

УДАРНОЕ УШИРЕНИЕ ЛИНИЙ ПЕРЕХОДА $10^0\text{—}00^0_1$ МОЛЕКУЛ CO_2 МОЛЕКУЛАМИ O_2 И N_2 В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 300—700 К

К. И. Аршинов^{1*}, О. Н. Крапивная¹, В. В. Невдах², В. Н. Шут¹

УДК 539.19

¹ Институт технической акустики НАН Беларуси,
210023, Витебск, просп. Людникова, 13, Беларусь; e-mail: itaaki@yandex.ru

² Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь; e-mail: v.v.nev@bk.ru

(Поступила 16 марта 2017)

С помощью перестраиваемого CO_2 -лазера измерены ненасыщенные коэффициенты поглощения в чистом CO_2 и газовых смесях $\text{CO}_2:\text{O}_2 = 1:2$ и $\text{CO}_2:\text{N}_2 = 1:2$ на центральных частотах линий $R(8)$, $R(22)$, $P(8)$, $P(22)$ и $P(36)$ перехода $10^0\text{—}00^0_1$ молекулы CO_2 в температурном диапазоне 300—700 К. Определены коэффициенты ударного уширения спектральных линий молекул CO_2 молекулами O_2 и N_2 . Полученные температурные зависимости этих коэффициентов аппроксимированы степенными функциями с двумя различными показателями степени.

Ключевые слова: коэффициент поглощения, диоксид углерода, кислород, азот, коэффициент ударного уширения линии.

In pure CO_2 and $\text{CO}_2:\text{O}_2=1:2$ and $\text{CO}_2:\text{N}_2=1:2$ gas mixtures, unsaturated absorption coefficients are measured, using a tunable CO_2 laser, at the central frequencies of the $R(8)$, $R(22)$, $P(8)$, $P(22)$ and $P(36)$ CO_2 $10^0\text{—}00^0_1$ transition lines under a pressure of 100 Torr in the 300—700 K temperature range. The collisional broadening coefficients of the CO_2 spectral lines for O_2 and N_2 molecules are obtained. The temperature dependencies of these coefficients are approximated by power functions with two different indices.

Keywords: absorption coefficient, carbon dioxide, collision broadening coefficient, oxygen, nitrogen.

Введение. Углекислый газ, входящий в состав атмосферы, играет важную роль в процессах ее теплового баланса и поэтому рассматривается как один из парниковых газов, участвующих в формировании климата Земли [1]. Решение задач лазерной диагностики атмосферы по определению содержания в ней углекислого газа, переноса излучения в атмосфере, а также энергетических характеристик мощных технологических CO_2 -лазеров требует знания спектральных параметров молекул CO_2 , находящихся в условиях ударного уширения их спектральных линий [2, 3]. В таких условиях полная столкновительная ширина $\Delta\nu_L$ спектральных линий молекул CO_2 может быть представлена в виде суммы вкладов в уширение, даваемых парными столкновениями молекул CO_2 между собой и их столкновениями с другими компонентами газовой смеси:

$$\Delta\nu_L = \sum_i \Delta\nu_{M_i}, \quad (1)$$

где $\Delta\nu_{M_i} = \gamma_{\text{CO}_2\text{-}M_i} p_{M_i}$ — ширина линии CO_2 за счет столкновений молекул CO_2 с компонентом атмосферы M_i ; $\gamma_{\text{CO}_2\text{-}M_i}$ — ударная ширина линии CO_2 при давлении компонента M_i 1 Тор, или коэффициент ударного уширения CO_2 за счет столкновений молекул CO_2 с компонентом M_i ; p_{M_i} — парциальное давление компонента M_i . Учитывая вышеизложенное, выражение (1) можно записать в виде

COLLISIONAL BROADENING OF CO_2 $10^0\text{—}00^0_1$ TRANSITION LINES BY O_2 AND N_2 IN THE 300—700 K TEMPERATURE RANGE

K. I. Arshinov^{1*}, O. N. Krapivnaya¹, V. V. Nevдах², V. N. Shut¹ (¹ Institute of Technical Acoustics, National Academy of Sciences of Belarus, 13 Lyudnikov Prosp., Vitebsk, 210023, Belarus; e-mail: itaaki@yandex.ru; ² Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus; e-mail: v.v.nev@bk.ru)

* Автор, с которым следует вести переписку.

$$\Delta\nu_L = \gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}[\xi_{\text{CO}_2} + \sum_i b_{M_i} \xi_{M_i}] p_\Sigma, \quad (2)$$

где $\xi_{M_i} = p_{M_i}/p_\Sigma$ — доля компонента M_i в газовой смеси; $b_{M_i} = \gamma_{\text{CO}_2\text{-}M_i}/\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}$ — относительный коэффициент ударного уширения спектральных линий молекул CO_2 компонентом M_i ; p_Σ — суммарное давление газовой смеси. Как известно, в случае атмосферы основными компонентами, обеспечивающими ударное уширение линий CO_2 , являются молекулы азота и кислорода.

Существующие базы спектральных параметров молекулы CO_2 (например, HITRAN-2012 [4], CDS-4000 [5]) содержат коэффициенты ударного уширения колебательно-вращательных линий разных переходов различными столкновительными партнерами и их температурные зависимости, полученные в основном расчетным путем. В настоящее время такие расчеты обычно осуществляют методом CRB (Robert–Bonamy) (см., например, [6–9]), в котором используется, как считается, наиболее точная модель взаимодействия сталкивающихся молекул. Однако в разных работах, в которых применяется этот метод, температурные зависимости $b_{\text{N}_2}(T)$ и $b_{\text{O}_2}(T)$ различаются. Так, например, в [7–9] для линий перехода $00^0\text{—}22^0\text{1}$ с ростом температуры функции $b_{M_i}(T)$ слабо спадают для молекул азота и кислорода, а в [6] для линий перехода $00^0\text{—}00^0\text{1}$ в пределах отдельных ветвей получены разнонаправленные температурные зависимости $b_{M_i}(T)$. Существуют немногочисленные экспериментальные результаты измерения $b_{\text{CO}_2\text{-}M_i}(T)$ для инертных газов. В [10] приведены $b_{\text{CO}_2\text{-}M_i}(T)$ лишь для двух температур 300 и 523 К. Очевидно, что по двум значениям невозможно представить вид функций $b_{\text{CO}_2\text{-}M_i}(T)$. В [11] получены $b_{\text{CO}_2\text{-}M_i}$ при температуре 300 К для линии $P(20)$ перехода $10^0\text{—}00^0\text{1}$. В [12, 13] исследованы температурные зависимости $b_{\text{CO}_2\text{-}M_i}(T)$ для буферных газов He и N_2 и получены различающиеся результаты: в [12] относительный коэффициент столкновительного уширения не зависит от температуры, а в [13] линейно возрастает с увеличением T .

Цель настоящей работы — экспериментальное определение температурных зависимостей коэффициентов ударного уширения линий перехода $10^0\text{—}00^0\text{1}$ молекул CO_2 молекулами O_2 и N_2 в диапазоне температур 300—700 К.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Использована традиционная методика определения относительных коэффициентов ударного уширения спектральных линий молекул CO_2 молекулами азота и кислорода. С помощью стабилизированного по частоте перестраиваемого CO_2 -лазера измерены ненасыщенные коэффициенты поглощения (КП) на центральной частоте линий перехода $10^0\text{—}00^0\text{1}$ в чистом CO_2 (α_{CO_2}) и в бинарных смесях $\text{CO}_2\text{:}M_i$ ($\alpha_{\text{CO}_2\text{-}M_i}$) с соотношением компонентов $P_{\text{CO}_2}\text{:}P_{M_i} = 1\text{:}Y$ при фиксированной температуре и давлениях, обеспечивающих лоренцевы контуры линий поглощения [13]. Нетрудно показать, что относительные коэффициенты ударного уширения b_{M_i} могут быть определены из выражения

$$\alpha_{\text{CO}_2}/\alpha_{\text{CO}_2\text{-}M_i} = 1 + Yb_{M_i}. \quad (3)$$

КП измерены при одинаковых давлениях чистого углекислого газа и газовой смеси $P_{\text{CO}_2} = P_\Sigma = 100$ Тор и $Y = 2$. Неопределенность измерения КП не превышала $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$.

Чистота используемых газов: углекислый газ 99.99 % (Achema Group, Литва), кислород 99.7 % (“Крион”, Беларусь), азот 99.99 % (“Крион”, Беларусь).

Проведены измерения КП на линиях $R(8)$, $R(22)$, $P(8)$, $P(22)$ и $P(36)$ перехода $10^0\text{—}00^0\text{1}$ молекулы CO_2 при разных температурах в диапазоне 300—700 К и получены температурные зависимости $b_{M_i}(T)$. На рис. 1 показаны КП, измеренные при давлении 100 Тор в чистом CO_2 и в газовых смесях $\text{CO}_2\text{:O}_2 = 1\text{:}2$ и $\text{CO}_2\text{:N}_2 = 1\text{:}2$ для линии $P(36)$. Соответствующие температурные зависимости относительных коэффициентов ударного уширения $b_{\text{O}_2}(T)$ и $b_{\text{N}_2}(T)$, полученные из выражений типа (3), представлены на рис. 2. Аналогичные температурные зависимости КП и относительных коэффициентов ударного уширения получены для всех используемых линий. В табл. 1 представлены коэффициенты $\{a_0, a_1\}$ из линейных аппроксимаций зависимостей $b_{\text{O}_2}(T)$ и $b_{\text{N}_2}(T)$ для этих линий.

Известно, что КП на центральной частоте лоренцевой линии поглощения углекислого газа обратно пропорционален ширине линии (см., например, [13]):

$$\alpha \sim 1/\Delta\nu_L. \quad (4)$$

Результаты измерений (рис. 1) показывают, что в диапазоне 300—700 К для одинаковых температур и давлений КП в смеси $\text{CO}_2:\text{O}_2 = 1:2$ превышают КП в смеси $\text{CO}_2:\text{N}_2 = 1:2$. Следовательно, в соответствии с (4) ширина линий молекулы CO_2 для смеси с азотом больше: $\Delta\nu_L(\text{N}_2) > \Delta\nu_L(\text{O}_2)$. Принимая во внимание (2), получаем $b_{\text{O}_2}(T) < b_{\text{N}_2}(T)$. Таким образом, из рис. 1 и 2 следует, что молекулы азота более эффективно, чем молекулы кислорода, уширяют линии поглощения углекислого газа. Это можно объяснить различием в квадрупольных моментах молекул: 8.4 ± 0.6 для CO_2 , 7.3 ± 1.2 для N_2 и 3.4 ± 0.7 Д·Å для O_2 [11], которые играют важную роль при столкновениях молекул, не имеющих постоянного дипольного момента.

Т а б л и ц а 1. Параметры линейных аппроксимаций температурных зависимостей относительных коэффициентов ударного уширения линий перехода $10^0\text{—}00^0_1$ молекул CO_2 молекулами кислорода и азота

Линия	O_2		N_2	
	a_0	a_1, K^{-1}	a_0	a_1, K^{-1}
$P(8)$	0.614	0.00016	0.579	0.00021
$P(22)$	0.606	0.00025	0.678	0.00023
$P(36)$	0.543	0.00034	0.633	0.00049
$R(8)$	0.494	0.00019	0.613	0.0003
$R(22)$	0.5	0.00027	0.634	0.00008

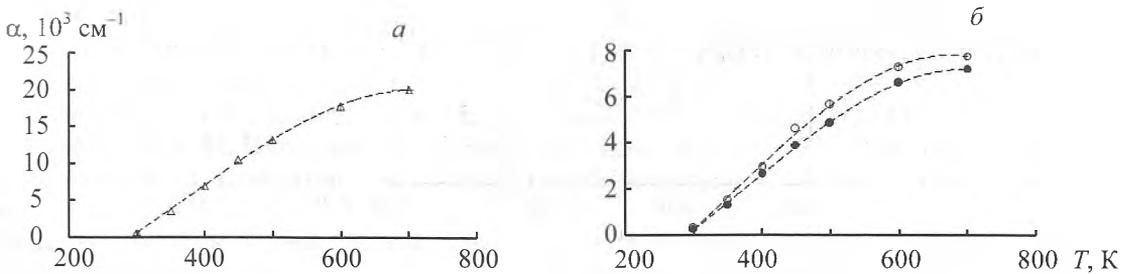


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов поглощения на линии $P(36)$ при давлении 100 Тор: a — в чистом углекислом газе; b — в газовых смесях $\text{CO}_2:\text{O}_2 = 1:2$ (\circ) и $\text{CO}_2:\text{N}_2 = 1:2$ (\bullet)

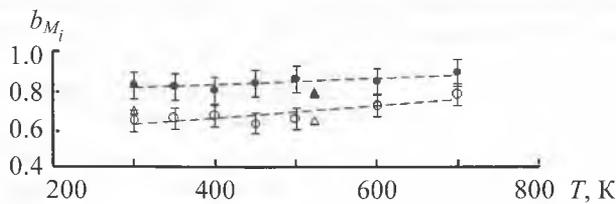


Рис. 2. Температурные зависимости относительных коэффициентов ударного уширения линии $P(36)$ перехода $10^0\text{—}00^0_1$ молекулы CO_2 молекулами азота (\bullet) и кислорода (\circ) (результаты настоящей работы), молекулами азота (\blacktriangle) и молекулами кислорода (\triangle) (результаты [10]), штриховые линии — линейные аппроксимации функций $b_{M_i}(T) = a_0 + a_1 T$, a_0 и a_1 — постоянные коэффициенты, T — температура газа, К

В работах [14, 15] показано, что измеренные температурные зависимости коэффициентов столкновительного самоуширения рассматриваемых спектральных линий CO_2 в диапазоне 300—700 К имеют по два участка с различным наклоном. Предложена формула для описания полученных температурных зависимостей $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}(T)$, содержащая разные показатели степени n_1 и n_2 для каждого участка зависимости и реперную температуру T_c , разделяющую эти участки. Например, для линии $P(36)$ предлагаемая формула имеет вид

$$\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}(T) = [\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}(T_c)](T_c/T)^n, \quad (5)$$

где $n = n_1 = 2.8$ при $T < T_c$ и $n = n_2 = 0.7$ при $T > T_c$, $T_c = 355$ К, $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}(T_c) = 7$ МГц/Тор.

Наличие двух участков температурных зависимостей $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}(T)$ рассмотренных линий — следствие изменения механизма взаимодействия сталкивающихся молекул CO_2 при изменении температуры газа в указанном диапазоне. Так, при высоких температурах и больших скоростях сталкивающихся молекул основную роль играют близкодействующие силы отталкивания и температурная зависимость $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}(T)$ имеет некоторый показатель степени. При низких температурах и меньших скоростях молекул возрастает роль дальнедействующих мультипольных сил притяжения. Действие этих сил может приводить к различным ориентационным эффектам при столкновении молекул CO_2 , образованию кластеров из этих молекул, появлению наведенных дипольных моментов. Поэтому при низких температурах температурная зависимость $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}(T)$ имеет другой показатель степени. Реферная температура T_c , входящая в формулу (5), разделяет два диапазона температур, в которых преобладают разные ветви межмолекулярного потенциала взаимодействия. Эти данные качественно согласуются с результатами работы [16], в которой наблюдаемое в рассматриваемом температурном диапазоне отклонение температурной зависимости константы скорости релаксации уровня 00^0_1 CO_2 от зависимости Ландау—Тэллера также объясняется изменением механизма взаимодействия сталкивающихся молекул с изменением температуры.

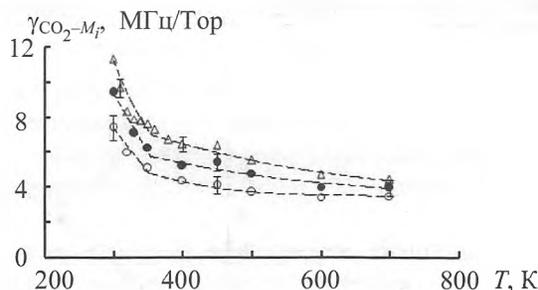


Рис. 3. Экспериментальные коэффициенты ударного уширения линии $P(36)$ перехода 10^0_0 — 00^0_1 CO_2 молекулами CO_2 (Δ), O_2 (\circ), N_2 (\bullet) и аппроксимации их температурных зависимостей по формуле (5) (линии)

Т а б л и ц а 2. Параметры температурных зависимостей коэффициентов ударного уширения линии $P(36)$ перехода 10^0_0 — 00^0_1 CO_2 молекулами CO_2 , O_2 и N_2

M_i	n_1	n_2	$\gamma_{\text{CO}_2\text{-}M_i}(T_c)$, МГц/Тор	T_c , К
CO_2	2.8	0.7	7.0	355
O_2	2.8	0.7	4.58	355
N_2	2.8	0.7	5.83	355

С использованием полученных относительных коэффициентов ударного уширения спектральных линий молекул CO_2 молекулами азота b_{N_2} и кислорода b_{O_2} , а также коэффициентов ударного самоуширения CO_2 $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}$ [15] для всех исследуемых линий определены коэффициенты ударного уширения за счет столкновений молекул CO_2 с молекулами азота $\gamma_{\text{CO}_2\text{-N}_2}$ и кислорода $\gamma_{\text{CO}_2\text{-O}_2}$. На рис. 3 представлены полученные коэффициенты ударного уширения линии $P(36)$ в диапазоне температур 300—700 К. Параметры аппроксимационных зависимостей приведены в табл. 2. Аналогичные формулы получены для всех рассматриваемых линий.

Заключение. С помощью стабилизированного по частоте перестраиваемого CO_2 -лазера измерены ненасыщенные коэффициенты поглощения в диапазоне температур 300—700 К на линиях $R(8)$, $R(22)$, $P(8)$, $P(22)$ и $P(36)$ перехода 10^0_0 — 00^0_1 молекулы CO_2 в чистом углекислом газе, газовых смесях $\text{CO}_2:\text{O}_2 = 1:2$ и $\text{CO}_2:\text{N}_2 = 1:2$ при давлении 100 Тор, когда линии поглощения имеют лоренцевы контуры. Определены относительные коэффициенты b_{O_2} , b_{N_2} и коэффициенты ударного уширения

$\gamma_{\text{CO}_2\text{-N}_2}$, $\gamma_{\text{CO}_2\text{-O}_2}$ спектральных линий молекул CO_2 за счет столкновений молекул CO_2 с молекулами азота и кислорода. Аналитические аппроксимации температурных зависимостей относительных коэффициентов ударного уширения $b_{M_i}(T)$ имеют вид слаборастущих линейных зависимостей, а температурные зависимости коэффициентов ударного уширения $\gamma_{\text{CO}_2\text{-M}_i}(T)$, как и полученные ранее температурные зависимости коэффициентов ударного самоуширения $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}(T)$, всех рассмотренных спектральных линий аппроксимируются степенными выражениями, содержащими по два различных показателя степени.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф15СО-003).

- [1] Б. М. Смирнов. УФН, **126**, № 11 (1978) 527—530
- [2] В. И. Стариков, Н. Н. Лаврентьева. Столкновительное уширение спектральных линий поглощения молекул атмосферных газов, под общей ред. К. М. Фирсова, Томск, Ин-т опт. атм. СО РАН (2006) 222—225
- [3] В. Витteman. CO_2 -лазер, Москва, Мир (1990) 70—94
- [4] L. S. Rothman, I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. Chris Benner, P. F. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L. R. Brown., A. Campargue, K. Chance, E. A. Cohen, L. H. Coudert, V. M. Devi, B. J. Drouin, A. Fayt, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, J. J. Harrison, J.-M. Hartmann, C. Hill, J. T. Hodges, D. Jacquemart, A. Jolly, J. Lamouroux, R. J. Le Roy, G. Li, D. A. Long, O. M. Lyulin, C. J. Mackie, S. T. Massie, S. Mikhailenko, H. S. P. Müller, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, E. R. Polovtseva, C. Richard, M. A. H. Smith, E. Starikova, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, G. C. Toon, V. G. Tyuterev, G. Wagner. J. Quant. Spectr. Radiat. Transf., **130** (2013) 4—50
- [5] S. A. Tashkun, V. I. Perevalov. J. Quant. Spectr. Radiat. Transf., **112** (2011) 1403—1410
- [6] L. Rosenmann, J.-M. Hartmann, M. Y. Perrin, J. Taine. Appl. Opt., **27** (1988) 3902—3907
- [7] R. R. Gamache, J. Lamouroux, A. L. Laraia, J.-M. Hartmann, C. Boulet. J. Quant. Spectr. Radiat. Transf., **113** (2012) 976—990
- [8] J. Lamouroux, R. R. Gamache, A. L. Laraia, J.-M. Hartmann, C. Boulet. J. Quant. Spectr. Radiat. Transf., **113** (2012) 991—1003
- [9] J. Lamouroux, R. R. Gamache, A. L. Laraia, J.-M. Hartmann, C. Boulet. J. Quant. Spectr. Radiat. Transf., **113** (2012) 1536—1546
- [10] М. О. Буланин, В. П. Булычев, Э. Б. Ходос. Опт. и спектр., **48**, № 4 (1980) 732—737
- [11] T. W. Meyer, C. K. Rhodes, H. A. Haus. Phys. Rev. A, **12**, N 5 (1975) 1993—2008
- [12] A. M. Robinson, J. S. Weiss. Can. J. Phys., **60** (1982) 1656—1659
- [13] К. И. Аршинов, М. К. Аршинов, В. В. Невдах. Опт. и спектр., **112**, № 6 (2012) 914—919
- [14] В. В. Невдах, К. И. Аршинов, Н. С. Лешенюк. Сб. тр. VIII междунар. конф. “Фундаментальные проблемы оптики 2014”, 20—24 октября 2014 г., Санкт-Петербург, ИТМО (2014) 121—123
- [15] К. И. Аршинов, О. Н. Крапивная, В. В. Невдах. Опт. атм. океана, **30**, № 3 (2017) 193—197
- [16] В. В. Невдах, Л. Н. Орлов, Н. С. Лешенюк. Журн. прикл. спектр., **70**, № 2 (2003) 246—253