

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТЕЙ СПОНТАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И КОЭФФИЦИЕНТОВ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОГО УШИРЕНИЯ ЛИНИЙ ЛАЗЕРНЫХ ПЕРЕХОДОВ МОЛЕКУЛЫ $\text{CO}_2$

<sup>1</sup>К.И.Аршинов, <sup>1</sup>М.К.Аршинов, <sup>2</sup>В.В.Невдах

<sup>1</sup>Институт технической акустики, Витебск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова, Минск, Беларусь

**Введение.** Использование многочастотной лазерной диагностики атмосферы промышленных зон и нагретых газообразных продуктов сжигания топлив с помощью перестраиваемого  $\text{CO}_2$ -лазера с целью определения концентрации углекислого газа и его температуры требует знания значений спектроскопических констант для соответствующих линий поглощения молекулы  $\text{CO}_2$  и их температурных зависимостей [1-3]. Приводимые в литературе значения вероятностей спонтанного излучения  $A(J)$  и коэффициентов столкновительного уширения  $\gamma(J)$  для линий переходов  $[10^0 0,02^0 0]_1-00^0 1$  молекулы  $\text{CO}_2$ , как правило, измерены при комнатной температуре [4-7].

Цель настоящей работы – разработать методику и определить величины  $A(J)$  и  $\gamma(J)$  из результатов экспериментально измеряемых величин ненасыщенного коэффициента поглощения (КП) в чистом  $\text{CO}_2$  при различных температурах и давлениях, соответствующих доплеровскому и лоренцевскому контурам линий поглощения.

**Эксперимент.** Экспериментальная установка для измерения коэффициентов поглощения в газах на линиях генерации стабилизированного  $\text{CO}_2$ -лазера, перестраиваемого по линиям основных лазерных переходов  $00^0 1-[10^0 0,02^0 0]_{1,II}$  подробно описана в [8,9]. Погрешность определения давления газа в области малых давлений ( $p < 2$  Торр) составляла  $\Delta p = \pm 0.07$  Торр. Температура газа в измерительной кювете поддерживалась с точностью  $\Delta T = \pm 0.4^\circ\text{C}$  (диапазон  $20^\circ\text{C} \leq T \leq 150^\circ\text{C}$ ) и  $\Delta T = \pm 0.9^\circ\text{C}$  (диапазон  $200^\circ\text{C} \leq T \leq 400^\circ\text{C}$ ). Погрешность измерения КП не превышала  $\Delta\alpha = \pm 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$  (диапазон  $20^\circ\text{C} \leq T \leq 150^\circ\text{C}$ ) и  $\Delta\alpha = \pm 8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$  (диапазон  $200^\circ\text{C} \leq T \leq 400^\circ\text{C}$ ).

Вследствие использования в качестве источника излучения  $\text{CO}_2$ -лазера низкого давления со стабилизацией частоты генерируемого излучения по максимуму контура усиления, можно с высокой точностью считать, что измерения КП проводятся на центральных частотах линий генерации лазера. В этом случае выражение для КП молекул  $\text{CO}_2$  на центральной частоте соответствующей резонансной линии поглощения может быть представлено в виде

$$\alpha_{nm}(J,0) = \frac{N_c A(J) \lambda_0^2 g_m}{8\pi} Q_v^{-1} Q_{Rm}^{-1} \left\{ \exp\left[-\frac{\omega_n + B_n J(J+1)}{T}\right] - \exp\left(-\frac{\omega_m + B_m C_1}{T}\right) \right\} F_{nm}(J,0) \quad (1)$$

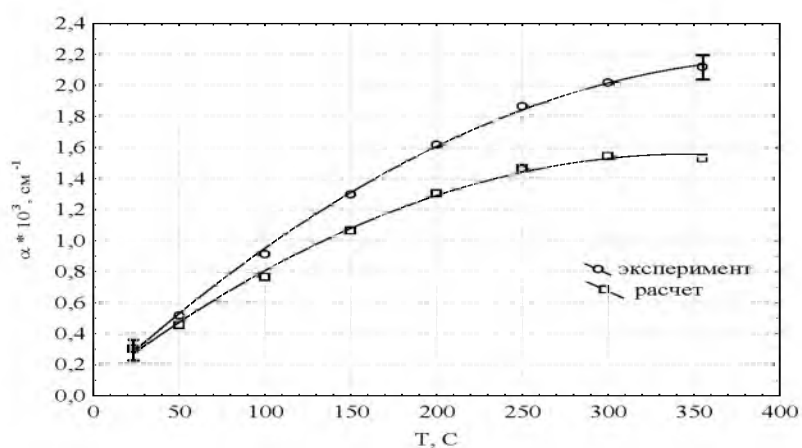
где индекс  $n$  соответствует нижнему колебательно-вращательному уровню, а  $m$  верхнему, соответственно;  $N_c$  – плотность молекул  $\text{CO}_2$ ;  $g_m = 2J-1$ ,  $C_1 = J(J-1)$  – для линий  $P$ -ветви,  $g_m = 2J+3$ ,  $C_1 = (J+1)(J+2)$  – для линий  $R$ -ветви;  $\lambda_0$  – длина волны, соответствующая центру  $J$ -ой линии поглощения;  $Q_v = [1 - \exp(-\frac{1997K}{T})]^{-1} [1 - \exp(-\frac{960K}{T})]^{-2} [1 - \exp(-\frac{3380K}{T})]^{-1}$  – колебательная и  $Q_{Rm} = (2hcB_m/kT)^{-1}$  – вращательная статистические суммы молекул  $\text{CO}_2$  соответственно;  $\omega_n = \omega_{100} = 1388.3 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_m = \omega_{001} = 2349.3 \text{ см}^{-1}$  – энергии,  $B_n = B_{100} = 0.39018783 \text{ см}^{-1}$  и  $B_m = B_{001} = 0.38714044 \text{ см}^{-1}$  – вращательные постоянные рассматриваемых уровней [10];  $F_{nm}(J,0)$  – форм-фактор в центре  $J$ -ой линии поглощения.

При небольших давлениях углекислого газа ( $p < 1$  Торр), когда линии поглощения имеют неоднородно-уширенный или доплеровский контур,  $F_D(J,0) = \lambda_0 \sqrt{M_c/2\pi kT}$ , где  $M_c$  – масса молекулы  $\text{CO}_2$ . Из выражения (1) видно, что если измерить КП при таких условиях, то можно определить коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения  $A(J)$ .

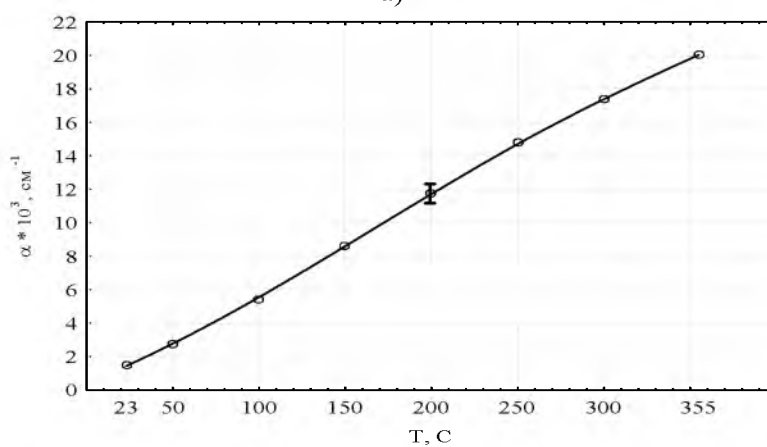
При давлениях газа  $p > 50$  Торр контур линии поглощения является лоренцевским и  $F_L(J,0) = 1/\pi \Delta \nu_L$ , где  $\Delta \nu_L = 0.5\gamma p$  – столкновительная полуширина линии поглощения,  $\gamma$  – коэффициент столкновительного уширения линии поглощения в чистом  $\text{CO}_2$ ,  $p$  – давление газа. Измерив КП при таких условиях и, зная значение  $A(J)$ , можно определить параметр  $\gamma$ .

На рис. 1 и 2 представлены результаты измерений КП на линиях  $10P22$  и  $10R22$  при давлениях 1 Торр (рис. 1а и 2а) и 100 Торр (рис. 1б и 2б) в диапазоне температур от  $23^\circ\text{C}$  до  $355^\circ\text{C}$ . Определенные по этим результатам температурные зависимости коэффициентов столкновительного уширения  $\gamma(T)$  представлены на рисунках 1в и 2в.

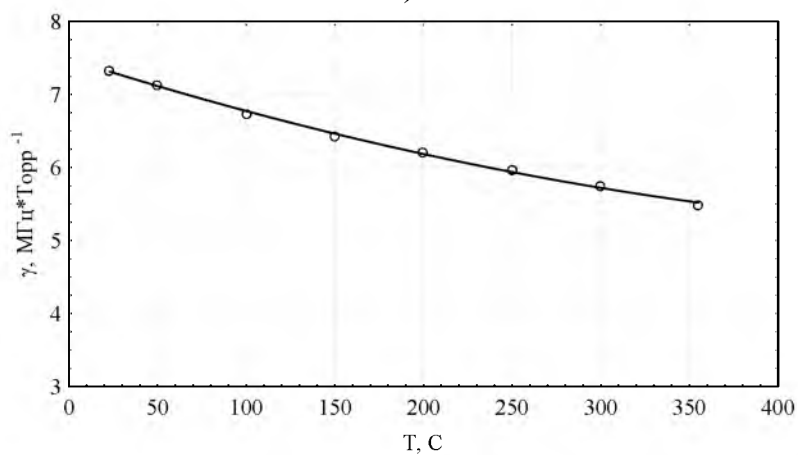
Получено, что при  $T = 23^\circ\text{C}$  КП на линии  $10P22$  равен  $\alpha = (0.307 \pm 0.05) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ . Из (1) следует, что такому КП соответствует величина  $A = 0.177 \text{ с}^{-1}$ . Для линии  $10R22$  получены  $\alpha = (0.327 \pm 0.05) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  и  $A = 0.192 \text{ с}^{-1}$ , соответственно.



а)

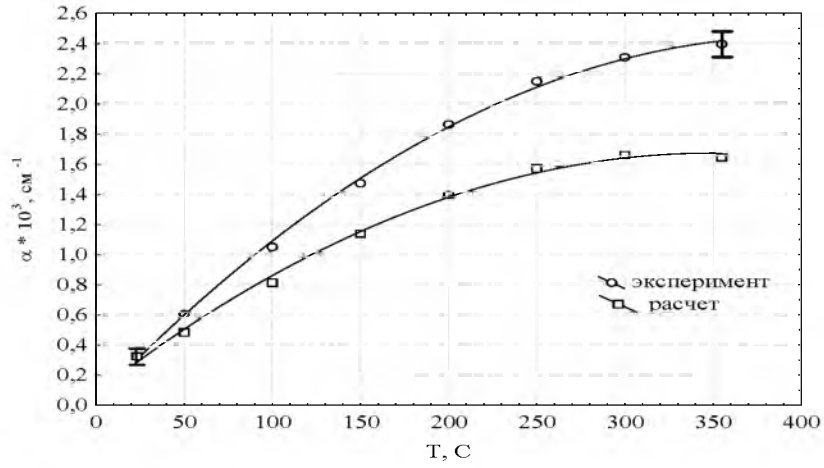


б)

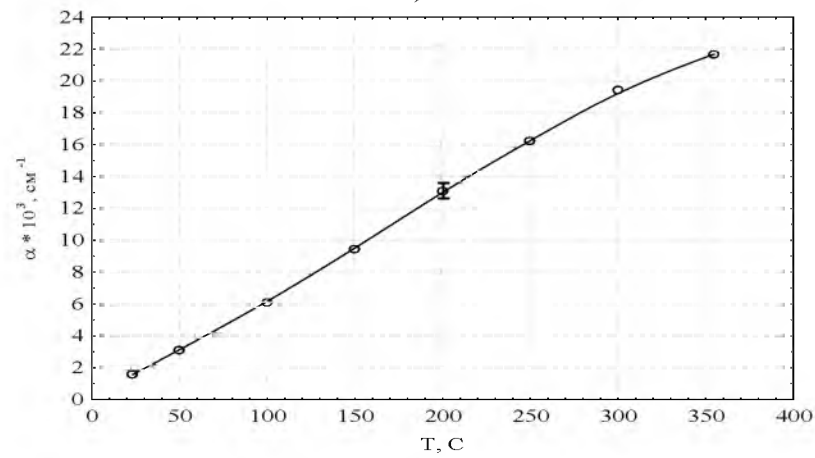


в)

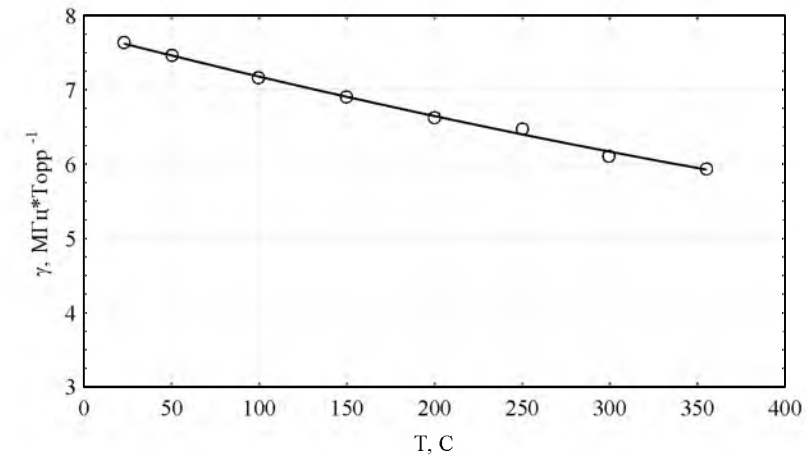
Рис.1. Линия P22 перехода  $[10^0 0,02^0 0]_1 - 00^0 1$  молекулы  $\text{CO}_2$ : а) измеренная и рассчитанная температурные зависимости коэффициента поглощения  $\text{CO}_2$  при давлении 1 Торр; б) измеренная температурная зависимость коэффициента поглощения  $\text{CO}_2$  при давлении 100 Торр; в) полученная из измеренных зависимостей а) и б) температурная зависимость коэффициента  $\gamma$ .



а)



б)



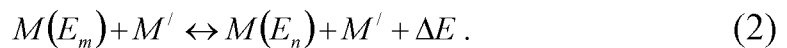
в)

Рис. 2 Линия R22 перехода  $[10^0, 02^0 0]_1 - 00^0 1$  молекулы  $\text{CO}_2$ : а) измеренная и рассчитанная температурные зависимости коэффициента поглощения  $\text{CO}_2$  при давлении 1 Торр; б) измеренная температурная зависимость коэффициента поглощения  $\text{CO}_2$  при давлении 100 Торр; в) полученная из измеренных зависимостей а и б температурная зависимость коэффициента  $\gamma$

На рис. 1а и 2а также представлены зависимости КП от  $T$ , рассчитанные по формуле (1) с использованием полученных при  $T=23^\circ\text{C}$  значений коэффициентов  $A$ . Видно, что различия между измеренными и рассчитанными зависимостями КП увеличиваются с ростом температуры. Такое поведение можно было бы объяснить вкладом в измеряемые КП поглощений на линиях расположенных выше горячих переходов, контура которых перекрываются с линиями основных переходов. Однако, оценки показывают, что при  $T=700^\circ\text{C}$  и  $p=1$  атм на линии 10P22 этот вклад составляет  $\sim 1.9\%$ , а на линии 10R22  $\sim 0.2\%$ , т.е. вклад линий горячих переходов в величины измеренных КП незначителен и из (1) следует, что единственной причиной полученного расхождения может быть только зависимость вероятностей спонтанного излучения  $A$  от температуры. Этот вопрос обсуждается в следующем разделе.

**Обсуждение результатов.** Рассмотрим систему, состоящую из молекул с плотностью  $N$  и их теплового излучения. Пусть каждая молекула имеет уровни  $m$  и  $n$  с энергиями  $E_m$  и  $E_n$  соответственно, причем  $E_m - E_n = h\nu$ . Молекулы находятся в состоянии термодинамического равновесия с тепловым излучением плотностью энергии  $\rho(\nu, T)$  (здесь и далее рассматривается плотность энергии теплового излучения в единичном спектральном интервале) при температуре  $T$ . В такой системе может происходить взаимодействие молекул между собой, возникающее в результате их теплового движения, а также взаимодействие молекул с излучением.

Молекула, находящаяся на верхнем уровне  $m$ , в результате взаимодействия с другой молекулой может с вероятностью  $D_{mm}$  перейти на нижний уровень  $n$ , а разность энергии уровней  $\Delta E = E_m - E_n$  может пойти на изменение кинетической энергии взаимодействующих молекул. Возможен и обратный процесс преобразования кинетической энергии взаимодействующих молекул в их внутреннюю энергию. В результате такого процесса молекула с вероятностью  $D_{nn}$  может перейти с нижнего уровня  $n$  на верхний уровень  $m$ . Это так называемые неоптические процессы, или безизлучательные переходы, которые можно представить в виде следующей реакции:



Наряду с безизлучательными переходами, взаимодействие молекул может стимулировать и оптические, или излучательные переходы. Нет никаких физических ограничений на возможность, например, следующего процесса: молекула, находящаяся на верхнем уровне  $m$ , взаимодействует с другой молекулой, в результате чего она с вероятностью  $A_{mm}^*$  пере-

ходит в нижнее состояние  $n$ , увеличивая энергию теплового излучения на величину  $h\nu = E_m - E_n$ . По аналогии с реакцией (2) можно записать

$$M(E_m) + M' \leftrightarrow M(E_n) + M' + h\nu. \quad (3)$$

В реакции (3) прямой процесс – это процесс испускания теплового излучения с вероятностью  $A_{mn}^*$ , а обратный процесс – это процесс поглощения излучения с вероятностью  $B_{nm}^* \rho(\nu, T)$ . Излучение, появившееся в результате прямого процесса в реакции (3) будем называть вынужденным тепловым излучением, а соответствующие переходы – тепловыми излучательными переходами.

Молекула, находящаяся на верхнем уровне  $m$ , может также взаимодействовать с резонансным излучением на частоте  $\nu$ , определяемой из условия  $h\nu = E_m - E_n$ , и совершать вынужденный излучательный переход на нижний уровень  $n$  с вероятностью  $B_{nm}^* \rho(\nu, T)$ , увеличивая плотность теплового излучения на этой частоте на величину  $h\nu$ . Этот процесс можно представить в виде

$$M(E_m) + \rho(\nu, T) \leftrightarrow M(E_n) + \rho(\nu, T) + h\nu. \quad (4)$$

Так как в рассматриваемой системе все процессы происходят одновременно, а состояние термодинамического равновесия в любой момент времени характеризуется одной и той же плотностью энергии теплового излучения  $\rho(\nu, T)$ , то можно считать, что обратным процессом в реакции (4) будет поглощение излучения молекулой с вероятностью  $B_{nm}^* \rho(\nu, T)$ .

Из реакций (3) и (4) видно, что оба излучательных перехода являются вынужденными, но отличаются объектами, с которыми взаимодействует возбужденная молекула.

В соответствии с принципом детального равновесия состояние термодинамического равновесия в любой системе реализуется только тогда, когда число переходов обусловленных прямым процессом будет равно числу переходов обусловленных обратным процессом для каждой из протекающих в системе реакций (см., например, стр. 585 [11]). Можно сказать, что равновесие в системе должно обеспечиваться каждой протекающей в ней реакцией. В противном случае в системе могут возникнуть направленные движения и потоки энергии, и система будет неравновесной. В рассматриваемом случае действие каждой из реакций (2)–(4) может поддерживать состояние термодинамического равновесия в системе, т.е. действие каждой из этих трех реакций может поддерживать в молекулах больцмановское распределение населенностей по уровням энергии и постоянную плотность энергии теплового излучения, поэтому, рассматривая для простоты невырожденные уровни, можно записать:

для реакции (2)

$$\frac{D_{mn}}{D_{nm}} = \exp(h\nu/kT), \quad (5)$$

для реакции (3)

$$\frac{A_{mn}^*}{B_{nm}^* \rho(\nu, T)} = \exp(h\nu/kT), \quad (6)$$

для реакции (4)

$$\frac{B_{mn}^*}{B_{nm}^*} = \exp(h\nu/kT). \quad (7)$$

Из (6) получаем выражение для плотности энергии теплового излучения в виде

$$\rho(\nu, T) = \frac{A_{mn}^*}{B_{nm}^*} \exp(-h\nu/kT). \quad (8)$$

Из (8) следует, что плотность энергии излучения черного тела выражается только через вероятность тепловых излучающих переходов, т.е., что все излучение черного тела – это излучение, испущенное в результате тепловых излучающих переходов.

С учетом (7) выражение (6) можно представить в виде:

$$A_{mn}^* = B_{nm}^* \rho(\nu, T). \quad (9)$$

Из (9) следует, что в условиях термодинамического равновесия вероятность теплового излучательного перехода на любой частоте  $\nu$  равна вероятности вынужденного резонансного перехода под действием теплового излучения плотностью энергии  $\rho(\nu, T)$  и характер теплового излучения тела не зависит от величины его температуры. Это естественный вывод, согласующийся с известными экспериментальными данными по тепловому излучению, согласно которым, свойства теплового равновесного излучения не зависят от величины равновесной температуры.

Известно, что при увеличении температуры тела плотность энергии его теплового излучения растет и  $\rho(\nu, T) \rightarrow \infty$  при  $T \rightarrow \infty$ . Из (8) следует, что для выполнения этого условия необходимо, чтобы отношение коэффициентов  $A_{mn}^*/B_{nm}^*$  являлось функцией температуры и  $A_{mn}^*/B_{nm}^* \rightarrow \infty$  при  $T \rightarrow \infty$ .

Будем считать, что плотность энергии теплового излучения абсолютно черного тела описывается формулой Планка (см. стр. 265 в [12])

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (10)$$

Из сравнения (8) и (10) получаем выражение для отношения коэффициентов  $A_{mn}^*/B_{nm}^*$  в виде

$$\frac{A_{mn}^*}{B_{nm}^*} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (11)$$

Из выражений (7) и (11) видно, что отношения коэффициентов  $B_{mn}^*/B_{nm}^*$  и  $A_{mn}^*/B_{nm}^*$ , а также коэффициент  $A_{mn}^*$  зависят от температуры. Причем, при  $h\nu \ll kT$  из (7) следует, что

$$B_{mn}^* = B_{nm}^*, \quad (12)$$

а из (11) следует, что

$$\frac{A_{mn}^*}{B_{nm}^*} = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \cdot (h\nu + kT). \quad (13)$$

При  $h\nu \gg kT$  из (11) следует, что

$$\frac{A_{mn}^*}{B_{nm}^*} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}, \quad (14)$$

т.е. не зависящие от температуры соотношения (12) и (14) между коэффициентами  $A_{mn}^*$ ,  $B_{mn}^*$  и  $B_{nm}^*$  получаются из соотношений (7) и (11), как соответствующие предельные случаи.

Следует отметить, что независящие от температуры отношения соответствующих коэффициентов Эйнштейна были получены именно для предельных условий [13].

Таким образом, корректное использование принципа детального равновесия приводит к выводу, что вероятности спонтанного излучения  $A(J)$  зависят от температуры. Учет такой зависимости для основных и горячих переходов позволяет объяснить наблюдаемое различие между измеренными температурными зависимостями КП и рассчитанными, в обычно используемом предположении о независимости вероятностей  $A(J)$  от температуры.

**Заключение.** Представлена методика определения вероятностей спонтанного излучения  $A$  и коэффициентов столкновительного уширения  $\gamma$  линий поглощения молекулы  $\text{CO}_2$ , резонансных с линиями генерации перестраиваемого  $\text{CO}_2$ -лазера, а также результаты измерений температурных зависимостей ненасыщенных коэффициентов поглощения в чистом углекислом газе при давлениях, обеспечивающих неоднородное и однородное уширение контуров линий поглощения. Определены значения спектроскопических констант  $A$  и  $\gamma$  для рассмотренных линий. Получено, что измеренные температурные зависимости КП можно объяс-



нить только зависимостями вероятностей спонтанного излучения от температуры. На основе принципа детального равновесия проанализированы процессы, протекающие в термодинамически равновесной системе, состоящей из молекул и их теплового излучения. Показано, что все тепловое излучение появляется только в результате тепловых излучательных переходов – оптических переходов, причиной которых является взаимодействие молекул при их тепловом движении. Вероятность таких оптических переходов зависит от температуры. Характер теплового излучения тела не зависит от величины его температуры. Получены новые, зависящие от температуры, соотношения между коэффициентами для тепловых излучающих переходов, поглощения и вынужденного резонансного излучения. Показано, что не зависящие от температуры соотношения между коэффициентами Эйнштейна  $A_{mn}$ ,  $B_{mn}$  и  $B_{nm}$  являются предельными случаями зависящих от температуры соотношений между новыми коэффициентами  $A_{mn}^*$ ,  $B_{mn}^*$  и  $B_{nm}^*$ .

1. Аршинов К.И., Лешенюк Н.С., Невдах В.В. // ЖПС. 2001. Т.68, №6. С.723-728.
2. Артемьев В.В., Аршинов К.И., Лешенюк Н.С., Невдах В.В. // Оптика и спектроскопия. 2004. Т.96, №6, С.1004-1008.
3. Аршинов К.И., Аршинов М.К., Невдах В.В., Перен М., Софьяни А., Яснов В.В. // ЖПС. 2007. Т.74, № 6. С.810-815.
4. Ачасов О.В., Кудрявцев Н.Н., Новиков С.С., Солоухин Р.И., Фомин Н.А. Диагностика неравновесных состояний в молекулярных лазерах. Минск.: Наука и техника, 1985. 208 с.
5. Невдах В.В. // Квантовая электроника. 1984. Т.11, №8. С.1622-1627.
6. Бирюков А.С., Волков А.Ю., Кудрявцев Е.М., Сериков Р.И. //Квантовая электроника. 1976. Т.3, №8. С.1748-1754.
7. Аршинов К.И., Лешенюк Н.С., Невдах В.В. // Квантовая электроника. 1998. Т.25, №8. С.679-682.
8. Аршинов К.И., Каблуков Н.Г., Тихонов Ф.В. // ПТЭ. 1996. №1. С.103-109.
9. Аршинов К.И., Каблуков Н.Г., Лешенюк Н.С. // ПТЭ. 1991. №1. С.237-238.
10. Bridges T.J., Chang T.Y. // Phys. Rev. Lett. 1969. Vol. 22. P. 811.
11. Физическая энциклопедия. Т. 1. Гл. ред. А.М. Прохоров, Москва, Советская энциклопедия, 1988. 507 с.
12. Планк М. Избранные труды. М.: Наука, (1975). 788 с.
13. Эйнштейн А. Собрание научных трудов, Т.3. Москва, Наука, 1966. 650 с.