

О.К. Войцеховская, Н.Н. Трифонова, Н.В. Кузьмина

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 300—3000 К В ДИАПАЗОНЕ 2—6 МКМ

Описана база данных по параметрам спектральных линий углекислого газа, определенным в широком диапазоне температур.

Дана оценка достоверности созданной базы данных на основе расчетов широкополосных спектральных характеристик излучения и поглощения. Последующее сравнение рассчитанных по точным формулам спектральных характеристик с независимыми экспериментальными измерениями температурной зависимости интегральных интенсивностей систем полос CO_2 , усредненных коэффициентов поглощения, излучательной способности показало их хорошее согласие.

Анализ спектров поглощения и излучения нагретых газов, основным из которых является углекислый газ, необходим при исследованиях состава топлива и продуктов его сгорания, режимов работы различных тепловых камер и высокотемпературных печей, для разработки средств экологического контроля. Расчет вышеупомянутых характеристик наиболее точным представляется на основе банка данных по параметрам колебательно-вращательных (КВ) линий углекислого газа, содержащего информацию по всей совокупности линий, необходимых для расчетов в широком диапазоне температур. Известные из литературы банки данных содержат численные значения параметров спектральных линий, интенсивности которых при нормальной температуре (296, 300 К) не превышают некоторое значение S_{\min} . Но с ростом температуры происходит качественное изменение спектра молекулы, так как вследствие перераспределения в заселенности уровней ряд линий исчезает за границу S_{\min} , и появляется большое число «горячих» линий, образованных переходами с высокоэнергетических состояний. Для описания и предсказания параметров таких линий следует учитывать резонансные эффекты. Это было осуществлено при формировании базы данных (БД) по параметрам спектральных линий (ПСЛ) углекислого газа (CO_2) для $T = 1200\text{—}3000$ К, которая является одним из компонентов информационной системы по спектроскопии высокого разрешения ИОА СО РАН [1].

В данной статье представлены оценки достоверности значений ПСЛ CO_2 и анализ адекватности эксперименту рассчитываемых с помощью созданной базы данных спектральных характеристик CO_2 .

Методики расчета параметров линий вращательной структуры CO_2

В монографии [1] изложена методика расчета вращательной структуры спектра CO_2 . В качестве исходных данных здесь используются эмпирически определяемые энергии колебательных уровней, интегральные интенсивности колебательных переходов, эффективные вращательные и центробежные постоянные [2]. Но необходимые значения перечисленных величин при высоких температурах неизвестны и на первый план выступает задача корректного расчета характеристик колебательных переходов. Теоретические исследования в этом направлении проводились авторами многочисленных публикаций, упомянем лишь диссертационные работы [3, 4]. Анализ результатов полученных различными авторами, позволил сформулировать наиболее оптимальную (и экономичную по времени счета) процедуру определения параметров спектральных линий углекислого газа в полосах поглощения, образованных переходами с большими ($V \sim 10$) значениями колебательных квантовых чисел, и определяющих излучение и поглощение до $T \sim 3000$ К. Авторами данной статьи решалась обратная спектроскопическая задача (ОСЗ) по определению компонент эффективного дипольного момента CO_2 до третьего порядка включительно и вращательных и центробежных постоянных.

В качестве рабочего использовался эффективный гамильтониан [5], построенный на подпространстве колебательных волновых функций состояний, связанных резонансами. Исходной экспериментальной информацией для ОСЗ служил массив значений интегральных интенсивностей и уровней колебательных переходов при $T = 296$ К, (приведенный в [2]), соответствующих значениям колебательных квантовых чисел $V = 1\div 5$. Далее вычисления волновых функций, интегральных интенсивностей колебательных переходов и эффективных вращательных и центробежных констант для высокоэнергетических состояний проводились прямой экстраполяцией алгоритма расчета по колебательным квантовым числам до $V \sim 20$.

В [6] проанализировано возмущение вращательных состояний за счет резонанса Ферми и показано, что последний с точностью до третьего порядка можно рассматривать как чисто колебательный. Это означает, что распределение интенсивности по вращательной структуре колебательной полосы трехатомной линейной молекулы можно вычислять по безрезонансной схеме [1], ограничиваясь учетом резонансов при определении интегральной интенсивности колебательной полосы. Отметим, что предложенная

в данной статье схема вычисления не единственно возможная. В последнее время используются прямая численная диагонализация, вариационные методы вычисления волновых функций и энергий на основе полного колебательно-вращательного гамильтониана (например, [7]), однако технические трудности (работа с матрицами больших объемов, $\sim 500 \times 500$) делают этот подход слишком громоздким, поскольку например, для температур ~ 2000 К в полосе 2,0 мкм учитывался вклад $1,2 \times 10^6$ линий.

Общий подход к оценке достоверности спектральных данных

Успешное применение широкополосных спектральных характеристик (существенно шире полуширины отдельной спектральной линии) для контроля достоверности спектральной информации высокого разрешения продемонстрировано в [8] на примере молекулы водяного пара. В процессе подготовки публикации [8] выяснилось, что целесообразно соблюдение некоторой последовательности действий (начиная с общих характеристик и переходя к более конкретным данным):

1. Сравнение температурной зависимости суммы интенсивностей отдельных колебательных переходов для данной системы колебательно-вращательных (КВ) полос с соответствующей экспериментальной величиной. Эта самая быстрая и простая оценка, так как для каждой секвенции КВ полос следует рассчитать всего одну температурную зависимость. При таком сопоставлении определяется достаточно жесткая верхняя граница температурного диапазона применимости рассматриваемой базы данных.

2. Сравнение рассчитанных коэффициентов поглощения, усредненных по широким спектральным интервалам, с соответствующими экспериментальными значениями во всем диапазоне рассматриваемых температур. Но следует учитывать, что в данные по коэффициентам поглощения и интегральным интенсивностям вносятся дополнительные погрешности при обработке экспериментальных измерений. Анализ причин возникновения такого рода погрешностей выполнен в [8].

3. Сопоставление рассчитанных и экспериментально измеренных спектров излучательной способности ε_ν и функции пропускания τ_ν однородных слоев газа. Этот этап наиболее трудоемок, так как необходим расчет спектральных характеристик не только для последовательности температур, но и для последовательности поглощающих масс, изменяющихся в наиболее широком возможном диапазоне. Спектры поглощения и излучения являются наиболее точной экспериментальной информацией, и, кроме того, при реализации последнего этапа выполняется проверка использованных в расчетах зависимостей полуширин линий от давления и температуры.

Ниже приводятся результаты проведенного анализа достоверности рассчитанных спектральных характеристик.

Температурные зависимости интегральных интенсивностей секвенции колебательных полос

В спектральный диапазон 2–6 мкм попадают три системы полос поглощения CO_2 , образованные переходами с определенными разностями колебательных квантовых чисел (см. таблицу).

Рассчитанные в данной статье температурные зависимости для трех систем полос нанесены на рис. 1 штриховыми линиями. Результаты многочисленных независимых измерений [10–21] нанесены на рисунках значками различной формы.

Колебательные переходы, образующие системы полос CO_2 в районе 2–6 мкм

Система полос (мкм)	ΔV_1	ΔV_2	Δl	ΔV_3
4,3	0	0	0	1
2,7	0	2	0	1
2,0	0	4	0	1
	1	2	0	1
	2	0	0	1

Значительным преимуществом сформированной высокотемпературной базы данных параметров линий CO_2 является выполненный учет колебательных резонансов Ферми и Дарлинг–Деннисона. Однако приведенные на рисунках зависимости показывают, что учет резонансов проявляется только в спектральной зависимости, а внутри системы полос при определении суммарной интегральной интенсивности происходит компенсация резонансных эффектов. Этот факт отмечен давно, и выполненные еще в 1966 г. [9] расчеты в приближении гармонического осциллятора прекрасно совпадали с экспериментом того времени. Но учитывая, что определение волновых функций ψ_ν колебательных состояний CO_2 производилось экстраполяцией по колебательным квантовым числам, важно убедиться в отсутствии расхождений с экспериментом, что и подтверждается рис. 1.

Анализ спектральных зависимостей коэффициентов поглощения CO_2 при высоких температурах

Обнаружение систематических погрешностей в характеристиках отдельных колебательно-вращательных линий происходит при расчетах усредненных коэффициентов поглощения (КП) в достаточно широком интервале температур. Как и в предыдущей работе [8], для расчета КП авторами используется приближенное выражение

$$K_v = \sum_{i=0}^N S_i / \Delta\nu, \quad (1)$$

где S_i — интенсивность отдельной линии; N — число линий, попадающих в выбранный интервал $\Delta\nu$. Очевидно, что в окнах прозрачности — спектральных участках между группами полос поглощения — выражение (1) дает заведомо заниженный результат, поскольку эффект крыльев линий при таком подходе не рассматривается.

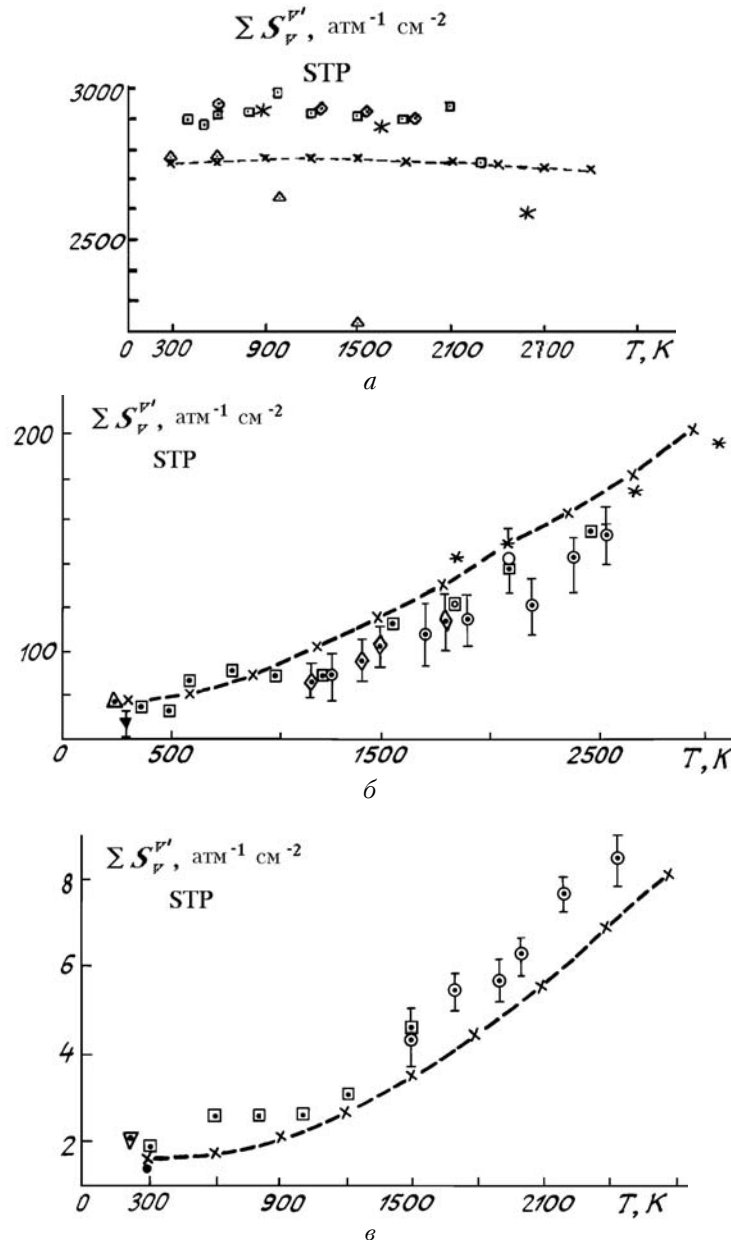


Рис. 1. Температурные зависимости интегральных интенсивностей секвенций полос CO_2 . a —4,3 мкм; $б$ —2,7 мкм; $в$ —2 мкм, штриховая линия — наш расчет. Результаты эксперимента: [2] — треугольник с точкой; [10] — квадрат с точкой; [11, 12] — звездочка; [13, 14] — ромб с точкой; [15, 16] — кружок с точкой; [17] — темный перевернутый треугольник с вертикальной чертой; [18] — звездочка с вертикальной чертой; [19] — темный кружок; [20] — темный перевернутый треугольник; [21] — перевернутый треугольник с точкой

Отметим значительный разброс в численных значениях спектральных характеристик, приводимых различными авторами работ, посвященных экспериментальному исследованию спектров CO_2 при высоких температурах. К такой ситуации приводят неизбежные погрешности, связанные с фотометрией, определением концентрационного состава смеси, толщины и однородности поглощающего слоя, контролем термодинамических условий, корректностью учета аппаратной функции.

Сравнение результатов наших расчетов проводилось только с экспериментальными данными при $T > 1200$ К, поскольку наши оценки показали, что при более низких температурах основной вклад в поглощение дают линии, достаточно хорошо изученные при нормальных температурах. Это значительно ограничило выбранный набор экспериментальных значений коэффициентов поглощения CO_2 [22–26].

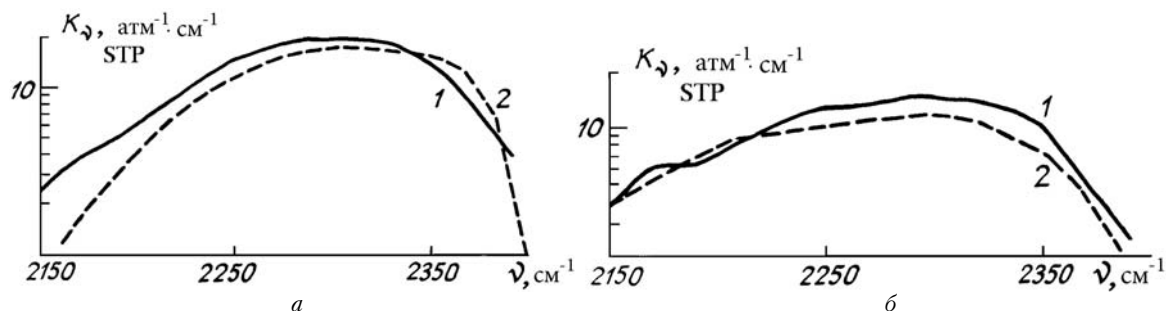


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения CO_2 , в полосе 4,3 мкм: кривая 1 — эксперимент [22], 2 — наш расчет, а — $T = 1650$ К; б — $T = 2600$ К

Авторы [22] использовали приближение оптически тонкого слоя для определения КП в полосе поглощения 4,3 мкм, по измерениям спектральной плотности энергетической яркости газового потока на выходе из плазмотронной установки: $\varepsilon = K_\nu U$, где U — излучающая масса CO_2 . В наших расчетах в данном случае усреднение проводилось в интервале 16 cm^{-1} , равном ширине аппаратной функции прибора [22]. На рис. 2 приведено сравнение этих результатов с экспериментом [22] при температурах 2600 и 1650 К, и отмечается весьма хорошее их согласие.

Результаты обширных экспериментальных исследований как чистого CO_2 , так и в смеси с другими газами приведены в [26, 27]. На рис. 3 приведены значения усредненных коэффициентов поглощения и можно также отметить совпадение наших расчетов с совершенно независимым экспериментом на примере полосы 2,7 мкм.

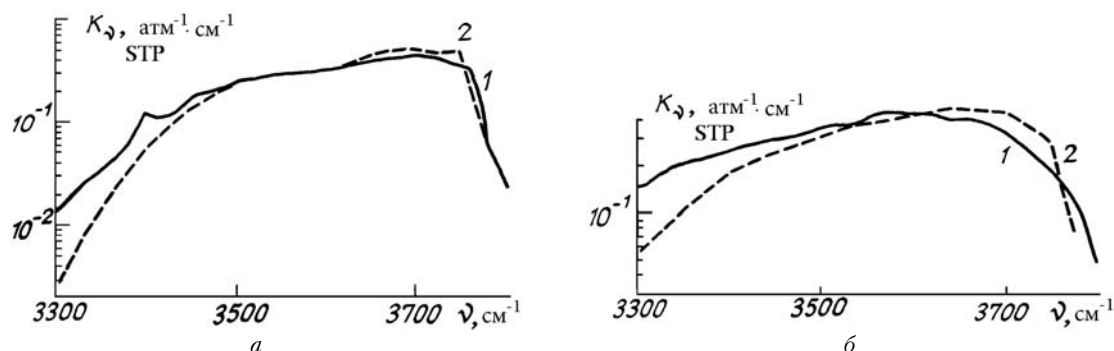


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента поглощения CO_2 в полосе 2,7 мкм: кривая 1 — эксперимент [26, 27]; 2 — наш расчет, а — $T = 1500$ К; б — $T = 2500$ К

Характеристики излучения CO_2 при высоких температурах

Интенсивность излучения газа рассчитывалась по формуле

$$J(\Delta\nu, T) = \int_{\nu_1}^{\nu_2} B(\nu, T) \cdot \varepsilon(\nu, T) d\nu, \quad (2)$$

где $B(\nu, T)$ — функция Планка $\varepsilon(\nu, T) = 1 - \exp\{-K_\nu(\nu, T) \cdot U\}$ — спектральная излучательная способность газа. В случае термодинамического равновесия $\varepsilon(\nu, T)$ эквивалентно функции поглощения молекулярной среды. Важным моментом при расчете характеристик излучения является задание величины оптической толщи слоя, совпадающей с экспериментальной. Например, авторы [24] концентрацию углекислого газа измеряли методом газовой хроматографии, а излучательные характеристики — при температуре 2900 К. При такой высокой температуре осуществить измерения концентрации вышеупомянутым способом практически невозможно, и неясно, каким образом учитывалось влияние эффекта термической диссоциации. Так как с ростом температуры увеличивается относительная скорость столкновения молекул, вероятность передачи больших квантов энергии, способных вызвать диссоциацию, возрастает. В наших расчетах для молекулы CO_2 использовались значения коэффициентов диссоциации $\alpha_{\text{дис}}$: (отношение числа продиссоциировавших молекул к общему числу), приведенные авторами [28] (см. график температурной зависимости на рис. 4), откуда следует, что при

$T \sim 3000$ К почти каждая вторая молекула подверглась диссоциации. Поэтому при вычислениях излучательной способности CO_2 при условиях [24] приведенное значение оптического слоя умножалось на коэффициент диссоциации. В результате наблюдается вполне удовлетворительное согласие (см. рис. 5) с найденной из эксперимента спектральной излучательной способностью. Выполненные нами расчеты спектральной плотности энергетической яркости также неплохо описывают эксперимент [25] (см. рис. 6).

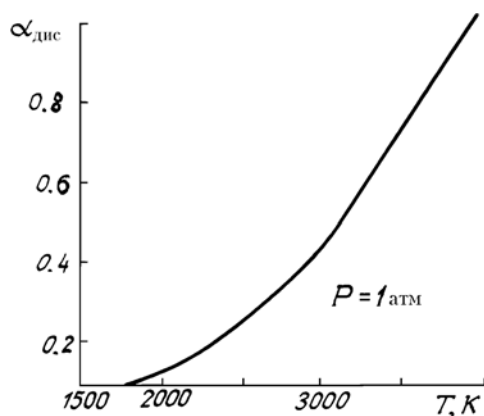


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента диссоциации CO_2

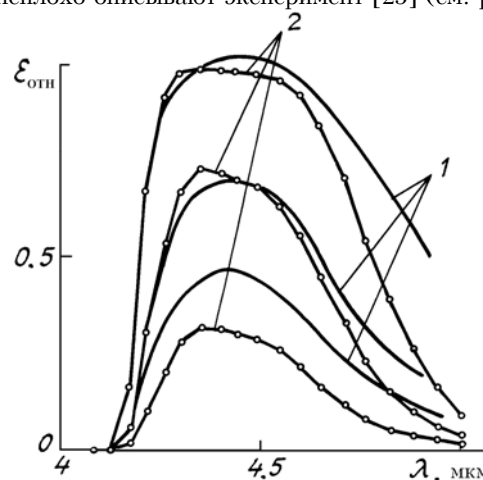


Рис. 5. Излучательная способность слоев газа толщиной — 2; 6,8; 21,2 см при концентрации CO_2 0,25, при температуре 2900 К. Кривая 1 — эксперимент [24]; 2 — наш расчет

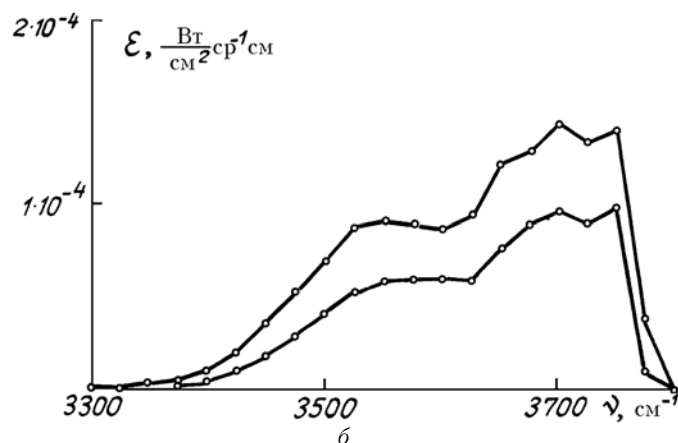
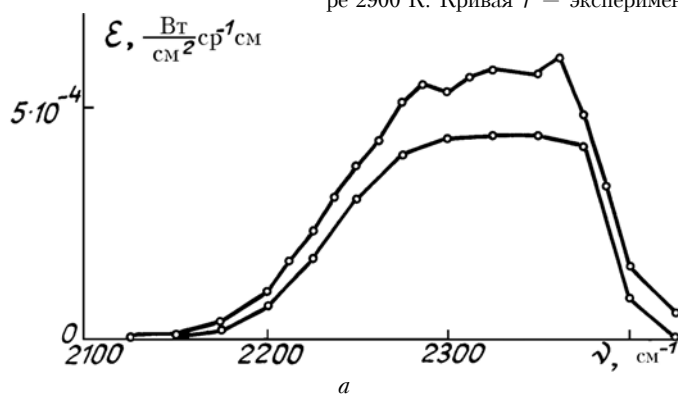


Рис. 6. Спектральная плотность энергетической яркости CO_2 при $T = 1200$ К. 1 — эксперимент [25], 2 — наш расчет, а — полоса 2,7 мкм, оптическая толщина 3 атм · см; б — соответственно 4,3 мкм, 0,6 атм · см

Заключение

Авторы данной статьи ставили перед собой задачу проверки адекватности независимого теоретического описания спектра CO_2 при $T > 1200$ К результатам эксперимента. Здесь не затрагивался круг вопросов, связанных с созданием методик по расчету спектральных характеристик высокотемпературного CO_2 , но, несомненно, полученные массивы параметров спектральных линий могут использоваться в разработках различного рода инженерных методик.

1. Войцеховская О.К., Розина А.В., Трифонова Н.Н. Информационная система по спектроскопии высокого разрешения. Новосибирск: Наука, 1988. 150 с.
2. Rotman L.S. // *Appl. Opt.* 1986. V. 25. № 11. P. 1795–1816.
3. Осипов В.М. Теоретическое исследование ИК-спектра CO₂ при высоких температурах и давлениях. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971. 18 с.
4. Головнев И.Ф. Радиационные характеристики углекислого газа. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск ИТнПМ, 1981. 18 с.
5. Suzuki I. // *J. Mol. Spectr.* 1968. V. 25. № 4. P. 479–450.
6. Войцеховская О.К., Макушкин Ю.С., Сулакшина О.Н. // Спектроскопия атмосферных газов. Новосибирск: Наука, 1982. С. 16–34.
7. Wattson R.V., Rolman L.S. // *J. Mol. Spectr.* 1986. V. 119. № 1. P. 83–100.
8. Войцеховская О.К., Кузьмина Н.В., Трифонова Н.Н. // *Оптика атмосферы*, 1990. Т. 3. № 5. С. 485–493.
9. Breeze J.C., Ferriso C.C., Ludwig C.V., Malkmus W. // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. № 1. P. 402–406.
10. Москаленко Н.И., Ильин Ю.А., Покотило Н.К. и др. // *ЖПС.* 1981. Т. 34. № 3. С. 475–480.
11. Берман А.М., Васильев В.Н., Тюфтин А.А., Денисов Ю.В. // III Всесоюзн. конф. молодых ученых «Теоретическая и прикладная оптика». (Тезисы докл.). Л.: Изд. ГОИ, 1988.
12. Берман А.М., Кузин А.Ф. и др. // *Труды МЭИ. Сер. Прикладная физическая оптика.* 1988, № 177. С. 112–117.
13. Ferriso C.C. // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 37. № 9. P. 1955–1961.
14. Ferriso C.C., Ludwig C.V. // *J. Opt. Soc. Am.* 1964. V. 54. № 5. P. 657–662.
15. Breeze J.C., Ferriso C.C. // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 39. P. 2619.
16. Breeze J. C., Ferriso C. C. // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 40. № 5. P. 1276–1282.
17. Fukabori M., Nakazawa T., Tanaka M. // *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer.* 1986. V. 36. P. 265–270.
18. Hirono M. // *J. of the Phys. Soc. Jpn.* 1986. V. 55. № 11. P. 3825–3830.
19. Василевский К.П., Данилочкин Л.Е., Казбанов В.А. // *Опт. и спектр.* 1975. Т. 33. В. 5. С. 871–875.
20. Eggers D.F., Crawford B.L. // *J. Chem. Phys.* 1951. V. 19. P. 1554.
21. Weber D., Holm R.L., Ponner S.S. // *J. Chem. Phys.* 1952. V. 20. P. 1820.
22. Берман А.М., Кузин А.Ф., Макаров В.А. и др. // *Труды МЭИ. Сер. Прикладная физ. оптика.* 1989. № 223. С. 32–37.
23. Edwards D.K. // *JOSA.* 1960. V. 50. № 6. P. 617–626.
24. Sokalle A., Vervisch P. // *J. Quant. Spectr. Radiat. Trans.* 1985. V. 33. № 5. P. 465–473.
25. Sukaneck P.S., Davis L.P. // *AIAA-paper.* 1977. № 77–734. P. 8.
26. Ludwig C.V., Malkmus W., Reardon J.B., Thomson J.A. *Handbeck of Infrared Radiation from Combustion Gases.*, 1973, NASA-SP-3080, Washington, D. C. P. 223.
27. Москаленко Н.И., Ильин Ю.А. // *Материалы I-го Всесоюзного совещания по атмосферной оптике.* Томск, 1976. Ч. 1. С. 8–12.
28. Becker G.E., Antler S.H. // *Phys. Rev.* 1946. V. 70. P. 300.

Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск
Институт физики АН Беларуси, Минск

Поступила в редакцию
14 января 1992 г.

O.K. Voitsekhovskaya, N.N. Trifonova, N.V. Kuz'mina. **Spectral Characteristics of CO₂ at Temperatures from 300 to 3000 K and Wavelength Range from 2 to 6 μm.**

A data base is described for parameters of the CO₂ spectral lines determined in the wide temperature range. An estimation of validity of the data base creation on the basis of calculations of broad-band spectral characteristics of radiation and absorption is presented. Comparison of the spectral characteristics calculated by exact formulas with the data of independent experimental measurements of temperature dependence of integral CO₂ bands, average absorption coefficients and emissivity has shown that they are in a good agreement.