

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СТОЛКНОВИТЕЛЬНО-УШИРЕННОЙ ЛИНИИ ПОГЛОЩЕНИЯ R22 ПЕРЕХОДА $10^0-00^0_1$ МОЛЕКУЛЫ CO_2

К. И. Аршинов ^{a*}, М. К. Аршинов ^a, В. В. Невдах ^b

УДК 535.34.542.74

^a Институт технической акустики НАН Беларуси,
210023, Витебск, просп. Людникова, 13; e-mail: ita@vitebsk.by

^b Белорусский национальный технический университет, Минск

(Поступила 22 июня 2010)

С помощью стабилизированного по частоте перестраиваемого CO_2 -лазера измерены ненасыщенные коэффициенты поглощения в чистом углекислом газе при давлениях 1 и 100 Торр в диапазоне температур 296—700 К. Для линии поглощения R22 перехода $10^0-00^0_1$ молекулы CO_2 определены вероятность излучательного перехода, коэффициент столкновительного самоуширения и его температурная зависимость. Установлено, что показатель степени при температуре зависит от методики определения коэффициента столкновительного самоуширения.

Ключевые слова: коэффициент поглощения, углекислый газ, столкновительное самоуширение спектральной линии.

Using a frequency-stabilized tunable CO_2 laser, unsaturated absorption coefficients have been measured in a pure carbon dioxide gas at pressures of 1 and 100 Torr in the 296—700 K temperature range. A radiative transition probability, a collisional self-broadening coefficient, and its temperature dependence have been obtained for the R22 absorption line of the $10^0-00^0_1$ transition of the CO_2 molecule. The exponent of temperature has been found to depend on a technique chosen to calculate the collisional self-broadening coefficient.

Keywords: absorption coefficient, carbon dioxide, spectral line collisional self-broadening.

Введение. Использование перестраиваемых CO_2 -лазеров в методах многочастотной диагностики атмосферы и нагретых газообразных продуктов сжигания топлив, а также расчет характеристик мощных CO_2 -лазеров требуют знания спектроскопических параметров соответствующих линий поглощения молекул CO_2 и их температурных зависимостей (см., например, [1—6]). Поэтому длительное время молекула CO_2 — объект разносторонних, в том числе оптических, исследований, направленных на определение этих параметров. В работе [7] отмечалось, что молекула CO_2 стала “гестовой” молекулой в спектроскопии. Однако, несмотря на интенсивные исследования, ряд задач, связанных с определением спектроскопических параметров линий различных переходов молекулы CO_2 , остаются нерешенными.

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

$$\Delta\nu_L = \gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2} P_C (300\text{K}/T)^n, \quad (1)$$

где $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ — столкновительная ширина линии за счет столкновения молекул CO_2 между собой

DETERMINATION OF PARAMETERS FOR A COLLISION-BROADENED R22 ABSORPTION LINE OF THE $10^0-00^0_1$ TRANSITION OF CO_2 MOLECULE

K. I. Arshinov ^{a*}, M. K. Arshinov ^a, and V. V. Nevдах ^b (^a Institute of Technical Acoustics, National Academy of Sciences of Belarus, 13 Lyudnikov Ave., Vitebsk, 210023, Belarus; e-mail: ita@vitebsk.by; ^b Belarusian National Technical University, Minsk)

при давлении 1 Тор и температуре 300 К или коэффициент столкновительного самоуширения для молекулы CO_2 ; P_C — давление углекислого газа. Показатель степени n зависит от механизма взаимодействия сталкивающихся молекул и для линий перехода $10^0 0—00^0 1$ имеет значения, которые по разным данным находятся в диапазоне 0.5—1.0 [2, 3, 8, 9].

Величину $\Delta\nu_L$ 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 — более сложная экспериментальная задача, чем измерение КП на одной частоте. Для линий переходов $[10^0 0, 02^0 0]_{1,11}—00^0 1$ задача облегчается тем, что в качестве зондирующего можно использовать резонансное излучение стабилизированного по частоте CO_2 -лазера, перестраиваемого по линиям этих же переходов.

Цель настоящей работы — определить параметры столкновительно-уширенной линии поглощения $R22$ перехода $10^0 0—00^0 1$ молекулы CO_2 из экспериментально измеренных с помощью стабилизированного по частоте перестраиваемого CO_2 -лазера величин КП в чистом CO_2 при различных температурах и давлениях, соответствующих доплеровскому и лоренцеву контурам линий поглощения. Выбор линии $R22$ обусловлен тем, что вкладом в КП на ее центральной частоте, который дают линии поглощения других, вышележащих переходов молекулы CO_2 , при рассматриваемых в работе давлениях и температурах можно пренебречь.

Методика. Выражение для КП на центральной частоте ν_0 любой линии перехода $10^0 0—00^0 1$ молекулы CO_2 , резонансной частоте генерации стабилизированного по максимуму контура усиления перестраиваемого CO_2 -лазера, в общем случае может быть представлено в виде [10]:

$$\alpha_{nm}(\nu_0) = N_C A_{mn} \frac{c^2}{8\pi\nu_0^2} g_m Q_V^{-1} Q_{Rm}^{-1} \left(e^{\frac{E_n}{kT}} - e^{-\frac{E_m}{kT}} \right) F(0), \quad (2)$$

где N_C — плотность молекул CO_2 ; A_{mn} — вероятность спонтанного излучения; $Q_{Rm} = kT/2hcB_m$ и $Q_V = [1 - \exp(-1997K/T)]^{-1} [1 - \exp(-960K/T)]^{-2} [1 - \exp(-3380K/T)]^{-1}$ — вращательная и колебательная статистические суммы молекулы CO_2 ; $E_n = E_{100} + B_n J(J+1)$ и $E_m = E_{001} + B_m C_1(J)$ — энергии рассматриваемых уровней, $E_{100} = 1388.3 \text{ см}^{-1}$, $E_{001} = 2349.3 \text{ см}^{-1}$; J — вращательное квантовое число уровня 10^0 ; $B_n = 0.39018783 \text{ см}^{-1}$ и $B_m = 0.38714044 \text{ см}^{-1}$ — 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.

Линия поглощения молекул CO_2 имеет столкновительно-уширенный контур с шириной $\Delta\nu_L$ при давлениях углекислого газа $P_C > 50$ Тор (см., например, [6]). Форм-фактор в центре такой линии задается выражением

$$F_L(0) = 2/\pi\Delta\nu_L = 2/\pi\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2} P_C. \quad (3)$$

В рассматриваемых условиях молекулы CO_2 подчиняются законам идеального газа, в том числе выполняется условие $P_C = N_C kT$, и из выражений (2) и (3) 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 $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}$ и другими спектроскопическими параметрами молекулы CO_2 . Если эти параметры известны, то, измерив КП α_L , из выражений (2) и (3) можно определить величину $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}$. Проведя такие измерения КП при различных температурах, получим температурную зависимость $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}(T)$.

Следует отметить, что почти все спектроскопические параметры, входящие в выражение (2), 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 [2, 11—13]. В силу вышеупомянутого для повышения точности оп-

ределения коэффициента $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}$ величину A_{mn} нужно или измерить с высокой точностью, или предложить методику, не использующую A_{mn} .

При малых давлениях углекислого газа ($P_C \leq 1$ Тор) линия поглощения имеет доплеровский контур, и форм-фактор в центре такой линии описывается выражением [2]:

$$F_D(0) = \frac{1}{v_0} \sqrt{\frac{Mc^2}{2\pi kT}}, \quad (4)$$

где M — масса молекулы CO₂. Из (2) и (4) следует, что коэффициент Эйнштейна A_{mn} может быть определен, 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 спектроскопических параметров линий, входящих в выражение (2), на определяемый параметр $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}$ может быть уменьшено, если его определять не по результату измерения α_L из выражения (2), а по отношению α_D/α_L из выражения

$$\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2} = \frac{2\alpha_D}{\pi\alpha_L P_D F_D(0)}, \quad (5)$$

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

Эксперимент и результаты измерений. Экспериментальная установка для измерения КП в газах по двухлучевой компенсационной схеме на линиях генерации стабилизированного по частоте CO₂-лазера, перестраиваемого по линиям основных лазерных переходов 00^0_1 — $[10^0_0, 02^0_0]_{1,1}$, подробно описана в работах [14, 15]. Долговременная нестабильность частоты генерации лазера не превышала ± 0.5 МГц относительно центральной частоты линии генерации, позволяя при реализуемых экспериментально ширинах линий поглощения > 50 МГц с достаточной точностью считать, что измерения КП проводились на центральных частотах резонансных линий поглощения. Измерительная двухпроходная кювета изготовлена из кварцевой трубы с внутренним диаметром 35 мм и длиной 1 м, к торцам которой с помощью высокотемпературного клея приклеены окна из ВаF₂. Кювета, нагреваемая внешней нихромовой спиралью, помещена в контейнер с тепловой изоляцией. Диаметр зондирующего луча ~ 1.5 мм.

Погрешность определения давления газа в области малых давлений ($p < 2$ Тор) составляла $\Delta p = \pm 0.07$ Тор. Температура газа в измерительной кювете поддерживалась с погрешностью $\Delta T = \pm 0.4$ К (диапазон $293 \leq T \leq 420$ К) и $\Delta T = \pm 0.9$ К ($470 \leq T \leq 700$ К). Погрешность измерения КП не превышала $\Delta\alpha = \pm 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ (для $293 \leq T \leq 420$ К) и $\Delta\alpha = \pm 8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ ($470 \leq T \leq 700$ К).

На рис. 1, а представлены результаты измерений КП в чистом CO₂ при давлении $P_C = 1$ Тор в диапазоне температур 296—700 К. При $T = 296$ К получен КП $\alpha_D = (0.327 \pm 0.05) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Из выражений (2) и (4) следует, что такому КП соответствует коэффициент Эйнштейна $A_{mn} = 0.192 \text{ с}^{-1}$. Это значение использовано при определении столкновительной ширины линии поглощения.

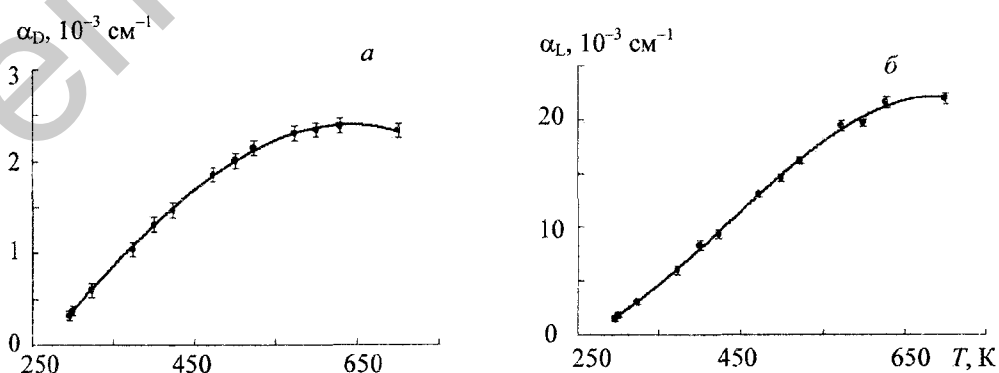


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента поглощения на центральной частоте линии R22 перехода 10^0_0 — 00^0_1 молекулы CO₂ в чистом CO₂ при давлении $p = 1$ (а) и 100 Тор (б)

На рис. 1, б представлены результаты измерений КП α_L при давлении углекислого газа 100 Тор в том же диапазоне температур 296—700 К. Определенные по этим результатам (см. рис. 1, а) из выражений (2) и (3) коэффициенты столкновительного самоуширения $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}$ показаны треугольниками на рис. 2. Этим экспериментальным точкам соответствует зависимость (1) с показателем степени $n = 0.90$ (штриховая линия). Кругами представлены значения коэффициента $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}$, полученные другим способом — по формуле (5) с использованием измеренного отношения α_D/α_L . Видно, что при $T = 296$ К значения коэффициента $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}$, полученные двумя способами, практически совпадают, а при других температурах наблюдается достаточно сильное отличие. Аппроксимация полученных значений зависимостью (1) показана сплошной линией, которой соответствует показатель степени $n = 0.35$.

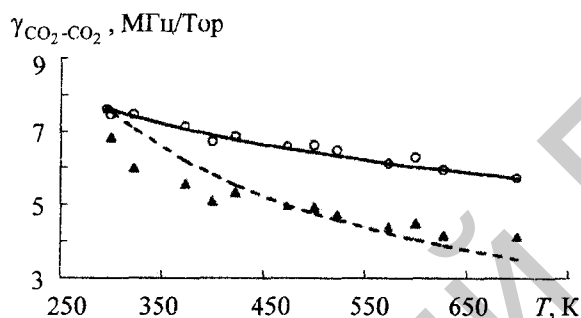


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}$ для линии R22 перехода 10^0-00^0 молекулы CO_2 , полученные двумя способами: \blacktriangle — по измеренным значениям α_L , \circ — по измеренным α_D/α_L , $n = 0.35$ (сплошная линия) и $n = 0.90$ (штриховая)

Ясно, что причиной получения двух отличающихся температурных зависимостей для одного и того же коэффициента $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}$ является различие в методиках определения этого коэффициента. Как отмечено выше, при использовании второй методики исключается ряд спектроскопических параметров линии поглощения, но в формулу (6) входит отношение двух измеренных КП — α_D/α_L . Учитывая практически совпадение значений $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}$, полученных двумя способами при температуре 296 К, можно предположить, что именно температурная зависимость КП при малом давлении CO_2 $\alpha_D(T)$ — причина появления другой зависимости $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}(T)$.

Заключение. Измеренные с помощью стабилизированного по частоте перестраиваемого CO_2 -лазера ненасыщенные коэффициенты поглощения в чистом CO_2 при давлениях 1 и 100 Тор в диапазоне температур 296—700 К использованы для определения коэффициента столкновительного уширения $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}$ по двум методикам. По первой методике коэффициент $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}$ определялся из известного выражения для ненасыщенного коэффициента поглощения при давлении 100 Тор, обеспечивающем лоренцев контур линии поглощения, с использованием вероятности спонтанного излучения, полученной из выражения для коэффициента поглощения, измеренного при давлении 1 Тор. По второй методике этот же коэффициент определялся из отношения измеренных коэффициентов поглощения при давлениях 1 и 100 Тор, обеспечивающих различный характер уширения линии поглощения. Получено, что при температуре 296 К значения $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}$, определенные по этим двум методикам, практически совпадают, а при повышении температуры начинают расходиться, образуя температурные зависимости типа (1) с разными показателями степени — $n = 0.90$ и $n = 0.35$ соответственно. Высказано предположение, что это связано с отличной от общепринятой температурной зависимостью коэффициента поглощения при давлении 1 Тор. Выяснение этого вопроса требует дополнительных исследований.

- [1] Б.М.Смирнов. УФН, 126 (1978) 527—530
- [2] О.В.Ачасов, Н.Н.Кудрявцев, С.С.Новиков, Р.И.Солоухин, Н.А.Фомин. Диагностика неравновесных состояний в молекулярных лазерах, Минск, Наука и техника (1985) 35—47
- [3] В.И.Стариков, Н.Н.Лаврентьева. Столкновительное уширение спектральных линий поглощения молекул атмосферных газов, Томск, изд-во Ин-та оптики атмосферы СО РАН (2006) 222—224
- [4] В.В.Артемьев, К.И.Аршинов, Н.С.Лешенюк, В.В.Невдах. Опт. и спектр., 96 (2004) 1004—1008
- [5] К.И.Аршинов, М.К.Аршинов, В.В.Невдах, М.И.Перен, А.Софьяни, В.В.Яснв. Журн. прикл. спектр., 74, № 6 (2007) 810—815
- [6] В.Витгеман. CO₂-лазер, Москва, Мир (1990) 70—101
- [7] С.Н.Андреев, В.Н.Очкин, С.Ю.Савинов. Квант. электрон., 32 (2002) 647—653
- [8] L.Rosenmann, M.Y.Peggin, J.Taine. J. Chem. Phys., 88 (1988) 2995—2998
- [9] К.И.Аршинов, Н.С.Лешенюк. Квант. электрон., 24 (1997) 517—518
- [10] М.А.Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия, Москва, ГИФМЛ (1962) 117—139
- [11] А.С.Бирюков, А.Ю.Волков, Е.М.Кудрявцев, Р.И.Сериков. Квант. электрон., 3 (1976) 1748—1754
- [12] В.В.Невдах. Квант. электрон., 11 (1984) 1622—1627
- [13] К.И.Аршинов, Н.С.Лешенюк, В.В.Невдах. Квант. электрон., 25 (1998) 679—682
- [14] К.И.Аршинов, Н.Г.Каблуков, Ф.В.Тихонов. ПТЭ, № 1 (1996) 103—109
- [15] К.И.Аршинов, Н.Г.Каблуков, Н.С.Лешенюк. ПТЭ, № 1 (1991) 237—238