

ИЗМЕРЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДА P20 (00°1—10°0) CO<sub>2</sub>  
И УДАРНОГО УШИРЕНИЯ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ  
С CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> И He

В. В. Данилов, Э. П. Кругляков, Е. В. Шунько

(Новосибирск)

Для колебательно-вращательного перехода P20 (00°1—10°0) CO<sub>2</sub> с использованием CO<sub>2</sub> ОКГ в качестве источника света измерена зависимость коэффициента поглощения от давления. Рассмотрен вопрос о систематической ошибке, обусловленной вкладом ударного уширения, при нахождении вероятности из экспериментальной кривой поглощения. Уточненное значение вероятности перехода  $A_{10^0,20}^{00^1,19} = 0.169 \text{ сек}^{-1}$ . Получены величины ударных полуширин для соударений типа CO<sub>2</sub> — CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> — N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> — He, которые при  $T = 300^\circ \text{ К}$  соответственно равны 3.28, 2.74, 2.27 *мгц/тор*.

**1. Некоторые свойства инверсной среды.** Характеристикой инверсной среды является разность заселенностей рабочих уровней. Обычно эта характеристика определяется через коэффициент усиления слабого сигнала

$$\alpha_0 = -\frac{\lambda^2}{8\pi} S(\nu_0) A_{v'J'}^{vJ} \left[ n_{v'J'} - n_{vJ} \frac{g_{v'J'}}{g_{vJ}} \right] \quad (1.1)$$

Применительно к молекулярной среде индексы  $v'$ ,  $J'$  характеризуют колебательный и вращательный уровень верхнего, а  $v$ ,  $J$  — нижнего состояний. Соответственно  $g_{v'J'}/g_{vJ}$  — отношение статистических весов. В рассматриваемом далее случае переходов по P-ветви

$$\frac{g_{v'J'}}{g_{vJ}} = \frac{2J-1}{2J+1}$$

Поскольку плотность инверсной заселенности пропорциональна  $[S(\nu_0) A_{v'J'}^{vJ}]^{-1}$ , точность, с которой может быть измерена инверсия, определяется тем, насколько надежно известны вероятность спонтанного испускания  $A_{v'J'}^{vJ}$  и форм-фактор  $S(\nu_0)$  в центре линии. В области малых давлений, когда можно пренебречь ударным уширением

$$S(\nu_0) = S_D(\nu_0) = \frac{1}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad (1.2)$$

При больших давлениях, практически при

$$\frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D} - \frac{\delta^\circ\nu_L}{\Delta\nu_D} p > 4$$

Здесь  $\delta^\circ\nu_L$  — ударная полуширина, отнесенная к единичному давлению

$$S(\nu_0) = S_L(\nu_0) = 1 / \pi \delta^\circ\nu_L p \quad (1.3)$$

В общем случае форм-фактор имеет вид

$$S(\nu_0) = S_\Sigma(\nu_0) = \eta(p) \frac{1}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad (1.4)$$

Зависимость  $\eta(p) = S_{\Sigma} / S_D$  от  $(\Delta\nu_L / \Delta\nu_D) \sqrt{\ln 2}$  изображена на фиг. 1. При фиксированной температуре среды величина  $\eta$  является функцией от ударной полуширины. Поэтому необходимо найти  $A_{vJ}^{v'J'}$  и  $\delta^{\circ}\nu_L$ .

В литературе приводятся значения вероятности спонтанного испускания  $A_{vJ}^{v'J'}$  для молекулы  $\text{CO}_2$ . Разброс существующих данных довольно велик. Значения величины  $A_{10^{\circ}}^{0,1,19}$  для молекулы  $\text{CO}_2$  лежат в интервале  $0.32 \text{ сек}^{-1}$  [1]  $\div$   $0,1 \text{ сек}^{-1}$  [2].

В [3] вероятности переходов определялись через интегральный коэффициент поглощения

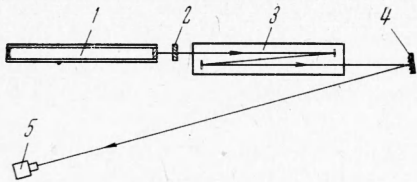
$$\int k_{\nu} d\nu = \frac{C}{8\pi\nu^2} n_{vJ} A_{vJ}^{v'J'} \frac{g_{v'J'}}{g_{vJ}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right] \approx \frac{c}{8\pi\nu^2} n_{vJ} A_{vJ}^{v'J'} \frac{g_{v'J'}}{g_{vJ}} \quad (1.5)$$

Применительно к молекуле  $\text{CO}_2$  наиболее точным является метод, в котором в качестве источника излучения используется  $\text{CO}_2$  ОКГ, работающий на одном вращательном переходе [4]. При использовании монохроматического источника излучения коэффициент поглощения (в центре линии) определяется выражением

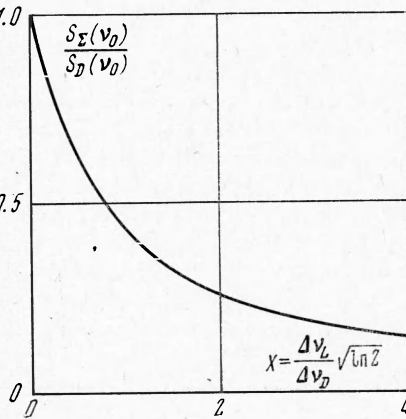
$$K_0 = -\frac{1}{l} \ln \frac{I}{I_0} = S(\nu_0) \int K_{\nu} d\nu \quad (1.6)$$

где  $I_0$  — мощность падающего излучения,  $I$  — мощность излучения, прошедшего в среде путь  $l$ . Эксперимент по нахождению  $A_{vJ}^{v'J'}$  сводится к измерению прозрачности  $I/I_0$  в центре линии поглощения в области малых давлений с последующим проведением касательной к кривой  $\ln I/I_0 = f(p)$ . Результаты измерений вероятностей перехода этим способом приведены в [4, 5].

Проведение касательной по экспериментальным точкам может привести к значительным систематическим ошибкам, поскольку в области давлений порядка нескольких *тор* нельзя пренебрегать вкладом ударного уширения в форм-фактор линии. Величина систематической ошибки имеет вид



Фиг. 2



Фиг. 1

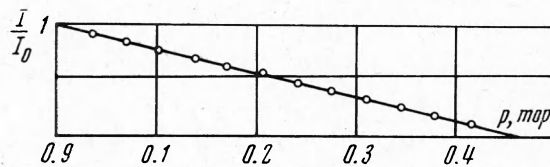
$$\frac{\Delta A_{vJ}^{v'J'}}{A_{vJ}^{v'J'}} \approx 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\delta^{\circ}\nu_L}{\Delta\nu_D} p$$

и при  $p \sim 2 \text{ тор}$  достигает  $\sim 25\%$ .

**2. Измерение вероятности перехода Р20 молекулы  $\text{CO}_2$ .** Измерения пропускания в данной работе осуществлены в области  $p < 0.5 \text{ тор}$ . Схема эксперимента изображена на фиг. 2. Источником излучения служил стабилизированный  $\text{CO}_2$  ОКГ 1 (длина 200 см, внутренний диаметр разрядной трубки 13 мм). Резонатор лазера образован сферическим зеркалом ( $R = 10 \text{ м}$ ) и плоскопараллельной германиевой пластинкой. После соответствующего ослабления фильтром 2 излучение вводилось в поглощающую ячейку, в качестве которой использовалась трехходовая кювета 3 с общей длиной пути  $l = 677 \text{ см}$ . Кювета предварительно откачивалась, после чего

с помощью прецизионного натекателя в нее медленно напускался газ. Давление в кювете измерялось калиброванным радиационным вакуумметром, сигнал с которого после усиления электрометрическим усилителем подавался на горизонтальный вход двухкоординатного самописца (M-100 «Симатик»). Система регистрации давлений обеспечивала хорошую линейность до  $p \approx 7 \text{ тор}$ . Одновременно на вертикальный вход самописца с детектора 5(Ge—Au) подавался сигнал, пропорциональный  $I/I_0$ .

Отражательная эшеллетная решетка 4 (50 штрих/мм) служила для идентификации перехода P20, на котором выполнены все эксперименты.



Фиг. 3

Расстояние от решетки до детектора 8 м. Аппаратурные погрешности складывались из  $\Delta p/p = 0.4\%$  и  $\Delta T/T = 0.07\%$ . Нелинейность системы регистрации  $\sim 0.1\%$ .

Эксперименты проводились в интервале температур 283—293.5° К, однако все

экспериментальные данные пересчитаны на 330° К.

Благодаря высокой стабильности ОКГ удалось осуществить измерения в области давлений  $p < 0.5 \text{ тор}$  (см. фиг. 3). Перед каждым циклом измерений лазер настраивался на максимальную мощность за счет поступательного перемещения германиевой пластинки. Такая настройка обеспечивала совмещение частоты генерации с центром линии поглощения. Каждая точка является результатом усреднения по 40 экспериментальным кривым. Вычисленная по углу наклона касательной вероятность перехода P20 приведена в табл. 1, в которой указаны наиболее достоверные данные других авторов для того же перехода.

Таблица 1

Авторы	[7]	[8]	[9]	Данная работа
$A_{10}^{00} 1.19$ $10^{0.20}$ $\text{сек}^{-1}$	$0.213 \pm 11\%$	$0.192 \pm 3.6\%$	$0.164 \pm 5\%$	$0.169 \pm 3\%$

В [7] ОКГ работал одновременно на трех переходах (P18, P20, P22).

**3. Ударное уширение столкновениями  $\text{CO}_2-\text{CO}_2$ .** В случае больших давлений, когда можно пренебречь вкладом доплеровского уширения, коэффициент поглощения в центре линии определяется выражением (1.6) с форм-фактором (1.3).

Эксперимент сводился к регистрации относительной прозрачности среды  $I/I_0$ , однако поскольку давление варьировалось в области  $p \lesssim 100 \text{ тор}$ , для его контроля при  $p > 7 \text{ тор}$  использовался образцовый моновacuумметр.

На фиг. 4 приведена полная экспериментальная кривая пропускания кюветы в зависимости от давления. (Результаты пересчитаны на 300° К). Вычисленное по пропусканию на плато кривой значение  $\delta^{\circ} \nu_L$  приведено в табл. 2.

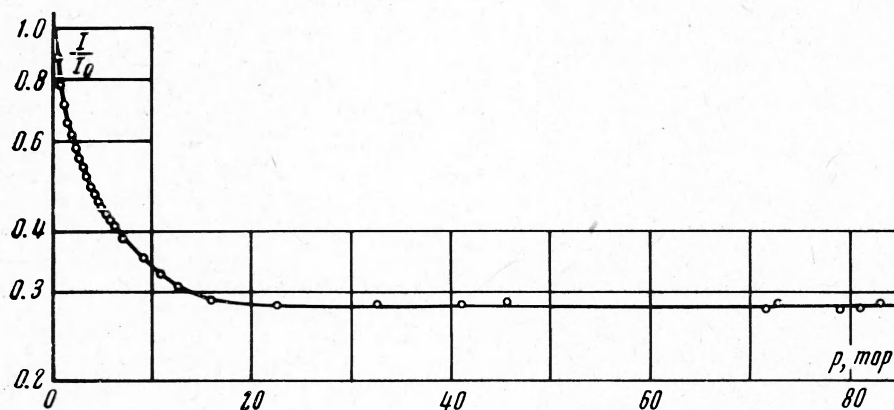
Результаты всех измерений, за исключением [5], хорошо согласуются между собой.

**4. Уширение столкновениями  $\text{CO}_2-\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2-\text{He}$ .** В данной работе определены ударные полуширины для столкновений  $\text{CO}_2-\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2-\text{He}$  на переходе P20. Для получения корректных результатов важна одно-

Таблица 2

Авторы	[*]	Результат Костюковского (по[*])	[*]	[*]	Данная работа
$\delta^{\circ}v_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ мгц/тор	$3.19 \pm (> 5\%)$	$3.32 \pm 7\%$	$3.12 \pm 10\%$	$5.2 \pm 3\%$	$3.28 \pm 4\%$

родность смеси. В данной работе перемешивание газов осуществлялось в отдельной камере с помощью мощного вентилятора, включившегося на несколько минут. Приготовленная таким способом смесь напускалась в рабочую кювету. При многократных повторениях эксперимента парциальный состав смеси поддерживался постоянным ( $p_{\text{CO}_2} / p_x = 1$ ).



Фиг. 4

Значение полуширины, приведенное к одной атмосфере в случае уширения посторонним газом, определяется соотношением

$$\delta^{\circ}v_{\text{CO}_2-x} = - \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_x} \left[ \frac{\int k_v dv}{P_{\text{CO}_2} \pi \cdot \ln I/I_0} + \delta^{\circ}v_{\text{CO}_2-\text{CO}_2} \right] \quad (4.1)$$

Таблица 3

Авторы	[*]	[*]	Данная работа
$\delta^{\circ}v_{\text{CO}_2-\text{N}_2}$ мгц/тор	$3.12 \pm 10\%$	—	$2.74 \pm 7\%$
$\delta^{\circ}v_{\text{CO}_2-\text{He}}$ мгц/тор	$2.38 \pm 10\%$	—	$2.27 \pm 7\%$
$\frac{\delta^{\circ}v_{\text{CO}_2-\text{N}_2}}{\delta^{\circ}v_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}}$	$1 \pm 20\%$	$0.75 \pm 4\%$	$0.84 \pm 11\%$
$\frac{\delta^{\circ}v_{\text{CO}_2-\text{He}}}{\delta^{\circ}v_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}}$	$0.76 \pm 20\%$	$0.59 \pm 4\%$	$0.69 \pm 11\%$

Здесь  $\delta^{\circ}v_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$  и  $\delta^{\circ}v_{\text{CO}_2-X}$  в  $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ . Из (4.1) следует, что  $\delta^{\circ}v_{\text{CO}_2-X}$  определяется с наименьшей точностью, поскольку ошибка в определении полуширины включает в себя ошибки определения вероятности перехода и  $\delta^{\circ}v_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ .

В табл. 3 включены результаты, относящиеся к уширению азотом и гелием, полученные в [7, 8] и в данных экспериментах. Все величины даны для  $T = 300^{\circ} \text{К}$ . С учетом ошибок эксперимента в табл. 3 данные согласуются между собой. Небольшое расхождение, выходящее за пределы погрешностей, возникает при сравнении величины  $\delta v_{\text{CO}_2-\text{He}} / \delta v_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$ , полученной в [8] и в данной работе. Причина расхождения неясна.

Авторы благодарны В. К. Конюхову за интерес к работе и ценные обсуждения.

Поступила 5 V 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Che J e n C h e n. Pumping mechanism of  $\text{CO}_2$  laser and formation rate of  $\text{CO}_2$  from  $\text{CO}$  and  $\text{O}$ . J. Appl. Phys., 1971, vol. 42, No. 3, pp. 1016—1020.
2. W i t t e m a n W. J. Inversion mechanisms, Population densities and coupling — out of a highpower molecular laser. Philips Res. Repts, 1966, vol. 21, No. 2.
3. B u r c h D. E., G r y v n a k D. A., W i l l i a m s D. Total absorptance of carbon dioxide in the infrared. Appl. Optics, 1962, vol. 1, No. 6.
4. M c C u b b i n T. K. Jr., D a r o n e R., S o r r e l l J. Determination of vibration-rotational line strengths and widths in  $\text{CO}_2$  using a  $\text{CO}_2 - \text{N}_2$  laser. Appl. Phys. Letters, 1966, vol. 8, No. 5.
5. R o s s e t t i C., B a r c h e w i t z P. Spectroscopie moléculaire avec source laser. Détermination du moment de transition vibrationnel et des largeurs des raies de vibration-rotation de la transition  $v_3 \rightarrow v_1$  de  $\text{CO}_2$ . C. r. Acad. Sci., Ser. B, 1966, t. 262, No. 18.
6. D r a y s o n S. R., Y o u n g C. Band strength and line half-width of the  $10.4 \mu$   $\text{CO}_2$  band. J. Quant. Spectroscop. and Radiat. Trans., 1967, vol. 7, No. 6.
7. G e r r y E. T., L e o n a r d D. A. Measurement of  $10,6 \mu$   $\text{CO}_2$  laser transition probability and optical broadening cross sections. Appl. Phys. Letters, 1966, vol. 8, No. 9, p. 227.
8. P a t t y R. R., M a n n i n g E. R., G a r d n e r J. A. Determination of self-broadening coefficients of  $\text{CO}_2$  using  $\text{CO}_2$  laser radiation at  $10,6 \mu$ . Appl. Optics, 1968, vol. 7, No. 11.