

01

Уширение и сдвиг линий основной колебательно-вращательной полосы молекул фтористого водорода молекулами SF₆ и H₂

© В.Я. Агроскин, Б.Г. Бравый[✉], Г.К. Васильев, В.И. Гурьев, С.А. Каштанов, Е.Ф. Макаров, С.А. Сотниченко, Ю.А. Чернышев

Институт проблем химической физики,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

[✉] e-mail: bgbrav@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 05.05.2020 г.

В окончательной редакции 20.07.2020 г.

Принята к публикации 08.09.2020 г.

Исследовано уширение и сдвиг линий основной колебательно-вращательной полосы молекул фтористого водорода молекулами гексафторида серы и водорода. Результаты получены посредством математической обработки измерений коэффициентов поглощения индивидуальных колебательно-вращательных линий излучения газоразрядного HF-лазера. Методика измерения протестирована для молекул N₂ и Ar, для которых имеются литературные данные. Получено хорошее согласие значений уширения и сдвига с имеющимися в литературе данными. Это позволило применить предложенную методику для измерения уширения и сдвига линий HF P(7) и P(8) молекулами SF₆, для которых ни уширение, ни сдвиг линий поглощения ранее не измерялись, и молекулами H₂, для которых из литературных источников имеются только данные по уширению на линиях полосы обертона. Полученные результаты сравниваются с немногочисленными литературными данными.

Ключевые слова: фтористый водород, коэффициенты уширения и сдвига на SF₆, TE HF-лазер, измерение поглощения.

DOI: 10.21883/OS.2021.01.50431.148-20

Введение

Химические HF(DF)-лазеры являются наиболее подходящими мощными источниками когерентного излучения в спектральном диапазоне 2.6–3.1 μm (HF) и 3.5–4.2 μm (DF) для дистанционного контроля примесей в атмосфере. Среди различных способов создания инверсии в HF(DF)-лазерах одним из наиболее часто используемых является электрический разряд в смеси SF₆ + H₂(D₂). HF(DF)-лазеры обладают высоким коэффициентом усиления ($\geq 1 \text{ cm}^{-1}$) благодаря малой длительности разряда ($\sim 100 \text{ ns}$) и низкому давлению рабочей газовой смеси (20–100 Torr). Точное знание коэффициента усиления является необходимым условием для расчета режимов генерации, модовой структуры излучения и оценки значения усиления спонтанной люминесценции.

Анализ литературных источников показал, что существуют данные по уширению и сдвигу линий HF различными газами: HF [1], N₂, воздух [2], инертные газы [3–5]. При этом информация по уширению и сдвигу колебательно-вращательных линий основной полосы HF молекулами SF₆ отсутствует. Более того, в [6] для согласования расчетов энергии генерации с экспериментально полученными данными было предложено для молекулы SF₆ использовать коэффициенты уширения, достигающие $\sim 0.9 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$, что в 4–8 раз превышает известные значения для самоуширения молекул HF. Последнее представляется маловероятным. В связи с этим нами

была предпринята попытка измерить (или рассчитать на основе измерений по поглощению) уширения и сдвиги линий основной полосы HF молекулами SF₆. Была использована следующая измерительная процедура. Измерялось поглощение на одной из линий излучения электроразрядного H₂ + SF₆-лазера в чистом HF и в HF с добавкой уширяющего газа при различных давлениях. Основным вопросом, на который предстояло ответить, заключался в том, как и с какой точностью можно рассчитать уширения и сдвиги линий HF различными газами из измеренных коэффициентов поглощения.

Методология

Чтобы ответить на этот вопрос, было осуществлено численное моделирование пропускания излучения через оптическую кювету. Пропускание (T) рассчитывалось с использованием закона Ламберта–Бера:

$$T = \frac{E_{\text{вых}}}{E_{\text{вх}}} = \exp(-\sigma NL),$$

где σ — сечение поглощения на колебательно (ν)-вращательном (j) переходе $\nu j \rightarrow \nu + 1, j - 1$, N — заселенность подуровня $\nu = 0, j$ и L — длина оптической кюветы. Здесь и далее рассматриваются только переходы P-ветви из основного колебательного уровня ($\nu = 0$). Сечение поглощения рассчитывалось по

формуле

$$\sigma = \frac{A}{8\pi c v_0^2} \frac{2j-1}{2j+1} g(v-v_0),$$

где A — коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения данного колебательно-вращательного перехода, c — скорость света, v_0 — центральная частота линии, $g(v-v_0)$ — форма линии поглощения, v — частота линии излучения лазера. Единица измерения частот, уширений и сдвигов — см^{-1} . В настоящей работе, так же как в [7], не рассматривались сложные формы линии, которые учитывают зависимость от скорости, а также эффекты, которые приводят к сужению линии. Экспериментальные условия подбирались таким образом, чтобы линии поглощения хорошо описывались профилем Фойгта. При достаточно высокой концентрации молекул HF, когда ударное уширение заметно превышает доплеровское, можно пренебречь сужением Дике. Проверка этого условия осуществлялась расчетом поглощения молекулами HF исследуемых линий, используя профиль Галатри, описывающий эффект Дике, с известными параметрами из [1,2]. Профиль Фойгта не учитывает эффект ветра, но в наших условиях (см., например, [5]) достаточно удовлетворительно описывает уширение линий поглощения. Поэтому форма линии поглощения $g(v-v_0)$ рассчитывалась с использованием профиля Фойгта (свертка профиля Гаусса, соответствующего уширению Доплера, и профиля Лоренца, соответствующего уширению за счет давления). Обычно профиль Фойгта выражается следующей зависимостью:

$$g(v-v_0) = \frac{a}{\pi \Delta v_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{a^2 + (w-t)^2} dt,$$

где

$$a = \frac{\Delta v_L}{\Delta v_D} \sqrt{\ln 2},$$

$$w = \frac{(v-v_0)}{\Delta v_D} \sqrt{\ln 2},$$

Δv_L — полуширина профиля Лоренца, Δv_D — полуширина профиля Доплера. Если парциальное давление HF (выраженное в атмосферах) обозначить как [HF], а парциальное давление газа разбавителя как [X], то $\Delta v_L = \Gamma_1[\text{HF}] + \Gamma_2[\text{X}]$, где Γ_1 и Γ_2 — соответственно коэффициенты самоуширения и уширения газом X линий HF, и сдвиг

$$(v-v_0) = \delta_1[\text{HF}] + \delta_2[\text{X}],$$

где δ_1 и δ_2 — коэффициенты сдвига линий HF молекулами HF и X. При расчетах использовались следующие параметры, влияющие на поглощение: парциальные давления HF и X, длина оптической кюветы, температура, частота лазерного перехода, коэффициенты самоуширения и самосдвига HF [1], уширение Γ_2^0 и сдвиг δ_2^0 газом X (из литературных данных или разумно выбранные значения), коэффициенты Эйнштейна для спонтанного

излучения рассчитываемого перехода [8] (115.8 s^{-1} для $P_7(1-0)$ и 115.2 s^{-1} для $P_8(1-0)$), центральная частота линии при нулевом давлении [8]. На основе этих данных были рассчитаны значения ослабления излучения при прохождении через оптическую кювету, заполненную газовой смесью. Обычно использовались 4 газовые смеси с различными парциальными давлениями газа X при одном и том же парциальном давлении HF. Таким образом, получали 4 значения пропускания T_1, \dots, T_4 . Далее решалась обратная задача: найти значения уширения Γ_2 и сдвига δ_2 , которые при всех других известных величинах обеспечат минимальное значение остаточной функции:

$$S = \sum_{i=1}^4 \frac{(T_i - t_i(\Gamma_2, \delta_2))^2}{T_i^2}.$$

В этой функции $t_i(\Gamma_2, \delta_2)$ — рассчитанное пропускание при уширении Γ_2 и сдвиге δ_2 . Минимизация остаточной функции, т.е. поиск наиболее подходящих Γ_2 и δ_2 , выполнялся с использованием симплекс-метода. На следующем шаге величины T_1, \dots, T_4 , полученные при расчете (или далее в эксперименте), подвергались случайным отклонениям, распределенным по нормальному закону с относительным стандартным отклонением $\sigma = 2.5\%$ (эксперименты, проведенные при одних и тех же условиях, показали, что максимальное отклонение измеренных значений пропускания не превышали $\pm 2\sigma \leq 10\%$). Для каждого случайного отклонения рассчитывались величины Γ_2 и δ_2 . Такой цикл повторялся 500 раз, и по полученной совокупности данных Γ_2 и δ_2 находились их средние значения $\bar{\Gamma}_2$ и $\bar{\delta}_2$ и дисперсии. Полученные значения $\bar{\Gamma}_2$ и $\bar{\delta}_2$ сравнивались с закладываемыми в расчет значениями уширения Γ_2^0 и сдвига δ_2^0 . Проведенные расчеты показали, что наилучшее совпадение значений достигается 0.1%, а минимальная относительная дисперсия на уровне $\sim 2\%$. Следует отметить, что точность расчетов сильно зависит от соотношения значений уширения и сдвига, давления газов в смеси и длины оптической кюветы. Такие расчеты позволяют найти оптимальные условия для каждой серии измерений (уширяющий газ, лазерный переход и т.д.).

Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Излучение электроразрядного лазера ($I-3$) с неселективным резонатором направлялось на дифракционную решетку (4) с параметрами 400 lines/mm и углом блеска 35° . Во время экспериментов решетка настраивалась таким образом, чтобы на вход оптической кюветы попадало излучение только от той линии, на которой измерялось пропускание. Для того чтобы избежать попадания излучения от соседних линий, расстояние между решеткой и оптической кюветой было увеличено до 8 м. Для уменьшения угла расходимости излучения

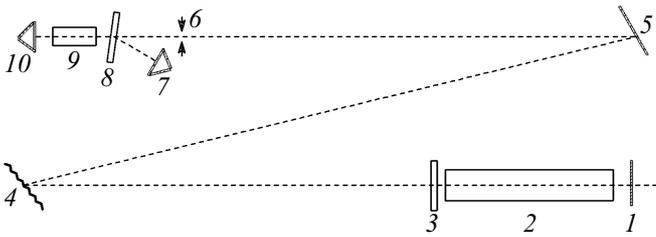


Рис. 1. Экспериментальная установка для измерения поглощения излучения: 1 — 100%-отражающее зеркало, 2 — кювета электроразрядного SF₆-H₂-лазера, 3 — выходное зеркало лазера (CaF₂), 4 — дифракционная решетка (400 lines/mm, угол блеска 35°), 5 — сферическое зеркало, 6 — диафрагма, 7, 10 — измерители энергии, 8 — кремниевая пластинка для расщепления излучения, 9 — оптическая кювета.

использовалось сферическое зеркало (5). Перед регистрационным блоком была установлена диафрагма (6) диаметром 19 mm (световые диаметры кюветы и измерителей энергии равнялись 25 mm). Энергия излучения за диафрагмой (6) в зависимости от линии излучения лазера варьировала в пределах от 0.3 до 1.2 mJ. Кювета электроразрядного лазера заполнялась газовой смесью SF₆ : H₂ = 5 : 1 при общем давлении 20 Torr. Низкое давление газовой смеси использовалось для минимизации сдвига частоты линии генерации. При таком давлении газовой смеси в лазере контур линии усиления доплеровский с полушириной на полувысоте 0.005 cm⁻¹. Заметим, что спектральная ширина диафрагмы (6) в используемой схеме около 10 cm⁻¹, а для линий P(7) и P(8) основной полосы, на которых проводились измерения, ближайшие линии „горячей“ полосы находятся на расстоянии от 16 до 29 cm⁻¹.

В экспериментах использовались тефлоновые кюветы (9) с оптическими окнами из флюорита. Оптическая длина кювет в зависимости от используемой линии излучения составляла 9.8 и 25 mm для линий P(7) и P(8) соответственно. Отсутствие влияния излучения на линиях „горячих“ полос на результаты измерений контролировалось с использованием кюветы с оптической длиной 108 mm. Все используемые кюветы предварительно подвергались длительной пассивации HF.

На выходе и на входе оптической кюветы энергия излучения измерялась пирозлектрическими датчиками (10, 7) с порогами срабатывания соответственно 1.5 и 100 μJ. Перед началом каждой серии измерений определялось отношение k₀ энергий, измеренных датчиками (10) и (7) для пустой кюветы. Далее пропускание определялась как $T = k/k_0$, где k — это отношение энергий, измеренных датчиками (10) и (7) для кюветы, заполненной газовой смесью. Каждое отношение определялось в серии из 5–10 импульсов.

Фтористый водород получали в реакции фтора с водородом. Для этого пять литров газообразного фтора конденсировали в предварительно откачанный сосуд из монеля объемом 1 litre при температуре 77 K и затем

туда медленно через дозирующий вентиль добавляли 5.5 litre водорода. После проведения реакции избыток водорода откачивали форвакуумным насосом до остаточного давления $8 \cdot 10^{-2}$ Torr. Затем полученный фтористый водород перемораживали в сосуд из монеля объемом 0.25 litre. Давление напускаемого в кювету HF контролировалось емкостным датчиком абсолютного давления MKS Baratron DA01A с погрешностью 0.25% от показания. После того как давление HF стабилизировалось, напускался уширяющий газ, и при общем давлении смеси до 1000 Torr контроль давления осуществлялся этим же датчиком. При давлении смеси больше 1000 Torr использовался манометр MO-11202 с мембранным разделителем.

До начала измерений проводилась проверка выполнения двух условий. Первым условием являлось отсутствие в процессе измерения насыщения поглощения. Для того чтобы убедиться в отсутствии насыщения поглощения, энергия излучения перед входом в оптическую кювету, заполненную HF до давления 100 Torr, была уменьшена с 400 до 200 μJ. При этом измеренное пропускание не изменилось. То есть при энергии излучения на входе в оптическую кювету менее или равной 400 μJ насыщения в поглощении не наблюдается. Добавление газа-разбавителя в оптическую кювету тем более исключает насыщение поглощения. Второе условие — отсутствие на входе в оптическую кювету излучения, принадлежащего линиям с $\nu > 1$. Излучение с этих переходов практически не поглощается фтористым водородом, но регистрируется измерителем энергии и, таким образом, будет вносить погрешность в результаты измерений. Действительно, самая маленькая разность частот между различными линиями основного ($\nu = 1 \rightarrow \nu = 0$) и „горячих“ ($\nu = 2 \rightarrow \nu = 1$ и $\nu = 3 \rightarrow \nu = 2$) переходов равна примерно 1 cm⁻¹ (между P₈(2–1) и P₁₁(1–0)). Это в 60 раз больше ширины линии поглощения с нулевого колебательного уровня, а для поглощения с первого колебательного уровня недостаточно населенности на нем. Для проверки отсутствия на входе в оптическую кювету излучения с „горячих“ переходов была использована кювета с большой длиной оптического пути (108 mm), наполненная HF до давления 100 Torr. Излучение на переходах $\nu = 1 \rightarrow \nu = 0$ не должно проходить через кювету, так как рассчитанное на основании данных по самоуширению и самосдвигу [1] и приведенных выше значений коэффициентов Эйнштейна пропускание составляет (напомним, что оптическая длина кюветы 108 mm и давление HF 100 Torr) $1.7 \cdot 10^{-4}$ для P(8) и $4 \cdot 10^{-12}$ для P(7). То есть такое пропускание не регистрируется используемыми измерителями энергии излучения, в то время как для излучения, принадлежащего переходам с $\nu > 1$, кювета должна быть практически прозрачна. Проведенные измерения показали, что при энергии излучения на входе в оптическую кювету на уровне 400 μJ измеритель энергии на выходе из кюветы не запускался, т.е. энергия на выходе из кюветы была меньше 1.5 μJ. Таким образом, можно

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и литературных данных для N₂ и Ar

Линия	N ₂				Ar			
	Γ ₂ , cm ⁻¹ /atm		δ ₂ , cm ⁻¹ /atm		Γ ₂ , cm ⁻¹ /atm		δ ₂ , cm ⁻¹ /atm	
	Эксперимент	[2]	Эксперимент	[2]	Эксперимент	[3]	Эксперимент	[3]
P(7)	0.012 (7%)	0.0145	-0.019 (5%)	-0.018	0.010 (11%)	0.01	-0.026 (2%)	-0.0254
P(8)	0.012 (10%)	0.0115	-0.021 (5%)	-0.021	0.0083 (18%)	0.0082	-0.024 (2.5%)	-0.0258

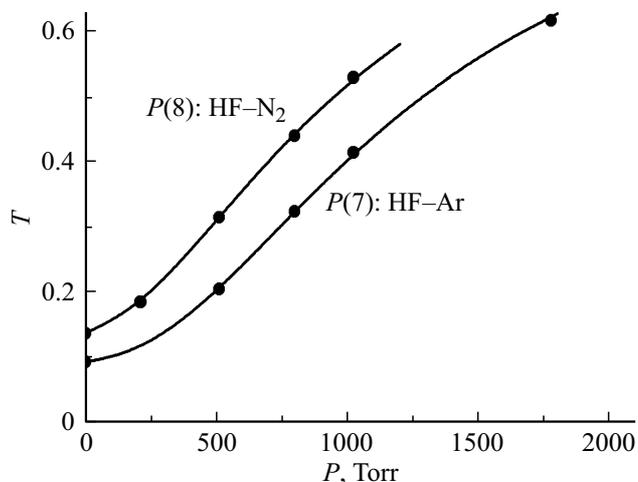


Рис. 2. Измеренные значения пропускания (кружки) и значения, рассчитанные с использованием Γ_2 и δ_2 из [2,3] и Γ_1 и δ_1 из [1] (сплошные кривые), в зависимости от давления газа-разбавителя.

заклучить, что излучение, принадлежащее переходам с колебательных уровней $\nu > 1$, на входе в оптическую кювету отсутствует.

Результаты и обсуждение

Предложенный метод был протестирован путем использования в качестве газов-разбавителей азота и аргона, для которых коэффициенты уширения и сдвига хорошо известны [2,3]. Парциальное давление HF в кювете как с газом-разбавителем, так и без него всегда поддерживалось равным 100 Торр. Измерения выполнялись при комнатной температуре ($20 \pm 0.5^\circ\text{C}$). Как известно, при этих температуре и давлении димеры HF не оказывают влияния на результаты измерений [9]. Измерения проводились при четырех парциальных давлениях азота и аргона в интервале от 210 до 1770 Торр. Сравнение результатов для линий P(7) и P(8) с литературными данными представлено в табл. 1. На рис. 2 показаны измеренные значения пропускания (кружки) и значения, рассчитанные с использованием Γ_2 и δ_2 из [2,3] и Γ_1 и δ_1 из [1] (сплошные кривые), в зависимости от давления газа-разбавителя.

δ_1 из [1] (сплошные кривые), в зависимости от давления газа-разбавителя. Представленные данные подтверждают правильность предложенной методологии (проценты в скобках в табл. 1 представляют относительное стандартное отклонение рассчитанных значений Γ_2 и δ_2).

После тестирования методики были проведены измерения, когда в качестве газа-разбавителя использовался SF₆, для которого литературные данные отсутствуют, и H₂, для которого имеются данные только по уширению колебательно-вращательных линий первой оберточной полосы [10]. Результаты, полученные для молекул SF₆ и H₂, представлены в табл. 2. На рис. 3 показаны измеренные значения пропускания (кружки) и значения, рассчитанные с использованием Γ_2 и δ_2 из табл. 2 и Γ_1 и δ_1 из [1] (сплошные кривые), в зависимости от давления газа-разбавителя.

Полученные результаты для H₂ в пределах точности эксперимента совпадают для обоих колебательно-вращательных переходов. Результаты для SF₆ получены впервые. В ранее упомянутой работе [6] коэффициенты уширения линий основной полосы HF молекулами SF₆

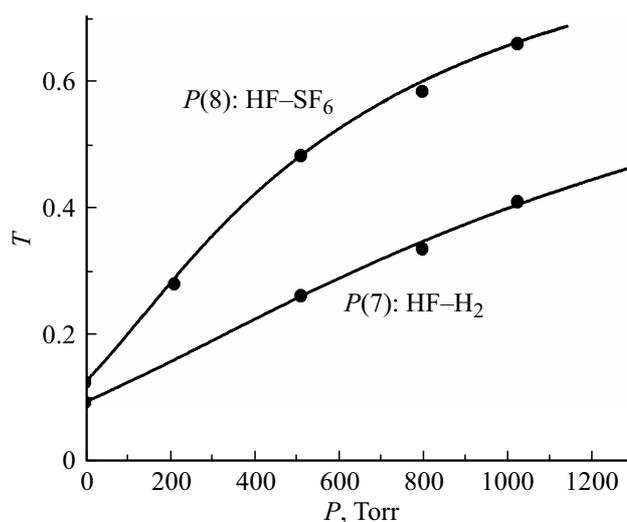


Рис. 3. Измеренные значения пропускания (кружки) и рассчитанные значения, полученные с использованием Γ_2 и δ_2 из табл. 2 и Γ_1 и δ_1 из [1] (сплошные кривые), в зависимости от давления газа-разбавителя.

Таблица 2. Экспериментальные результаты для SF₆ и H₂

Линия	SF ₆		H ₂	
	$\Gamma_2, \text{cm}^{-1}/\text{atm}$	$\delta_2, \text{cm}^{-1}/\text{atm}$	$\Gamma_2, \text{cm}^{-1}/\text{atm}$	$\delta_2, \text{cm}^{-1}/\text{atm}$
<i>P</i> (7)	0.033 (7%)	-0.035 (6%)	0.027 (4%)	-0.01 (45%)
<i>P</i> (8)	0.042 (7%)	-0.023 (30%)	0.028 (6%)	-0.016 (30%)

были оценены на уровне $0.9 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$, что является маловероятным.

Отметим, что измеренное нами уширение линии *P*(8) больше, чем уширение линии *P*(7), хотя обычно коэффициенты уширения монотонно уменьшаются с увеличением вращательного квантового числа *j* [11]. Однако полученные нами результаты не являются уникальными — необычное поведение уширения HF молекулами ксенона для больших квантовых чисел *j* при комнатной температуре наблюдалось в работе [4]. Такая необычная зависимость коэффициента уширения от *j* в работе [12] объясняется суперуширяющими столкновениями, которые становятся более частыми по сравнению с неупругими столкновениями при больших значениях *j*, что приводит к возрастанию уширения.

Заключение

Предложен метод расчета параметров (уширение и сдвиг) колебательно-вращательных линий основной колебательной полосы HF на основе измерения пропускания излучения HF-лазера смесью газов. Для предложенной методики необходимо знание самоуширения и самосдвига поглощаемой молекулы. Нам неизвестен подобный подход, описанный в литературе. Предварительно была осуществлена проверка предложенной методики для двух газов (N₂ и Ar), для которых коэффициенты уширения и сдвига хорошо известны. Затем были проведены измерения уширения и сдвига колебательно-вращательных линий HF молекулами SF₆ и H₂, для которых эти данные либо отсутствуют, либо представляются сомнительными. Полученная информация позволяет более точно рассчитать энергетические и спектральные характеристики генерации и усиления электроразрядных лазеров. Кроме того, полученные результаты могут представлять фундаментальный интерес для теории уширения и сдвига колебательно-вращательных линий поглощения.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания АААА-А19-119070790003-7.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Pine S., Fried A // J. Mol. Spectr. 1985. V. 114. P. 148. doi 10.1016/00222852(85)90344-3
- [2] Pine A.S., Looney J.P. // J. Mol. Spectr. 1987. V. 122. P. 41. doi 10.1016/00222852(87)90217-7
- [3] Pine A.S. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. N 5. P. 3444. doi 10.1063/1.467529
- [4] Wiggins T.A., Griffen N.C., Arlin E.M., Kerstetter D.L. // J. Mol. Spectr. 1970.V. 36. P. 77. doi 10.1016/0022-2852(70)90125-6
- [5] Domenech J.L., Bermejo D., Santos J. // J. Mol. Spectr. 1995. V. 169. P. 211. doi 10.1006/jmsp.1995.1017
- [6] Игошин В.И., Пичугин С.Ю. // Квант. электрон. 1989. Т. 16. № 1. С. 50; Igoshin V.I., Pichugin S.Yu. // Quant. Electron. 1989. V. 19. N 1. P. 31.
- [7] Wilzewski J.S., Gordon I.E., Kochanov R.V., Hill C., Rothman L.S. // JQSRT. 2016. V. 168. P. 193. doi 10.1016/j.jqsrt.2015.09.003
- [8] Спектральная база данных HITRAN [Электронный ресурс]. Код доступа <https://hitran.org/>
- [9] Hinch J.J., Hobbs R.H. // JOSA. 1979. V. 69. N 11. P. 1546. doi 10.1364/JOSA.69.001546
- [10] Meredith R.E., Smith F.G. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. N 9. P. 3388. doi 10.1063/1.1681547
- [11] Pine A.S. // J. Mol. Spectr. 1980. V. 82. P. 435. doi 10.1016/0022-2852(80)90127-7
- [12] Jarecki J., Herman R.M. // JQSRT. 1975. V. 15. N 9. P. 707. doi 10.1016/0022-4073(75)90082-5