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 СО₂-лазеров требуют знания значений спектроскопических параметров для соответствующих линий молекулы СО₂ и их температурных зависимостей (см., например, [2–6]).

Поэтому молекула CO₂ 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 CO₂, все еще остаются нерешенными.

Зависимость столкновительной ширины спектральной линии молекулы $CO_2 \Delta v_L$ (FWHM – полная ширина на половине максимума) от температуры газа *T* обычно представляется в виде [2]:

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

где $\gamma_{CO_2-CO_2}$ – столкновительная ширина линии за счет столкновения молекул CO₂ между собой при давлении 1 Тор и температуре 300К или коэффициент столкновительного самоушрения для молекулы CO₂, 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 :N₂:

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 CO₂, N₂ 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 CO₂ молекулами и атомами буферных газов N₂ 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 $[10^00,02^00]_{1,\Pi}$ — 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 $10^{0}0-00^{0}1$ молекулы CO₂ из экспериментально измеренных с помощью стабилизированного по частоте перестраиваемого CO₂-лазера величин КП в чистом CO₂ и в смесях с буферными газами N₂ 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]:

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

где N_C – плотность молекул CO₂; A_{mn} – вероятность спонтанного излучения; $Q_{Rm} = kT/2hcB_m$ – вращательная и $Q_V = [1 - \exp(-\frac{1997K}{T})]^{-1}[1 - \exp(-\frac{960K}{T})]^{-2} \times [1 - \exp(-\frac{3380K}{T})]^{-1}$

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 CO₂ имеет столкновительно-уширенный контур с шириной Δv_L при давлениях углекислого газа $P_C > 50$ Top (см., например, [6]).

Форм-фактор в центре такой линии дается выражением:

$$F_L(0) = 2/\pi\Delta v_L = 2/\pi\gamma_{CO_2 - CO_2} P_C .$$
 (4)

В рассматриваемых условиях молекулы CO_2 подчиняются законам идеального газа, в том числе выполняется условие $P_C=N_CkT$, 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 величи-

ну
$$\gamma_{CO_2-CO_2}$$
.

Проведя такие измерения КП при различных температурах, можно получить температурную зависимость $\gamma_{CO_2-CO_2}(T)$.

<u>Методы измерений</u>

В настоящей работе измерения КП проводились на линии поглощения R22 перехода $10^{0}0-00^{0}1$ молекулы CO₂. Выбор линии R22 обусловлен тем, что на результаты измерений КП на центральной частоте этой линии другие, близкие по частоте линии поглощения вышележащих переходов молекулы CO₂, оказывают минимальное влияние. По проведенным оценкам при *T*=700°*C* и *p*=1 атм вклад в измеряемый КП, который могут давать линии поглощения вышележащих переходов молекулы CO₂, 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 СО₂, 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:

$$F_{D}(0) = \frac{1}{v_{0}} \sqrt{\frac{Mc^{2}}{2\pi kT}},$$
(5)

где M – масса молекулы CO₂. 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 CO₂ 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 N₂ и He b_{N_2} и b_{He} в настоящей работе определялись по результатам измерений КП в чистом CO₂ α_{CO_2} и в бинарных смесях CO₂:N₂, CO₂:He $\alpha_{CO_2:M}$ 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

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

Экспериментальная установка, результаты измерений и их обсуждение

Экспериментальная установка для измерения КП в газах по двулучевой компенсационной схеме на линиях генерации стабилизиро-СО₂-лазера, ванного по частоте перестраиваемого по линиям основных лазерных переходов 00⁰1-[10⁰0,02⁰0]_{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 $\Delta p=\pm0,07$ Top. Система термостатирования измерительной кюветы позволяла поддерживать температуру газа с точностью $\Delta T=\pm0,4^{\circ}$ (диапазон 293K $\leq T \leq 420$ K) и $\Delta T=\pm0,9^{\circ}$ (диапазон 470K $\leq T \leq 700$ K). Погрешность измерения КП не превышала $\Delta \alpha=\pm5\cdot10^{-5}$ см⁻¹ (диапазон 293K $\leq T \leq 420$ K) и $\Delta \alpha=\pm8\cdot10^{-5}$ см⁻¹ (диапазон 470K $\leq T \leq 700$ K).

На рисунке 1*a* представлены результаты измерений КП α_D при давлении CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ $\gamma_{CO_2-CO_2}$ 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 CO₂ $\gamma_{CO_2-CO_2}$, 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 *R*22, полученные двумя способами: ▲ – по измеренному α_L из формул (3) и (4); ○ –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 10*R*22 в газовых смесях CO₂:N₂=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 10*R*22 в газовых смесях CO₂:He=1:*Y* при давлении 100 Тор: 1) *Y*=1, 2) *Y*=2, 3) *Y*=3, 4) *Y*=4, 5) *Y*=5

Кроме КП в чистом CO₂ α_{CO_2} при P_C = 100 Тор, были измерены КП в бинарных смесях CO₂:N₂, CO₂:He $\alpha_{CO_2:M}$ с различными соотношениями компонент P_{CO_2} : $P_M = 1$: Y в температурном диапазоне 296-700К при давлении смеси P₂=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*=320К *b*_N =0,74±0.03, а при T=700К $b_{N_2} = 0,995 \pm 0,03.$



Рисунок 5 – Зависимости отношения коэффициентов поглощения α_{CO_2}/α_M от соотношения концентраций компонент бинарной смеси $Y = M/CO_2$ для M=N₂ а) и M=He б), при температурах 300K – 1 и 700K – 2

Аналогичные зависимости для смеси CO₂:Не представлены на рисунке 5 б. Получено, что при T=320K $b_{He}=0,603\pm0,04$, а при T=700K $b_{He}=0,876\pm0,03$.

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 $\alpha_{CO_2}/\alpha_{CO_2-H_e}$ и, следовательно, коэффициенты b_{N_2} и b_{H_e} увеличиваются с ростом температуры.

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

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 CO₂ молекулами N₂ – 1 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 $00^{0}1$ молекулы CO₂ в чистом CO₂ и в бинарных смесях CO₂:N₂ и CO₂:He (см., например, [19]).

Заключение

С помощью стабилизированного по частоте перестраиваемого CO₂-лазера измерены ненасыщенные КП в чистом углекислом газе при давлениях 1 и 100 Тор и в бинарных смесях CO₂:N₂ и CO₂:Не при давлении 100 Тор в диапазоне температур 296–700К.

Для линии поглощения R22 перехода 10^{0} - $00^{0}1$ молекулы CO₂ определены коэффициент Эйнштейна A_{mn} , коэффициент столкновительного 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 N₂ и Не являются функциями температуры газа.

Список цитируемых источников

- 1. *Смирнов, Б. М. //* УФН. 1978. Т. 126. В. 3. – С. 527.
- Ачасов, О. В. Диагностика неравновесных состояний в молекулярных лазерах. / О. В. Ачасов [и др.] – Минск : Наука и техника, 1985. – 208 с.
- 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. № 6. С. 810.
- 6. Виттеман, В. СО₂-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.
- 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.

16. Аршинов	К.	И.,	Каблуков	H.	Г.,	Тихо-
нов Ф. В. // ПТЭ. – 1996. – № 1. – С. 103.						
17. Аршинов	К.	И.,	Каблуков	H.	Г.,	Леше-
нюк Н. С. // ПТЭ. – 1991. – № 1. – С. 237.						

 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 $CO_2 \ 10^0 0-00^0 1$ transition from absorption coefficient measurements by tunable CO_2 laser

The unsaturated absorption coefficients in pure CO₂ at the pressures 1 and 100 Torr and in CO₂:N₂ and CO₂:He binary gas mixtures at the pressure 100 Torr are measured in the 296-700K temperature range by a frequency-stabilized tunable CO₂ laser. The coefficient of Einstein A_{mn} , CO₂ self-broadening coefficient, the relative optical broadening coefficients in CO₂ due to the presence of foreign gases N₂ and He and its temperature dependences are obtained for the R22 line of CO₂ 10⁰0-00⁰1 transition.

Поступила в редакцию 21.06.2010.