

Н.Ф. Борисова, Е.С. Букова, В.М. Осипов, В.В. Цуканов

## СТОЛКНОВИТЕЛЬНЫЙ СДВИГ ЛИНИЙ CO<sub>2</sub> И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ПРОХОЖДЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ CO<sub>2</sub>-ЛАЗЕРА ЧЕРЕЗ АТМОСФЕРУ

Представлены результаты измерений столкновительного сдвига отдельных линий CO<sub>2</sub> в воздухе и в чистом газе для полос 1,4; 2,7; 4,3; 4,8 и 9,6 мкм. Полученные значения коэффициентов сдвига лежат в диапазоне  $0 \dots \pm 0,25 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ .

Оценки влияния столкновительного сдвига на прохождение излучения CO<sub>2</sub>- лазера через атмосферу. Показано, что для отдельных частот генерации монохроматическое пропускание вертикальной трассы (с учетом сдвига и частоты генерации лазера) может возрасти почти вдвое.

Интерес к информации о величине сдвигов центров спектральных линий, обусловленных столкновениями молекул, вызван не только задачами молекулярной и лазерной физики, но и рядом прикладных задач атмосферной оптики. Столкновительные сдвиги линий поглощения атмосферных газов, определяемые, как и их полуширины, характером потенциала межмолекулярного взаимодействия, исследуются давно [1, 2]. В последние годы особенно интенсивно исследуются сдвиги линий водяного пара [3–5], оказывающие, как показано в [6], существенное влияние на точность решения задач лазерного зондирования атмосферы.

Информация о столкновительных сдвигах линий CO<sub>2</sub> значительно скуднее. Сдвиги линий углекислого газа измерялись в основном методами лазерной спектроскопии с целью повышения точности вторичных стандартов частот переходов в ИК-области [7–9] и устранения систематических ошибок при определении расстояний методами лазерной дальнометрии [10]. При этом, как правило, исследовались столкновительные сдвиги линий полосы 9,4 ... 10,6 мкм в области низких давлений ( $P \leq 10^{-4}$  атм). При давлениях, близких к атмосферному, определены сдвиги линий CO<sub>2</sub> в полосе 1,4 [11–12] и 9,4 мкм при столкновениях с гелием [13]. Значения коэффициентов сдвига, полученные в этих работах, оказались существенно большими, чем полученные при исследованиях в области низких давлений. Более того, нередко не совпадает и направление сдвига линий при изменении давления. В [14] было показано, что, действительно, коэффициент сдвига  $\beta = \Delta\nu_i/P$  может быть различным при изменении давления  $P$  в достаточно широком интервале. Так, коэффициент сдвига  $\beta_{\text{CO}_2\text{-CO}}$  в полосе 10,6 мкм, составлявший величину  $(1,57 \pm 0,46) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  при  $P(3-4) \cdot 10^{-4}$  атм, оказался равным  $-(2 \pm 1,3) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  при  $P \approx 0,01$  атм.

Для решения задач атмосферной оптики необходимы сведения о величине коэффициента сдвига при  $P \leq 1$  атм. В данной статье представлены результаты измерений обнаруженных нами ранее [15] столкновительных линий CO<sub>2</sub> в воздухе и в чистом газе для полос 1,4; 2,7; 4,3; 4,8 и 9,6 мкм, а также выполнены оценки влияния этого эффекта на прохождение излучения CO<sub>2</sub>-лазера через атмосферу.

### Метод измерений, экспериментальная аппаратура

Измерения коэффициентов столкновительного сдвига, величины которых весьма малы ( $\beta \leq 0,02 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ ), представляют сложную задачу. Для ее решения обычно используются уникальные лазерные и Фурье спектрометры. В нашем эксперименте для этих целей использован автоматизированный спектральный комплекс, в состав которого входят классический дифракционный спектрометр двойного прохождения (схема Литтрова) с фокусным расстоянием главного зеркала 5 м, описанной ранее в работе [16], и система автоматизированной регистрации сигнала 15 ВУМС 28-025 на базе мини-ЭВМ «Электроника-60».

В качестве источника сплошного спектра использовался металлокерамический излучатель с яркостной температурой около 1320 К, в качестве приемника — глубоководохлаждаемый болометр со следующими параметрами [17]: температура криостата — 4,23 К; размер приемной площадки —  $0,7 \times 7,0 \text{ мм}^2$ ; мощность, эквивалентная шуму, на частоте модуляции 18,75 Гц равна  $1,8 \cdot 10^{-12} \text{ Вт} \cdot \text{Гц}^{1/2}$ ; коэффициент усиления усилителя — 1000; теоретическое разрешение спектрометра около  $0,02 \text{ см}^{-1}$ .

Для измерения столкновительного сдвига был применен дифференциальный метод, заключающийся в следующем (рис. 1).

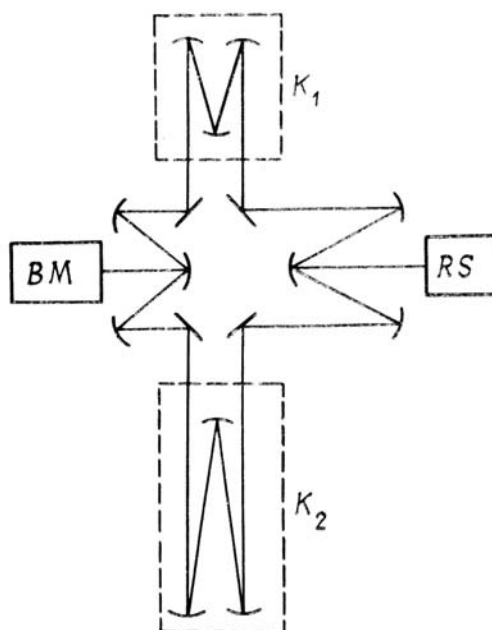


Рис. 1. Схема измерений

Монохроматическое излучение, вышедшее из основного монохроматора (ОМ), с помощью распределительного устройства попеременно пропускается через одну или другую многоходовые газовые кюветы ( $K_1$  и  $K_2$ ), а затем поступает в регистрирующее устройство (РУ). Одна из кювет содержит поглощающий газ, линии которого уширены и сдвинуты за счет собственного давления или за счет давления буферного газа ( $P_{\text{общ}} \approx 1$  атм), а вторая содержит исследуемый газ при низком давлении ( $P = 10^{-3} \dots 10^{-2}$  атм). При фиксированном положении диспергирующего элемента в режиме шагового сканирования поочередно регистрируется сигнал, прошедший через первую либо вторую кюветы. Измеряя эти два сигнала последовательно в различных точках спектра, можно за одно сканирование построить два контура спектральной линии, один из которых оказывается смещенным относительно другого. Зная смещение в шагах сканирующего элемента (решетки или эккера) и величину шага (при сканировании эккером  $(1 \dots 2) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ ), легко определить и сдвиг линии, обусловленный давлением. Для повышения отношения сигнал - шум до величины порядка 200...300 регистрация велась в режиме накопления сигнала в каждой точке спектра в течение нескольких минут. Предварительно сравнением контуров, полученных при одинаковом давлении в кюветах, определялась систематическая ошибка, вызванная погрешностями юстировки, которая затем учитывалась при определении сдвигов центров линий поглощения. Погрешность измерения сдвигов примерно равнялась величине шага сканирования и составляла около  $0,002 \text{ см}^{-1}$ .

### Результаты измерений

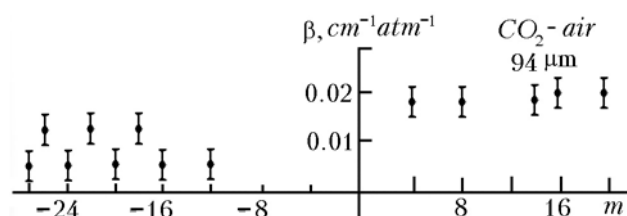
Проведены измерения сдвигов отдельных линий поглощения  $\text{CO}_2$  как в случае самоуширения (взаимодействие  $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$ ), так и в случае уширения молекулами воздуха. Выбор линий определялся требованиями минимального перекрытия с соседними линиями. Действительно, асимметрия контура, обусловленная таким перекрытием, может быть принята за столкновительный сдвиг. Для измерений были отобраны линии, для которых такой ложный сдвиг, определенный модельными расчетами, не превышает  $0,001 \text{ см}^{-1}$ . Полученные нами результаты для отдельных линий в полосах 1,4; 2,7; 4,3; 4,8 и 10,6 мкм представлены в табл. 1, а для линий полосы 9,4 мкм в случае уширения воздухом — на рис. 2.

Как правило, наблюдается весьма слабая зависимость величины сдвига от вращательного состояния поглощающей молекулы, однако в отличие от полуширин спектральных линий величина сдвига существенно меняется при изменении колебательного состояния поглощающей молекулы. Для полосы 9,4 мкм при уширении воздухом величины сдвигов линий в  $R$ -ветви несколько больше, чем в  $P$ -ветви, причем заметна осцилляционная зависимость величины сдвига в обеих ветвях. Подобная зависимость для случая полярных молекул обнаружена ранее в [18].

В случае «самосдвига», т.е. при столкновениях  $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$ , величина коэффициента определена для отдельных линий  $P$ - и  $R$ -ветвей полосы 10,6 мкм. В частности, для линии P20 величина коэффициента сдвига  $\beta_{\text{CO}_2 - \text{CO}_2} = -0,002 \pm 0,002 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ . Это значение близко к опубликованным ранее результатам работы [8]  $\beta < -2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  и работы [14]  $\beta = -(2 \pm 1,3) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  при  $P \leq 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$ , но заметно отличается от  $\beta = -(8,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  при  $P \leq 8 \cdot 10^{-5} \text{ атм}$  [8].

Коэффициенты сдвига линий CO<sub>2</sub> (в см<sup>-1</sup> · атм<sup>-1</sup>)

Полоса	Линия	$\beta_{\text{CO}_2-\text{воздух}}$	$\beta_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$
1,4 мкм	R(4)		-0,005±0,001
	R10		-0,007±0,001
	R18		-0,012±0,001
	P4		-0,012±0,001
	P10		-0,012±0,001
	P14		-0,011±0,001
2,7 мкм	R0	+0,010±0,003	
	R14	-0,014±0,003	
	R34	-0,015±0,003	
	P2	+0,011±0,003	
	P36	+0,017±0,003	
4,3 мкм	P56		-0,012±0,002
	P60		-0,013±0,002
4,8 мкм	P26	+0,027±0,003	
10,6 мкм	R4		-0,007±0,002
	R20		+0,004±0,002
	R44		+0,009±0,002
	P4		-0,009±0,002
	P12		0,0 ±0,002
	P18		0,0 ±0,002
	P20		-0,002±0,002

Рис. 2. Измеренные коэффициенты столкновительного сдвига для линий полосы 9,4 мкм CO<sub>2</sub>

Результаты, полученные нами для полосы 1,4 мкм, плохо согласуются с экспериментальными и теоретическими данными работы [12]. Так, рассчитанный в [12] коэффициент сдвига меняется от  $-0,010$  до  $-0,015$  см<sup>-1</sup> · атм<sup>-1</sup> при изменении  $|m|$  от 5 до 35, а измеренное в [12] значение для линии R6 (среднее по полосе) составляет  $-0,014 \pm 0,004$  см<sup>-1</sup> · атм<sup>-1</sup>. Определенное нами среднее значение коэффициента сдвига в диапазоне  $4 < |m| < 18$  составляет  $-0,010 \pm 0,02$  см<sup>-1</sup> · атм<sup>-1</sup>.

### Влияние сдвига на прохождение излучения CO<sub>2</sub>-лазера через атмосферу

Обнаруженный сдвиг линий в полосах 9,4 ... 10,6 мкм весьма важен при расчетах прохождения лазерного излучения через атмосферу. Действительно, в данном случае необходимо рассматривать не только смещение центров резонансно поглощающих линий атмосферного CO<sub>2</sub> в зависимости от давления на трассе, но и смещение центров линий генерации CO<sub>2</sub> лазера в зависимости от состава и давления активной среды. Величина суммарного эффекта будет определяться структурой спектра поглощения атмосферы вблизи частоты генерации лазера.

Для количественных оценок этого эффекта была проведена серия расчетов на ЭВМ с помощью «прямого» метода [19] на основе банка данных о параметрах линий поглощения атмосферных газов [20]. Рассчитывалась величина пропускания вертикальных атмосферных трасс, уходящих с уровня  $z$  до верхней границы атмосферы, а также значения монохроматических коэффициентов поглощения на различных высотах для основных поглощающих компонент. Рассматривались два варианта задачи — без учета сдвига линии генерации (CO<sub>2</sub>-лазеры низкого давления) и с учетом такого сдвига.

Для лазеров низкого давления сдвиг центра линии поглощения атмосферного  $\text{CO}_2$  относительно частоты генерации будет максимален в приземном слое атмосферы (поскольку он пропорционален давлению воздуха). Величина коэффициента сдвига согласно данным табл. 1 составляет около  $0,006 \dots 0,02 \text{ см}^{-1}$ . Так как полуширина линий атмосферного  $\text{CO}_2$  в приземном слое составляет около  $0,1 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ , то ясно, что изменения в величине монохроматического коэффициента поглощения не будут значительными. Действительно, даже для линий с коэффициентами сдвига порядка  $0,02 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  коэффициент поглощения в линии  $\text{CO}_2$  уменьшается не более чем на 10 в приземном слое и на 5–6% на высоте 10 км. В результате пропускание вертикальной оптической трассы изменяется мало — на доли процента для трасс с уровня Земли и на 1–1,5% для трасс с уровня  $z = 10 \text{ км}$ .

Таблица 2

Пропускание вертикальной толщи атмосферы

Частота линии генерации, $\text{см}^{-1}$	$\beta_{\text{л.п}}$ —коэф- фициент сдвига линии поглощения ( $\text{см}^{-1}$ )	$\beta_{\text{л.г}}$ —коэф- фициент сдвига линии генерации ( $\text{см}^{-1}$ )	Пропус- кание
1050,441 (9P16)	—	—	0,084
	0,006	0,009	0,167
1048,661 (9P18)	—	—	0,036
	0,013	0,009	0,001
1046,854 (9P20)	—	—	0,131
	0,006	0,007	0,203
1045,022 (9P22)	—	—	0,224
	0,013	0,0084	0,352
1075,988 (9R16)	—	—	0,168
	0,02	0,008	0,303
1077,302 (9R18)	—	—	0,193
	0,015	0,0075	0,335
1078,59 (9R20)	—	—	0,190
	0,02	0,0094	0,354
945,980 (10P18)	—	—	0,290
	0,013	0,007	0,420
944,195 (10P20)	—	—	0,332
	0,013	0,006	0,422
	0,013	0,018	0,458
942,383 (10P22)	—	—	0,326
	0,013	0,007	0,450
975,930 (10R20)	—	—	0,106
	0,02	0,01	0,127
977,214 (10R22)	—	—	0,291
	0,02	0,009	0,418

Но если давление в активной среде сравнимо с атмосферным, учет столкновительного сдвига может привести к более существенным изменениям атмосферного поглощения. При этом важно, в какую сторону относительно сдвига линии поглощения направлен сдвиг линии генерации. Если сдвиги совпадают по направлению, то расстояние между центрами минимально в приземном слое и возрастает с высотой. Так как ширина линий поглощения в верхних слоях мала, то изменение коэффициента поглощения в верхних слоях атмосферы будет более значительным. Еще более заметного эффекта следует ожидать, если сдвиги направлены в противоположные стороны.

Для проведения оценочных расчетов влияния сдвига частоты генерации необходимы данные о величине коэффициентов столкновительного сдвига для газов, образующих активную среду лазера. Предположив, что столкновительный сдвиг при столкновениях молекул  $\text{CO}_2$  с молекулами азота и воздуха примерно одинаков, и используя определенное в [1] для линии P20 значение  $\beta_{\text{CO}_2\text{-He}} = -9,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ , можно на основании данных табл. 1 и рис. 2 получить оценки коэффициента сдвига для ряда составов активной среды  $\text{CO}_2$ -лазера. Такие оценки показали, что для

состава активной среды  $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}$  в пропорциях 1:1:6; 1:5:2; 1:2:3 величина коэффициента сдвига составляет  $0,006 \dots 0,010 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ .

В табл. 2 представлены результаты расчетов пропускания вертикальной атмосферной трассы, уходящей на верхнюю границу атмосферы, для ряда частот генерации  $\text{CO}_2$ -лазера. Во втором и в третьем столбцах табл. 2 указаны использованные в расчетах значения коэффициентов столкновительного сдвига линий поглощения атмосферного  $\text{CO}_2$  ( $\beta_{\text{л.п}}$ ) и линий генерации лазера ( $\beta_{\text{л.г}}$ ). Расчеты проведены для условий лета средних широт в предположении, что давление в активной среде лазера составляло около 1 атм.

Из табл. 2 видно, что, как правило, учет столкновительного сдвига приводит к увеличению пропускания вертикальной толщи атмосферы в 1,5–2 раза, хотя в некоторых случаях (для линий 9P18, 10R20) пропускание практически не изменяется. Эффект «просветления» обусловлен уходом центра линии генерации от центра резонансно поглощающей линии атмосферного  $\text{CO}_2$ . При этом вклад  $\text{CO}_2$  в монохроматический коэффициент поглощения  $k_{\text{CO}_2}$  мало изменяется в приземном слое (примерно на 5%) и, как правило, значительно уменьшается (в 2–3 раза) в верхних слоях атмосферы. Наличие близких линий поглощения «горячих» переходов  $\text{CO}_2$  и других поглощающих компонентов атмосферы может исказить эту тенденцию. Так, для линии 10R22 ( $\nu = 997,214 \text{ см}^{-1}$ ) на высоте 10 км  $k_{\text{CO}_2}$  уменьшается в 2,5 раза, в то время как для линий 10P20, 9P22 отличия в величине  $k_{\text{CO}_2}$  можно заметить лишь для  $z > 10 \text{ км}$ .

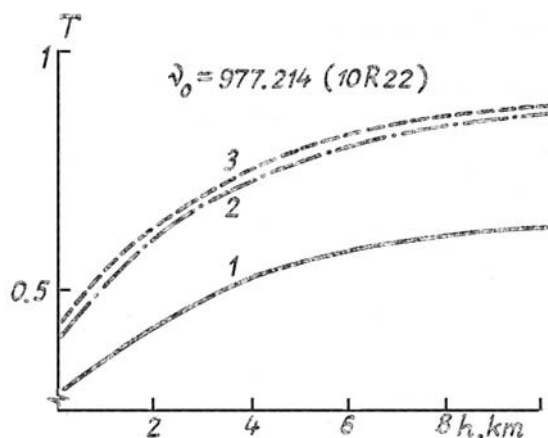


Рис. 3. Зависимость величины пропускания вертикальной атмосферной трассы от высоты нижней границы трассы

Были выполнены расчеты пропускания и для более высоких значений давления в активной среде лазера (в частности, при  $P = 2 \text{ атм}$ ). Как правило, пропускание при этом увеличивается не столь заметно, хотя в отдельных случаях эффект значителен. Так, для линии 9P16 пропускание вертикальной трассы, составляющее около 0,08 при низких давлениях, увеличивается до 0,17 и 0,34 при давлении в активной среде  $P_a = 1 \text{ атм}$  и  $P_a = 2 \text{ атм}$  соответственно.

Представляет интерес сопоставить величину обсуждаемого эффекта с оценками эффекта просветления за счет немонохроматичности линии генерации лазера [14]. На рис. 3 представлен график зависимости пропускания вертикальной толщи атмосферы от высоты нижней границы трассы  $h$  для монохроматического излучения в линии 10R22 (кривая 1), для линии излучения гауссовской формы с полушириной  $0,012 \text{ см}^{-1}$  (кривая 2) и для монохроматической линии генерации, сдвинутой на  $0,009 \text{ см}^{-1}$  (кривая 3). Видно, что при использованных значениях коэффициентов уширения и сдвига линии кривые 2 и 3 очень близки друг к другу. Учет эффекта немонохроматичности для «сдвинутой» линии генерации приводит к дальнейшему, но уже незначительному (на 2–3%) увеличению пропускания. Аналогичные результаты получены и для других линий генерации  $\text{CO}_2$ -лазера.

Полученные результаты показывают, что обнаруженный эффект столкновительного сдвига линий  $\text{CO}_2$  может оказывать существенное влияние на характеристики молекулярного поглощения излучения  $\text{CO}_2$ -лазера атмосферой. Кроме того, этот эффект дает возможность оптимизировать характеристики лазерных систем на основе  $\text{CO}_2$ -лазров, смещая изменением состава и давления активной среды частоту генерации лазера в микроокна прозрачности атмосферы. Для решения подобных задач необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования зависимости столкновительных сдвигов линий от типа буферного газа и термодинамических параметров газовой среды.

1. Адикс Т. Г., Дианов-Клоков В. И. // Оптика и спектроскопия. 1972. Т. 32. Вып. 2. С. 432–433.
2. Eng R. S., Kelley P. L., Calawa A. R. et al. // Mol. Phys. 1974. V. 28. P. 653–664.
3. Пономарев Ю. Н., Тихомиров Б. А. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58. Вып. 4. С. 947–948.

4. Быков А.Д., Коротченко Е.А., Макушкин Ю.С. и др. //Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 1. С. 40–45.
5. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Сеница Л.Н., Стройнова В.Н. //Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 5. С. 31–36.
6. Zuev V.V., Popomarev Yu.N., Solodov A.M. et al. //Opt. Lett. 1985. V. 10. № 7. P. 318–320.
7. Василенко Л.С., Скворцов М.Н., Чеботаев В.П. и др. //Оптика и спектроскопия. 1972. Т. 32. Вып. 6. С. 1123–1129.
8. Woods P.T., Jolliffe B.W. //Journ. of Physics E. 1976. V. 9. № 5. P. 395–402.
9. Freed Ch., Ross A.H.M., O'Donnel R.G. //J. Mol. Spectr. 1974. V. 49. № 3. P. 439–453.
10. Kurosawa T., Matsumoto H. //Appl. Opt. 1988. V. 27. № 10. P. 1911–1913.
11. Aras P., Arie E., Boulet C., Maillard J.P. //J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 10. P. 5383–5384.
12. Букова Е.С., Осипов В.М., Цуканов В.В. //Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 2. № 3. С. 267–270.
13. Агалаков Ю.Г., Буланин М.О., Берцев В.В. и др. //Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58. Вып. 3. С. 493–495.
14. Soohoo K.L., Freed Ch., Thomas J.E., Haus H.A. //IEEE Journ. of Quant. Electr. 1985. V. QE-21. № 8. P. 1159–1171.
15. Букова Е.С., Осипов В.М., Цуканов В.В. //Тез. докл. IX Всесоюз. симпозиума по молекулярной спектроскопии высокого разрешения. Якутск. 1989. С. 75.
16. Борисова Н.Ф., Букова Е.С., Василевский К.П. и др. //Изв. АН СССР. ФАО. 1986. Т. 22. № 8. С. 838–843.
17. Панкратов Н.А., Нарышкин Н.И. //Опт.-мех. промышленность. 1981. № 9. С. 22.
18. Boulet C., Robertie D., Galatrie L. //J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 11. P. 5302–5314.
19. Борисова Н.Ф., Осипов В.М., Павлов Н.И. //Квантовая электроника. 1985. Т. 12. № 12. С. 2505–2507.
20. Rothman L.S. //Appl. Opt. 1981. V. 20. № 5. P. 791–795.

Государственный оптический институт,  
Ленинград

Поступила в редакцию  
2 августа 1990 г.

**N.F. Borisova, E.S. Bukova, V.M. Osipov, V.V. Tsukanov. Collisional Shift of the CO<sub>2</sub> Absorption Lines and its Influence on Propagation of the CO<sub>2</sub>-Laser Radiation through the Atmosphere.**

The results of CO<sub>2</sub> spectral lines shifts measurements made in air and pure CO<sub>2</sub> gas for some lines in the 1.4, 2.7, 4.3, 4.8, 9.4 and 10.6 μm bands are presented in the paper. Obtained values of shift coefficient lie in the range from 0 to ±0.025 cm<sup>-1</sup> · atm<sup>-1</sup>. The influence of the collisional shifts on the propagation of CO<sub>2</sub> laser radiation through the atmosphere is estimated. It is shown that lineshift can cause the increase of monochromatic transmission of vertical atmospheric column almost twice for some laser frequencies.