

**РЕЗОНАНСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ  
ИЗЛУЧЕНИЯ 9,6 МКМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ***Р. И. Солоухин, Н. А. Фомин**(Минск)*

Интерес к исследованию коэффициентов резонансного поглощения в углекислом газе на частоте обычно используемых лазерных переходов обусловлен как прямым влиянием процессов резонансного самопоглощения в резонаторах на выходные характеристики ОКГ на  $\text{CO}_2$ , так и возможностью использования процессов поглощения для диагностики газовых потоков. Кроме того, в результате физической адекватности процессов резонансного усиления и поглощения лазерного излучения анализ зависимостей показателя поглощения от различных теплофизических параметров позволяет определить ряд величин и указать закономерности, понимание которых необходимо для описания характеристик лазерных устройств на молекулах углекислого газа. Это относится, например, к определению коэффициентов Эйнштейна переходов, а также сечений уширения контура при столкновениях и их зависимостей от температуры, парциальных давлений и номера вращательного подуровня.

В области 10,6 мкм (переход  $10^0 0 \rightarrow 00^0 1$ ) процессы резонансного поглощения углекислым газом уже исследованы достаточно подробно [1—4], хотя и здесь не все вопросы можно считать окончательно выясненными. Работы, посвященные изучению поглощения в области 9,6 мкм (переход  $02^0 0 \rightarrow 00^0 1$ ), в настоящее время отсутствуют. Вместе с тем знание коэффициентов поглощения (или усиления) в двух областях (9,6 и 10,6 мкм) позволяет в неравновесных условиях определить две колебательные и поступательную температуры в предположении, что изгибные и симметричные колебания молекулы  $\text{CO}_2$  находятся в равновесии и характеризуются общей температурой  $T_{12}$ , не равной температуре асимметричного типа колебаний  $T_3$  и поступательной температуре  $T$ . Заметим, что, имея коэффициенты поглощения (усиления) только в области 10,6 мкм, можно определить температуры  $T_3$  и  $T$  лишь при значительно более сильном предположении  $T_{12} = T$  [5].

В данной работе приведены необходимые соотношения и проведено численное исследование зависимостей коэффициентов поглощения в области 9,6 мкм от различных теплофизических параметров. При этом особое внимание уделяется описанию процессов поглощения при высоких температурах и давлениях, когда влияние выбора закона изменения сечения уширения контура поглощения при столкновениях с температурой, а также вклад в величину поглощения «горячих» переходов становятся особенно заметными.

**Основные соотношения.** Для расчета поглощения необходимы величины коэффициентов Эйнштейна, формы контура линии поглощения и положение центров линий учитываемых переходов.

До последнего времени неопределенность в определении положений центров линий различных переходов молекулы  $\text{CO}_2$  являлась значительной и, например, по данным работ [6, 7] составляла около  $10^{-1}$ — $10^{-2}$  см $^{-1}$ . В то же время для расчета вклада отдельных переходов в коэффициент поглощения неточность в определении центра линии перехода даже в  $10^{-3}$  см $^{-1}$  приводит к погрешности около 4%. (Оценка проведена для давления 1 атм и температуры 3000 К. При увеличении давления или уменьшении температуры погрешность уменьшается.) Однако недавно были выполнены измерения положений центров линии ряда переходов с достаточной точностью. Так, в работе [8] с точностью  $10^{-3}$  см $^{-1}$  были определе-

Переход	Тип симметрии	$J'$	$E', \text{см}^{-1}$	$B', \text{см}^{-1}$	$D', 10^7, \text{см}^{-1}$	$H', 10^4, \text{см}^{-1}$	$E'', \text{см}^{-1}$	$B'', \text{см}^{-1}$	$D'', 10^7, \text{см}^{-1}$	$H'', 10^4, \text{см}^{-1}$	$\left[ \frac{R}{R_{10^0 \rightarrow 00^0 1}} \right]^2$
$02^0_0 \rightarrow 00^0_1$	$\Sigma_g^+ \rightarrow \Sigma_u^+$	четные	4285,442	0,390482	1,572	2,33	2349,147	0,387141	1,330	1,72	0,91
$02^0_1 \rightarrow 00^0_2$	$\Sigma_u^+ \rightarrow \Sigma_g^+$	нечетные	3612,847	0,387502	1,563		4673,332	0,384066	1,326		1,81
$02^0_2 \rightarrow 00^0_3$	$\Sigma_g^+ \rightarrow \Sigma_u^+$	четные	5915,220	0,384526	1,542		6972,585	0,380995	1,329		2,68
$02^0_3 \rightarrow 00^0_4$	$\Sigma_u^+ \rightarrow \Sigma_g^+$	нечетные	8192,557	0,381577	1,783		9246,943	0,377925	1,329		3,47
$04^0_0 \rightarrow 02^0_1$	$\Sigma_g^+ \rightarrow \Sigma_u^+$	четные	2548,373	0,391107	1,782		3612,847	0,387502	1,563		0,91
$03^0_0 \rightarrow 01^0_1$	$\Pi_g \rightarrow \Pi_u, c-c$	нечетные	1932,473	0,390752	1,493		667,381	0,390648	1,367		0,91
$03^0_0 \rightarrow 01^0_1$	$\Pi_g \rightarrow \Pi_u, d-d$	четные	1932,473	0,391701	1,580		667,381	0,391267	1,387		0,91

ны положения линий и уточнены вращательные константы для семи переходов молекул  $\text{CO}_2$  в области 9,6 мкм. Вообще говоря, существенный вклад в величину коэффициента поглощения в области 9,6 мкм при высоких температурах может внести большее число высоколежащих переходов типа  $[n, m^l, p] \rightarrow [n, (m-2)^l, p+1]$ . Легко показать, что разность населенностей для таких переходов составит, например, 10% или более от разности населенностей для основного перехода ( $02^0_0 \rightarrow 00^0_1$ ) при выполнении неравенства

$$n\Theta_1 + (m-2)\Theta_2 + p\Theta_3 \leq 2,3T,$$

где  $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$  — характеристические температуры симметричного, изгибного и асимметричного квантов молекул. Оценка показывает, что при  $T = 1000$  К таких переходов 1,  $T = 2000$  К — 9 и  $T = 3000$  К — 29.

При умеренных давлениях ( $p \ll \ll 10$  атм) влияние «горячих» переходов будет значительно меньшим вследствие неточного совпадения центров линий переходов. Кроме того, надежные данные о высоколежащих переходах отсутствуют, поэтому в данной работе учитывались лишь семь изученных в работе [8] переходов. Полученные в работе [8] константы (см. таблицу) позволяют определить положение центров линий как верхнего, так и нижнего уровня выбранных переходов по формуле

$$(1) \quad G(n, m^l, p, J) = G_0(n, m^l, p) + B(n, m^l, p)[J(J+1) - l^2] - D(n, m^l, p)[J(J+1) + l^2]^2 + H(n, m^l, p)[J(J+1) - l^2]^3.$$

Величина расщепления уровней перехода типа  $\Pi-\Pi$  за счет  $\lambda$ -удвоения

$$W = \frac{1}{2} [q_v + \mu_v J(J+1)] J(J+1)$$

учтена в эффективных вращательных константах:

$$B = B_0 \pm (1/2)q_v, \quad D = D_0 \pm (1/2)\mu_v,$$

приведенных в таблице.

С учетом соотношения (1) получаем для частот переходов

$$E = G''(J-1) - G'(J)$$

для  $P$ -ветви и

$$E = G''(J + 1) - G'(J)$$

для  $R$ -ветви. Здесь индексы '' и ' относятся к верхнему и нижнему уровням перехода соответственно.

Форма линии контура поглощения принималась фойгтовской и вычислялась численно. При этом доплеровская ширина контура рассчитывалась по стандартным соотношениям (см. [9]). Для столкновительной полуширины использовались следующие соотношения:

$$\Delta\nu_c = (0,1254 - 0,98 \cdot 10^{-3}J) \left(\frac{300}{T}\right)^n p (\xi_{\text{CO}_2} + 0,73\xi_{\text{N}_2} + 0,64\xi_{\text{He}} + 0,57\xi_{\text{Ar}})$$

для  $P$ -ветви и

$$\Delta\nu_c = (0,1301 - 1,13 \cdot 10^{-3}J) \left(\frac{300}{T}\right)^n p (\xi_{\text{CO}_2} + 0,73\xi_{\text{N}_2} + 0,64\xi_{\text{He}} + 0,57\xi_{\text{Ar}})$$

для  $R$ -ветви ( $p$ , атм,  $\Delta\nu_c$ ,  $\text{см}^{-1}$ ).

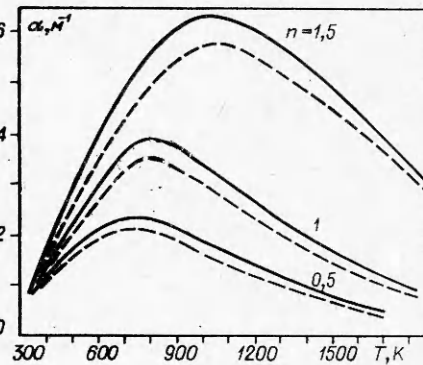
Зависимость от номера вращательного подуровня в этих соотношениях получена на основании анализа данных работ [10, 11], в которых исследовалась ширина контура поглощения (излучения) в разных спектральных интервалах. Зависимость от парциальных давлений выбрана в соответствии с рекомендациями работ [10, 12]. Температурная зависимость сечения уширения для молекулы  $\text{CO}_2$  исследовалась в работах [2-4, 10, 13]. По данным этих работ параметр температурной зависимости  $n$  в соотношениях для полуширин принимает значения от 0,5 до 1,5. Основная серия расчетов в данной работе проведена для значения параметра  $n = 1$ . Фиг. 1 иллюстрирует влияние параметра  $n$  на величину коэффициента поглощения.

Коэффициенты Эйнштейна переходов выражаются через квадрат матричного элемента дипольного момента перехода

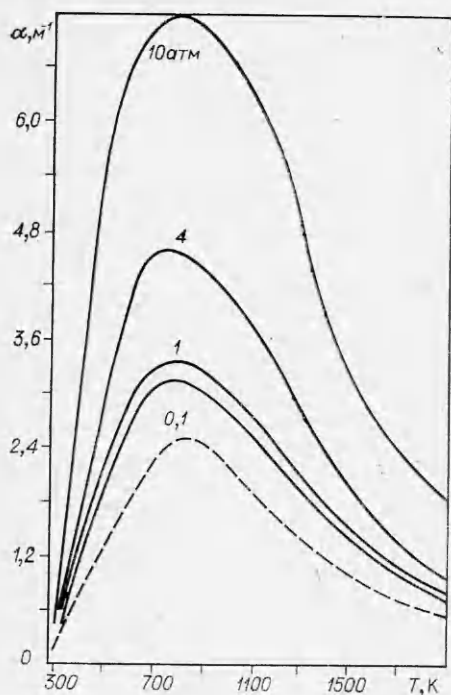
$$A_{21} = \frac{64\pi^4}{3h\lambda^3} \frac{S_{J,J''}}{g'}$$

где  $S_{J,J''} = |R_{J,J''}|^2 S_J F_J$ . Здесь  $|R_{J,J''}|$  не зависит от номера вращательного подуровня и характеризует колебательную часть дипольного момента перехода;  $S_J$  — фактор Ханле — Лондона, характеризующий вращательную составляющую дипольного момента. Для переходов типа  $\Sigma \rightarrow \Sigma$  для  $P$ -ветви и  $S_J = J$  и  $S_J = J + 1$  для  $R$ -ветви  $F_J$  характеризует взаимодействие колебаний и вращений в молекуле. Для не слишком высоких чисел  $J$  с точностью до 5%  $F_J = 1$ . Квадраты матричных элементов переходов были рассчитаны по просьбе авторов И. Ф. Головневым по методике [14] и приведены в таблице. Проведенные эксперименты (схема установки и методика измерений описаны в работе [3]) показали, что величина коэффициента Эйнштейна для линии  $P20$  перехода ( $02^00 \rightarrow 00^01$ ) близка к расчетному значению, приведенному в таблице.

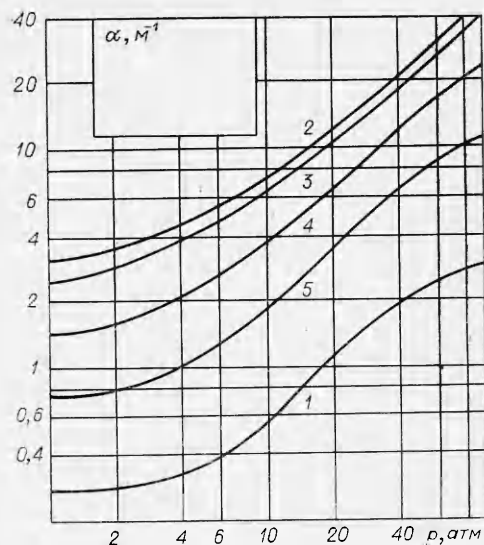
Населенности колебательно-вращательных уровней и коэффициенты поглощения на отдельных переходах вычислялись по стандартным соотношениям (см. [9]).



Фиг. 1



Ф и г. 2



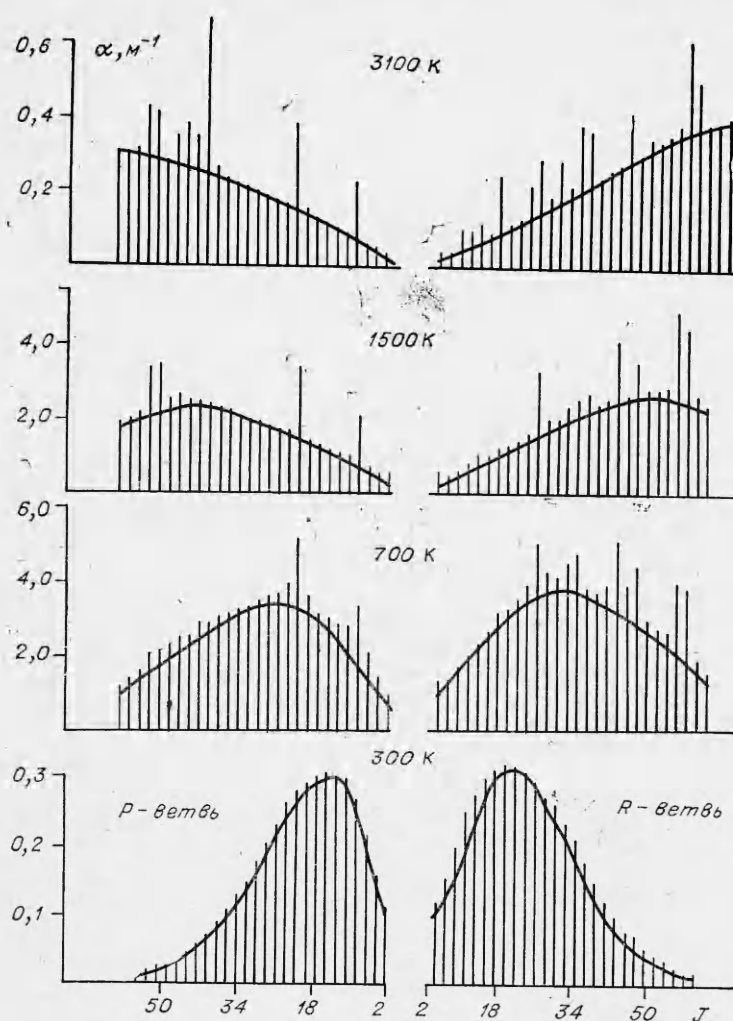
Ф и г. 3

**Обсуждение результатов расчетов.** Рассчитанные зависимости коэффициента поглощения перехода ( $02^0 \rightarrow 00^0 1$ ) (длина волны 9,6 мкм) от

основных параметров приведены на фиг. 1—5. Фиг. 1 иллюстрирует влияние параметра температурной зависимости  $n$  на величину коэффициента поглощения, здесь представлены данные для линии P18 (штриховые линии) и линии P20 (сплошные линии) перехода ( $02^0 \rightarrow 00^0 1$ ). Давление среды равно 2 атм (здесь и далее расчеты проведены для чистого углекислого газа). Видно, что неопределенности, связанные с выбором величины  $n$ , являются заметными уже при температуре  $T \gtrsim 400$  К и достигают 100 % при температуре 600 К. На фиг. 2 проведено сопоставление кривых температурной зависимости коэффициента поглощения линии P20 перехода ( $02^0 \rightarrow 00^0 1$ ) (длина волны 9,55 мкм) для различных давлений среды (цифры на кривых). Параметр  $n$  в этих и последующих расчетах полагался равным 1. На фиг. 2 показана и температурная зависимость коэффициента поглощения линии P20 перехода ( $10^0 \rightarrow 00^0 1$ ) (длина волны 10,59 мкм) для давления 1 атм (штриховая линия). Более высокие значения коэффициента поглощения на переходе ( $02^0 \rightarrow 00^0 1$ ) обусловлены как более низким расположением уровней перехода, так и большим вкладом в величину коэффициента поглощения «горячих» переходов вследствие лучшего совпадения линий. Особенно большим различие коэффициентов поглощения в области 10,6 и 9,6 мкм будет в неравновесных условиях при низкой поступательной температуре газа [15].

Темп роста величины коэффициента поглощения с давлением является различным для разных температурных областей: при низких температурах газа ( $T \sim 300$  К) он обусловлен в основном перекрытием вращательных подуровней основного перехода и существенно не отличается для переходов ( $10^0 \rightarrow 00^0 1$ ) и ( $02^0 \rightarrow 00^0 1$ ). Заметим, что темп роста величины  $\alpha$  для  $R$ -ветви всегда заметно выше, чем для  $P$ -ветви, вследствие меньшего расстояния между отдельными вращательными подуровнями.

При более высоких температурах уменьшается полуширина линии поглощения ( $\Delta\nu_c \sim (1/T)^n$ ) и эффекты перекрытия вращательных под-

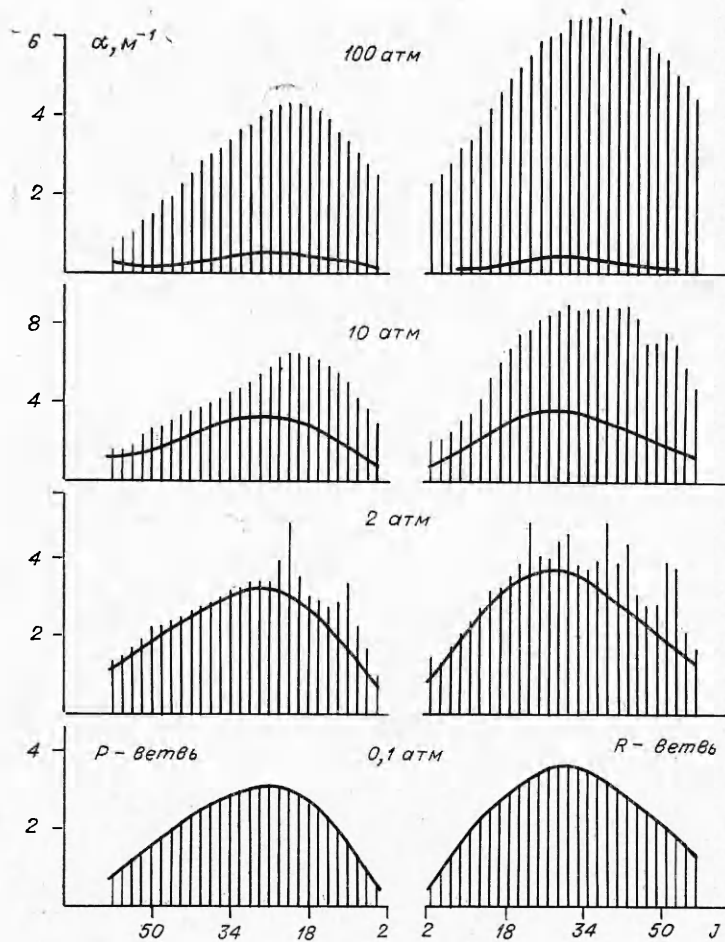


Ф и г. 4

уровней основного перехода становятся слабее. Вместе с тем с ростом  $T$  увеличиваются заселенности «горячих» переходов, что приводит к увеличению коэффициента поглощения за счет эффектов перекрытия с отдельными линиями «горячих» переходов.

Поэтому при  $T \sim 1000$  К при умеренных давлениях темп роста величины  $\alpha$  с давлением является максимальным. Некоторое последующее уменьшение темпа роста коэффициента поглощения с давлением при более высоких температурах обусловлено дальнейшим уменьшением столкновительной полуширины с ростом температуры.

Перечисленные выше эффекты иллюстрируются также данными фиг. 3, где зависимость величины коэффициента поглощения линии R20 перехода ( $02^0_0 \rightarrow 00^0_1$ ) от давления представлена в широких пределах: от 1 до 100 атм. Кривые 1—5 соответствуют температурам газа 300, 700, 1100, 1500 и 1900 К. Интересными являются спектральные распределения коэффициента поглощения при различных температурах и давлениях, представленные на фиг. 4, 5.



Ф и г. 5

Данные фиг. 4 соответствуют давлению 2 атм, а фиг. 5 — температуре 700 К (сплошные кривые соответствуют больцмановскому распределению по вращательным подуровням без учета влияния эффектов перекрытия и вклада «горячих» переходов). Анализ этих результатов показывает, что при низких давлениях ( $p \leq 0,1$  атм) распределение величины коэффициента поглощения по вращательным подуровням является больцмановским. Это создает возможности для диагностики газовых потоков (определение вращательной, а следовательно, и поступательной температур) при низких давлениях (например, неравновесных потоков в газодинамических лазерах [5]). При повышении давления до атмосферного и несколько выше ситуация усложняется. Рассмотрим данные фиг. 4, представляющие собой распределения величины  $\alpha$  по вращательным подуровням для различных температур газа и давления 2 атм. Можно видеть, что при  $T = 300$  К реальное распределение незначительно отличается от больцмановского, и поэтому в этом случае также возможна диагностика газовых потоков, содержащих  $\text{CO}_2$  по предложенной в работе [5] технике. При более высоких температурах происходит значительное увеличение коэффициента поглощения лишь на тех линиях, которые имеют резонансные совпадения с линиями «горячих» переходов. С дальнейшим увеличением температуры

(см. фиг. 4) происходит возбуждение все более высоколежащих переходов и в спектре поглощения появляются новые «выбросы», соответствующие резонансам с более «горячими» переходами. Тем не менее и в этой наименее благоприятной для диагностики ситуации распределение в линиях P22—P36 остается близким к больцмановскому, что позволяет определять параметры газового потока, модифицировав методику работы [5].

И, наконец, при увеличении давления выше 10 атм (см. фиг. 5) спектральные распределения вновь начинают следовать больцмановскому закону, однако для определения абсолютной величины коэффициента поглощения в этом случае необходимо учитывать эффекты перекрытия, существенно увеличивающие значение  $\alpha$ . Можно отметить, что при  $p \geq 10$  атм расстояние между вращательными линиями существенно меньше их ширины, поэтому при зондировании обычным источником излучения отдельные линии поглощения не выделяются. Использование перестраиваемого CO<sub>2</sub>-лазера низкого давления позволяет и в этом случае регистрировать поглощение на резонансных частотах, соответствующих вращательным подуровням основного перехода.

Авторы выражают благодарность И. Ф. Головневу за предоставленные результаты расчетов матричных элементов дипольных моментов «горячих» переходов, а также В. В. Чуракову, Ю. А. Якоби и А. А. Веденееву за полезные обсуждения.

Поступила 19 VI 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gerry E. T., Leonard D. A. Measurement of 10.6  $\mu$  CO<sub>2</sub> laser transition probability and optical broadening cross section.— Appl. Phys. Lett., 1966, vol. 8, N 9.
2. Strilchuk A. R., Offenberger A. A. High temperature absorption in CO<sub>2</sub> at 10.6  $\mu$ m.— Appl. Opt., 1974, vol. 13, N 11.
3. Солоухин Р. И., Фомин Н. А. Резонансное (10,6 мкм) поглощение CO<sub>2</sub> за фронтом ударной волны.— ПМТФ, 1977, № 1.
4. Robinson A. M., Sutton N. High temperature absorption in the 10.4  $\mu$ m band of CO<sub>2</sub>.— Appl. Opt., 1979, vol. 18, N 3.
5. Avizonis P. V., Dean D. R., Grotbeck R. Determination of vibrational and translational temperatures in gasdynamic lasers.— Appl. Phys. Lett., 1973, vol. 23, N 7.
6. Dennison M. D. The infra-red spectra of polyatomic molecules. Pt II.— Rev. Mod. Phys., 1940, vol. 12, N 3.
7. Rothman L. S., Benedict W. S. Infrared energy levels and intensities of carbon dioxide.— Appl. Opt., 1978, vol. 17, N 16.
8. Dupre-Maquare J., Pinson P. Emission spectrum of CO<sub>2</sub> in the 9.6  $\mu$ m region.— J. Mol. Spectrosc., 1976, vol. 62, p. 181—191.
9. Лосев С. А. Газодинамические лазеры. М., Наука, 1977.
10. Valero P. J., Suarer C. B. Measurement at different temperatures of absolute intensities, line half-widths, and broadening by Ar and N<sub>2</sub> for the 30<sup>0</sup>1<sub>II</sub>←00<sup>0</sup> band of CO<sub>2</sub>.— J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 1978, vol. 19, p. 579—590.
11. Devir A. D., Oppenheim V. P. Line width determination in the 9.4 and 10.4  $\mu$  bands of CO<sub>2</sub> using CO<sub>2</sub> laser.— Appl. Opt., 1969, vol. 8, p. 2121.
12. Бирюков А. С., Волков А. Ю., Кудрявцев Е. М., Сериков Р. И. Анализ данных по вероятностям спонтанного излучения и сечениям ударного уширения линии перехода 00<sup>0</sup>1—10<sup>0</sup> молекулы CO<sub>2</sub>.— Квант. электроника, 1976, т. 3, № 8.
13. Ely R., McCubbin T. K. The temperature dependence of the self-broadened half-width of the P-20 line in the 00<sup>0</sup>1—10<sup>0</sup> band of CO<sub>2</sub>.— Appl. Opt., 1970, vol. 9, N 5.
14. Головнев И. Ф., Севастьяненко В. Г., Солоухин Р. И. Математическое моделирование оптических характеристик углекислого газа.— ИФЖ, 1979, т. 26, № 2.
15. Веденеев А. А., Волков А. Ю., Демин А. И., Кудрявцев Е. М., Соболев Н. Н. Газодинамический лазер с тепловой накачкой на переходах между деформационной и симметричной модами CO<sub>2</sub>. Препринт ФИАН, № 68, 1978.