

УДК 533.9

## МОДЕЛИРОВАНИЕ АБСОРБЦИОННОГО КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА $CO_2$ В ОБЛАСТИ 4,5 МКМ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

С. Н. Андреев, С. Ю. Савинов

*На примере моделирования абсорбционного колебательно-вращательного спектра  $CO_2$  в области 4,5 мкм рассмотрено решение проблемы интерпретации сложных молекулярных ИК спектров, возбуждаемых в неравновесных условиях.*

Серьезная проблема, с которой приходится сталкиваться при диагностике разного рода объектов по молекулярным ИК спектрам, связана со сложностями в идентификации спектральных линий. Как правило, такого рода спектры состоят из большого числа переналоженных полос, соответствующих переходам из разных колебательных состояний. Это общая в спектроскопии молекул проблема резко усугубляется при отсутствии в объекте термического равновесия. Такая ситуация реализуется в низкотемпературной плазме, для которой характерен заметный отрыв колебательной температуры от газовой, а каждая колебательная мода характеризуется своей колебательной температурой.

Для решения проблемы идентификации целесообразно применять специализированные компьютерные программы, позволяющие моделировать молекулярные ИК спектры в неравновесных условиях и проводить сравнение экспериментального и рассчитанного спектров непосредственно на экране монитора.

Нами была разработана программа для IBM PC-совместимых компьютеров, позволяющая моделировать абсорбционный колебательно-вращательный спектр молекулы  $CO_2$  в области 4,5 мкм. Область 4,5 мкм соответствует одноквантовым колебательным переходам  $V_1 V_2^l V_3 \rightarrow V_1 V_2^l (V_3 + 1)$  ( $V_1, V_2$  и  $V_3$  – квантовые числа симметричной, деформационной и антисимметричной колебательных мод, соответственно,  $l$  – квантовое число углового момента деформационной моды). На рис. 1 представлен фрагмент

схемы переходов между нижними колебательными состояниями молекул основного изотопа в указанной спектральной области. Видно, что в эту область попадает большое число "горячих" колебательных полос поглощения. Это дает возможность при регистрации спектров поглощения с высоким разрешением в относительно узком спектральном диапазоне получать информацию о заселенности многих колебательно-вращательных уровней молекул. С этой точки зрения область 4,5 мкм представляется наиболее информативной для изучения процессов, идущих с участием молекул  $CO_2$  с высоким уровнем колебательного возбуждения. С другой стороны легко понять, что проблема идентификации линий в этой области спектра характеризуется наибольшей сложностью. В качестве примера на рис. 2 представлен фрагмент спектра молекулы  $CO_2$  в газовом разряде, полученный нами на диодном спектрометре [1]. На участке всего в  $0,72 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются линии, относящиеся к 18 колебательным переходам.

Область 4,5 мкм удобна и с технической точки зрения. Здесь хорошо работают частотно-перестраиваемые диодные лазеры на основе солей свинца ( $PbSSe$ ), имеющие наилучшие характеристики из всех диодных лазеров среднего ИК диапазона, а также чувствительные и достаточно быстродействующие фотодиоды из антимонида индия ( $InSb$ ). Это позволяет создавать на их основе абсорбционные лазерные спектрометры, обеспечивающие разрешение на уровне  $\Delta\nu \approx 10^{-4} \dots 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ . При работе с диодными спектрометрами проблема идентификации спектральных линий заметно усложняется, т.к. запись спектра происходит кусочно-непрерывно и полный спектр набирается обычно из фрагментов шириной в единицы и даже доли обратных сантиметров.

В созданной программе широко использованы результаты экспериментальных исследований спектра углекислого газа. Введены данные о значениях энергии и молекулярных спектроскопических константах ( $G_v, B_v, D_v$  и  $H_v$ ) свыше 300 колебательных состояний всех изотопических модификаций молекулы  $CO_2$ . Указанные величины брались из работ [2, 3]. Программа позволяет рассчитывать спектральную зависимость пропускания и идентифицировать колебательно-вращательные линии в области длин волн 4,5 мкм. Диапазон изменения квантовых чисел –  $V_1 = 0 \dots 3, V_2 = 0 \dots 7, V_3 = 0 \dots 5, l = 0 \dots 6, J = 0 \dots 99$  ( $J$  – вращательное квантовое число).

Расчет ведется при следующих предположениях:

распределение молекул по вращательным уровням – больцмановское с температурой  $T_g$ , совпадающей с газовой;

распределение молекул по колебательным состояниям – больцмановское, причем каждая колебательная мода характеризуется своей колебательной температурой;

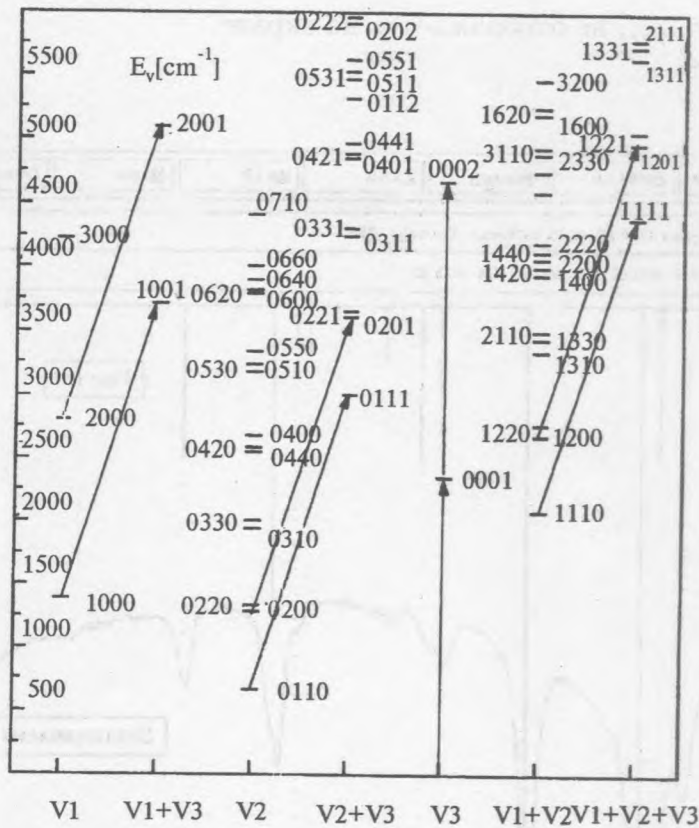


Рис. 1. Фрагмент оптических колебательных одноквантовых переходов молекулы  $C^{12}O_2^{16}$  в области  $4.5 \pm 0.2$  мкм.

соотношение плотностей изотопических модификаций – равновесное. Величины, необходимые для вычисления коэффициентов поглощения – квадрат матричного элемента колебательного перехода  $|R_v|^2$ , факторы Хенля – Лондона  $L(J, l)$  и Хермана – Уоллиса  $F(m)$  получены в основном из [2].

В качестве исходных параметров используются:

парциальное давление  $CO_2$ ;

длина оптического пути;

значение газовой и колебательных температур ( $T_g, T_1, T_2, T_3$ );

диапазон частот или искомая колебательно-вращательная линия.

Программа дает возможность проводить сравнение экспериментального и рассчитанного пропускания непосредственно на экране монитора. При визуализации расчетно-

го спектра устанавливается пороговый уровень пропускания  $\tau_{\text{порог}}$ . Линии, для которых пропускание  $\tau > \tau_{\text{порог}}$ , не отображается на экране.

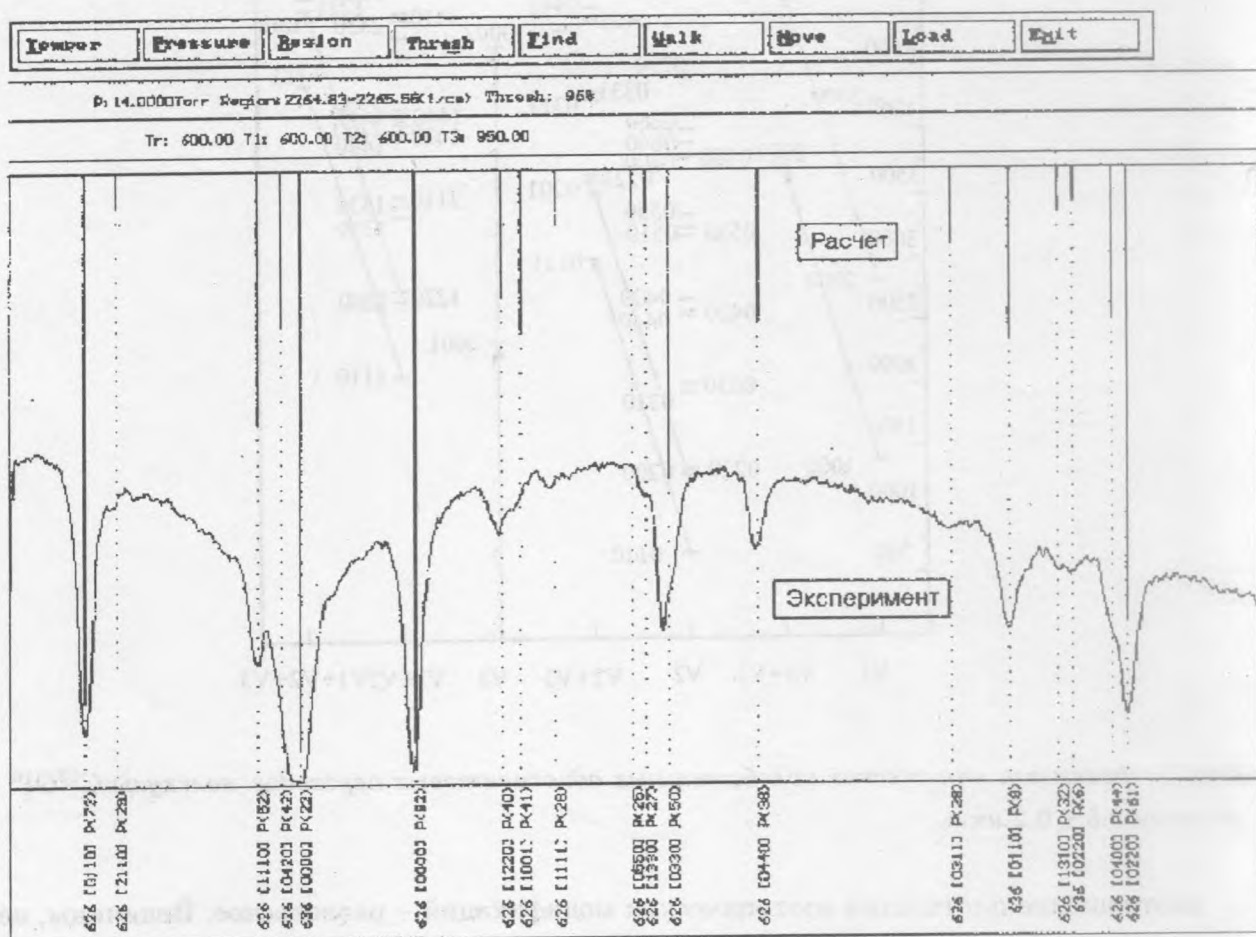


Рис. 2. Копия экрана монитора при работе программы: экспериментальное и расчетное пропускание  $\text{CO}_2$  в тлеющем разряде.

На рис. 2 представлена копия экрана монитора при работе программы – экспериментальное и расчетное пропускание двуокиси углерода в диапазоне частот  $2264,83 - 2265,55 \text{ см}^{-1}$  в тлеющем разряде при давлении  $\text{CO}_2 P = 14 \text{ торр}$ , токе  $I = 5 \text{ мА}$ , длине оптического пути  $L = 10 \text{ см}$  и диаметре разрядной трубки  $\varnothing = 5 \text{ мм}$ . Экспериментальный спектр получен на автоматизированном диодном лазерном спектрометре с разрешением  $\Delta\nu \approx 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ .



Длина сплошных вертикальных линий на расчетном спектре пропорциональна интегральному поглощению на соответствующих колебательно-вращательных переходах, частотный масштаб по горизонтали – линейный.

Использована следующая система обозначений спектральных линий: первые три цифры обозначают изотопический состав молекулы (626 –  $O^{16}C^{12}O^{16}$ , 636 –  $O^{16}C^{13}O^{16}$  и т.д.), следующие четыре цифры – нижний колебательный уровень (например, 1220 соответствует состоянию  $12^2_0$ ), последние индексы – вращательный переход. Сопоставление экспериментальных данных с расчетом позволяет однозначно и с высокой точностью провести интерпретацию наблюдаемого спектра.

Для работы с программой необходима предварительная информация о параметрах, используемых в качестве исходных. Парциальное давление  $CO_2$  и длина оптического пути, как правило, известны. Диапазон исследуемых частот обычно известен с точностью  $1\text{ см}^{-1}$ . Как правило, не известны значения температур  $T_g, T_1, T_2, T_3$ . Наш опыт показывает, что для однозначной идентификации линий вполне достаточно знать величины  $T_g, T_1, T_2$  и  $T_3$  с точностью 20–30%.

На практике работа с программой осуществляется следующим образом. На первом этапе полагаем  $T_g = T_1 = T_2 = T_3 = T_0$ . Начиная со значения  $T_0$ , совпадающего с комнатной температурой ( $T_0 = 300\text{ K}$ ), производим постепенное увеличение  $T_0$  с шагом  $0,2 T_0$ . На каждом шаге сопоставляем получаемый расчетный спектр с экспериментальным. Через несколько шагов эта процедура позволяет выявить линии в спектре, соответствующие переходам с уровней симметричной  $\nu_1$ , деформационной  $\nu_2$  и смешанной ( $\nu_1 + \nu_2$ ) мод, и осуществить их идентификацию.

На втором этапе производим увеличение температуры  $T_3$  с тем же шагом. Через несколько шагов будут выявлены спектральные линии, отвечающие переходам с уровней антисимметричной  $\nu_3$  и смешанных ( $\nu_1 + \nu_3$ ), ( $\nu_2 + \nu_3$ ), ( $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ ) мод и произведена полная идентификация линий в экспериментальном спектре.

При необходимости после идентификации величины  $T_g, T_1, T_2$  и  $T_3$  могут быть определены с достаточно высокой точностью (3–5%) разработанным нами ранее спектральным методом [1]. Так, в рассматриваемом примере, температура газа симметричной и деформационной колебательных мод  $T_1 = T_2 = 600\text{ K}$ , температура антисимметричной колебательной моды  $T_3 = 850\text{ K}$ .

При известных исходных параметрах программа также позволяет проводить детальное сопоставление узких участков спектра с учетом реальных контуров линий поглощения. Для этого необходима информация о характере уширения линий. В программе

предусмотрено введение трех типов контуров – гауссовского (соответствует доплеровскому уширению), лоренцовского (соответствует ударному уширению) и фойхтовского (совместное действие доплеровского и ударного уширения).

Разработанная программа моделирования спектра будет полезна, на наш взгляд, при исследованиях кинетики молекул  $CO_2$  в условиях газоразрядной плазмы, процессов горения и взрыва, изучении процессов, происходящих в атмосфере.

Авторы признательны В. Н. Очкину и Н. Н. Соболеву за внимание к работе и участие в ее обсуждении.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда (грант МИА 300) и Российского фонда фундаментальных исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Демьяненко А. В., Засавицкий И. И., Очкин В. Н. и др., Квантовая электроника, **14**, N 4, 851 (1987).
- [2] Rothman L. S., Hawkins R. L., Wattson R. B., Gamache R. R., J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer, **5/6**, 537 (1992).
- [3] Baillly D., Rossetti C. J. Molec. Spectr., **102**, N 2, 392 (1983); **105**, N 1, 215 (1984); **105**, N 1, 229 (1984); **105**, N 2, 331 (1984); **119**, N 2, 338 (1986).

Поступила в редакцию 3 апреля 1995 г.