

УДК 535.343.4

Изучение спектра метана в области 1653 нм в диапазоне температур 298–720 К с помощью диодного лазера

Д.М. Пластинина^{✉1,2}, Е.Н. Чесноков^{1*}

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

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Поступила в редакцию 10.06.2022 г.;
после доработки 8.07.2022 г.;
принята к печати 1.08.2022 г.

С помощью перестраиваемого диодного лазера исследован спектр метана в области мультиплетов $R(3)$ и $R(4)$ первого обертона валентного колебания ν_3 в диапазоне температур 298–720 К. Разработана процедура измерения и калибровки частоты лазерного излучения с помощью высокостабильного интерферометра Фабри–Перо. Измерены константы столкновительного уширения линий метана азотом при высоких температурах.

Ключевые слова: спектр метана, столкновительное уширение, диодный лазер, интерферометр Фабри–Перо; methane spectrum, collisional broadening, diode laser, Fabry–Perot interferometer.

Введение

Метан является вторым по значимости после углекислого газа парниковым газом. Содержание метана в атмосфере невелико, однако моделирование атмосферы показывает, что числовой индикатор GWP (потенциал глобального потепления) для метана в 25–70 раз больше, чем для углекислого газа [1]. В ближней ИК-области в диапазоне 5900–6150 см^{-1} находится колебательно-вращательная полоса $2\nu_3$. Особый интерес к спектроскопии метана высокого разрешения в этой области связан с франко-немецким проектом MERLIN, в котором предполагается запуск спутника с лидаром, работающим на длине волны 1645 нм, для глобального измерения концентраций метана [2].

В [3] были выполнены прецизионные лабораторные измерения мультиплета $R(6)$ колебательно-вращательной полосы $2\nu_3$ метана при комнатной температуре. Утверждается, что по результатам измерений коэффициент поглощения для мультиплета $R(6)$ в диапазоне давлений 30–760 торр может быть вычислен с точностью не хуже чем 0,1%. Проведены спектроскопические исследования для диапазона температур 80–296 К (обзор литературы содер-

жится в [4]). Измерения спектра метана в ближней ИК-области при высоких температурах немногочисленны. В недавно опубликованной работе [5] с использованием набора диодных лазеров был изучен спектр полосы $2\nu_3$ около 6000 см^{-1} при температуре 964 К и давлении 80 торр. Насколько нам известно, экспериментальные данные по уширению линий этих мультиплетов при высоких температурах в литературе отсутствуют.

Компания Shengshi Optical Tech выпускает недорогой лазерный диод [6] на длине волны 1653 нм. Область перестройки этого лазера перекрывает мультиплеты $R(3)$ и $R(4)$ полосы $2\nu_3$ метана, что позволяет использовать его для определения концентраций метана в различных условиях, в том числе и в процессах горения при высоких температурах.

В настоящей работе были измерены константы столкновительного уширения указанных мультиплетов давлением азота в температурном диапазоне 298–713 К.

1. Методика эксперимента

Схема экспериментальной установки изображена на рис. 1. Лазерный луч, сформированный коллиматорной линзой 7, поступал на светоделитель 4. Часть луча, отраженная от светоделителя, направлялась в кварцевую кювету 5 длиной 50 см. Другая часть луча использовалась для контроля частоты лазерного излучения. Для этого применялся

* Дарья Михайловна Пластинина (d.plastinina@g.nsu.ru); Евгений Николаевич Чесноков (chesnok@kinetics.nsc.ru).

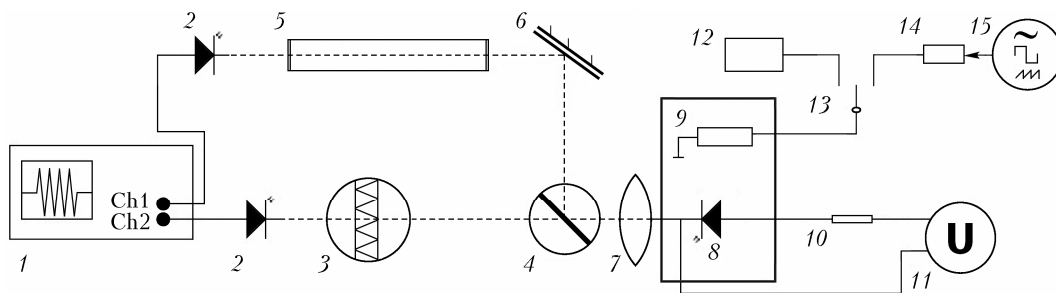


Рис. 1. Схема установки: 1 – осциллограф; 2 – фотодиоды; 3 – интерферометр Фабри–Перо; 4 – кварцевый светоделитель; 5 – кварцевая кювета; 6 – плоское зеркало; 7 – коллиматорная линза с фокусным расстоянием 2 см; 8 – DFB лазерный диод; 9 – элемент Пельтье (ТЕС); 10 – резистор; 11 – источник напряжения; 12 – контроллер ТЕС; 13 – ключ; 14 – усилитель; 15 – DDS-генератор сигналов

интерферометр Фабри–Перо 3 ИТ-51-30. Расстояние между зеркалами интерферометра $L = 30$ мм, что соответствует расстоянию между пиками пропускания $L/2 = 0,1667$ см⁻¹. Для питания лазерного диода 8 использовался источник стабилизированного напряжения 11. Ток лазерного диода – 50 мА. Управление частотой лазерного излучения осуществлялось путем изменения температуры с помощью элемента Пельтье 9 (ТЕС – Thermo Electric Cooler). Для этого либо был использован контроллер ТЕС 12 (частота излучения поддерживалась неизменной), либо на элемент Пельтье подавалось напряжение от программируемого генератора сигналов 15 DDS JDS6600. При этом осуществлялась развертка частоты излучения по заданной программе. Температурный коэффициент перестройки определен из зависимости пропускания интерферометра от температуры лазерной структуры – 0,376 см⁻¹/К. Контроллер ТЕС позволял устанавливать температуру с шагом 0,1 К, что соответствует стабильности по частоте 0,04 см⁻¹.

Для записи участка спектра использовалась простейшая программа с линейно изменяющимся током ТЕС. Период развертки составил 100 с, при этом участок обратного хода – 5 с. На рис. 2 приведен пример сигналов, записанных в одном цикле развертки.

В течение первых 5 с напряжение на ТЕС изменяется в направлении, соответствующем повышению

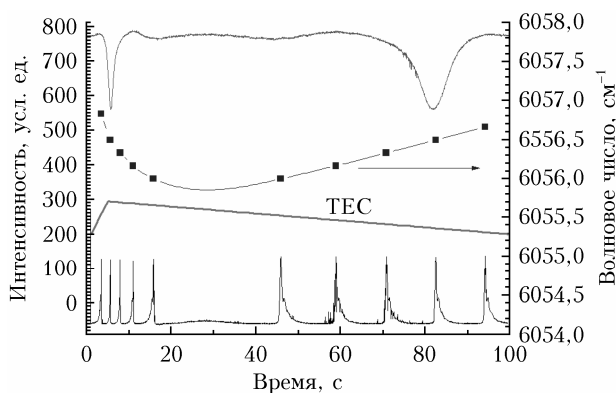


Рис. 2. Пример сигналов, записываемых в одном цикле развертки: интенсивности прошедшего через газовую ячейку излучения (верхняя кривая) и через интерферометр (нижняя кривая); частота лазерного излучения (кривая с символами)

температуры (соответствующая кривая на рис. 2). Частота лазерного излучения при этом уменьшается. После 5 с напряжение ТЕС начинает линейно уменьшаться с уменьшением температуры. Линейный режим изменения температуры (и частоты излучения) устанавливается с задержкой ~30 с, что хорошо видно по последовательности пиков пропускания интерферометра. В этом примере диапазон линейной развертки составлял ~0,7 см⁻¹, от 6056,0 до 6056,7 см⁻¹. Величина диапазона развертки регулировалась изменением амплитуды пилообразного напряжения генератора, начальная частота устанавливалась подбором величины сдвига (offset) напряжения генератора.

Процедура калибровки по частоте состоит в следующем. Набор моментов времени t_i , соответствующих пикам пропускания интерферометра, определяет зависимость частоты от времени $f(t)$ как

$$f(t_i) = i \cdot 0,166667 + f_0. \quad (1)$$

На рабочем участке развертки эта зависимость близка к линейной. Чтобы учесть небольшие отклонения от линейности, мы аппроксимировали ее полиномом второй степени. Постоянная f_0 определена так, чтобы экспериментально измеренный при низком давлении метана спектр того или иного мультиплета совпадал с расчетным спектром. Для расчета использовалась информационная система SPECTRA [7]. Точность такой калибровки (рис. 3) выше 10^{-3} см⁻¹. Постоянная f_0 определялась перед каждой серией измерений. Различие калибровочной постоянной между сериями измерений (разные дни) не превышало $2 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹. Высокая стабильность интерферометра ИТ-51-30 связана с тем, что расстояние между внутренними плоскостями зеркал интерферометра задается при помощи распорного кольца из плавленного кварца, коэффициент линейного расширения которого близок к нулю.

2. Результаты экспериментов

На рис. 3 представлены результаты измерений коэффициента поглощения в чистом метане для мультиплетов $R(3)$ и $R(4)$ при комнатной температуре. Для сравнения приведен расчет с помощью программы SPECTRA. Наблюдается полное совпадение

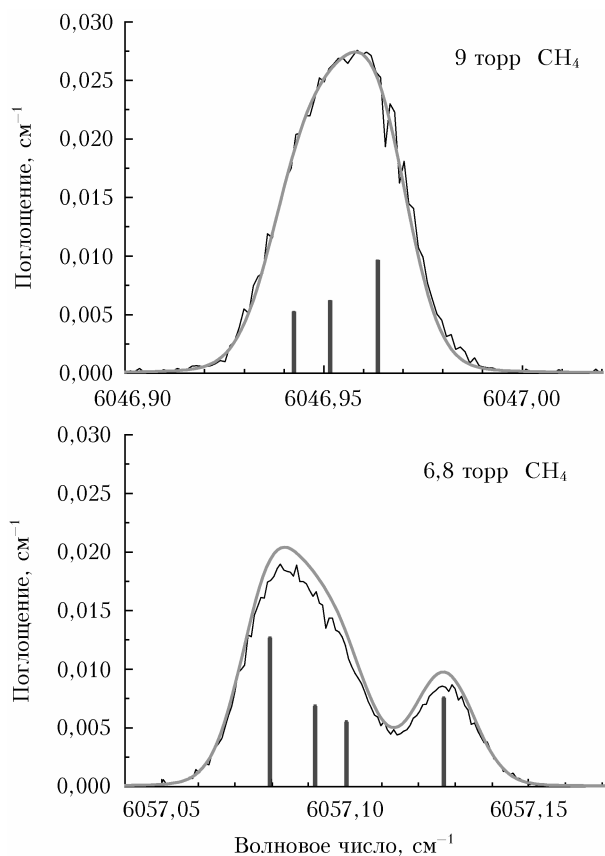


Рис. 3. Коэффициент поглощения для мультиплетов $R(3)$ (вверху) и $R(4)$ (внизу) при комнатной температуре: черная кривая – эксперимент, серая – моделирование; столбики показывают положение отдельных компонент мультиплетов

формы экспериментального контура с формой рассчитанного. В этих условиях столкновительное уширение незначительно, и форма контура определяется наложением доплеровских контуров для отдельных компонент мультиплета. Полная интенсивность мультиплета совпадает с расчетной интенсивностью для $R(3)$ и отличается от расчетной на 9% для $R(4)$. Однако это отличие может быть связано с ошибкой измерения давления, так как паспортная точность использованного емкостного манометра DVR-5 составляет $\pm 0,75$ торр.

Рис. 4 иллюстрирует изменение формы контуров мультиплетов $R(3)$ и $R(4)$ в смеси метана и азота при увеличении давления азота. В этих экспериментах газовые смеси готовились путем последовательного добавления азота в кювету. После добавления порции азота измерения начинались спустя время, необходимое для диффузионного перемешивания смеси. Численные значения в торр на рис. 4 указывают на общее давление смеси CH_4/N_2 при постоянном давлении метана 9 торр.

Процедура определения столкновительной ширины линии состояла в следующем. Сначала с помощью программы SPECTRA вычислялась $f_D(\nu)$ – нормированная форма контура мультиплета при низком давлении (0,001 бар), при котором уширение

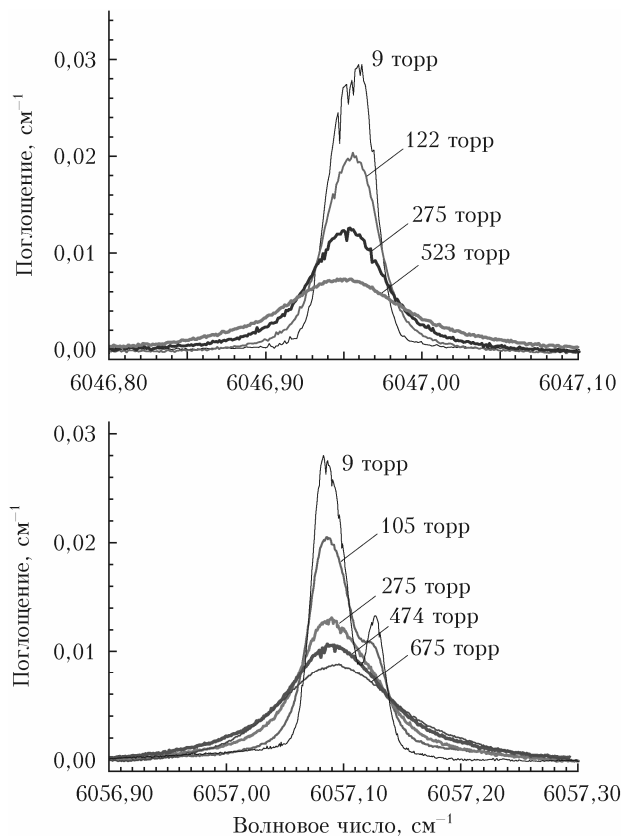


Рис. 4. Столкновительное уширение мультиплетов $R(3)$ (вверху) и $R(4)$ (внизу) азотом при комнатной температуре: черная кривая – контур чистого метана, остальные кривые – изменение контура при последовательном добавлении азота

только доплеровское. Далее вычислялась свертка этой функции с лоренцевским контуром по формуле

$$\text{Abs}(P, \nu) = \frac{A}{\pi} \int f_D(\nu - x) \frac{\Gamma dx}{x^2 + \Gamma^2}. \quad (2)$$

Результат свертки сопоставлялся с экспериментально измеренным контуром. Параметры A и Γ подбирались для наилучшего совпадения с экспериментальным контуром. Ошибка определения параметра Γ таким способом составляет $\pm 10\%$. На рис. 5 показана зависимость ширины лоренцевского контура $W_L = 2\Gamma$ при последовательном увеличении давления азота для мультиплета $R(4)$.

Ширина контура увеличивается пропорционально давлению, наклон прямой определяет коэффициент столкновительного уширения, равный $(0,098 \pm \pm 0,009) \text{ см}^{-1}/\text{бар}$. Аналогичные измерения для мультиплета $R(3)$ дали значение $(0,121 \pm 0,011) \text{ см}^{-1}/\text{бар}$.

Отметим, что в работе [8] коэффициент ударного уширения для одной из линий мультиплета $R(9)$ был измерен с высокой точностью с использованием различных моделей формы контура. Для фойгтовского контура было получено значение $0,1043 \pm 0,0011 \text{ см}^{-1}/\text{бар}$.

Определенный таким образом коэффициент столкновительного уширения является усредненным

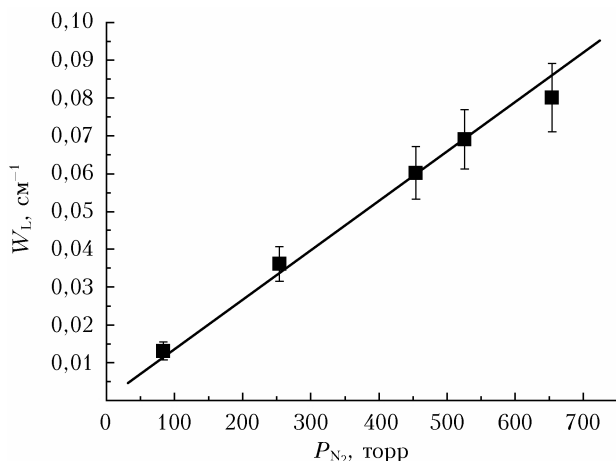


Рис. 5. Зависимость ширины лоренцевского контура ($W_L = 2\Gamma$) от давления азота для мультиплета $R(4)$: символы – экспериментально измеренные значения W_L при различных давлениях азота; давление метана – 9 торр; сплошная линия – линейная аппроксимация

значением для всех компонент мультиплета. Поскольку отдельные компоненты неразрешены (т.е. находятся так близко друг другу, что уширение отдельно для каждой компоненты вычислить практически невозможно), мы не пытались определить их уширение.

В [9] приведены параметры столкновительного уширения линий полосы $2\nu_3$ метана. Для трех компонент мультиплета $R(3)$ приводятся значения 0,134; 0,134; 0,119 $cm^{-1}/бар$, а для компонент мультиплета $R(4)$ значения находятся в интервале 0,12–0,13 $cm^{-1}/бар$. Таким образом, для мультиплета $R(3)$ наше усредненное значение коэффициента уширения оказывается внутри интервала литературных значений, а для мультиплета $R(4)$ – несколько меньше литературного значения.

В отличие от экспериментов [9], мы использовали азот, а не воздух, потому что смесь метана и воздуха при высоких температурах взрывоопасна. Была сделана оценка различия коэффициентов столкновительного уширения для азота и кислорода с помощью программы SPECTRA. Константа для кислорода оказалась на 15–20% больше, чем для азота. Учитывая тот факт, что кислород составляет пятую часть воздуха, ожидаемая разница между уширением воздухом и азотом составляет 3–4%.

Формула (2) не учитывает столкновительного сдвига линии. Практически экспериментальный контур оказался сдвинут в сторону низких частот относительно расчетного на 0,05–0,1 от ударной ширины.

В экспериментах при высоких температурах использовалась заранее приготовленная смесь CH_4-N_2 (2,2% метана, 97,8% азота), помещенная в отдельный сосуд, в котором находилась в течение дня до полного диффузионного перемешивания.

На рис. 6 изображены экспериментально измеренные зависимости коэффициента уширения для смеси от температуры. Давление смеси изменялось в интервале 180–690 торр. Для каждой температуры

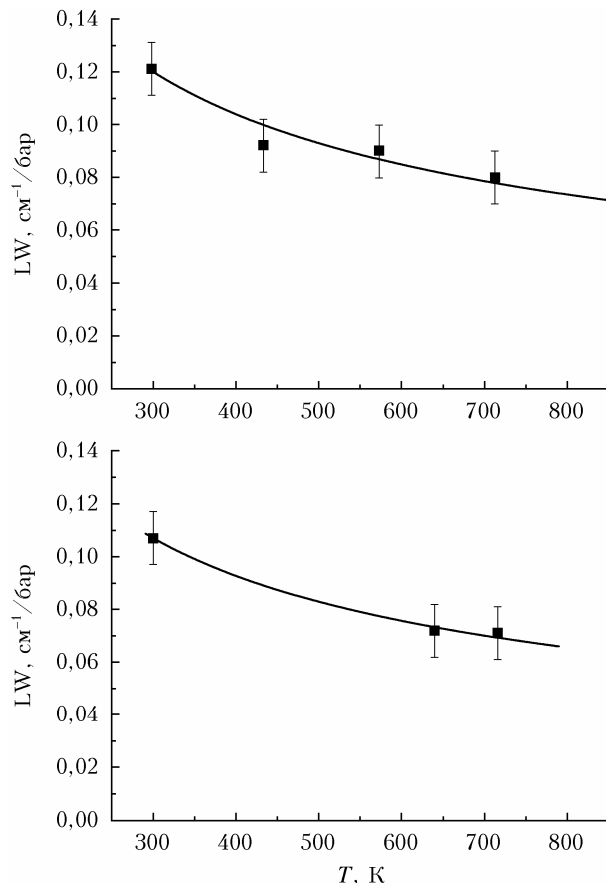


Рис. 6. Температурные зависимости коэффициента уширения азотом для мультиплета $R(3)$ (вверху) и $R(4)$ (внизу): сплошные кривые – зависимости коэффициента уширения от температуры вида $k \sim T^{-1/2}$, символы – экспериментально измеренные значения (LW – ширина мультиплета)

производилось 2–4 измерения с различным давлением.

С хорошей точностью коэффициент уширения изменяется по закону $\sim T^{-1/2}$, т.е. пропорционален числу столкновений. Для мультиплета $R(3)$ измеренные значения описываются выражением $(0,121 \pm 0,011)(298/T)^{1/2}$, для мультиплета $R(4)$ – $(0,106 \pm 0,010)(298/T)^{1/2} cm^{-1}/бар$. Строго говоря, экспериментальные значения получены для смеси, содержащей 2,2% метана. При таком малом содержании метана различия коэффициентов уширения для смеси и для чистого азота не должны превышать экспериментальную погрешность. Действительно, для самой интенсивной линии мультиплета $R(4)$ коэффициент самоуширения всего на 25% превышает коэффициент уширения воздухом (программа SPECTRA, список спектральных линий), что приводит к различию на 0,5%.

Заключение

С использованием доступного лазерного диода на 1653 нм, диапазон перестройки которого перекрывает область мультиплетов $R(3)$ и $R(4)$ первого

обертон валентного колебания ν_3 молекулы метана, были измерены коэффициенты столкновительного уширения мультиплетов давлением азота при высоких температурах. В диапазоне температур 298–720 К константы столкновительного уширения давлением азота следуют закону $k \sim T^{-1/2}$, т.е. пропорциональны числу столкновений. Для мультиплета $R(3)$ измеренные значения описываются выражением $(0,121 \pm 0,011) (298/T)^{1/2}$, для мультиплета $R(4) - (0,106 \pm 0,010) (298/T)^{1/2} \text{ см}^{-1}/\text{бар}$. Измеренные при низком давлении спектры мультиплетов совпали с рассчитанными с использованием информационной системы SPECTRA.

Финансирование. Работа выполнена в рамках госзадания ИХКГ СО РАН.

Список литературы

1. Reisinger A., Meinshausen M., Manning M., Bodeker G. Uncertainties of global warming metrics: CO₂ and CH₄ // *Geophys. Res. Lett.* 2010. V. 37. DOI: 10.1029/2010GL043803.
2. Ehret G., Bousquet P., Pierangelo C., Alpers M., Millet B., Abshire J.B., Bovensmann H., Burrows J.P., Chevallier F., Ciais P., Crevoisier C., Fix A., Flamant P., Frankenberg C., Gibert F., Heim B., Heimann M., Houweling S., Hubberten H.W., Jöckel P., Law K., Löw A., Marshall J., Agustí-Panareda A., Payan S., Prigent C., Rairoux P., Sachs T., Scholze M., Wirth M. MERLIN: A French-German space lidar mission dedicated to atmospheric methane // *Remote Sens.* 2017. V. 9, N 10. P. I 1052. DOI: 10.3390/rs9101052.
3. Delahaye T., Maxwell S.E., Reed Z.D., Lin H., Hodges J.T., Sung K., Devi V.M., Warneke T., Spietz P.,

Tran H. Precise methane absorption measurements in the 1.64 μm spectral region for the MERLIN mission // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2016. V. 121, N 12. P. 7360–7370. DOI: 10.1002/2016JD025024.

4. Campargue A., Leshchishina O., Wang L., Mondelain D., Kassi S. The WKLME empirical line lists (5852–7919 cm^{-1}) for methane between 80 K and 296 K: “Final” lists for atmospheric and planetary applications // *J. Mol. Spectrosc.* 2013. V. 291. P. 16–22. DOI: 10.1016/j.jms.2013.03.001.
5. Ghysels M., Vasilchenko S., Mondelain D., Béguier S., Kassi S., Campargue A. Laser absorption spectroscopy of methane at 1000 K near 1.7 μm : A validation test of the spectroscopic databases // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2018. V. 215. P. 59–70. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.04.032.
6. Butterfly Laser Diode for Gas Detection (Ultra Narrow Linewidth 1653 nm Butterfly Laser Diode). URL: <http://laserdiodedevice.com/1-3-butterfly-pigtail-laser-modules.html> (last access: 31.05.2022).
7. Михайленко С.Н., Бабиков Ю.Л., Головки В.Ф. Информационно-вычислительная система «Спектроскопия атмосферных газов». Структура и основные функции // *Оптика атмосф. и океана.* 2005. Т. 18, № 9. С. 765–776.
8. Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N., Protasevich A.E., Osipov K.Yu. Lineshape models testing on CH₄ spectral line 6105–6257 cm^{-1} (R9F1, R9F2) of 2 ν_3 band broadened by N₂ and Ne // *J. Mol. Spectrosc.* 2015. V. 315. P. 114–136. 2013. V. 291. P. 57–60. DOI: 10.1016/j.jms.2013.03.009.
9. Devi V.M., Benner D.C., Sung K., Crawford T.J., Yu S., Brown L.R., Smith M.A.H., Mantz A.W., Boudon V., Ismail S. Self- and air-broadened line shapes in the 2 ν_3 P- and R-branches of ¹²CH₄ // *J. Mol. Spectrosc.* 2015. V. 315. P. 114–136. DOI: 10.1016/j.jms.2015.05.003.

D.M. Platinina, E.N. Chesnokov. Study of the methane spectrum near 1653 nm in the 298–720 K temperature range with a diode laser.

The methane spectrum is studied near $R(3)$ and $R(4)$ multiplets of the first vibrational overtone in the 298–720 K temperature range with a tuning diode laser. We have developed the technique for laser radiation measurement and frequency calibration with the use of a high-stability plain-mirror interferometer. The coefficients of collisional broadening by nitrogen are calculated at different temperatures.