

УШИРЕНИЕ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ ПЕРЕХОДА $10^0 0-00^0 1$ МОЛЕКУЛЫ CO_2 СТОЛКНОВЕНИЯМИ С МОЛЕКУЛАМИ N_2O

К. И. Аршинов ^{a*}, А. С. Дударёнок ^b,
Н. Н. Лаврентьева ^b, В. В. Невдах ^b

УДК 535.34:542.74

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

^b Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева

Сибирского отделения Российской АН, Томск; e-mail: lnn@iao.ru

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

(Поступила 11 мая 2011)

Для линий поглощения R-ветви перехода $10^0 0-00^0 1$ молекулы CO_2 определены относительные коэффициенты столкновительного уширения молекулами N_2O и их температурные зависимости.

Ключевые слова: коэффициент поглощения, углекислый газ, закись азота, столкновительное уширение линий.

Relative coefficients of collisional broadening caused by N_2O molecules and their temperature dependences are determined for absorption lines ($10^0 0-00^0 1$ transition, R-branch) of the CO_2 molecule.

Keywords: absorption coefficient, carbon dioxide, nitrous oxide, collisional broadening of spectral lines.

Введение. Использование оптических методов диагностики атмосферы и нагретых газообразных продуктов сгорания топлив с целью определения концентрации молекул CO_2 и их температуры, расчет характеристик мощных технологических CO_2 -лазеров требуют знания значений спектроскопических параметров для соответствующих линий молекулы CO_2 и их температурных зависимостей (см., например, [1–4]). В работах [5–8] представлены полученные экспериментальные и теоретические данные по столкновительному уширению спектральных линий молекул, в том числе углекислого газа. Хотя молекула CO_2 уже давно стала “тестовой” в спектроскопии, ряд задач, связанных с определением спектроскопических параметров для линий различных переходов молекулы CO_2 , все еще остаются нерешенными (см., например, [9]). Известно, что в продуктах сгорания топлив, выбрасываемых в атмосферу, кроме углекислого газа присутствуют другие молекулы, в том числе закиси азота N_2O . Если влияние других продуктов сгорания органических топлив на столкновительное уширение спектральных линий молекулы углекислого газа при повышенных температурах изучалось ранее и результаты достаточно хорошо представлены в современной литературе, то уширение линий молекулы CO_2 буферным газом N_2O практически не исследовалось. Параметры контура линий в случае CO_2 - N_2O необходимы для наполнения современных “высокотемпературных” баз данных, таких, как информационная

COLLISIONAL BROADENING OF CO_2 $10^0 0-00^0 1$ TRANSITION ABSORPTION LINES BY N_2O MOLECULES

K. I. Arshinov ^{a*}, A. S. Dudarenok ^b, N. N. Lavrentieva ^b, and V. V. Nevдах ^c (^a Institute of Technical Acoustics, National Academy of Sciences of Belarus, 13 Ludnikov Ave., Vitebsk, 210023, Belarus; e-mail: itaaki@yandex.ru; ^b V. E. Zuev Institute of Atmospheric Optics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Tomsk; e-mail: lnn@iao.ru; ^c Belarusian State Technical University, Minsk; e-mail: v.v.nev@bk.ru)

система “Радиационные свойства горячих газов” (<http://spechot.iao.ru>), разработанная в Институте оптики атмосферы им. В. Е. Зуева СО РАН.

Цель настоящей работы — определить относительные коэффициенты столкновительного уширения линий поглощения (b_{N_2O}) перехода 10^0-00^0 молекулы CO_2 молекулами N_2O в диапазоне температур 300—700 К.

Эксперимент. Экспериментальная установка для измерения ненасыщенных коэффициентов поглощения (КП) в газах по двухлучевой компенсационной схеме на линиях генерации стабилизированного по частоте CO_2 -лазера, перестраиваемого по линиям основных лазерных переходов $00^0-1-[10^0,02^0]_{1,1}$, подробно описана в [10, 11]. Долговременная нестабильность частоты генерации лазера не превышала ± 0.5 МГц относительно центральной частоты линии генерации, позволяя при реализуемых экспериментально ширинах линий поглощения ($FWHM > 50$ МГц) с достаточной точностью считать, что измерения КП проводились в центре линий поглощения. Диаметр зондирующего луча ~ 1.5 мм.

Известно, что при увеличении давления углекислого газа происходят не только уширение его колебательно-вращательных линий поглощения, но и их сдвиг [12]. Проведенные оценки сдвига центра линий поглощения за счет давления газа показали, что при рассматриваемых в данной работе давлениях и температурах этот сдвиг не приводит к заметным погрешностям при определении КП, и поэтому он не учитывался.

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 BaF_2 . Кювета, нагреваемая внешней нихромовой спиралью, помещена в контейнер с тепловой изоляцией. Для приготовления газовых смесей использованы диоксид углерода чистоты 99.99 % и закись азота чистоты 98.13 %. Температура газа в измерительной кювете поддерживалась с точностью $\Delta T = \pm 0.4$ 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 $\Delta \alpha = \pm 3 \cdot 10^{-5}$ cm^{-1} (диапазон $293 \leq T \leq 420$ К) и $\Delta \alpha = \pm 5 \cdot 10^{-5}$ cm^{-1} ($470 \leq T \leq 700$ К).

Методика определения относительных коэффициентов столкновительного уширения линии b_{N_2O} буферным газом N_2O основана на измерениях с помощью стабилизированного по частоте перестраиваемого CO_2 -лазера ненасыщенных КП в центре линий перехода $[10^0,02^0]_{1,1}-00^0$ в чистом CO_2 α_{CO_2} и в бинарной смеси $CO_2:N_2O=1:2$ $\alpha_{CO_2-N_2O}$ при давлении чистого CO_2 и газовой смеси $CO_2:N_2O=1:2$ 100 Торр, обеспечивающем лоренцевы контуры линий поглощения. Относительные коэффициенты столкновительного уширения линии b_{N_2O} буферным газом N_2O определялись из выражения

$$\alpha_{CO_2}/\alpha_{CO_2-N_2O} = 1 + 2b_{N_2O}. \quad (1)$$

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены результаты измерений КП в чистом CO_2 и в смеси $CO_2:N_2O=1:2$ в центре линий $R8, R10, R16, R22, R26-R38$ колебательного перехода 10^0-00^0 при температуре $T = 300 \pm 0.3$ К и давлении 100 Торр. Определенные с помощью

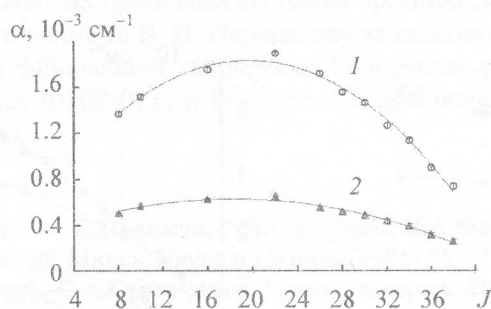


Рис. 1. Коэффициенты поглощения в центре линий R -ветви колебательного перехода 10^0-00^0 молекулы CO_2 в чистом CO_2 (1) и в смеси $CO_2:N_2O=1:2$ (2) при температуре 300 ± 0.3 К и давлении 100 Торр

выражения (1) по измеренным КП относительные коэффициенты столкновительного уширения b_{N_2O} для линий с $J = 8, 10, 16, 22, 26—38$ представлены на рис. 2. Видно, что в диапазоне изменения вращательного квантового числа $J = 8—38$ значения b_{N_2O} изменяются слабо. Также проведены расчеты уширения линий CO_2 давлением N_2O с использованием полуэмпирической методики, включающей в себя различные поправки, связанные с отклонением от приближения Андерсона—Тсао—Карнатта (АТС) [13]. Детали использованной методики расчета приведены в [14].

На рис. 3 представлены рассчитанные полуширины линий для системы CO_2-N_2O в диапазоне изменения вращательного квантового числа $J = 0—80$. Вычисленные значения $\gamma_{CO_2-N_2O}$ изменяются от 0.0967 (при $J = 0$) до 0.0672 cm^{-1}/atm (при $J = 80$). Как видно, имеет место хорошее согласие рассчитанных данных с измеренными, среднеквадратичное отклонение равно 0.0045 cm^{-1}/atm . Для линий $R10, R22$ и $R32$ ненасыщенные КП в чистом углекислом газе α_{CO_2} и в газовой смеси $CO_2:N_2O=1:2$ $\alpha_{CO_2-N_2O}$ при давлении 100 Торр измерены в диапазоне температур 300—700 К. Результаты представлены на рис. 4. Полученные по этим данным температурные зависимости относительных коэффициентов столкновительного уширения b_{N_2O} показаны на рис. 5.

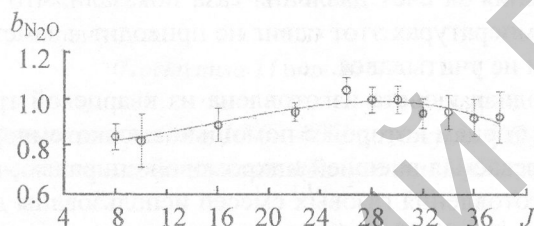


Рис. 2. Зависимость относительного коэффициента столкновительного уширения b_{N_2O} от вращательного квантового числа J для линий R -ветви перехода $10^0—00^0_1$ молекулы CO_2 при температуре 300 ± 0.3 К

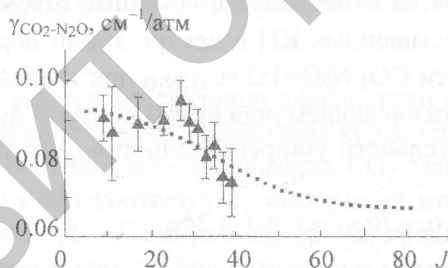


Рис. 3. Вычисленные (пунктир) и измеренные (\blacktriangle) коэффициенты уширения линий CO_2 давлением N_2O

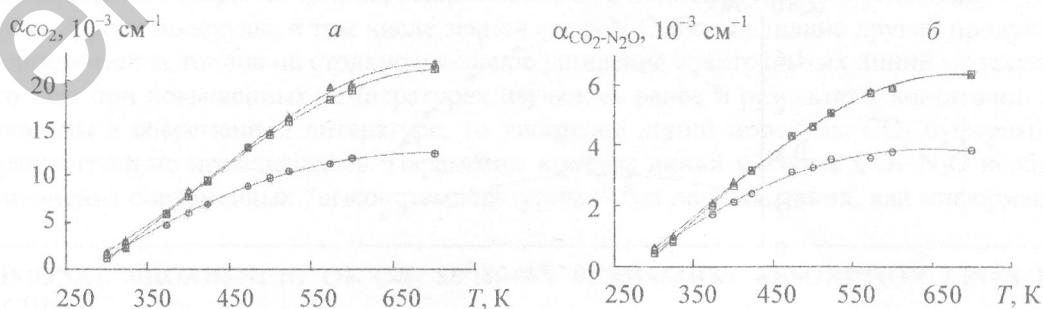


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов поглощения в центре линий $R10$ (\circ), $R22$ (Δ) и $R32$ (\square) в чистом CO_2 (а) и в газовой смеси $CO_2:N_2O = 1:2$ (б) при давлении 100 Торр

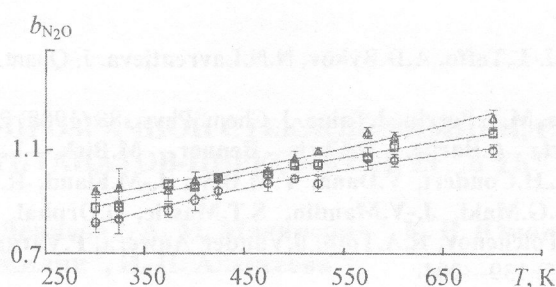


Рис. 5. Температурные зависимости относительных коэффициентов столкновительного уширения линий поглощения R10 (○), R22 (Δ) и R32 (□) колебательного перехода 10^0-00^0 молекулы CO_2 молекулами N_2O

Видно, что температурные зависимости относительных коэффициентов столкновительного уширения $b_{\text{N}_2\text{O}}(J, T)$ линий R10, R22 и R32 молекулы CO_2 буферным газом N_2O с точностью до погрешности измерения можно считать одинаковыми и практически линейными. Можно предположить, что в исследованном диапазоне изменения вращательного квантового числа для всех линий будут аналогичные температурные зависимости, которые можно аппроксимировать выражением

$$b_{\text{N}_2\text{O}}(J, T) = b_{\text{N}_2\text{O}}(J, T = 300 \text{ K}) + 7.25 \cdot 10^{-4} (T - 300). \quad (2)$$

Заключение. С помощью стабилизированного по частоте перестраиваемого CO_2 -лазера измерены ненасыщенные коэффициенты поглощения в чистом CO_2 и в бинарной смеси $\text{CO}_2:\text{N}_2\text{O}=1:2$ при давлении 100 Торр и температуре 300 К на линиях с вращательными квантовыми числами $J = 8, 10, 16, 22, 26-38$ R-ветви колебательного перехода 10^0-00^0 . Определены относительные коэффициенты столкновительного уширения ($b_{\text{N}_2\text{O}}$) линий поглощения молекулы CO_2 молекулами буферного газа N_2O и получено, что коэффициент $b_{\text{N}_2\text{O}}$ слабо зависит от вращательного квантового числа J в диапазоне $J = 8-38$.

Вычислены коэффициенты столкновительного уширения линий CO_2 буферным газом N_2O в широком интервале изменения вращательного квантового числа. Для расчетов использовался полуэмпирический метод, основанный на ударной теории уширения и модифицированный введением дополнительных параметров, определяемых с привлечением эмпирических данных. Результаты расчетов и измерений находятся в хорошем согласии. Для линий R10, R22 и R32 измерения коэффициентов поглощения в чистом CO_2 и в смеси $\text{CO}_2:\text{N}_2\text{O}$ проведены в диапазоне температур 300—700 К. Установлено, что коэффициенты $b_{\text{N}_2\text{O}}$ для этих линий практически одинаково линейно зависят от температуры и эта зависимость может описываться выражением (2).

Полученные данные могут быть использованы в спектроскопии земной атмосферы и других планет, а также при исследованиях процессов сгорания органических топлив.

Авторы выражают благодарность В. И. Перевалову за полезное обсуждение результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусско-российского фонда фундаментальных исследований (грант Ф10Р-013) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-08-90014-Бел_а).

- [1] 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—180
- [2] А.В.Артамонов, В.Г.Гонтарь, С.А.Сургученко. Квант. электрон., 10 (1983) 1088—1092
- [3] А.А.Адаменков, В.В.Бузоверя, Ю.Н.Булкин, Ю.В.Колобянин, Е.А.Кудряшов, В.А.Тарасов. Квант. электрон., 22 (1995) 29—32
- [4] К.И.Аршинов, Н.С.Лешенюк, В.В.Невдах. Квант. электрон., 25 (1998) 679—682
- [5] В.И.Стариков, Н.Н.Лаврентьева. Столкновительное уширение спектральных линий поглощения молекул атмосферных газов, Томск, изд-во Ин-та опт. атм. СО РАН (2006) 102—251

- [6] S.A.Tashkun, V.I.Perevalov, J.-L.Teffo, A.D.Bykov, N.N.Lavrentieva. *J. Quant. Spectr. Radiat. Transf.*, **82** (2003) 165—197
- [7] L.Rosenmann, J.M.Hartmann, M.Y.Perrin, J.Taine. *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 2999—3006
- [8] L.S.Rothman, D.Jacquemart, A.Barbe, D.Chris Benner, M.Birk, L.R.Brown, M.R.Carleer, C.Chackerian, Jr., K.Chance, L.H.Coudert, V.Dana, V.M.Devi, J.-M.Flaud, R.R.Gamache, A.Goldman, J.-M.Hartmann, K.W.Jucks, A.G.Maki, J.-Y.Mandin, S.T.Massie, J.Orphal, A.Perrin, C.P.Rinsland, M.A.H.Smith, J.Tennyson, R.N.Tolchenov, R.A.Toth, J.Vander Auwera, P.Varanasi, G.Wagner. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **96** (2005) 139—204
- [9] К.И.Аршинов, М.К.Аршинов, В.В.Невдах. *Квант. электрон.*, **40** (2010) 629—633
- [10] К.И.Аршинов, Н.Г.Каблуков, Ф.В.Тихонов. *ПТЭ*, № 1 (1996) 103—109
- [11] К.И.Аршинов, Н.Г.Каблуков, Н.С.Лешенюк. *ПТЭ*, № 1 (1991) 237—238
- [12] М.О.Буланин, В.П.Булычев, Э.Б.Ходос. *Опт. и спектр.*, **48** (1980) 732—737
- [13] C.J.Tsao, V.Curnutte. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **2** (1962) 41—91
- [14] A.Bykov, N.Lavrentieva, L.Sinitsa. *Mol. Phys.*, **102** (2004) 1653—1658

Репозиторий БНТУ