁰0-00⁰1 молекулы CO₂ буферными газами различной структуры: одноатомным Ar, двухатомными N₂, O₂, CO и трехатомным N₂O.

Для определения относительных коэффициентов ударного уширения спектральной линии R22 молекулы CO₂ атомами/молекулами буферных газов использовалась методика сравнения ненасыщенных коэффициентов поглощения (КП) на центральной частоте линии R22 перехода 10⁰0-00⁰1 в чистом CO₂ α_{CO_2} и в бинарных смесях CO₂:M_i $\alpha_{CO_2-M_i}$ с соотношением компонент $P_{CO_2} : P_{M_i} = 1 : Y$ при фиксированной температуре и давлениях, обеспечивающих лоренцевский контур линии поглощения [3]. В качестве источника зондирующего излучения применялся стабилизированный по частоте перестраиваемый CO₂-лазер. Значения относительных коэффициентов ударного уширения $b_{CO_2-M_i}$ определялись из выражения

$$\alpha_{CO_2}/\alpha_{CO_2:M_i} = 1 + Y \cdot b_{CO_2-M_i}. \quad (2)$$

Были измерены КП на линии R22 перехода 10^00-00^01 в чистом CO_2 (рисунок 1а) и в газовых смесях $\text{CO}_2:\text{Ar}/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CO}/\text{N}_2\text{O}=1:2$ (рисунок 1б) при давлениях $P_{\text{CO}_2}=P_{\Sigma}=100$ Тор в диапазоне температур 300-700 К. Погрешности измерения КП не превышали величины $\sim 2 \times 10^{-5} \text{ см}^{-1}$.

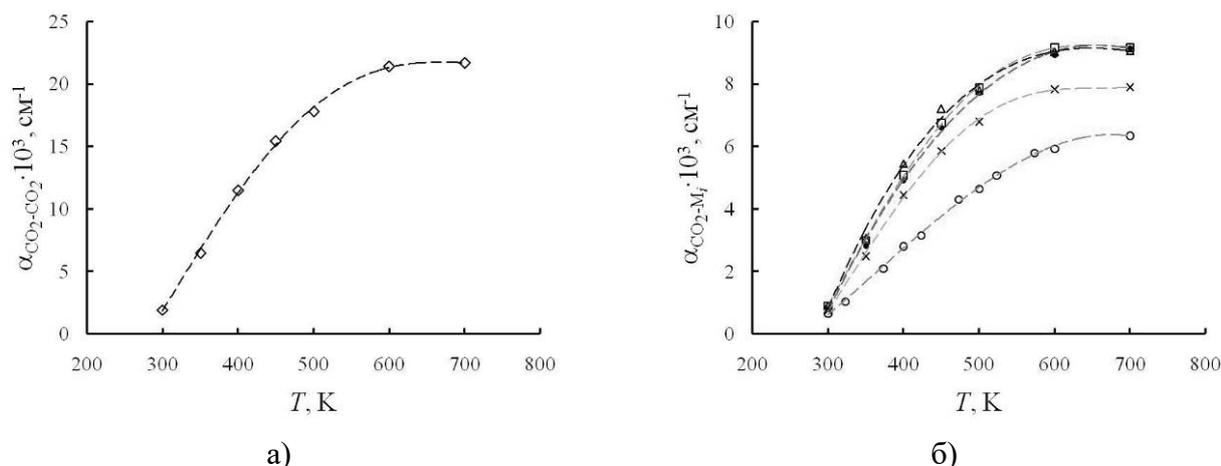


Рис. 1. Температурные зависимости ненасыщенных КП на линии R22 перехода 10^00-00^01 молекулы CO_2 : а) \diamond – чистый CO_2 ; б) Δ – газовая смесь 1:2 $\text{CO}_2:\text{Ar}$, \bullet – $\text{CO}_2:\text{N}_2$, \square – $\text{CO}_2:\text{O}_2$, \times – $\text{CO}_2:\text{CO}$, \circ – $\text{CO}_2:\text{N}_2\text{O}$

Полученные из выражения (2) значения относительных коэффициентов ударного уширения $b_{\text{CO}_2-\text{Ar}}$, $b_{\text{CO}_2-\text{N}_2}$, $b_{\text{CO}_2-\text{O}_2}$, $b_{\text{CO}_2-\text{CO}}$ и $b_{\text{CO}_2-\text{N}_2\text{O}}$ представлены на рис. 2.

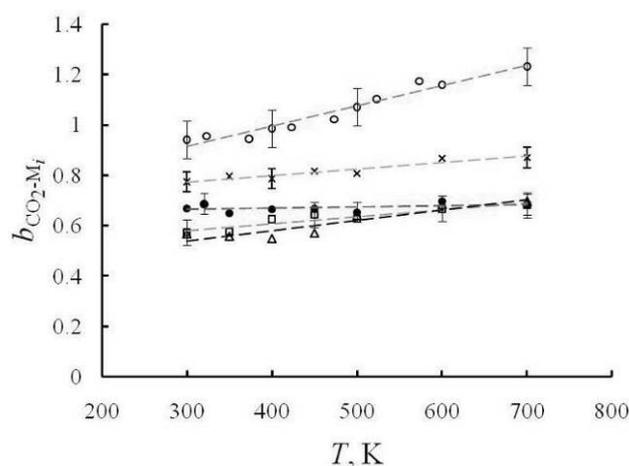


Рис. 2. Температурные зависимости относительных коэффициентов столкновительного уширения линии R22 перехода 10^00-00^01 молекулы CO_2 буферными газами: Δ – Ar , \bullet – N_2 , \square – O_2 , \times – CO , \circ – N_2O

Видно, что функции $b_{\text{CO}_2-M_i}(T)$ хорошо аппроксимируются линейными зависимостями (см. штриховые линии)

$$b_{\text{CO}_2-M_i}(T) = a_0 + a_1 \cdot T, \tag{3}$$

где a_0 и a_1 – постоянные коэффициенты, значения которых приведены в Таблице 1.

Как известно, ударное уширение спектральных линий молекул происходит наиболее эффективно, если столкновительные партнеры обладают постоянными электрическими дипольными моментами. Эффективность ударного уширения снижается, если партнеры имеют электрические моменты более высоких порядков. Постоянный дипольный момент у молекулы CO_2 отсутствует, но имеется квадрупольный момент равный $\sim 7.4 \text{ Д} \cdot \text{Å}$ [4]. Молекулы N_2O и CO обладают постоянными электрическими дипольными моментами 0.166 Д и 0.1 Д, а молекулы N_2 и O_2 имеют квадрупольные моменты $\sim 5 \text{ Д} \cdot \text{Å}$ и $\sim 2 \text{ Д} \cdot \text{Å}$ соответственно [4]. Из рисунка 2 видно, что наиболее эффективными партнерами для ударного уширения спектральной линии R22

молекулы CO_2 являются молекулы N_2O и CO , что соответствует величинам их постоянных дипольных моментов. Следует отметить, что при температурах выше 400 К относительный коэффициент $b_{\text{CO}_2-\text{N}_2\text{O}} > 1$, т.е. столкновения молекул CO_2 с молекулами N_2O являются более эффективными для уширения спектральной линии молекул CO_2 , чем столкновения с молекулами CO_2 и эта эффективность увеличивается с ростом температуры.

В работе [5] было показано, что экспериментальная температурная зависимость коэффициента самоуширения $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$ спектральной линии R22 молекулы CO_2 в диапазоне 300-700 К лучше описывается формулой, учитывающей изменение механизма взаимодействия сталкивающихся молекул при изменении температуры газа и содержащей два разные показателя степени n_1 и n_2 . Так как $\gamma_{\text{CO}_2-M_i}(T) = b_{\text{CO}_2-M_i}(T) \cdot \gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$, а относительные коэффициенты $b_{\text{CO}_2-M_i}(T)$ являются линейными функциями температуры, то для описания температурных зависимостей коэффициентов ударного уширения спектральной линии молекулы CO_2 буферными газами M_i $\gamma_{\text{CO}_2-M_i}(T)$ может быть использована формула, содержащая два показателя степени

$$\gamma_{\text{CO}_2-M_i}(T) = [\gamma_{\text{CO}_2-M_i}(T_c)] \cdot (T_c/T)^n, \quad (4)$$

$$\text{где } n = \begin{cases} n_1, \text{ при } T < T_c \\ n_2, \text{ при } T > T_c \end{cases}.$$

Значения параметров, входящих в формулу (4), приведены в Таблице 1 для всех рассмотренных газов.

Используя измеренную ранее в работе [6] температурную зависимость коэффициента ударного самоуширения спектральной линии R22 молекулы CO_2 $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$, и полученные в настоящей работе относительные коэффициенты ударного уширения $b_{\text{CO}_2-M_i}(T)$, были определены коэффициенты ударного уширения линии R22 $\gamma_{\text{CO}_2-M_i}(T)$ всеми рассмотренными буферными газами (см. рис. 3).

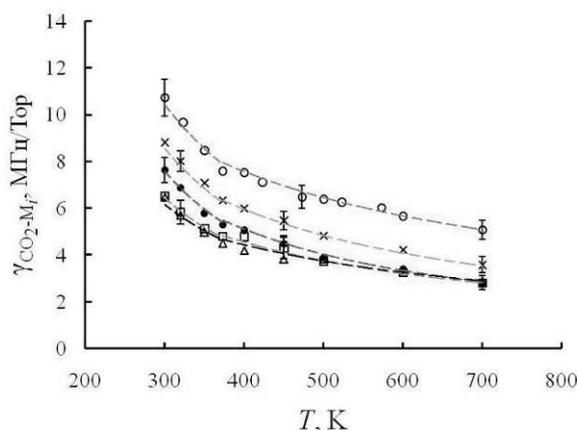


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов ударного уширения линии R22 перехода $10^0 0-00^0 1$ молекулы CO_2 буферными газами Ar (Δ), N_2 (\bullet), O_2 (\square), CO (\times), N_2O (\circ) и их аппроксимации формулами типа (4) (штриховые линии)

Таблица 1. Значения параметров, входящих в выражения (3) и (4)

	a_0	a_1, K^{-1}	n_1	n_2	$\gamma_{\text{CO}_2-M_i}(T_c)$, МГц/Тор	T_c, K
Ar	0.418	0.00041	1.365	0.782	4.885	357
N_2	0.65	0.00005	1.571	1.055	5.738	358
O_2	0.5	0.00027	1.45	0.895	5.168	357
CO	0.698	0.00025	1.498	0.954	6.824	356
N_2O	0.673	0.00081	1.326	0.736	8.327	356

В данной работе также были рассчитаны коэффициенты ударного уширения линии R22 перехода 10^00-00^01 молекулы CO_2 давлением CO и N_2O при температурах исследуемого интервала 300-700К полуэмпирическим методом [7]. Метод основан на полуклассической теории уширения линий и дополнен введением корректирующего фактора, параметры которого определяются с использованием нескольких значений экспериментальных данных. Полученные коэффициенты ударного уширения линий оксида углерода и закиси азота при различных температурах даны в таблице 2.

Таблица 2. Значения коэффициентов ударного уширения линии R22 перехода 10^00-00^01 молекулы CO_2 (в МГц/Тор) при взаимодействии с газами CO и N_2O .

Буферной газ	$\gamma(T=296 \text{ K})$	$\gamma(T=400 \text{ K})$	$\gamma(T=500 \text{ K})$	$\gamma(T=600 \text{ K})$	$\gamma(T=700 \text{ K})$
CO	5.78	4.72	4.03	3.54	3.17
N_2O	6.96	5.68	4.88	4.32	3.89

Список литературы

1. В.И. Стариков, Н.Н. Лаврентьева, *Столкновительное уширение спектральных линий поглощения молекул атмосферных газов*. Томск: Изд-во Инст. опт. атмосферы СО РАН, 308 с., (2006).
2. В. Витteman, *CO₂-лазер*. М.: Мир, 360 с., (1990).
3. К.И. Аршинов, М.К. Аршинов, В.В. Невдах, *Опт. и спектр.*, **112**, № 6, 914-919, (2012).
4. T.W. Meyer, C.K. Rhodes, H.A. Haus, *Phys.Rev.A.*, **12**, №5, 1993-2008, (1975).
5. В.В. Невдах, К.И. Аршинов, Н.С. Лешенюк, *Сб. труд. VIII Межд. конф. «Фундаментальные проблемы оптики–2014»*, СПб: Университет ИТМО, 121-123, (2014).
6. К.И. Аршинов, О.Н. Крапивная, В.В. Невдах, *Опт. атм. и ок.*, **30**, №3, 193-197, (2017).
7. A.D. Vykov, N.N. Lavrentieva, L.N. Sinitsa, *Mol. Phys.*, **102**, 1653-1658, (2004).