

01

Ударное уширение линий перехода $10^0-00^0_1$ молекул CO_2 атомами инертных газов в диапазоне температур 300–700 К

© К.И. Аршинов¹, О.Н. Крапивная¹, В.В. Невдах², С.Р. Сырцов¹, В.Н. Шут¹

¹ Институт технической акустики НАН Беларуси,
210023 Витебск, Беларусь

² Белорусский национальный технический университет,
220013 Минск, Беларусь

e-mail: itaaki@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.01.2018 г.

С использованием перестраиваемого CO_2 -лазера измерены ненасыщенные коэффициенты поглощения в чистом CO_2 и в бинарных газовых смесях CO_2 с инертными газами He, Ar, Kr и Xe в соотношении 1:2 при давлении 100 Торг на центральных частотах линий $R(8)$, $R(22)$, $P(8)$, $P(22)$ и $P(32)$ перехода $10^0-00^0_1$ молекулы CO_2 в температурном диапазоне 300–700 К. Определены коэффициенты ударного уширения спектральных линий молекулы CO_2 атомами He, Ar, Kr и Xe. Полученные температурные зависимости коэффициентов ударного уширения аппроксимированы степенными функциями с двумя различными показателями степени.

DOI: 10.21883/OS.2018.07.46257.10-18

Введение

Для измерения концентрации углекислого газа в атмосфере при помощи CO_2 -лазера, изучения переноса ИК излучения в атмосфере, определения энергетических характеристик мощных технологических CO_2 -лазеров требуется знание параметров спектральных линий молекул CO_2 , находящихся в условиях ударного уширения [1,2]. В перечисленных задачах молекулы CO_2 входят в состав многокомпонентных газовых смесей, и основными процессами, приводящими к ударному уширению их спектральных линий, являются парные столкновения молекул CO_2 между собой и с другими компонентами газовой смеси. Следовательно, полная ударная ширина спектральных линий молекулы CO_2 может быть представлена в виде суммы вкладов в уширение, даваемых такими парными столкновениями. Для определения этих вкладов необходимо исследовать бинарные смеси молекул CO_2 с разнообразными компонентами, в том числе с инертными газами.

Ударная ширина спектральных линий молекул CO_2 $\Delta\nu_L$ в бинарной смеси $\text{CO}_2:M_i$ может быть представлена в виде $\Delta\nu_L = \gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(\xi_{\text{CO}_2} + b_{\text{CO}_2-M_i} \cdot \xi_{M_i})p_\Sigma$, где $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ — ударная ширина линии CO_2 при давлении 1 Торг или коэффициент ударного самоуширения линий молекул CO_2 , $\xi_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}_2}/p_\Sigma$ и $\xi_{M_i} = p_{M_i}/p_\Sigma$ — доли молекул CO_2 и компоненты M_i в смеси, p_{CO_2} и p_{M_i} — парциальные давления CO_2 и M_i , p_Σ — суммарное давление смеси, $b_{\text{CO}_2-M_i} = \gamma_{\text{CO}_2-M_i}/\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ — относительный коэффициент ударного уширения линий молекул CO_2 компонентой M_i , $\gamma_{\text{CO}_2-M_i}$ — коэффициент ударного уширения линий молекул CO_2 компонентой M_i при $p_{M_i} = 1$ Торг.

Существуют немногочисленные экспериментальные результаты измерений $b_{\text{CO}_2-M_i}(T)$ для инертных газов. Например, в работе [3] приведены значения ($M_i = \text{H}_2, \text{D}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}$) лишь для двух значений температуры — 300 и 523 К, и следовательно, вид функций $b_{\text{CO}_2-M_i}(T)$ в рассмотренном температурном диапазоне не установлен. В работе [4] даны значения $\gamma_{\text{CO}_2-M_i}$ только одной линии $P(20)$ в полосе $10^0-00^0_1$ для целого ряда буферных газов ($M_i = \text{CO}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{NO}, \text{CO}, \text{H}_2, \text{D}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}, \text{NH}_3, \text{CH}_4$) при одном значении температуры 300 К. В работах [5,6] были исследованы температурные зависимости коэффициентов $b_{\text{CO}_2-M_i}$ для He и N_2 и получены различающиеся результаты: в [5] температурная зависимость отсутствует, а в [6] такая зависимость обнаружена.

Цель настоящей работы — экспериментальное определение коэффициентов ударного уширения спектральных линий перехода $10^0-00^0_1$ молекул CO_2 атомами инертных газов He, Ar, Kr и Xe в диапазоне температур 300–700 К.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В настоящей работе для определения относительных коэффициентов ударного уширения спектральных линий молекул CO_2 атомами инертных газов использовалась методика сравнения ненасыщенных коэффициентов поглощения (КП) на центральной частоте линий перехода $10^0-00^0_1$ в чистом CO_2 α_{CO_2} и в бинарных смесях $\text{CO}_2:M_i$ $\alpha_{\text{CO}_2:M_i}$ с соотношением компонент по давлению $P_{\text{CO}_2} : P_{M_i} = 1 : Y$ при фиксированной температуре и давлениях, обеспечивающих лоренцевский контур линий

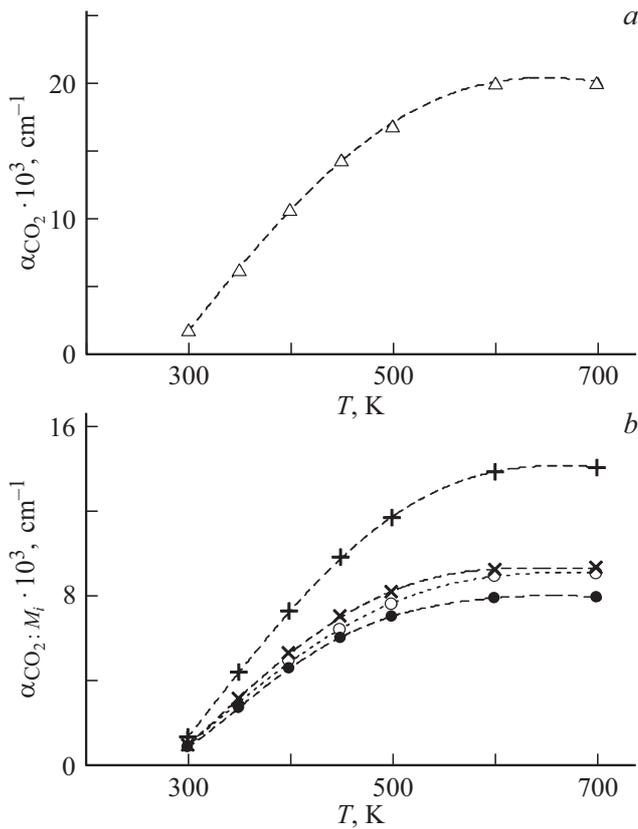


Рис. 1. Температурные зависимости ненасыщенных КП на линии $P(22)$ перехода 10^00-00^01 молекулы CO_2 : (а) чистый CO_2 ; (б) газовые смеси $\text{CO}_2:\text{Ar}=1:2$ (\circ), $\text{CO}_2:\text{Kr}=1:2$ (\times), $\text{CO}_2:\text{Xe}=1:2$ ($+$), $\text{CO}_2:\text{He}=1:2$ (\bullet).

поглощения (например, [7]). В качестве источника зондирующего излучения применялся стабилизированный по частоте перестраиваемый CO_2 -лазер. Значения относительных коэффициентов ударного уширения $b_{\text{CO}_2-M_i}$ определялись из выражения

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

Были измерены КП на линиях $R(8)$, $R(22)$, $P(8)$, $P(22)$ и $P(32)$ перехода 10^00-00^01 в чистом CO_2 и в газовых смесях $\text{CO}_2:\text{He}/\text{Ar}/\text{Kr}/\text{Xe}=1:2$ при давлениях $P_{\text{CO}_2} = P_{\Sigma} = 100 \text{ Torr}$ в диапазоне температур 300–700 К. Погрешности измерения КП не превышали $\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Результаты измерений КП на линии $P(22)$ представлены на рис. 1.

Значения относительных коэффициентов ударного уширения $b_{\text{CO}_2-\text{He}}$, $b_{\text{CO}_2-\text{Ar}}$, $b_{\text{CO}_2-\text{Kr}}$ и $b_{\text{CO}_2-\text{Xe}}$, полученные с помощью выражения (1), представлены на рис. 2. Штриховыми линиями показаны линейные аппроксимации температурных зависимостей $b_{\text{CO}_2-M_i}(T) = a_0 + a_1(T)$. Аналогичные температурные зависимости коэффициентов поглощения и относительных коэффициентов ударного уширения были получены для всех используемых линий. Коэффициенты $\{a_0, a_1\}$

соответствующих линейных аппроксимаций зависимостей $b_{\text{CO}_2-\text{He}}(T)$, $b_{\text{CO}_2-\text{Ar}}(T)$, $b_{\text{CO}_2-\text{Kr}}(T)$ и $b_{\text{CO}_2-\text{Xe}}(T)$ представлены в табл. 1.

В рассматриваемых случаях столкновений молекулы CO_2 с атомами инертных газов, не обладающими собственным электрическим дипольным моментом, их взаимодействие носит дисперсионный характер, и уширение спектральных линий молекул CO_2 зависит от поляризуемости атомов и от их массы. В работе [8] было исследовано ударное уширение линий R -ветви полосы ν_2 ($1850-2140 \text{ cm}^{-1}$) полярной молекулы H_2O в смесях с инертными газами He, Ne, Ar, Kr. Молекулы воды обладают постоянным дипольным моментом, и их взаимодействие с инертными газами имеет дисперсионный и индукционный характер. Влияние массы атомов буферного газа (m_2) на коэффициент уширения линий поглощающей молекулы (m_1) учитывалось использованием „массового“ фактора $\sim [m_1/(m_1 + m_2)]^{n/2}$, где $n = (q - 3)/(q - 1)$ для потенциала межмолекулярного взаимодействия типа r^{-q} . Следовательно, коэффициент ударного уширения линий молекулы H_2O должен уменьшаться для атомов с большей массой. Тем не менее было установлено, что с увеличением массы атомов относительные коэффициенты ударного уширения всех исследуемых линий возрастали, т. е. основное влияние на параметры контура спектральных линий полярных молекул H_2O оказывает значение поляризуемости атомов буферных газов.

По мере возрастания размеров атомов (He, Ar, Kr, Xe) происходит увеличение их поляризуемости при столкновениях, и это должно приводить к росту ударных коэффициентов уширения линий CO_2 . Однако, согласно нашим экспериментам, относительные коэффициенты ударного уширения спектральных линий молекул CO_2 атомами инертных газов уменьшаются при переходе от атомов He к атомам Xe. Это свидетельствует о том, что в рассматриваемом случае основное влияние оказывает

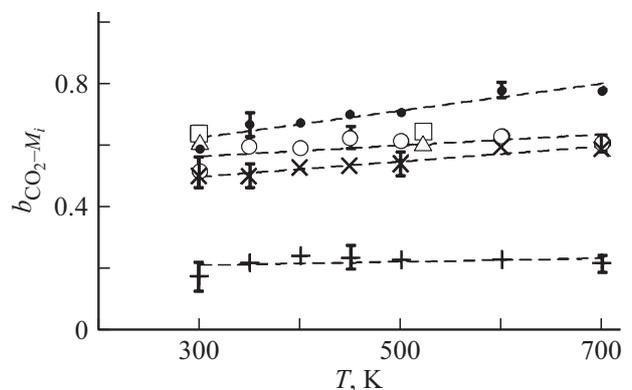


Рис. 2. Температурные зависимости относительных коэффициентов столкновительного уширения линии $P(22)$ перехода 10^00-00^01 атомами инертных газов He (\bullet), Ar (\circ), Kr (\times), Xe ($+$) (настоящая работа); линии $P(20)$ перехода 10^00-00^01 атомами инертных газов Ar (\triangle), He (\square) [3]; их линейные аппроксимации (штриховые линии).

Таблица 1. Значения параметров линейных аппроксимаций температурных зависимостей относительных коэффициентов ударного уширения линий перехода 10^0-00^0 молекулы CO_2 атомами инертных газов

Линия	He		Ar		Kr		Xe	
	a_0	a_1, K^{-1}						
$P(8)$	0.448	0.00032	0.588	0.00006	0.575	0.00004	0.16	0.00005
$P(22)$	0.486	0.00045	0.509	0.00018	0.417	0.00025	0.121	0.00005
$P(32)$	0.512	0.00047	0.335	0.00026	0.375	0.00028	0.098	0.00008
$R(8)$	0.478	0.00025	0.587	0.00006	0.588	0.00006	0.114	0.00001
$R(22)$	0.47	0.00055	0.423	0.0004	0.512	0.00013	0.143	0.00001

изменение „массового“ фактора столкновительных партнеров. Оценки, сделанные для смесей молекул CO_2 с атомами инертных газов на основе приведенного выше соотношения (при $q = 6$, $n = 3/5$), качественно согласуются с нашими экспериментальными результатами. Существенное уменьшение относительного коэффициента ударного уширения линий перехода 10^0-00^0 атомами Хе, возможно, связано со сменой режима соударения с мягкого (soft) на жесткий (hard) [1,9], что обусловлено значительно большей массой возмущающих молекул по сравнению с поглощающими ($m_{\text{Xe}} \gg m_{\text{CO}_2}$). Следует отметить, что сравнение значений коэффициентов $\gamma_{\text{CO}_2-\text{Xe}}$ ($T = 300 \text{ K}$) для линий $P(8)$ перехода 10^0-00^0 CO_2 и $R(0)$ перехода 00^0-30^0 CO_2 дает сопоставимый результат — 2.44 МГц/Торр для $P(8)$ в нашей работе и 3.15 МГц/Торр для $R(0)$ в [10].

Были определены коэффициенты ударного уширения $\gamma_{\text{CO}_2-M_i}$ линий молекулы CO_2 атомами He, Ne, Ar, Kr. Ранее в [11,12] было показано, что зависимости коэффициентов самоуширения $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$ спектральных линий молекул CO_2 в диапазоне температур 300–700 К могут быть описаны формулой, учитывающей изменение механизма взаимодействия сталкивающихся молекул при изменении температуры газа и содержащей два разных показателя степени n_1 и n_2 . Так как было получено, что температурные зависимости относительных коэффициентов $b_{\text{CO}_2-M_i}$ являются линейными функциями и $\gamma_{\text{CO}_2-M_i}(T) = b_{\text{CO}_2-M_i}(T)\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(T)$, то для описания функций $\gamma_{\text{CO}_2-M_i}(T)$ может быть использована формула

$$\gamma_{\text{CO}_2-M_i} = [\gamma_{\text{CO}_2-M_i}(T_c)](T_c/T)^n, \quad (2)$$

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

На рис. 3 представлены температурные зависимости коэффициентов ударного уширения линии $P(22)$ перехода 10^0-00^0 молекулы CO_2 атомами инертных газов.

Как уже отмечалось выше, для изучения ударного уширения линий с разными вращательными числами J были проведены измерения на линиях $R(8)$, $R(22)$, $P(8)$, $P(22)$ и $P(32)$ перехода 10^0-00^0 . В качестве примера на рис. 4 представлены температурные зависимости коэффициентов ударного уширения атомами Хе линий

Таблица 2. Значения параметров аппроксимаций по формуле (2) температурных зависимостей коэффициентов ударного уширения линий перехода 10^0-00^0 молекулы CO_2 атомами инертных газов

Атом	n_1	n_2	$\gamma_{\text{CO}_2-M_i}(T_c)$, МГц/Торр	T_c, K
He	1.866	0.425	7.46	360
Ar	2.121	0.756	6.758	
Kr	3.352	0.376	5.748	
Xe	1.213	0.759	2.25	320
$P(22)$				
He	1.174	0.663	5.013	360
Ar	1.262	0.956	4.708	
Kr	1.365	0.79	4.002	
Xe	1.5	1.05	1.35	340
$P(32)$				
He	2.98	0.241	4.512	350
Ar	2.317	0.439	3.029	
Kr	3.092	0.285	3.13	
Xe	1.557	0.49	0.914	360
$R(8)$				
He	4.32	0.318	5.055	360
Ar	4.843	0.402	5.299	
Kr	5.391	0.344	4.483	355
Xe	4.323	0.71	1.141	
$R(22)$				
He	1.444	0.64	5.364	380
Ar	1.841	0.638	4.417	380
Kr	1.464	0.663	3.65	420
Xe	1.478	1.075	1.117	380

P -ветви перехода 10^0-00^0 молекул CO_2 с различными вращательными квантовыми числами. Значения параметров, входящих в формулу (2), для всех линий и инертных газов приведены в табл. 2.

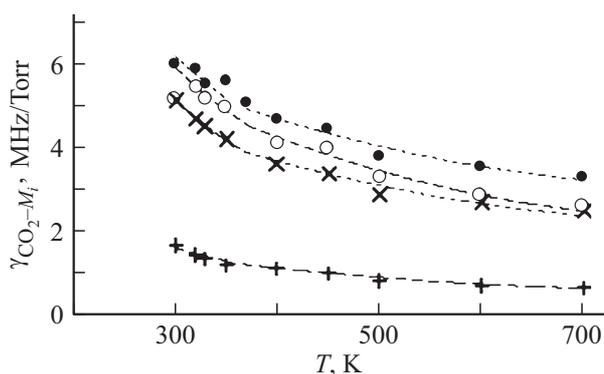


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов ударного уширения линии $P(22)$ перехода 10^00-00^01 CO_2 атомами He (\bullet), Ar (\circ), Kr (\times), Xe ($+$) и их аппроксимации формулами типа (2) (штриховые линии).

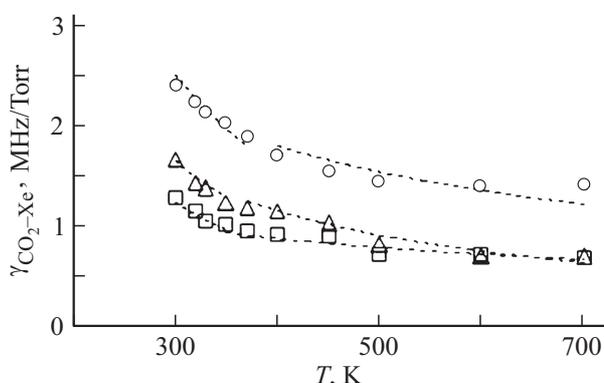


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов ударного уширения линий $P(8)$, $P(22)$ и $P(32)$ перехода 10^00-00^01 CO_2 атомами Xe и их аппроксимации формулами типа (2) (штриховые линии): \circ — $P(8)$, \triangle — $P(22)$, \square — $P(32)$.

Заключение

Измерены ненасыщенные коэффициенты поглощения в диапазоне температур 300–700 К на центральных частотах линий $R(8)$, $R(22)$, $P(8)$, $P(22)$ и $P(32)$ перехода 10^00-00^01 молекулы CO_2 в чистом углекислом газе и в газовых смесях $\text{CO}_2:\text{He}/\text{Ar}/\text{Kr}/\text{Xe} = 1:2$ при давлениях 100 Торр, когда линии поглощения имеют лоренцевский контур. Определены относительные коэффициенты $b_{\text{CO}_2-M_i}(T)$ и коэффициенты ударного уширения $\gamma_{\text{CO}_2-M_i}(T)$ рассмотренных спектральных линий и их температурные зависимости. Установлено, что значения коэффициентов ударного уширения уменьшаются при переходе от атомов He к атомам Xe, причем атомы Xe имеют аномально низкую эффективность ударного уширения спектральных линий молекулы CO_2 — $b_{\text{CO}_2-\text{Xe}}(T) \sim 0.2$ по сравнению с атомами других используемых инертных газов.

Показано, что относительные коэффициенты ударного уширения $b_{\text{CO}_2-M_i}(T)$ всех рассмотренных спектральных линий в исследованном интервале температур являются

слаборастущими линейными функциями, а коэффициенты ударного уширения $\gamma_{\text{CO}_2-M_i}(T)$ описываются степенными зависимостями с двумя различными показателями степени.

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

Список литературы

- [1] Стариков В.И., Лаврентьева Н.Н. Столкновительное уширение спектральных линий поглощения молекул атмосферных газов / Под ред. Фирсова К.М. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2006. С. 222; Starikov V.I., Lavrentieva N.N. Collisional broadening and shifting of spectral line of atmospheric molecules. Tomsk: Publishing House of the IAO SB RAS, 2006. 308 p.
- [2] Wittman W.J. The CO_2 laser. Springer, 1987; Виттман В. CO_2 -лазер. М.: Мир, 1990. С. 70.
- [3] Буланин М.О., Булычев В.П., Ходос Э.Б. // Опт. и спектр. 1980. Т. 48. В. 4. С. 732; Bulanin M.O., Bulychev V.P., Khodos E.B. // Opt. Spectrosc. 1980. V. 48. P. 403.
- [4] Meyer T.W., Rhodes C.K., Haus H.A. // Phys. Rev. A. 1975. V. 12. N 5. P. 1993.
- [5] Robinson A.M., Weiss J.S. // Can. J. Phys. 1982. V. 60. P. 1656.
- [6] Аршинов К.И., Аршинов М.К., Невдах В.В. // Опт. и спектр. 2012. Т. 112. № 6. С. 914; Arshinov K.I., Arshinov M.K., Nevдах V.V. // Opt. Spectrosc. 2012. V. 112. N 6. P. 844.
- [7] Аршинов К.И., Крапивная О.Н., Невдах В.В., Шут В.Н. // ЖПС. 2017. Т. 84. № 5. С. 679; Arshinov K.I., Krapivnaya O.N., Nevдах V.V., Shut V.N. // J. Appl. Spectrosc. 2017. V. 84. N 5. P. 739.
- [8] Claveau C., Henry A., Hurtmans D., Valentin A. // JQSRT. 2001. V. 68. P. 273.
- [9] Быков А.Д., Ситица Л.Н., Стариков В.И. Введение в колебательно-вращательную спектроскопию многоатомных молекул. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2004. 274 с.; Bykov A.D., Sinitisa L.N., Starikov V.I. Introduction in rovibrational spectroscopy of polyatomic molecules. Tomsk: Publishing House of the IAO SB RAS, 2004. 274 p.
- [10] Shinji Nakamichi, Yoshimitsu Kawaguchi, Hisato Fukuda, Shinichi Enami, Satoshi Hashimoto, Masahiro Kawasaki, Toyofumi Umekawa, Isamu Morino, Hiroshi Suto, Gen Inoue // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 364.
- [11] Невдах В.В., Аршинов К.И., Лешенюк Н.С. // Сб. тр. VIII межд. конференции „Фундаментальные проблемы оптики“ 2014. СПб: Университет ИТМО, 2014. С. 121.
- [12] Аршинов К.И., Крапивная О.Н., Невдах В.В. // Оптика атмосферы и океана. 2017. Т. 30. № 3. С. 193; Arshinov K.I., Krapivnaya O.N., Nevдах V.V. // Atmospheric and Oceanic Optics. 2017. V. 30. N 4. P. 311.