

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.34; 504.37

Коэффициенты поглощения водяного пара при температурах 890–1420 К в отдельных линиях $^{12}\text{CO}_2$ - и $^{13}\text{CO}_2$ -лазеров. Сравнение экспериментальных измерений с *line-by-line* расчетами

Е.Н. Чесноков¹, А.М. Бакланов¹, Е.Н. Семашкин², Ю.Н. Пономарев³,
И.В. Пташник³, Ю.В. Воронина^{3*}

¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

²Конструкторское бюро приборостроения им. Академика А.Г. Шипунова
300001, г. Тула, ул. Щегловская засека, 59

³Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 13.04.2018 г.

Представлены результаты экспериментов по измерению коэффициентов поглощения H_2O для некоторых линий $^{12}\text{CO}_2$ - и $^{13}\text{CO}_2$ -лазеров при высоких температурах, а также рассчитанные методом *line-by-line* коэффициенты поглощения H_2O . Проведено сравнение экспериментально измеренных и вычисленных коэффициентов поглощения H_2O .

Ключевые слова: водяной пар, коэффициент поглощения, CO_2 -лазер; water vapor, absorption coefficient, CO_2 laser.

Введение

Водяной пар – один из главных радиационно-активных компонентов атмосферы. Поглощение ИК-излучения молекулами водяного пара является важнейшим фактором, определяющим тепловой баланс атмосферы.

Изучение поглощения ИК-излучения водяным паром при высоких температурах представляет практический интерес при разработке каналов передачи информации, работающих в условиях помех, которые создаются потоками горячих газов. Также эта информация может быть использована для диагностики высокотемпературных потоков.

В настоящее время накопленная в спектроскопических базах данных информация по молекуле H_2O позволяет получать расчетным путем надежные данные о коэффициентах поглощения водяных паров в широком диапазоне температур. Тем не менее при практическом использовании результатов расчетов очень важна экспериментальная проверка хотя бы в отдельных спектральных точках.

* Евгений Николаевич Чесноков (chesnok@kinetics.nsc.ru); Анатолий Максимович Бакланов (anatoli@kinetics.nsc.ru); Евгений Николаевич Семашкин (kbkedr@tula.net); Юрий Николаевич Пономарев (yuron@iao.ru); Игорь Васильевич Пташник (riv@iao.ru); Юлия Викторовна Воронина (yulia@iao.ru).

Целью работы является экспериментальное измерение коэффициентов поглощения излучения $^{12}\text{CO}_2$ - и $^{13}\text{CO}_2$ -лазеров водяным паром при температурах 890–1420 К, расчет спектров поглощения H_2O в этих условиях и сравнение с результатами измерений.

Методика эксперимента

На рис. 1 изображена схема экспериментальной установки. Измерительная кювета представляла собой открытую керамическую трубу внутренним диаметром 5 см и длиной 70 см. Длина нагреваемого участка трубы составляла 44 см. Температура измерялась в центре кюветы. Средняя температура нагреваемого участка отличалась от температуры в центре

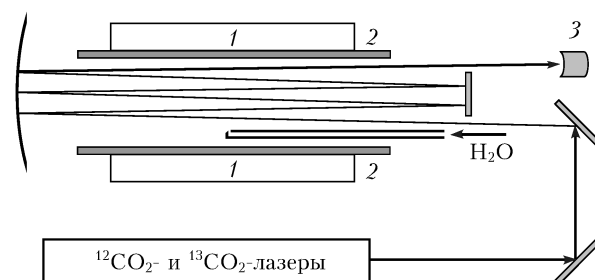


Рис. 1. Схема измерений коэффициента поглощения в H_2O при высоких температурах: 1 – нагреватель; 2 – открытая труба; 3 – приемник излучения

на 30–50 К. Жидкая вода впрыскивалась в середину кюветы по тонкой кварцевой трубке, где полностью испарялась. В результате кювета полностью наполнялась водяными парами. Для удаления водяных паров кювета продувалась потоком сухого азота.

С помощью комбинации сферического и плоского зеркал было организовано шесть проходов лазерного излучения через кювету. Использовался отпаянный лазер низкого давления, который заполнялся смесью газов, содержащей либо $^{12}\text{CO}_2$, либо $^{13}\text{CO}_2$ [1]. Лазер перестраивался по вращательным линиям поворотом дифракционной решетки, которая являлась одним из зеркал резонатора. Длина резонатора 2 м, что соответствует расстоянию между продольными модами $0,0025 \text{ см}^{-1}$. Лазер работал на одной продольной моде. Специальных мер по стабилизации частоты излучения лазера не предпринималось, поэтому величина $0,0025 \text{ см}^{-1}$ задает максимальную неопределенность частоты лазера.

Измерялись интенсивность излучения после прохода пустой нагретой кюветы I_0 и кюветы, заполненной водяным паром, I_1 . Коэффициент поглощения (см^{-1}) вычисляли по формуле $\alpha = \ln(I_0/I_1)/(6 \cdot 44)$.

Максимальное значение коэффициента поглощения для такой конфигурации экспериментальной установки ограничивалось величиной $0,02 \text{ см}^{-1}$. Для значений $\alpha > 0,02 \text{ см}^{-1}$ излучение ослаблялось более чем на два порядка, что ниже порога чувствительности детектора. Минимальное значение коэффициента поглощения ограничивалось изменением интенсивности лазерного луча вследствие рефракции в области градиентов показателя преломления, возникающих при вводе водяных паров в сильно нагретую область. По нашим оценкам с использованием [2], изменение интенсивности, не связанное с поглощением, не превышало 30%, что эквивалентно коэффициенту поглощения $0,001 \text{ см}^{-1}$. Эта же величина может служить оценкой погрешности при измерении коэффициента поглощения.

Методика расчетов

Коэффициент молекулярного поглощения H_2O можно представить в виде суммы селективного (α_c) и континуального (α_k) коэффициентов поглощения:

$$\alpha = \alpha_c + \alpha_k.$$

Селективный коэффициент поглощения H_2O рассчитывался методом *line-by-line* [3], суть которого заключается в учете вклада в поглощение на данной частоте каждой спектральной линии. Диапазон температур и давление задавались согласно условиям эксперимента (890–1420 К и 1 атм). Параметры спектральных линий H_2O были взяты из высокотемпературной базы данных HITEMP [4], которая, в отличие от часто используемой в *line-by-line* расчетах базы данных HITRAN, содержит большое количество дополнительных линий, существенных при температурах выше 1000 К. Спектральное разрешение в расчете задавалось равным

$0,01 \text{ см}^{-1}$. Континуальное поглощение H_2O учитывалось согласно модели MTKCD 2.5 [5].

Селективный коэффициент поглощения α на частоте ν определяется выражением [6–8]:

$$\alpha_c(\nu) = \sum_i S_i \cdot f(a_i, w_i) \cdot \rho,$$

где S_i – интенсивность i -й линии; ρ – концентрация паров воды; $f(a_i, w_i)$ – функция, описывающая форму контура линии поглощения;

$$a_i = \frac{\gamma_{Li}}{\gamma_{di}} \sqrt{\ln 2}; \quad w_i = \frac{|\nu_i - \nu|}{\gamma_{di}} \sqrt{\ln 2},$$

γ_{Li} , γ_{di} – лоренцевская и доплеровская полуширины i -й линий, ν_i – центр i -й линии молекулы H_2O .

Интенсивность спектральных линий в базе данных HITEMP задана при температуре 296 К. Зависимости от температуры T интенсивности спектральной линии S_i и полуширин γ_{Li} , γ_{di} определяются следующими соотношениями:

$$S_i(T) = S_{0i}(T_0) \frac{Q_{VR}(T_0)}{Q_{VR}(T)} \frac{\exp\left(-\frac{c_2 E_i}{T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{c_2 \nu_i}{T}\right)\right]}{\exp\left(-\frac{c_2 E_i}{T_0}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{c_2 \nu_i}{T_0}\right)\right]},$$

$$\gamma_{Li} = \gamma_{0i} \frac{P}{P_0} \left[\frac{T_0}{T}\right]^m, \quad \gamma_{di} = \frac{\nu_i}{c} \sqrt{2R \ln 2} \left[\frac{T}{\mu}\right]^{0.5},$$

где S_{0i} – интенсивность i -й линии, определенная при температуре $T_0 = 296 \text{ К}$; $Q_{VR}(T)$ – колебательно-вращательная сумма, которая зависит от температуры среды; E_i – энергия нижнего состояния i -го колебательно-вращательного перехода, см^{-1} ; $c_2 = hc/k = 1,43877 \text{ см} \cdot \text{К}$ – постоянная; γ_{0i} – лоренцевская полуширина i -й линии, определенная при температуре T_0 ; c – скорость света; R – универсальная газовая постоянная; μ – молекулярный вес газа; m – коэффициент температурной зависимости полуширины; h и k – физические константы.

Результаты

На рис. 2 показаны экспериментально измеренные коэффициенты поглощения водяного пара при температуре 1420 К для линий перехода ($00^{01} \rightarrow 10^{00}$) CO_2 -лазера и результаты расчетов спектра поглощения в этих условиях. В верхней части рис. 2 приведены результаты для линий $P26$ – $P8$ (интервал $938,70$ – $954,55 \text{ см}^{-1}$) и для линий $R8$ – $R28$ (интервал $967,71$ – $980,91 \text{ см}^{-1}$). Наибольшее поглощение наблюдалось на линии $P14$ ($949,48 \text{ см}^{-1}$), которая лежит достаточно близко к линии поглощения H_2O $949,53 \text{ см}^{-1}$. На этой линии заметно почти полное поглощение лазерного излучения, поэтому указанное на рис. 2 значение является минимальной оценкой. Для большей части остальных линий наблюдается количественное согласие рассчитанных и экспериментально измеренных значений.

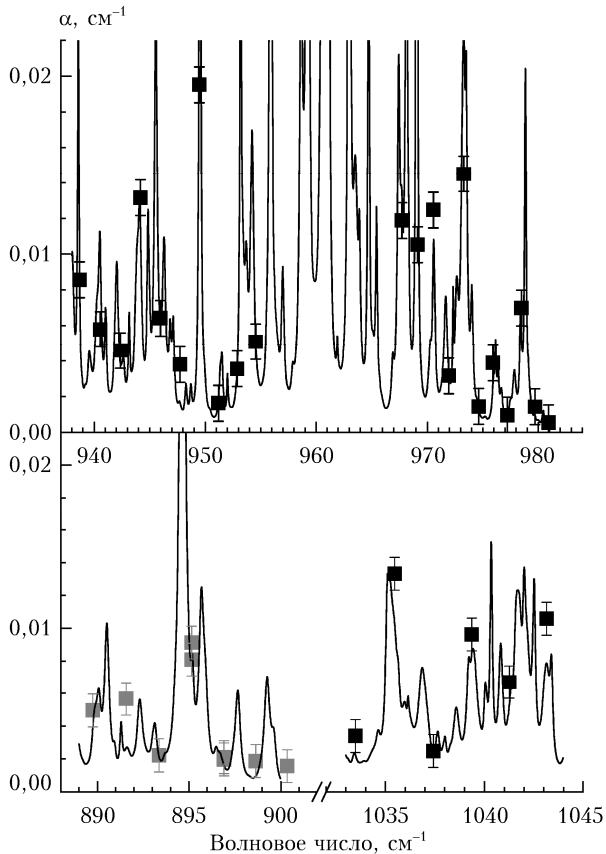


Рис. 2. Расчетный спектр водяных паров при температуре 1420 К (сплошная линия); результаты измерений (квадраты)

В нижней части рис. 2 показаны результаты для других спектральных интервалов, доступных при перестройке CO_2 -лазера. Это области $1041,67 \text{ см}^{-1}$ (9,6 мкм) (P -ветвь $00^0_1 \rightarrow 02^0_0$ перехода $^{12}\text{CO}_2$ -лазера) и $909,09 \text{ см}^{-1}$ (11 мкм) (P -ветвь $00^0_1 \rightarrow 10^0_0$ перехода $^{13}\text{CO}_2$ -лазера). Можно отметить, что коэффициенты поглощения в области $909,09 \text{ см}^{-1}$ заметно меньше, чем в области $943,40 \text{ см}^{-1}$ (10,6 мкм).

Температурные зависимости коэффициента поглощения для линий P -ветви $943,40 \text{ см}^{-1}$ показаны на рис. 3.

Наиболее интересны измерения для линии $P14$. Сильная температурная зависимость коэффициента поглощения для этой линии связана с тем, что нижнее состояние соответствующего перехода в H_2O имеет достаточно высокую энергию ($\sim 6000 \text{ см}^{-1}$, вращательный переход $22_{8,15} \leftarrow 21_{5,16}$ основного колебательного состояния [4]). Населенность этого состояния резко меняется при изменении температуры, что и приводит к сильной температурной зависимости. Хорошее совпадение частоты лазерной линии с частотой вращательного перехода H_2O может быть использовано для диагностики высокотемпературных газовых смесей.

Заключение

Измеренные величины коэффициентов водяного пара в температурном диапазоне 890–1420 К нахо-

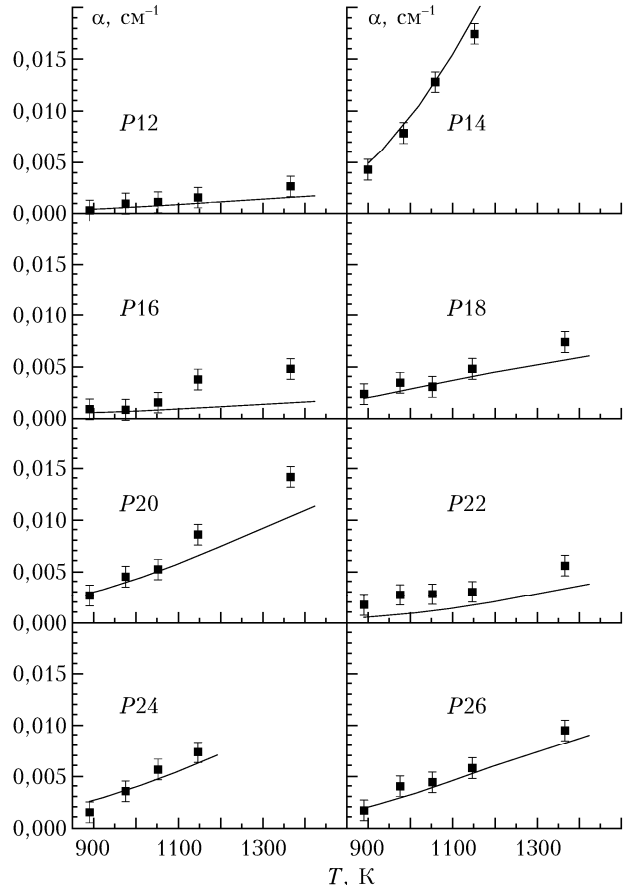


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента поглощения водяного пара на линиях P -ветви CO_2 -лазера

дятся в хорошем количественном согласии с данными *line-by-line* расчетов коэффициентов поглощения для тех же линий. Отдельные различия между экспериментом и расчетом, скорее всего, связаны с неучтенными погрешностями эксперимента. Наиболее сильная температурная зависимость коэффициента поглощения наблюдалась для линии $P14$, частота которой близка к частоте линии поглощения водяного пара, что может быть использовано при диагностике температуры газовых смесей, содержащих H_2O .

Расчетная часть статьи выполнена по Проекту IX.138.1.4. Программы ФНИ ГАН.

1. Chesnokov E.N., Panfilov V.N. Vibrational energy-transfer between ortho-modifications and para-modifications of $(\text{CH}_3\text{F})\text{-c-12}$ and $(\text{CH}_3\text{F})\text{-c-13}$ molecules // Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1977. V. 73. P. 2122.
2. Hill R.J., Lawrence R.S. Refractive index of water vapor in infrared windows // Infrared Phys. 1986. V. 26, N 6. P. 371–376.
3. Мицель А.А., Пташник И.В., Фирсов К.М., Фомин Б.А. Эффективный метод полинейного счета пропускания поглощающей атмосферы // Оптика атмосф. и океана. 1995. Т. 8, № 10. С. 1547–1548.
4. Rothman L.S., Gordon I.E., Barber R.J., Dothe H., Gamache R.R., Goldman A., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Tennyson J. HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V. 111, iss. 15. P. 2139–2150.
5. URL: http://rtweb.aer.com/continuum_frame.html (last access: 8.04.2018).

6. Мицель А.А., Фирсов К.М., Фомин Б.А. Перенос оптического излучения в молекулярной атмосфере. Томск: SST, 2001. 444 с.
7. Edwards D.P. GENLN2: A general *line-by-line* atmospheric transmittance and radiance model // Version 3.0

- Description and user's guide: NCAR Technical Note. National center for atmospheric research. Boulder. Colorado, 1992. 147 p.
8. Тимофеев Ю.М., Васильев А.В. Теоретические основы атмосферной оптики. СПб.: Наука, 2003. 474 с.

E.N. Chesnokov, A.M. Baklanov, E.N. Semashkin, Yu.N. Ponomarev, I.V. Ptashnik, Yu.V. Voronina.
Water vapor absorption coefficients at temperatures 890–1420 K at some lines of $^{12}\text{CO}_2$ and $^{13}\text{CO}_2$ lasers. Comparison of experimental measurements with *line-by-line* calculations.

The results of experimental measurements of H_2O absorption coefficients for some lines of $^{12}\text{CO}_2$ and $^{13}\text{CO}_2$ lasers at high temperatures are presented, as well as *line-by-line* calculated absorption coefficients. The measured and calculated H_2O absorption coefficients are compared.