

В.Н. Арефьев, К.Н. Вишератин

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ЛИНИЙ SO₂ ПОЛОСЫ ν_1

Приведены результаты измерений коэффициентов поглощения двуокисью серы излучения четырех линий CO₂-лазера. По этим результатам уточнены интенсивности и полуширины четырех линий поглощения SO₂.

Двуокись серы является одной из малых газовых составляющих атмосферы, содержание которой в зависимости от наличия местных источников колеблется от 10⁻³ до 10 ppm. Низкочастотное крыло колебательно-вращательной полосы ν_1 SO₂ (с центром вблизи 1151 см⁻¹) попадает в область окна прозрачности атмосферы 3–13 мкм, что делает необходимым учет влияния этой полосы на ослабление излучения лазеров, работающих в этой области спектра.

Экспериментальные данные о поглощении излучения CO₂-лазера двуокисью серы немногочисленны. Например, в [1] были определены коэффициенты поглощения смеси SO₂ – воздух при давлении SO₂ 0,94 атм и полном давлении смеси 1 атм. Коэффициенты поглощения смеси SO₂ – воздух можно вычислить с помощью спектральных параметров линий поглощения, приведенных в [2], однако точность расчетов для лазерного излучения зачастую оказывается невысокой. В последнее время с помощью диодного лазера измерены частоты ряда линий поглощения SO₂, совпадающих или близких к линиям CO₂-лазера [3]. Точное знание положения линий поглощения и генерации дает возможность определять спектральные параметры колебательно-вращательных линий SO₂ по методике, основанной на анализе зависимости коэффициента поглощения на частоте лазерной линии от давления газа.

Ниже приведены результаты измерения коэффициентов поглощения SO₂ и смесей SO₂ с воздухом на частотах линий генерации CO₂-лазера в области 9,4 мкм при давлениях SO₂ 0,1–40 торр, воздуха 0–1 атм и комнатной температуре с помощью спектрального комплекса, который включал перестраиваемый CO₂-лазер, систему создания модельных сред, кюветы, усилительно-регистрирующую систему с микро-ЭВМ (рис. 1).

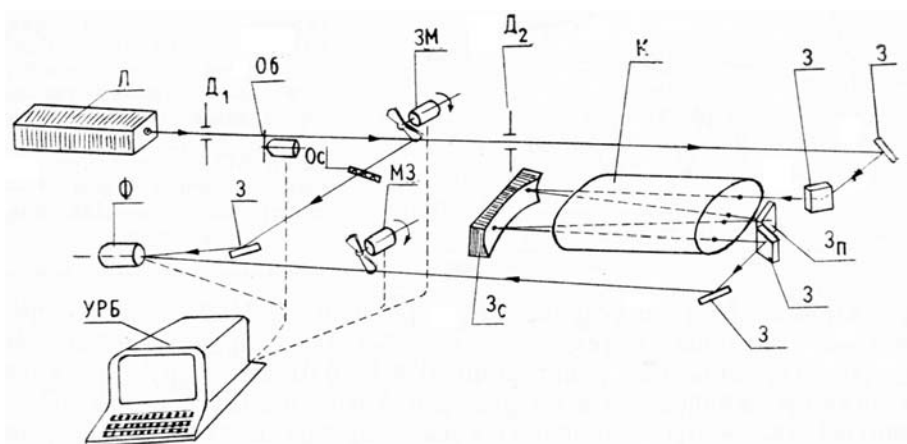


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: Л – CO₂-лазер; D₁, D₂ – диафрагмы; Об – обтуратор; ЗМ – зеркальный модулятор; Ос – ослабитель; МЗ – механическая заслонка; Ф – фотоприемник; К – сменная кювета; З_с – зеркало сферическое; З_п – зеркало плоское; З – поворотные зеркала; УРБ – усилительно регистрирующий блок с ЭВМ

Перестраиваемый CO₂-лазер собран на каркасе из инваровых стержней по схеме Якоби [4] и работает в одномодовом одночастотном режиме. Перестройка длины волны излучения осуществляется без изменения параметров резонатора перемещением в плоскости развертки спектра генерации лазера экрана с диафрагмой. Конструкция газоразрядной трубки позволяет производить замену рабочих смесей и работать на изотопах двуокиси углерода. Питание лазера осуществляется от стабилизированного источника

ИП-06. Активная стабилизация частоты обеспечивает стабильность частоты порядка 10^{-7} , что при длине резонатора 265 см соответствует спектральной ширине линии генерации $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$.

Установка осуществлена по двухлучевой схеме. Промодулированный обтюратором с частотой 1000 Гц луч CO_2 -лазера направляется на охлаждаемый жидким азотом фотоприемник (фотосопротивление на основе германия, легированного золотом) с помощью переключателя каналов (зеркального модулятора), попеременно проходя через «измерительный» канал (вне кюветы). Механическая заслонка перекрывает оба луча для регистрации «нулевой линии». Атенюатор из мелкоячеистой сетки служит для согласования интенсивностей в двух каналах. Сферическое и плоское зеркала обеспечивают четырехкратное прохождение излучения через кювету. Сменные кюветы длиной от 3 до 55 см сделаны из кварцевого стекла с окнами из KPS-5 или NaCl и могут нагреваться или охлаждаться с помощью горячего или холодного воздуха (азота), подаваемого в рубашку кювет. Температура в кюветах поддерживается автоматически в диапазоне $40-50^\circ\text{C}$ с помощью системы термостатирования, включающей датчики температуры, электронный термометр и терморегулятор. Система создания модельных сред изготовлена из стекла и позволяет напускать в кюветы смеси с заданным составом и соотношением компонент и контролировать давление газа в кюветах с помощью вакуумметров ВИТ-2П, ВДГ-1 и манометра ППР-2М.

Электрический сигнал с фотоприемника усиливается узкополосным усилителем с синхронным детектором, опорное напряжение для которого снимается с обтюратора. Работой экспериментальной установки в процессе измерений управляет микроЭВМ «Электроника ДЗ-28». МикроЭВМ через блок интерфейсов принимает информацию с цифрового вольтметра и выводит результаты на цифровое печатающее устройство, а через блок управления и исполнительные устройства коммутирует измерения в каналах. Программа ЭВМ предусматривает защиту накапливаемых данных от сбоев, их фильтрацию, накопление информации до заданного отношения сигнал-шум. По окончании цикла измерений на печать выводятся значения парциального и общего давлений газов кюветы, пропускания, коэффициентов поглощения и их среднеквадратических отклонений.

Случайная погрешность измерений коэффициента поглощения, обусловленная в основном погрешностью вакуумметров (1–4%), составила 3–8% для интервала пропусканний 0,2–0,8 и 10–15% — при пропусканниях более 0,8.

Центр полосы поглощения двуокиси серы смещен в коротковолновую область окна прозрачности атмосферы, поэтому измерения проводились на коротковолновой R -ветви спектра генерации CO_2 -лазера.

Сопоставление результатов измерений для смеси SO_2 –воздух с расчетами при использовании данных [2] показало, что при давлениях больше 70–150 торр расчеты и эксперимент согласуются в пределах 10–20%. По мере уменьшения давления для ряда линий наблюдаются значительные различия, особенно заметные в области давлений меньше 40 торр. Сказанное иллюстрирует рис. 2 и 3, где приведены коэффициенты поглощения излучения линий $R26$ и $R14$ CO_2 -лазера при различных парциальном (P_1) и общем (P_2) давлениях.

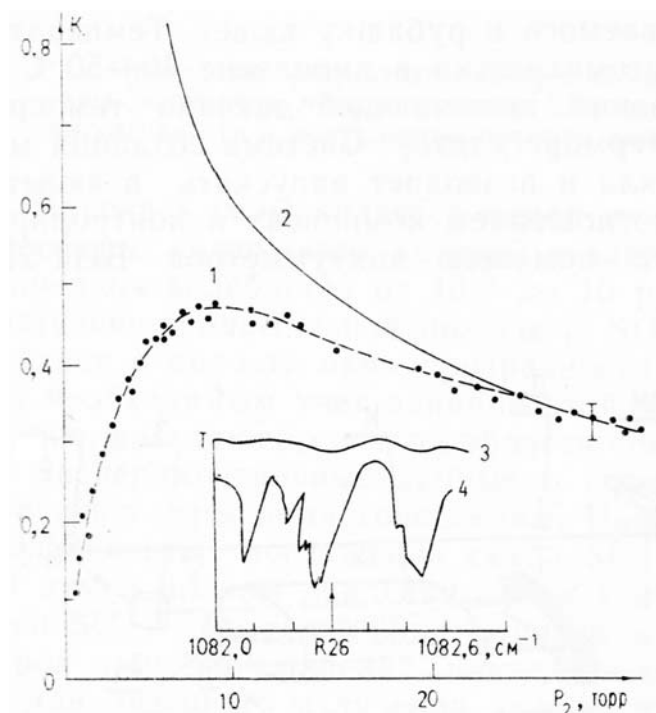


Рис. 2. Поглощение двуокисью серы излучения CO_2 -лазера на линии $R26$. 1: точки — эксперимент, штриховая линия — расчет по данным табл. 3; 2 — расчет по [2]; 3 — спектр смеси SO_2 +воздух при общем давлении 1 атм; 4 — спектр SO_2 при давлении 25 торр

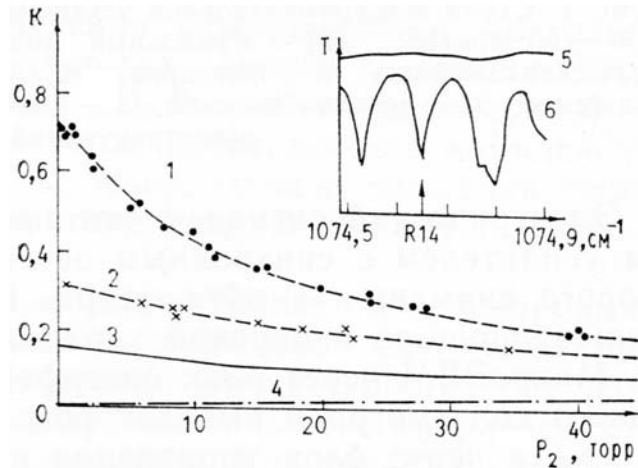


Рис. 3. Поглощение двуокисью серы в воздухе излучения CO_2 -лазера на линии R14. 1, 2: точки и крестики — эксперимент при $P_1 = 3$ и $P_2 = 10$ торр соответственно, штриховые линии — расчет по данным таблицы; 3 — расчет [2] при $P_1 = 10$ торр; 4 — вклад крыльев; 5 — спектр смеси SO_2 — воздух при общем давлении 1 атм; 6 — спектр SO_2 при давлении 40 торр

Наблюдаемые факты, очевидно, связаны с тем, что колебательно-вращательные линии SO_2 расположены на расстоянии $0,001-0,01 \text{ см}^{-1}$ друг от друга и, как видно из приведенных на рис. 2 и 3 фрагментов спектра SO_2 , линейчатый при малых давлениях спектр превращается в квазинепрерывный при больших давлениях. В последнем случае отдельные неточности в задании параметров линий поглощения существенного влияния не оказывают.

Из рис. 2 и 3 видно, что вид зависимости коэффициента поглощения от давления различен при разных расстояниях между линиями поглощения и генерации. Такие зависимости позволяют уточнить спектральные параметры линий поглощения при условии близкого совпадения линий генерации и линий поглощения (выполняется практически для всех исследованных линий) и при изолированности последней. На практике это реализуется для немногих пар линий и, как правило, при низких давлениях, когда суммарный коэффициент поглощения в крыле соседних линий мал.

Спектральные параметры четырех линий поглощения SO_2 были найдены из экспериментов по стандартной методике минимизации среднеквадратического отклонения между экспериментальными данными и расчетом коэффициента поглощения по фойгтовскому контуру линии поглощения с учетом сдвига центра линии:

$$K = 2S\gamma\pi^{-3/2} \int_0^{\infty} \frac{\exp(-t^2) dt}{(\nu - \nu_0 - \Delta - t\gamma_0/\sqrt{\ln 2})^2 + \gamma^2},$$

где $\gamma = \alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2$; $\Delta = \beta_1 P_1 + \beta_2 P_2$; $t = u(\nu_0 - \Delta)/c$; S — интенсивность, $\text{см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$; ν и ν_0 — частоты линий лазера и поглощения, см^{-1} ; γ_0 — доплеровская полуширина, см^{-1} ; γ — лоренцевская полуширина, см^{-1} ; Δ — сдвиг линии, см^{-1} ; α_1 и α_2 — коэффициенты самоуширения и уширения, $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$; β_1 и β_2 — коэффициенты самосдвига и сдвига, $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$; P_1 и P_2 — парциальные давления SO_2 и уширяющего газа, атм; u — скорость движения молекулы в направлении наблюдателя; c — скорость света.

Суммарный вклад крыльев соседних линий (0,1–5%) рассчитывался по данным [2] при $\alpha_1 = 0,4 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Найденные из экспериментов спектральные параметры линий SO_2 приведены в таблице, а расчеты с их помощью — на рис. 2 и 3 штриховыми линиями. В таблице для сравнения приведены данные из [2]. Для линий $18_{16,16}-19_{17,3}$ и $30_{14,16}-31_{15,17}$ интенсивности линий хорошо согласуются. Значения α_2 для этих линий точно определить не удастся в силу больших значений коэффициента поглощения крыльев соседних линий (в таблице приведена оценка диапазона, в котором находится α_2).

Обращают на себя внимание результаты, полученные для колебательно-вращательных линий $36_{15,21}-37_{16,22}$ и $37_{12,36}-38_{13,25}$ интенсивности и полуширины линий почти в три раза меньше, чем в [2]. Поскольку для обеих линий поглощение является практически резонансным ($\Delta\nu < 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$), сдвиг центров линий, как показала обработка экспериментальных данных, не проявляется и равно 0,02 отношение полуширины лазерной линии к доплеровской не ограничивает применение закона Бугера, то возможной причиной занижения S и γ могут быть особенности самой методики определения спектральных параметров (при $\nu - \nu_0 < \gamma_L$ коэффициент поглощения пропорционален S/γ_L и вариация параметров контура (см. формулу) позволяет получить только правильное соотношение между интенсивностью и полушириной). В самом деле, если домножить полуширины α_1 и α_2 на отношение $S [2]/S$ [наши данные], которое равно 3 для линии $36_{15,21}-37_{16,22}$ и 2,5 для линии $37_{12,26}-38_{13,25}$

(считая данные [2] точными), то для первой линии значения α_1 и α_2 составят 0,27 и 0,105 $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, а для второй линии — 0,12 $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, что хорошо согласуется с данными для двух других линий, представленных в таблице.

Параметры линий поглощения SO_2

Линия SO_2	Линия CO_2 -лазера	$\nu_0, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu \cdot 10^4, \text{см}^{-1}$	$S \cdot 10^4, \text{см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$	$\alpha_1, \text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	$\alpha_2, \text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	Источник
18 _{16.16} —19 _{17.3}	R30	1084,6661* 1084,6658	310 306	120 130	0,40 —	0,06—0,13 0,11	[наши данные] [2]
30 _{14.16} —31 _{15.17}	R26	1082,2932* 1082,2959	30 3	77 81	0,33 —	0,06—0,13 0,11	[наши данные] [2]
36 _{15.21} —37 _{16.22}	R14	1074,6457* 1074,6479	4 18	13 37	0,09 —	0,035 0,11	[наши данные] [2]
37 _{12.26} —38 _{13.25}	R28	1083,4793* 1083,4810	5 22	25 62	0,14 —	0,048 0,11	[наши данные] [2]

* Данные [3].

Таким образом, результаты экспериментальных исследований зависимостей коэффициентов поглощения SO_2 и смесей SO_2 с воздухом позволяют сделать следующие выводы. Найденные из экспериментов значения интенсивностей и коэффициентов уширения α_2 согласуются с данными атласа [2], значение коэффициента самоуширения α_1 находится в пределах 0,27—0,4 $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Спектральные параметры, содержащиеся в [2], можно использовать для расчета коэффициентов поглощения смесей SO_2 —воздух в приземном слое (общее давление 300—760 торр). Для больших высот и соответственно меньших давлений необходимо уточнение параметров, в первую очередь, положения центров линий поглощения SO_2 .

1. Mayer A., Comera J., Charpentier H., Jaussand C. //Appl. Opt. 1978. V. 17. № 3. P. 391—393.
2. Rothman L.S., Soldman A., Yillis S.R. et al. //Appl. Opt. 1983. V. 22. № 10. P. 1616—1627.
3. Sattler J.P., Worchesky T.L. //J. Mol. Spectr. 1981. V. 88. № 2. P. 364—371.
4. А.с. 594842 СССР, МКИ³ Н01 S 3/00. Лазер с перестраиваемым спектром генерации/Р.И. Солоухин, Ю.А. Якоби, Е.И. Вязович. Оpubл. в Б. И. 1979. № 11.

Научно-производственное объединение «Тайфун»,
г. Обнинск

Поступила в редакцию
21 августа 1989 г.

V. N. Aref'ev, K. N. Visheratin. Investigation of Spectral Parameters in the Vibration-rotation Lines of SO_2 band ν_1 .

The CO_2 -laser absorption spectra of sulphur oxide and sulphur oxide/air mixtures are measured. The obtained results are employed for correcting intensities and halfwidths of four SO_2 absorption lines.