

# Диагностика нагретых газовых смесей CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> с помощью перестраиваемого CO<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>-лазера. Представлены результаты определения искомым параметров по измеренному спектральному распределению коэффициента поглощения в нагретой газовой смеси CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:9 (p=100 Тор, T=500 К) на линиях поглощения P- и R-ветвей колебательного перехода 10<sup>0</sup>0-00<sup>0</sup>1 молекулы CO<sub>2</sub>. 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<sub>N2</sub>(T) и коэффициента спонтанного излучения A(T).

**Ключевые слова:** перестраиваемый CO<sub>2</sub>-лазер, коэффициент поглощения, нагретая газовая смесь CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>.

# 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. Nevдах\*\*  
 \*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<sub>2</sub> laser. Results of defining the searched parameters on the measured spectral distribution of saturation quotient in heated gas mixture CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:9 at pressure 100 Tor and temperature 500 K at absorption lines of P- and R-branches of oscillate transfer of 10<sup>0</sup>0-00<sup>0</sup>1 of CO<sub>2</sub> molecule are presented. It has been found out that the accuracy of solving a reverse problem on defining partial pressure of CO<sub>2</sub> and temperature of gas mixture increases if the estimations use measured temperature dependence of the collision widening b<sub>N2</sub>(T) quotient and irradiation A(T) quotient.

**Key words:** tunable CO<sub>2</sub> laser, absorption quotient, heated CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> gas mixture.

Ранее для исследований колебательно неравновесных молекул CO<sub>2</sub> в составе активных сред CO<sub>2</sub>-лазеров был разработан метод многочастотной диагностики с использованием перестраиваемого CO<sub>2</sub>-лазера (см., например, [1, 2]). Естественно, что этот метод может быть использован и при исследовании колебательно-равновесных сред, содержащих CO<sub>2</sub>, какими являются продукты сгорания углеводородных топлив после их выброса в атмосферу [3].

Целью работы является экспериментальная проверка метода многочастотной лазерной диагностики нагретой, колебательно равновесной газовой смеси CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> при давлении, обеспечивающем столкновительное уширение контуров линий поглощения, для определения парциального давления CO<sub>2</sub> и температуры газа.

**Результаты и их обсуждение.** Метод многочастотного лазерного зондирования основан на измерении спектрального распределения ненасыщенного коэффициента поглощения (КП) в газовой смеси, содержащей диоксид углерода

на частотах генерации CO<sub>2</sub>-лазера, перестраиваемого по линиям основных лазерных переходов 00<sup>0</sup>1-[10<sup>0</sup>0,02<sup>0</sup>0]<sub>1,П</sub>. При использовании в качестве источника зондирующего излучения стабилизированного по максимуму контура усиления CO<sub>2</sub>-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 ν<sub>0J</sub>. Выражение для КП в центре рассматриваемых линий может быть представлено в виде [4]:

$$a_J \llcorner_{0J} \rceil = \frac{hc^3 A_J B_{00^0 1}}{4\pi \nu_{0J}^2 (k_B T)^2} p_{CO_2} g Q_V^{-1} \times \left\{ \exp\left[-\frac{hc\omega_{10^0 0,02^0 0} - hcB_{10^0 0,02^0 0} J \llcorner_{+1} \rceil}{k_B T}\right] - \exp\left[-\frac{hc\omega_{00^0 1} - hcB_{00^0 1} C_1}{k_B T}\right] \right\} F \llcorner_{0} \rceil, \quad (1)$$

где g=2J-1, C<sub>1</sub>=J(J-1) для линии P-ветви с вращательным квантовым числом нижнего уровня

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

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

$$F_i(v_0) = 2 / \pi \Delta v_{Li}, \quad (2)$$

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]

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

где  $\gamma_{iCO_2}$  – 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;  $\xi_{CO_2}, \xi_{N_2}$  – доли молекул  $CO_2$  и  $N_2$  в смеси;  $b_{N_2}$  – относительный коэффициент столкновительного уширения молекул  $CO_2$  молекулами  $N_2$ . При  $p_{CO_2}/p_{total} < 0.5$  для расчета  $\Delta v_L$  с достаточно высокой точностью можно использовать более простое выражение

$$\Delta v_L \approx \gamma \cdot b_{N_2} \cdot p_{total} \cdot \sqrt{\frac{300}{T}}. \quad (4)$$

Таким образом, спектральному распределению коэффициентов поглощения соответствует система линейных относительно  $p_{CO_2}$  и нелинейных относительно  $T$  уравнений вида (1). Связь между искомыми параметрами  $\{p_{CO_2}, T\}$  и результатами измерений коэффициентов поглощения определяется фундаментальной системой уравнений:

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

где  $\hat{\alpha}_i$  – 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  $\{p_{CO_2}, T\}$  неизвестными остаются также погреш-

ности  $\Delta\alpha_i$  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 искомым неизвестных параметров  $\{p_{CO_2}, T\}$  так, чтобы минимизировать взвешенную совокупность квадратов отклонений

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

где  $w_i$  – весовой коэффициент  $i$ -го измерения.

При заданной температуре из (5) и (6) нетрудно получить выражение для давления  $p_{CO_2}$ , которое соответствует минимуму функционала  $Z$

$$p_{CO_2} = \frac{\sum w_i \hat{\alpha}_i \varphi_i}{\sum w_i \varphi_i^2}, \quad (7)$$

где  $\varphi_i = a_i \left( \frac{c}{\lambda} \right)^2 p_{CO_2}$ .

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  $\{p_{CO_2}, T\}$ , 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]

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

На рис. 1 представлена типичная зависимость  $\lg(Z)$  от  $p_{CO_2}$  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  $\{p_{CO_2}, T\}$ .

На рис. 2 представлено измеренное спектральное распределение ненасыщенных коэффициентов поглощения в газовой смеси  $CO_2:N_2=1:9$  ( $p_{total}=100$  Тор,  $T=500$  К) для колебательного перехода  $10^0-00^0$  молекулы  $CO_2$ : а)  $P$ -ветвь, б)  $R$ -ветвь. Для  $P$ -ветви были исключены спектральные линии, которые перекрываются отдельными линиями вышележащих горячих переходов [10].

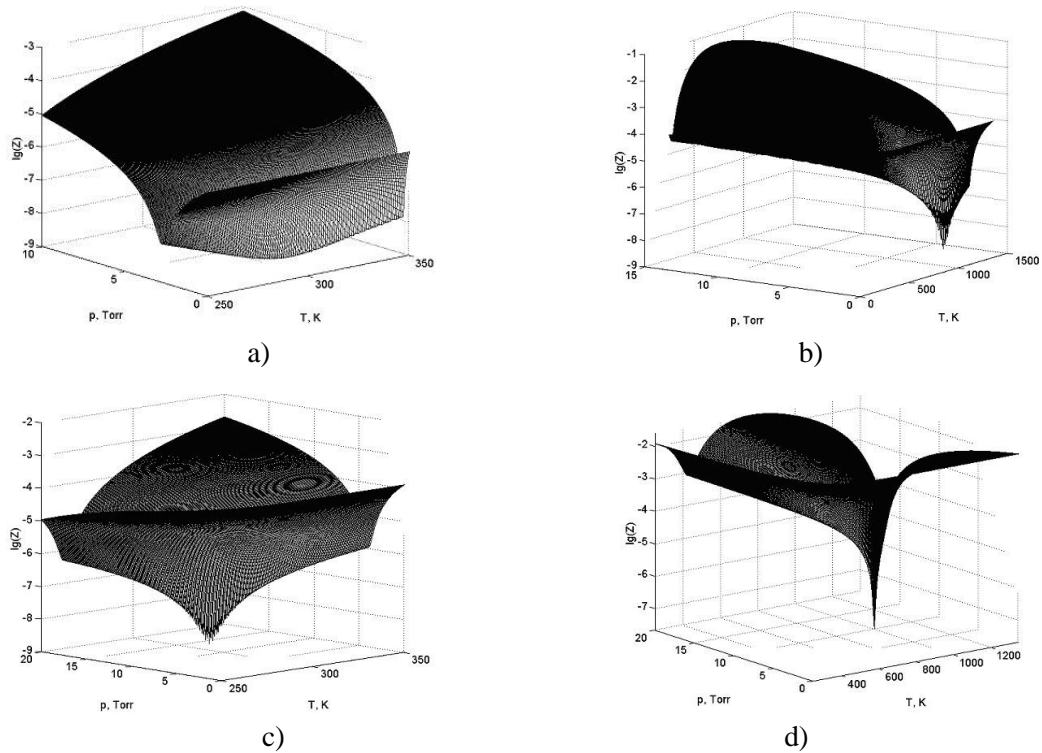


Рис. 1. Зависимость  $\lg(Z)$  от парциального давления диоксида углерода  $p_{CO_2}$  и температуры  $T$  при 10% погрешности измерения коэффициентов поглощения (среднее квадратичное отклонение коэффициентов поглощения равно  $\sigma_a=0.1a_{\min}$ ): а)  $p_{CO_2}=1$  Торр,  $T=293$  К; б)  $p_{CO_2}=1$  Торр,  $T=1000$  К; в)  $p_{CO_2}=10$  Торр,  $T=293$  К; г)  $p_{CO_2}=10$  Торр,  $T=1000$  К.

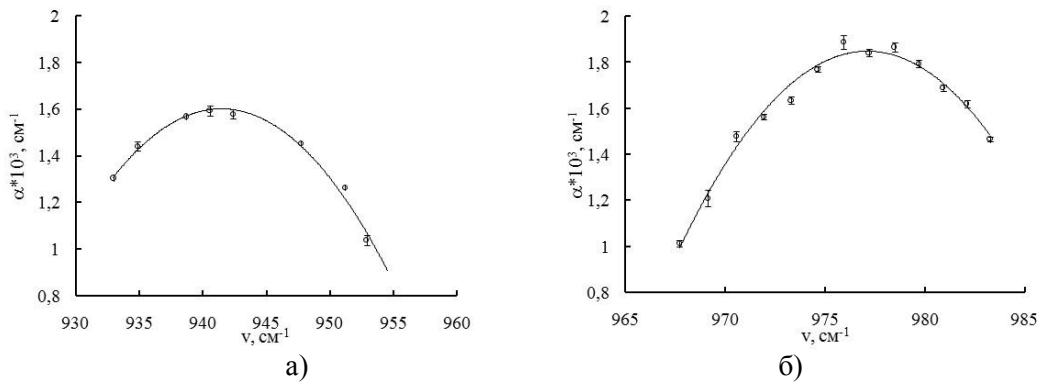


Рис. 2. Спектральное распределение ненасыщенных коэффициентов поглощения в газовой смеси  $CO_2:N_2=1:9$  ( $p_{total}=100$  Торр,  $T=500$  К) для колебательного перехода  $10^0-00^0_1$  молекулы  $CO_2$ : а) P-ветвь, б) R-ветвь.

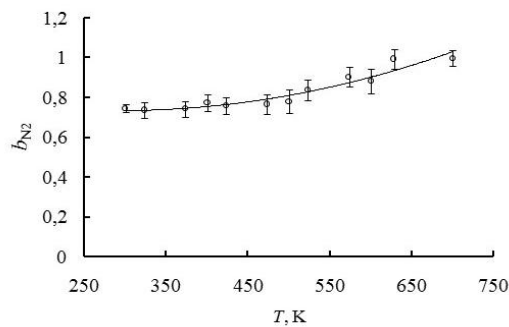


Рис. 3. Температурная зависимость относительного коэффициента столкновительного уширения молекулами  $N_2$  линии поглощения R22 колебательного перехода  $10^0-00^0_1$  молекулы  $CO_2$ .

Используя представленные выше соотношения и константы, была решена обратная задача, которая дала следующие значения искомых параметров:  $T=473$  К ( $\delta_T=5.5\%$ ),  $p_{CO_2}=12.9$  Тор ( $\delta_p=29\%$ ). Видно, что погрешности определения искомых параметров достаточно велики. Анализ методики показал, что низкая точность полученных результатов может быть обусловлена некорректным представлением отдельных спектроскопических констант, входящих в выражения (1)–(4) [11, 12]. В частности, тот факт, что коэффициент  $b_{N_2}$  входит в (3) как константа, по существу означает признание одинакового характера уширения спектральной линии при взаимодействии молекул  $CO_2$  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  $10^00-00^01$  молекулы  $CO_2$  молекулами  $N_2$   $b_{N_2}$  в диапазоне температур 300–700 К. Характер изменения коэффициента  $b_{N_2}$  с изменением температуры иллюстрирует рис. 3. Видно, что до температуры  $\sim 550$  К коэффициент  $b_{N_2}$  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 ( $\delta_T=2\%$ ),  $p_{CO_2}=11.6$  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 ( $p_{CO_2}=1$  Тор), 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:  $T=487$  К ( $\delta_T=2.6\%$ ),  $p_{CO_2}=9.85$  Тор ( $\delta_p=1.5\%$ ).

**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  $CO_2$ -лазера. Представлены результаты определения искомых параметров по измеренному спектральному распределению коэффициента поглощения в нагретой газовой смеси  $CO_2:N_2=1:9$  ( $p=100$  Тор,  $T=500$  К) 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  $b_{N_2}(T)$  и коэффициента спонтанного излучения  $A(T)$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ачасов, О.В. 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. – Т. 25, № 8. – С. 679.
3. Аршинов, К.И. Многочастотная диагностика колебательно равновесной  $CO_2$ -содержащей газовой смеси / К.И. Аршинов, Н.С. Лешенюк, В.В. Невдах // Журн. прикл. спектр. – 2001. – Т. 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. Витteman, В.  $CO_2$ -лазер: пер. с англ. / В. Витteman. – М.: Мир, 1990. – 360 с.
7. Невдах, В.В. Вероятности спонтанного излучения и столкновительные ширины линий лазерных переходов  $00^01-[10^00,02^00]_{II}$  / В.В. Невдах // Квант. электр. – 1984. – Т. 11, № 8. – С. 1622.
8. Abrams, R.L. Broadening coefficients for the  $P(20)$   $CO_2$  laser transition / R.L. Abrams // Appl. Phys. Lett. – 1974. – Vol. 25, № 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 // Весн. Віцебск. дзярж. ун-та. – 2008. – № 1(47). – С. 141.
11. Аршинов, К.И. Температурная зависимость относительных коэффициентов ударного уширения линии  $R22$  перехода  $10^00-00^01$  молекулы  $CO_2$  буферными газами  $N_2$  и  $He$  / К.И. Аршинов, М.К. Аршинов, В.В. Невдах // Весн. Віцебск. дзярж. ун-та. – 2010. – № 2 (56). – С. 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. ст. Вып. 11 / отв. ред. И.С. Манак. – Минск: Акад. упр. при Президенте Респ. Беларусь, 2008. – С. 113.

Поступила в редакцию 11.11.2010

Адрес для корреспонденции: 210027, г. Витебск, ул. Чкалова, д. 11, корп. 10, кв. 57, e-mail: itaaki@yandex.ru – Аршинов К.И