

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
СПЕКТРОВ ВТОРИЧНОГО ИК  
ИЗЛУЧЕНИЯ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НЕПРЕРЫВНОЙ РАДИАЦИИ ЛАЗЕРА  
НА  $\text{CO}_2$

Г. С. Соловьева, Л. М. Корсунская, Л. Б. Лидер и В. С. Либов

Выполнено количественное исследование спектров вторичного ИК излучения паров органических соединений (пропана, этилена, ацетона) под воздействием непрерывной радиации лазера на  $\text{CO}_2$  (10.6 мкм). Показано, что эти спектры обусловлены нагревом паров в зоне лазерного излучения.

1. Известно [1-5], что в условиях квазистационарного облучения паров органических соединений радиацией лазера на  $\text{CO}_2$  (10.6 мкм) наблюдаются ИК спектры испускания, подобные по положению и форме спектрам поглощения исследуемых объектов. Несмотря на то что этот вопрос в последние годы интенсивно разрабатывается, в литературе отсутствует единая точка зрения по поводу механизма, определяющего указанное явление. Так например, авторы работ [3-5] сопоставляют наблюдаемые спектры вторичного ИК излучения паров органических соединений при давлениях, близких к атмосферному, с процессом люминесценции, возбуждаемой интенсивной когерентной радиацией лазера. Другие исследователи [6-8] приводят соображения в пользу механизма теплового излучения. Указанные работы в основном носят качественный характер, в связи с чем трудно отдать предпочтение какой-либо точке зрения.

В настоящей работе предпринято количественное исследование ИК спектров вторичного излучения и соответствующих им спектров поглощения паров ряда органических соединений с целью выяснения роли того или иного механизма в рассматриваемом явлении. Для решения поставленной задачи необходимо выяснить, насколько мощности вторичного ИК излучения больше по сравнению с тепловым испусканием исследуемой системы в условиях возбуждения радиацией лазера. Заметим, что непосредственное сопоставление интенсивностей спектров вторичного излучения и теплового испускания исследуемого объекта вряд ли возможно, так как необходимо точно знать трансляционную температуру в объеме газа, облучаемого лазером. Поэтому представлялось целесообразным на основании экспериментальных данных об интенсивностях отдельных полос в спектрах вторичного ИК излучения найти относительные заселенности колебательных состояний и сопоставить их с распределением частиц по уровням в условиях термодинамического равновесия.

В качестве объектов исследования выбраны газообразные пропан ( $p=1$  атм), этилен ( $p=0.5$  атм) и ацетон ( $p_{\text{пар.}}=0.185$  атм), ИК спектры которых характеризуются интенсивными и достаточно изолированными полосами, удобными для проведения необходимых расчетов. К тому же коэффициенты поглощения этих веществ в области лазерной линии 10.6 мкм существенно различны.

2. ИК спектры излучения и поглощения изучаемых веществ были получены на спектрофотометрах Hilger H-800 и ИКС-21. Возбуждение спектров вторичного излучения осуществлялось с помощью лазеров на  $\text{CO}_2$  непрерывного действия. Один из них (тип ЛГ-187) обладал мощностью 5 Вт, другой (разработанный и собранный нами) — около 50 Вт.

Направление возбуждающей радиации составляло угол  $90^\circ$  с направлением регистрируемого потока, при этом облучаемый участок газа проектировался на входную щель спектрального прибора. В соответствии с такой схемой герметизированная кювета из латуни, в которой помещается газ, имеет две пары окон из NaCl. Основная конструктивная особенность кюветы по сравнению с камерой, использованной в [3, 4], состояла в том, что расстояние от лазерного пучка до соответствующего окна, через которое выводится наблюдаемый поток радиации, было сведено к минимуму. Тем самым отпадала необходимость в учете потерь на поглощение вторичного ИК излучения в пределах кюветы. Откачка кюветы и заполнение ее исследуемым газом выполнялись с помощью несложной вакуумной установки.

Для получения сопоставимых количественных данных о спектрах вторичного ИК излучения последние сравнивались с излучением черного тела в данном спектральном диапазоне. Погрешность определения относительных значений интегральных интенсивностей полос в спектрах вторичного излучения с учетом оптических характеристик излучающего слоя газа [9], температуры окружающей среды [10] и других методических факторов не превышала  $10 \div 15\%$ . Спектры поглощения исследуемых веществ измерялись с помощью описанной выше кюветы стандартным методом.

3. Обратимся к рассмотрению экспериментальных и расчетных данных о спектрах вторичного излучения. На рис. 1 в качестве примера представлены ИК спектры испускания под действием лазерной радиации и поглощения газообразного пропана. Как видно из рис. 1, эти спектры весьма сходны между собой по положению и форме, но отличаются в деталях, что связано с несколько худшим разрешением прибора при измерении спектров испускания. Характерно, что интенсивность спектров вторичного излучения для разных газов возрастает с увеличением их коэффициента поглощения на лазерной частоте.

Метод количественной оценки распределения заселенности молекул по колебательным состояниям, принятый в этой работе, состоит в следующем. Как известно, выражение для интегральной интенсивности полосы ( $S_{ik}$ ) в спектре спонтанного излучения имеет вид

$$S_{ik} = h\nu_{ik} N_{ik} A_{ik}, \quad (1)$$

где  $A_{ik}$  — коэффициент Эйнштейна для спонтанного испускания,  $N_i$  — число молекул в соответствующем возбужденном состоянии,  $\nu_{ik}$  — положение максимума полосы излучения. Отметим, что значение величины  $A_{ik}$  может быть найдено в конечном счете из спектра поглощения, если воспользоваться соотношением между коэффициентами Эйнштейна для спонтанного излучения и поглощения. Применительно к данным двум полосам  $\nu_{mk}$  и  $\nu_{nk}$  в спектре вторичного излучения с помощью выражения (1) можно решить вопрос об относительной заселенности соответствующей пары колебательных состояний  $N_m/N_n$ . Сопоставив эту величину с больцмановским распределением частиц по уровням, находим значение колебательной температуры из следующей формулы:

$$\frac{N_m}{N_n} = e^{\frac{h(\nu_{nk} - \nu_{mk})}{kT_{\text{кол}}}}. \quad (2)$$

В табл. 1 представлены экспериментальные данные об относительных интегральных интенсивностях в спектрах вторичного ИК излучения ( $S_{mk}/S_{nk}$ ) и соответствующие им значения колебательных температур, вычисленные по формуле (2). Там же приведены величины  $A_{mk}/A_{nk}$ , най-

денные из спектров поглощения. Интенсивности спектров определялись с помощью метода численного интегрирования. Как видно из табл. 1, для данного вещества относительные значения колебательных температур различных пар уровней весьма близки между собой. Это позволяет

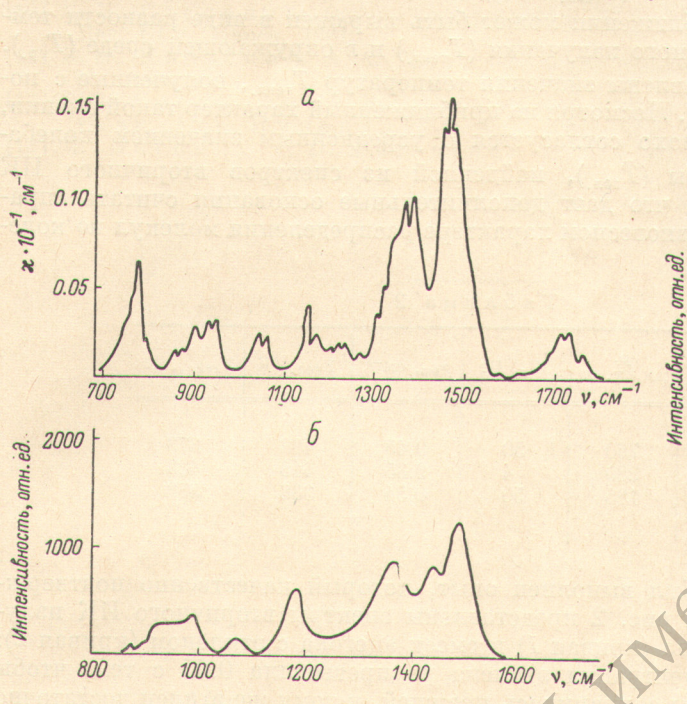


Рис. 1.

*a* — спектр поглощения пропана ( $p=1$  атм), *б* — спектр вторичного излучения пропана ( $p=1$  атм).

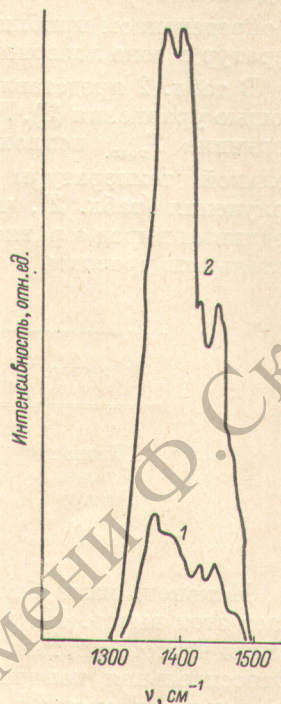


Рис. 2. Спектры вторичного ИК излучения.

1 — чистый ацетон, 2 — ацетон с добавкой этилена.

считать, что распределение молекул по колебательным состояниям носит равновесный характер и отсутствуют какие-либо существенные отступления от указанного распределения, даже в области полос, соответствующих возбуждающей лазерной частоте  $\nu_L=945$   $\text{см}^{-1}$  (табл. 1).

Таблица 1

| Вещество | $\frac{\nu_{mk}}{\nu_{nk}}$ | $\frac{S_{mk}}{S_{nk}}$ | $\frac{A_{mk}}{A_{nk}}$ | $T_{\text{кол.}}, \text{K}$ |
|----------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| Пропан   | 1420/1160                   | 6.0                     | 12.7                    | 393                         |
|          | 1420/920                    | 6.18                    | 23.3                    | 408                         |
|          | 1160/920                    | 1.03                    | 1.85                    | 423                         |
| Этилен   | 1460/950                    | 0.106                   | 0.41                    | 413                         |
|          | 1945/950                    | 0.021                   | 0.3                     | 423                         |
| Ацетон   | 1740/1360                   | 0.46                    | 1.7                     | 349                         |
|          | 1740/1090                   | 5.16                    | 56.0                    | 328                         |

Имея в виду полученный результат, представляло интерес оценить температуру в объеме газа, облучаемого лазером ( $T_{\text{тол.}}$ ), расчетным методом. Такие оценки были выполнены с помощью уравнения теплопроводности [11]

$$dQ = -K \frac{dT}{dx} dS dt. \quad (3)$$

Здесь  $dQ$  — количество теплоты, переносимое за время  $dt$  через площадку  $dS$ , определяемое мощностью лазерной радиации  $W_L$  и коэффициентом поглощения газа на лазерной частоте  $\chi_{945}$ ;  $K$  — коэффициент теплопроводности газа;  $dT/dX = (T_{\text{тепл.}} - T_{\text{ср.}})$  — градиент температуры, который в определенном приближении может быть выражен в виде разности температур в зоне лазерного излучения ( $T_{\text{тепл.}}$ ) и в окружающей среде ( $T_{\text{ср.}}$ ).

В табл. 2 представлены значения температур  $T_{\text{тепл.}}$ , полученные с помощью уравнения (3). Несмотря на приближенный характер такой оценки, величина  $T_{\text{тепл.}}$  неплохо согласуется с усредненным значением колебательной температуры ( $\bar{T}_{\text{кол.}}$ ), найденной из спектров вторичного ИК излучения (табл. 2), что дает дополнительные основания считать справедливым вывод о равновесном характере распределения молекул по колебательным уровням.

Т а б л и ц а 2

| Вещество | $p$ ,<br>мм рт. ст. | $W_L$ , Вт | $\chi_{945}$ , $\text{см}^{-1}$ | $T_{\text{кол.}}$ , К | $T_{\text{тепл.}}$ , К |
|----------|---------------------|------------|---------------------------------|-----------------------|------------------------|
| Пропан   | 760                 | 50         | 0.45                            | 408                   | 373                    |
| Этилен   | 380                 | 4          | 9.35                            | 418                   | 423                    |
| Ацетон   | 185                 | 50         | 0.54                            | 338                   | 353                    |

Наконец, нами был выполнен опыт, который качественно подтверждает этот вывод. На рис. 2 представлены спектры вторичного ИК излучения чистого ацетона (кривая 1) и смеси ацетона с этиленом (кривая 2). Относительная концентрация этилена не превышала 0.05 с тем, чтобы теплоемкость системы сохранилась прежней, к тому же этилен достаточно прозрачен в исследуемом спектральном диапазоне. Как видно из рис. 2, интенсивность полосы в спектре вторичного ИК излучения ацетона при добавлении этилена существенно возрастает, что может быть объяснено повышением температуры газов в пределах лазерного пучка, поскольку коэффициент поглощения этилена на частоте излучения лазера более чем на порядок превышает коэффициент поглощения ацетона (табл. 2). Подобный опыт со смесью двух газов описан в работе [6], данные которой также свидетельствуют в пользу равновесного распределения молекул по уровням.

Таким образом, подводя итог вышеизложенному, приходится сделать вывод о том, что в случае квазистационарного возбуждения для достаточно сложных молекул и давлениях, близких к атмосферному, спектр вторичного ИК излучения газов определяется преимущественно тепловым механизмом. Этот вывод согласуется с современными теоретическими представлениями о явлениях в газах, находящихся под воздействием радиации лазера на  $\text{CO}_2$  [12], а также с результатами экспериментальных работ по исследованию процессов передачи энергии в газах оптическими методами [13]. Такое заключение не означает, что тепловой механизм всегда является преобладающим при квазистационарном возбуждении. Вполне вероятно, что для иных типов молекул и небольших давлений газа явление люминесценции будет более успешно конкурировать с тепловыми процессами.

Авторы благодарны Б. С. Непоренту за полезные дискуссии и П. В. Слободской за консультацию.

#### Литература

- [1] A. Ronn. J. Chem. Phys., 48, 511, 1968.
- [2] J. Suzuki, S. Suzuki. Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2821, 1968.
- [3] J. Robinson, H. Barnes, C. Woodward. Spectr. Lett., 1, 109, 1968.
- [4] J. Robinson, C. Woodward, H. Barnes. Analyt. Chem. Acta, 43, 119, 1968.

- [5] J. Robinson, J. Dake. Spectr. Lett., 6, 499, 1973.  
[6] M. Hemptinne. Bull. cl. sci. Acad. roy. Belg., 57, 1020, 1971.  
[7] E. Weitz, G. Flynn, A. Ronn. J. Chem. Phys., 56, 6060, 1972.  
[8] A. Offenberger, L. Lidsky, D. Rose. J. Appl. Phys., 43, 2257, 1972.  
[9] С. Э. Фриш. Усп. физ. наук, 43, 512, 1951.  
[10] Б. И. Степанов. Основы спектроскопии отрицательных световых потоков. Изд. БГУ, Минск, 1961.  
[11] Б. М. Яворский, А. А. Детлаф. Справочник по физике. Изд. «Наука», М., 1971.  
[12] Р. В. Амбарцумян, В. Е. Летохов, Г. Н. Макаров, В. Г. Платова, А. А. Пурецкий, О. А. Туманов. ЖЭТФ, 64, 771, 1973.  
[13] M. Garbuny, I. D. Feichtner. Appl. Opt., 11, 5, 1019, 1972.

Поступило в Редакцию 18 июля 1974 г.

---

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорини