## Диагностика нагретых газовых смесей $CO_2:N_2$ с помощью перестраиваемого $CO_2$ -лазера

К.И. Аршинов\*, М.К. Аршинов\*, В.В. Невдах\*\*

\*Институт технической акустики НАН Беларуси \*\*Белорусский национальный технический университет

Описана методика определения парциального давления углекислого газа и его температуры в колебательно-равновесной газовой смеси при давлении, обеспечивающем лоренцевский контур линий поглощения, по спектральному распределению ненасыщенного коэффициента поглощения на линиях генерации перестраиваемого  $CO_2$ -лазера. Представлены результаты определения искомых параметров по измеренному спектральному распределению коэффициента поглощения в нагретой газовой смеси  $CO_2:N_2=1:9$  (p=100 Top, T=500 K) на линиях поглощения P- и R-ветвей колебательного перехода  $10^00-00^01$  молекулы  $CO_2$ . Установлено, что точность решения обратной задачи по определению парциального давления углекислого газа и температуры газовой смеси повышается, если в расчетах использовать измеренные температурные зависимости относительного коэффициента столкновительного уширения  $b_{N2}(T)$  и коэффициента спонтанного излучения A(T).

**Ключевые слова**: перестраиваемый  $CO_2$ -лазер, коэффициент поглощения, нагретая газовая смесь  $CO_2$ : $N_2$ 

# Diagnostics of the hot CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> gas mixture by the tunable CO<sub>2</sub> laser

K.I. Arshinov, M.K. Arshinov, V.V. Nevdakh

\*NAC of Belarus Institute of Technical Acoustics
\*\*Belarusian National Technical University,

The article describes the method of defining the partial pressure of carbon dioxide and its temperature in oscillate – balance gas mixture under the pressure which provides Lorenz contour of absorption lines, on spectral distribution of non-saturation quotient at generation lines of tunable  $CO_2$  laser. Results of defining the searched parameters on the measured spectral distribution of saturation quotient in heated gas mixture  $CO_2$ : $N_2$ =1:9 at pressure 100 Tor and temperature 500 K at absorption lines of P- and R-branches of oscillate transfer of  $10^00-00^01$  of  $CO_2$  molecule are presented. It has been found out that the accuracy of solving a reverse problem on defining partial pressure of  $CO_2$  and temperature of gas mixture increases if the estimations use measured temperature dependence of the collision widening  $b_{N2}(T)$  quotient and irradiation A(T) quotient.

Key words: tunable CO2 laser, absorption quotient, heated CO2:N2 gas mixture

Ранее для исследований колебательно неравновесных молекул  $CO_2$  в составе активных сред  $CO_2$ -лазеров был разработан метод многочастотной диагностики с использованием перестраиваемого  $CO_2$ -лазера (см., например, [1,2]). Естественно, что этот метод может быть использован и при исследовании колебательно-равновесных сред, содержащих  $CO_2$ , какими являются продукты сгорания углеводородных топлив после их выброса в атмосферу [3]. В настоящей работе представлена экспериментальная проверка метода многочастотной лазерной диагностики нагретой, колебательно равновесной газовой смеси  $CO_2$ : $N_2$  при давлении, обеспечивающем столкновительное уширение контуров линий поглощения, для определения парциального давления  $CO_2$  и температуры газа.

### Основная часть.

Метод многочастотного лазерного зондирования основан на измерении спектрального распределения ненасыщенного коэффициента поглощения (КП) в газовой смеси содержащей диоксид углерода на частотах генерации  $CO_2$ -лазера, перестраиваемого по линиям основных лазерных переходов  $00^01$ - $[10^00,02^00]_{I,II}$ . При использовании в качестве источника зондирующего излучения стабилизированного по максимуму контура усиления  $CO_2$ -лазера низкого давления и давлениях исследуемых смесей до одной атмосферы можно с достаточно высокой точностью считать, что измерения КП осуществляются на центральных частотах линий поглощения  $v_{0J}$ . Выражение для КП в центре рассматриваемых линий может быть представлено в виде [4]:

$$a_{J}(v_{0J}) = \frac{hc^{3}A_{J}B_{00^{0}_{1}}}{4\pi v_{0J}^{2}(k_{B}T)^{2}}p_{co_{2}}gQ_{V}^{-1}\left\{\exp\left[-\frac{hc\omega_{10^{0}0,02^{0}_{0}} - hcB_{10^{0}0,02^{0}_{0}}J(J+1)}{k_{B}T}\right] - \frac{hc\omega_{10^{0}0,02^{0}_{0}} - hcB_{10^{0}0,02^{0}_{0}}J(J+1)}{k_{B}T}\right]$$

$$-\exp\left[-\frac{hc\,\omega_{00^{0_{1}}} - hcB_{00^{0_{1}}}C_{1}}{k_{n}T}\right]\}F(\nu_{0}),\tag{1}$$

где g=2J-1,  $C_I=J(J-1)$  для линии P-ветви с вращательным квантовым числом нижнего уровня J, g=2J+3,  $C_I=(J+1)(J+2)$  для линии R-ветви;  $p_{CO_2}$  - давление углекислого газа, c - скорость света; h - постоянная Планка;  $k_B$  - постоянная Больцмана;  $\omega_{100}=1388.3$  см<sup>-1</sup>,  $\omega_{020}=1285.5$  см<sup>-1</sup>,  $\omega_{001}=2349.3$  см<sup>-1</sup>,  $B_{100}=0.39019$  см<sup>-1</sup>,  $B_{020}=0.39048$  см<sup>-1</sup>,  $B_{001}=0.38714$  см<sup>-1</sup> [5] - волновые числа и вращательные константы колебательных уровней  $10^0$ 0,  $02^0$ 0,  $00^0$ 1 соответственно;  $\lambda_{0J}$  – длина волны на центральной частоте J-й линии [6];  $A_J$  — коэффициент Эйнштейна [7];  $Q_V=[1-exp(-1997\text{K}/T)]^{-1}[1-exp(-960\text{K}/T)]^{-2}[1-exp(-3380\text{K}/T)]^{-1}$  - колебательная статистическая сумма молекулы  $CO_2$ ,  $F(v_0)$  — форм-фактор в центре линии.

При давлении исследуемой смеси газов более 50 Top, как известно, преобладающим механизмом уширения линий поглощения  $CO_2$  является механизм уширения давлением и форм-фактор описывается выражением

$$F_i(\nu_0) = 2/\pi \Delta \nu_{Li} \,, \tag{2}$$

где  $\Delta v_{Li}$  - полная ширина *i*-й столкновительно-уширенной линии на ее полувысоте. Для рассматриваемой газовой смеси  $CO_2$ : $N_2 \Delta v_{Li}$  может быть представлена в виде [8]

$$\Delta v_{Li} = \gamma_{iCO_2} \cdot p_{total} \cdot \left[ \xi_{CO_2} + b_{N_2} \cdot \xi_{N_2} \right] \cdot \sqrt{\frac{300}{T}}, \tag{3}$$

где  $\gamma_{iCO2}$  — столкновительная ширина i-й линии обусловленная столкновениями молекул  $CO_2$  между собой при давлении 1 Тор и температуре 300 К или коэффициент столкновительного самоуширения для молекулы  $CO_2$  [7],  $p_{total}$  — давление смеси газов,  $\xi_{CO2}$ ,  $\xi_{N2}$  — доли молекул  $CO_2$  и  $N_2$  в смеси,  $b_{N2}$  — относительный коэффициент столкновительного уширения молекул  $CO_2$  молекулами  $N_2$ . При  $p_{CO2}/p_{total}$ <0.5 для расчета  $\Delta v_L$  с достаточно высокой точностью можно использовать более простое выражение

$$\Delta v_L \approx \gamma \cdot b_{N_2} \cdot p_{total} \cdot \sqrt{\frac{300}{T}} \,. \tag{4}$$

Таким образом, спектральному распределению коэффициентов поглощения соответствует система линейных относительно  $p_{CO2}$  и нелинейных относительно T уравнений вида (1). Связь между искомыми параметрами  $\{p_{CO2}, T\}$  и результатами измерений коэффициентов поглощения определяется фундаментальной системой уравнений:

$$\widehat{\alpha}_i = \alpha_i(p_{CO_2}, T) \pm \Delta \alpha_i \,, \tag{5}$$

где  $\hat{a}_i$  - измеренный коэффициент поглощения на i-й длине волны  $\lambda_i$ ;  $\Delta\alpha_i$  – абсолютная погрешность i-го измерения коэффициента поглощения. В системе уравнений (5) помимо  $\{p_{CO2},T\}$  неизвестными остаются также погрешности  $\Delta\alpha_i$  и, следовательно, система всегда не определена. При экспериментальных измерениях спектрального распределения коэффициентов поглощения мы получаем систему уравнений, в которой отсутствует информация о погрешностях измерений. Для корректного решения такой задачи необходимо проводить измерения коэффициентов поглощения на большом числе линий, получать избыточную систему уравнений подобную системе (5), но без  $\Delta\alpha_i$ , и решать ее статистически относительно искомых неизвестных параметров  $\{p_{CO2},T\}$  так, чтобы минимизировать взвешенную совокупность квадратов отклонений

$$Z = \sum_{i=1}^{n} w_i [\hat{\alpha}_i - \alpha_i(p_{CO_2}; T)]^2,$$
 (6)

где  $w_i$  весовой коэффициент i-го измерения.

При заданной температуре из (5) и (6) нетрудно получить выражение для давления  $p_{CO2}$ , которое соответствует минимуму функционала Z

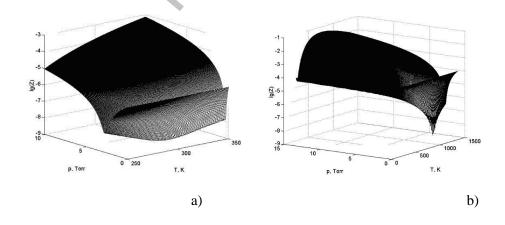
$$p_{CO_2} = \frac{\sum_{i} w_i \hat{\alpha}_i \varphi_i}{\sum_{i} w_i \varphi_i^2}, \tag{7}$$

где 
$$\varphi_i = a_i(v_0)/p_{co_2}$$
.

Алгоритм расчета состоит в том, что осуществляется сканирование по температуре с соответствующим расчетом давления по (7) и минимизируется функционал Z (6). Таким образом, выбирается та совокупность параметров  $\{p_{CO2}, T\}$ , которой соответствует минимальное значение Z. При расчетах для первой итерации весовые коэффициенты принимались  $w_i^{(1)}$  =1. Для (j+1)-й итерации весовые коэффициенты назначались в виде [9]

$$w_i^{(j+1)} = \frac{1}{\left[\hat{\alpha}_i - \alpha_i(p_{CO_2}^j, T^j)\right]^2}.$$
 (8)

На рисунке 1 представлена типичная зависимость  $\lg(Z)$  от  $p_{CO2}$  и T при 10% погрешности в измерениях коэффициентов поглощения (среднее квадратичное отклонение коэффициентов поглощения равно  $\sigma_a$ =0.1 $a_{min}$ ). Видно, что  $\lg(Z)$  всегда имеет минимум, соответствующий искомым параметрам  $\{p_{CO2}, T\}$ .



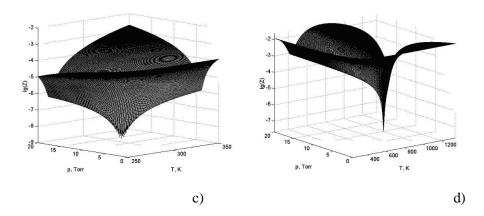


Рисунок 1. Зависимость  $\lg(Z)$  от парциального давления диоксида углерода  $p_{CO2}$ , и температуры T при 10% погрешности измерения коэффициентов поглощения (среднее квадратичное отклонение коэффициентов поглощения равно  $\sigma_a$ =0.1 $a_{min}$ ): a)  $p_{CO2}$ =1 Top, T=293 K; b)  $p_{CO2}$ =1 Top, T=1000 K; c)  $p_{CO2}$ =10 Top, T=293 K; d)  $p_{CO2}$ =10 Top, T=1000 K.

На рисунке 2 представлено измеренное спектральное распределение ненасыщенных коэффициентов поглощения в газовой смеси  $CO_2:N_2=1:9$  ( $p_{total}=100$  Top, T=500 K) для колебательного перехода  $10^00-00^01$  молекулы  $CO_2:$  а) P-ветвь, б) R-ветвь. Для P-ветви были исключены спектральные линии, которые перекрываются отдельными линиями вышележащих горячих переходов [10]. Используя представленные выше соотношения и константы, была решена обратная задача, которая дала следующие значения искомых параметров: T=473 K ( $\delta_T=5.5\%$ ),  $p_{CO2}=12.9$  Top ( $\delta_p=29\%$ ). Видно, что погрешности определения искомых параметров достаточно велики. Анализ методики показал, что низкая точность полученных результатов может быть

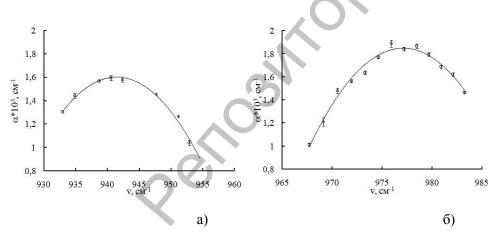


Рисунок 2. Спектральное распределение ненасыщенных коэффициентов поглощения в газовой смеси  $CO_2:N_2=1:9$  ( $p_{total}=100$  Top, T=500 K) для колебательного перехода  $10^00-00^01$  молекулы  $CO_2:$  а) P-ветвь, б) R-ветвь.

обусловлена некорректным представлением отдельных спектроскопических констант, входящих в выражения (1)-(4) [11,12]. В частности, тот факт, что коэффициент  $b_{\rm N2}$  входит в (3) как константа, по существу означает признание одинакового характера уширения спектральной линии при взаимодействии молекул  ${\rm CO_2}$  с столкновительными партнерами, обладающими различными свойствами, что противоречит существующим представлениям о механизмах столкновительного уширения спектральных линий. В [11] были определены относительные коэффициенты столкновительного уширения линии поглощения R22 перехода  $10^90-00^91$  молекулы  ${\rm CO_2}$  молекулами  ${\rm N_2}$   $b_{\rm N2}$  в диапазоне температур  $300-700{\rm K}$ . Характер изменения коэффициента  $b_{\rm N2}$  с изменением температуры иллюстрирует рисунок 3. Видно, что до температуры  $\sim 550{\rm K}$  коэффициент  $b_{\rm N2}$  практически не меняется, а далее наблюдается его явное увеличение. Учет полученной

закономерности при решении обратной задачи многочастотного зондирования позволил существенно повысить точность определения искомых параметров: T=491 К ( $\delta_T$ =2%),  $p_{CO2}$ =11.6 Тор ( $\delta_p$ =16%).

В работе [12] показано, что причиной различия между измеренной и рассчитанной зависимостями ненасыщенных КП в чистом  $CO_2$  от температуры при давлении, когда уширение линии поглощения определяется эффектом Доплера ( $p_{CO2}$ =1 Top), может быть только зависимость вероятностей спонтанного излучения A от температуры. Если при решении обратной задачи учитывать полученную температурную зависимость вероятности спонтанного излучения A(T), то точность определения парциального давления  $CO_2$  возрастает при практически неизменяющейся точности для температуры: T=487 K ( $\delta_T$ =2.6%),  $p_{CO2}$ =9.85 Top ( $\delta_p$ =1.5%).

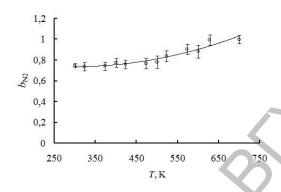


Рисунок 3. Температурная зависимость относительного коэффициента столкновительного уширения молекулами  $N_2$  линии поглощения R22 колебательного перехода  $10^00$ - $00^01$  молекулы  $CO_2$ .

#### Заключение.

В работе описана методика определения парциального давления углекислого газа и его температуры в колебательно-равновесной газовой смеси при давлении, обеспечивающем лоренцевский контур линий поглощения, по спектральному распределению ненасыщенного коэффициента поглощения на линиях генерации перестраиваемого  $\mathrm{CO}_2$ -лазера. Представлены результаты определения искомых параметров по измеренному спектральному распределению коэффициента поглощения в нагретой газовой смеси  $\mathrm{CO}_2$ : $\mathrm{N}_2$ =1:9 (p=100 Top, T=500 K) на линиях поглощения P- и R-ветвей колебательного перехода  $10^0\mathrm{O}$ -00 $^0\mathrm{I}$  молекулы  $\mathrm{CO}_2$ . Установлено, что точность решения обратной задачи по определению парциального давления углекислого газа и температуры газовой смеси повышается, если в расчетах использовать измеренные температурные зависимости относительного коэффициента столкновительного уширения  $b_{\mathrm{N}2}(T)$  и коэффициента спонтанного излучения A(T).

#### Литература

- 1. Ачасов, О.И. Диагностика неравновесных состояний в молекулярных лазерах / О.В. Ачасов [и др.].- Минск: Наука и техника, 1985.- 208 с.
- 2. Аршинов, К.И. Расчет населенностей лазерных уровней  $CO_2$  и колебательных температур по спектральному распределению коэффициента усиления / К.И. Аршинов, Н.С. Лешенюк, В.В. Невдах // Квант. электр. − 1998. Том 25, № 8. С. 679.
- 3. Аршинов, К.И. Многочастотная диагностика колебательно равновесной CO<sub>2</sub>-содержащей газовой смеси / К.И. Аршинов, Н.С. Лешенюк, В.В. Невдах // Журн. прикл. спектр. 2001. Том 68, № 6. С. 723.
- 4. Ельяшевич, М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М.А. Ельяшевич. М.: ФМЛ, 1962.-892 с.
- 5. Bridges, T.J. Accurate rotational constants of  $^{12}C^{16}O_2$  from measurements of CW beats in bulk GaAs between  $CO_2$  vibrational-rotational laser lines / T.J. Bridges, T.Y. Chang // Phys. Rev. Lett. 1969. Vol.22. P. 811.
- 6. Виттеман, B. CO<sub>2</sub>-лазер: пер. с англ. / В. Виттеман. М.: Мир, 1990. 360 с.

- 7. Невдах, В.В. Вероятности спонтанного излучения и столкновительные ширины линий лазерных переходов  $00^01$ – $[10^00,02^00]_{I,II}$  / В.В. Невдах // Квант. электр. 1984. Том 11, № 8. С. 1622.
- 8. Abrams, R.L. Broadening coefficients for the P(20) CO<sub>2</sub> laser transition / R.L. Abrams // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 25, No. 10. P. 609.
- 9. Мудров, В.И. Методы обработки измерений / В.И. Мудров, В.Л. Кушко. М.: Радио и связь, 1983.-304 с.
- 10. Аршинов, К.И. Многочастотное лазерное зондирование нагретой газовой смеси  $CO_2$ :  $N_2$  влияние горячих переходов молекулы  $CO_2$  / К.И. Аршинов, М.К. Аршинов // Вестник Витебского гос. университета. 2008. № 1(47). С. 141.
- 11. Аршинов, К.И. Температурная зависимость относительных коэффициентов ударного уширения линии R22 перехода  $10^{0}0$ - $00^{0}1$  молекулы  $CO_{2}$  буферными газами  $N_{2}$  и He / К.И. Аршинов, М.К. Аршинов, В.В. Невдах // Вестник Витебского гос. университета. − 2010. − N2 (56). − C. 3.
- 12. Аршинов, К.И. Определение вероятностей спонтанного излучения и коэффициентов столкновительного уширения линий лазерных переходов молекулы  $CO_2$  / К.И. Аршинов, М.К. Аршинов, В.В. Невдах // Лазерная и оптико-электронная техника: Сб.науч.статей, Вып.11 / Отв.ред. И.С. Манак. Мн.: Акад. упр. при Президенте Респ. Беларусь, 2008. 327 с. С. 113.