

СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК. 535.337.539.194

Ю.А. Поплавский, В.И. Сердюков, Л.Н. Сеница, А.П. Щербаков, М.И. Ломаев,
В.М. Орловский, В.Ф. ТарасенкоИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ОБЛАСТИ 1 мкм
ПРИ ВЫСОКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск
Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 2.11.99 г.

Спектры поглощения CO_2 исследованы в области 1 мкм на высокочувствительном внутрирезонаторном лазерном спектрометре на основе лазера на стекле с неодимом со спектральным разрешением $0,02 \text{ см}^{-1}$ при температуре 300–1350 К и в электрическом разряде. Зарегистрированы колебательно-вращательные полосы, обусловленные переходами с возбужденного колебательного состояния (01101). Определены спектроскопические постоянные высоких колебательных состояний углекислого газа.

Углекислый газ является одним из основных компонентов атмосферы Земли и атмосфер других планет Солнечной системы, и исследование его спектров поглощения необходимо для решения многих задач атмосферной оптики [1].

Спектры углекислого газа хорошо изучены в ИК-области, для многих полос определены вращательные постоянные, измерены интенсивности отдельных колебательно-вращательных линий, интегральные интенсивности полос [2, 3]. В банке спектроскопических параметров [2] приведены значения вращательных, центробежных постоянных, центры полос и их интенсивности для целого ряда изотопов углекислого газа $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ в области 470–9600 см^{-1} . Определено силовое поле молекулы углекислого газа [4], позволяющее с высокой точностью восстанавливать энергетическую структуру CO_2 и его изотопов вплоть до энергий 8000 см^{-1} .

Наиболее возбужденные колебательные состояния углекислого газа были исследованы с помощью Фурье-спектрометра в атмосфере планеты Венера, причем большая оптическая толщина углекислого газа позволила зарегистрировать слабые полосы поглощения до частот 10000 см^{-1} и провести их вращательный анализ [5].

В последнее время проведены измерения спектров углекислого газа на внутрирезонаторных спектрометрах [6, 7]. Высокая чувствительность спектрометров позволила зарегистрировать линии известных полос с более высокими значениями вращательного квантового числа J , чем в работе [5]. Были зарегистрированы полосы (21132) ← (01101) ($\nu_0 = 9478 \text{ см}^{-1}$) и (11131) ← (01101) ($\nu_0 = 8135 \text{ см}^{-1}$) изотопа $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, (20031) ← (00001), (20032) ← (00001) $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, (20031) ← (00001), (20032) ← (00001), (20033) ← (00001) $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, а также полоса (20032) ← (00001) $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

В настоящей работе спектры поглощения углекислого газа исследованы в области 9370–9470 см^{-1} при высокой температуре на высокочувствительном внутрирезонаторном спектрометре на основе лазера на стекле с неодимом, который подробно описан в работах [8, 9].

Регистрация спектра излучения производится на дифракционном спектрографе ДФС-8 с фокусным расстоянием объектива F 2500 см. В спектрографе использовалась дифракционная решетка 600 штр./мм, работающая в 3-м порядке при угле $\sim 72^\circ$. На выходе спектрографа установлена фотодиодная линейка, имеющая 1024 элемента. Спектральное разрешение внутрирезонаторного спектрометра составляет $0,02 \text{ см}^{-1}$, пороговая чувствительность к поглощению при длительности генерации $\sim 1 \text{ мс} - 10^{-7} - 10^{-8} \text{ см}^{-1}$. Положения центров линий углекислого газа с погрешностью менее $0,01 \text{ см}^{-1}$ измерялись относительно центров линий H_2O атмосферного воздуха, заполняющего открытые промежутки резонатора лазера.

Внутрирезонаторный спектрометр, благодаря высокой чувствительности, достигаемой при использовании небольших кювет, позволяет эффективно исследовать молекулы при внешнем возбуждении и заселении верхних колебательных состояний.

Температурное возбуждение

Наиболее простым способом заселения уровней энергии с высокими значениями J и V является нагрев молекул до высокой температуры.

Заселенность вращательного уровня N_{VJ} с энергией E_J при термодинамическом равновесии определяется законом Больцмана

$$N_{VJ} = q_{VJ} N_J = (1/Q_R) N_V q_J \exp(-E_J/kT),$$

где q_{VJ} – часть молекул колебательного состояния V на уровне J ; N_V – заселенность колебательного состояния с квантовым числом V ; q_J – статистический вес вращательного уровня; $Q_R = \sum_J q_J \exp(-E_J/kT)$ – вращательная статистическая сумма; k – постоянная Больцмана.

Заселенность колебательного состояния с энергией E_V определяется выражением

$$N_V = (1/Q_V) N_0 q_V \exp(-E_V/kT),$$

где q_V , Q_V – колебательный статистический вес и колебательная статистическая сумма соответственно.

$$\text{Для } \text{CO}_2 \quad Q_R \sim T^{1,12}, \text{ а } Q_V = \sum_{V_1} \sum_{V_2} \sum_{V_3} q_V \exp(-hc\nu_V/kT).$$

Увеличение температуры приводит к перераспределению заселенности энергетических уровней, к увеличению заселенности высоких состояний.

Для CO_2 полная статистическая сумма $Q_{VR} = Q_V Q_R$ увеличивается с 291 при $T = 300$ К до 2164 при $T = 900$ К, в результате чего заселенность колебательных и вращательных состояний изменяется. Если отношение заселенности колебательных состояний (00001), (01101), (10001) и (00011) с $E_V = 0; 667; 1345; 2361 \text{ см}^{-1}$ при $T = 300$ К составляет 0,95:0,04:0,001:0,00006, то при $T = 1350$ К это соотношение изменится до 0,20:0,10:0,045:0,023, что открывает возможности регистрировать переходы, начинающиеся с возбужденных колебательных состояний.

В результате анализа спектров были идентифицированы десятки новых линий с большими значениями вращательного квантового $J > 80$. Проведены регистрация и идентификация «горячей» полосы (21132)–(01101). Характерной особенностью высокотемпературных спектров является большая плотность линий, обусловленная переналожением полос, образованных переходами с основного и возбужденных колебательных состояний.

Возбуждение в разряде

Дальнейшее повышение температуры приводит к усложнению регистрируемых спектров, в результате выделение высокотемпературных полос и их интерпретация становятся проблематичными. Поэтому более интересным представляется локальное резонансное возбуждение отдельных колебательных уровней энергии. В этом случае можно зарегистрировать переходы с более высоких колебательных состояний CO_2 . Одной из таких возможностей является изучение спектров поглощения лазерной газоразрядной трубки CO_2 -лазера высокого давления. Подобная задача представляет интерес как для диагностики CO_2 -плазмы, изучения физики газового разряда CO_2 -плазмы, так и для спектроскопии.

Внутри резонатора устанавливалась разрядная камера, которая представляла собой CO_2 -лазер, собранный на основе универсальной лазерной системы «Фотон» [10]. Резонатор был снят, а взамен установлены окна из кварца под углом $\sim 5^\circ$. Длина разрядной области составляла ~ 60 см, а межэлектродный промежуток ~ 15 мм. Поперечное сечение лазерной камеры показано на рис. 1. Внутри трубы из нержавеющей стали 1 помещены диэлектрическая труба 2 с накопительным конденсатором C_0 и управляемым разрядником, обострительные конденсаторы 3, диэлектрическая пластина 4, искровые промежутки для предьонизации 5, разрядный промежуток 6, подводящие металлические пластины, в нижней из которых крепились проходные изоляторы 7 и были выполнены отверстия 8.

Так как для получения максимальной эффективности разряда необходимо осуществлять основной энергозатрат в газ при минимально возможных значениях параметра E/P (E – напряженность электрического поля, P – давление рабочей смеси), то в данной схеме емкость накопительного конденсатора ($C_0 = 10$ нФ) выбиралась существенно больше емкости обострительного конденсатора ($C = 0,6$ нФ).

Это позволяло иметь импульс напряжения на обострительном конденсаторе и разрядном промежутке (до его пробоя) с амплитудой, в два раза превышающей зарядное напряжение U_0 конденсатора C_0 , а основной энергозатрат осуществлять при напряжениях ниже U_0 . За счет двукратного увеличения зарядного напряжения облегчалось формирование объемного разряда и основной энергозатрат осуществлялся при сравнительно малых значениях параметра E/P , что и дало возможность получить эффективность генерации относительно энергии, запасаемой в C_0 , порядка 10% при энергии излучения 0,65 Дж.

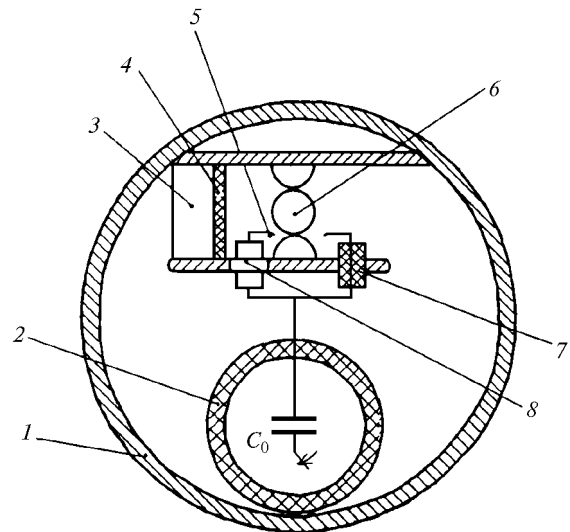


Рис. 1. Поперечный разрез разрядной камеры

Отметим следующую особенность, которая была обнаружена при регистрации поглощения. Работа при зарядных напряжениях, соответствующих максимальным энергиям излучения CO_2 -лазера в данной смеси ($U_0 \sim 20$ кВ), не позволила провести измерения, по-видимому, из-за сильного поглощения. Уменьшение зарядного напряжения до $U_0 \sim 15$ кВ приводило к снижению удельных энергозатрат примерно в 2 раза и давало возможность провести измерения, результаты которых приведены ниже. Интенсивность свечения разряда при уменьшении зарядного напряжения уменьшалась, а также менялся цвет разряда (визуально красноватый оттенок возбуждаемой области при $U_0 \sim 20$ кВ становился синим при $U_0 \sim 15$ кВ). Дальнейшее снижение зарядного напряжения, так же как и его увеличение выше оптимального, приводило к контрагированию разряда. Поглощение в подобных смесях при накачке разрядом, инициируемым пучком электронов, и сравнительно больших энергозатратах регистрировалось и ранее, например в [11] за счет поглощения при давлении рабочей смеси 1 атм был зарегистрирован многопиковый режим генерации.

Схема регистрации спектра поглощения позволила проводить измерения в различные моменты времени относительно начала разряда. Система управления лазерной газоразрядной трубкой дала возможность в широких пределах варьировать характеристики вынужденного разряда как по напряженности ($20\text{--}80 \text{ кВ}/(\text{см}\cdot\text{атм})$), так и по длительности ($5\text{--}80$ мс). Схема синхронизации позволяла выбирать наиболее оптимальное сочетание между началом генерации лазера и началом разряда в трубке. Все это в сочетании со спектральной памятью спектрометра при длительности лазерного импульса от 0,2 до 2 мс позволило с достаточ-

ной чувствительностью зарегистрировать большое количество новых линий (свыше 200), обусловленных перехода-

ми с основного и первого возбужденного колебательного состояния углекислого газа (табл. 1).

Таблица 1

Положения центров линий полос углекислого газа, см⁻¹

J	¹² C ¹⁶ O ₂				J	¹² C ¹⁶ O ₂			
	20032 – 00001	20033 – 00001		21132 – 01101		20032 – 00001	20033 – 00001		21132 – 01101
	P	P	R	P		P	P	R	P
0	–	–	9389,777	–	38	–	9348,310	9407,050	9435,713
2	–	9387,415	9391,260	–	39	–	–	–	9433,533
4	–	9385,775	9392,661	–	40	–	9345,510	9407,301	9432,750
6	–	9384,073	9394,022	–	41	–	–	–	9430,488
8	–	9382,313	9395,317	–	42	–	9342,610	9407,497	9429,741
10	–	9380,486	9396,547	–	43	–	–	–	9427,391
12	–	9378,587	9397,713	–	44	–	9339,740	9407,636	9426,659
14	–	9376,639	9398,821	–	45	–	–	–	9424,193
16	–	9374,624	9399,860	–	46	–	9336,680	–	9423,480
18	–	9372,547	9400,837	–	47	–	–	–	9421,004
19	–	–	–	9459,937	48	9457,609	–	–	9420,254
20	–	9370,400	9401,748	9459,027	49	–	–	–	9417,748
21	–	–	–	9457,609	50	9454,141	–	–	9417,010
22	–	9368,180	9402,596	9456,731	51	–	–	–	9414,457
23	–	–	–	9455,254	52	9450,631	–	–	9413,643
24	–	9365,930	9403,381	9454,351	53	–	–	–	9411,127
25	–	–	–	9452,781	54	9447,050	–	–	9410,287
26	–	9363,610	9404,101	9451,931	56	9443,358	–	9406,942	9406,745
27	–	–	–	9450,247	58	9439,609	–	9406,599	9403,116
28	–	9361,140	9404,757	9449,375	60	9435,780	–	9406,165	9399,489
29	–	–	–	9447,647	62	9431,860	–	9405,683	9395,793
30	–	9358,730	9405,340	9446,793	64	9427,899	–	9405,103	–
31	–	–	–	9444,965	66	9423,832	–	9404,473	–
32	–	9356,220	9405,871	9444,131	68	9419,665	–	9403,758	–
33	–	–	–	9442,222	70	9415,430	–	9402,968	–
34	–	9353,650	9406,325	9441,393	72	9411,127	–	9402,118	–
35	–	–	–	9439,394	74	9406,745	–	9401,135	–
36	–	9351,040	9406,739	9438,575	76	9402,327	–	–	–
37	–	–	–	9436,509					

Полученный спектр поглощения существенно отличается от спектра CO₂ при высокой температуре, причем наблюдаемые линии поглощения по коэффициенту поглощения сравнимы с линиями поглощения полосы (20032)–(00001) (рис. 2).

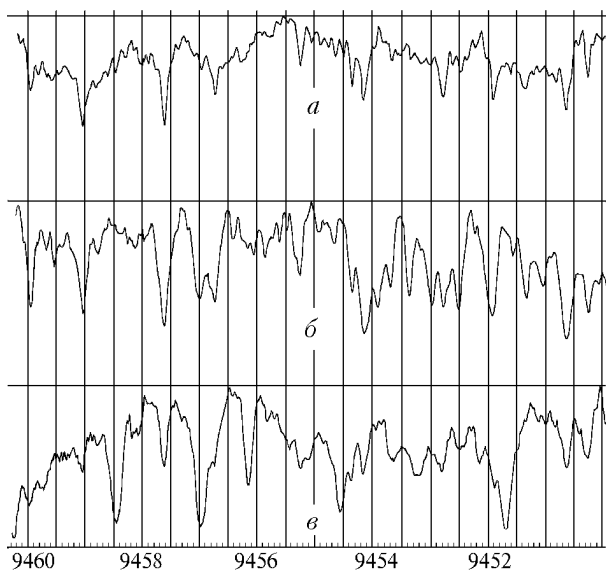


Рис. 2. Спектр поглощения CO₂ в области 1 мкм, зарегистрированный при температуре 300 К (а), 1300 К (б) и в электрическом разряде (в)

Анализ зарегистрированных полос

Зарегистрированные переходы из основного колебательного состояния углекислого газа являются переходами Σ–Σ-типа, а полосы (11131) ← (01101) и (21132) ← (01101) – переходами П–П-типа, т.е. все полосы являются параллельными, и в них наблюдаются только P- и R-ветви, линии которых описываются следующими выражениями:

$$P(J) = \nu_0 + B'(J-1)J - B''(J+1)J - D'(J-1)^2 J^2 + D''(J+1)^2 J^2;$$

$$R(J) = \nu_0 + B'(J+1)(J+2) - B''J(J+1) - D'(J+1)^2(J+2)^2 + D''J^2(J+1)^2,$$

где ν_0 – центр полосы; J – вращательное квантовое число; B'', D'', B', D' – вращательные постоянные нижнего и верхнего колебательных состояний соответственно.

Для класса молекул симметрии D_{ооh}, к которому принадлежат симметричные изотопы CO₂, вращательные уровни являются попеременно симметричными и антисимметричными и имеют различный статистический вес, т.е. в спектре наблюдается чередование интенсивностей линий полос. Для CO₂ статистический вес симметричных уровней равен 1, а антисимметричных уровней – 0, поэтому в Σ–Σ-полосах линии с нечетными квантовыми числами J отсутствуют в спектре.

В переходах П–П-типа, к которым относится полоса (21132) ← (01101), линии с четными и нечетными J принадлежат к разным компонентам l -удвоения (с и d) и описываются вращательными постоянными B^c, D^c, B^d, D^d соответственно. Вращательные постоянные нижних колебательных состояний углекислого газа известны в литературе с высокой точностью. В табл. 2 приведены спектроскопические постоянные зарегистрированных полос и их доверительные интервалы, полученные методом наименьших квадратов.

Т а б л и ц а 2

Спектроскопические постоянные углекислого газа, см⁻¹

Состояние	ν_0	B	$D \cdot 10^{-7}$
20032	9516,85 (5)	0,38056 (3)	1,47 (4)
20033	9389,003 (3)	0,382361 (3)	1,752 (6)
21132 c	10145,49 (2)	0,38154 (3)	1,05 (6)
21132 d	10145,55 (3)	0,38143 (5)	-4 (2)

П р и м е ч а н и е . В скобках приведен доверительный интервал, выраженный в последней цифре, например 9516,85 (5) обозначает $9516,85 \pm 0000,05$.

Исследования выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 96-03-10043, 99-03-33210).

1. Зуев В.Е. Распространение видимых и инфракрасных волн в земной атмосфере. М.: Сов. радио, 1970. 496 с.
2. Jacquinot-Husson N., Arie E., Ballard J., Barbe A., et al. // JQSRT. 1999. V. 62. P. 205–254.
3. McClatchey R.A. et al. AFCRL Atmosph. Absorp. Line Parameters Compilation, Environm. Res. Laborat. 1973.
4. Chedin A. // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 76. P. 430–491.
5. Mandin J.Y. // J. Mol. Spectrosc. 1977. V. 67. P. 304–321.
6. Лопасов В.П., Сеница Л.Н. // Журнал прикладной спектроскопии. 1978. № 28. P. 60–63.
7. Вандышева Г.А., Сердюков В.И., Сеница Л.Н. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 1. С. 46–52.
8. Сердюков В.И., Сеница Л.Н. // Журнал прикладной спектроскопии. 1987. Т. 46. С. 400–406.
9. Лукьяненко С.Ф., Макогон М.М., Сеница Л.Н. Внутррезонаторная лазерная спектроскопия. Новосибирск: Наука, 1985. С. 120.
10. Верховский В.С., Ломаев М.И., Панченко А.Н., Тарасенко В.Ф. // Квантовая электроника. 1995. № 22. С. 9–11.
11. Орловский В.М. Исследование мощных импульсных CO₂-лазерных систем высокого давления: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 1979. 135 с.

Yu.A. Poplavskii, V.I. Serdukov, L.N. Sinitza, A.P. Shcherbakov, M.I. Lomaev, V.M. Orlovskii, and V.F. Tarasenko. Investigation of CO₂ Absorption Spectra in 1 μm Region under High Excitation.

The CO₂ absorption spectra within 1 μm region are studied using high-sensitive intracavity laser spectrometer based on neodymium-doped glass laser at spectral resolution of 0.02 cm⁻¹ and temperature of 300–1350 K, as well as in electric discharge. The vibrational-rotational bands due to transitions from excited vibrational state (01101) have been recorded. Spectroscopic constants for high vibrational states of CO₂ have been found.