

大气二氧化碳对 CO₂ 激光辐射各谱线的吸收*

龚知本 吴际华

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

提 要

本文给出了大气二氧化碳对 CO₂ 激光辐射各谱线吸收的计算公式，并利用标准大气资料计算了各谱线的吸收值。发现在 P 支谱线中，P(16) 线吸收最大；在 R 支谱线中，R(16) 线为最大。当转动量子数 J 大于或小于 16 时，吸收值随 J 值的增大或减小几乎成指数减小。为了验证计算公式的可靠性，在实验室中进行了模拟大气测量，其测量结果和理论计算结果具有较好的一致性。

一、引 言

大气二氧化碳对 CO₂ 激光辐射的吸收，不仅是 CO₂ 激光辐射在大气中衰减的重要因子，而且近来研究表明，在高功率 CO₂ 激光传输中，大气二氧化碳吸收将引起动力降冷^[1-2]，从而导致高功率激光光束的聚焦作用^[3]。因此，研究大气二氧化碳对 CO₂ 激光辐射的吸收仍然是一个十分重要的课题。

过去，曾有人就大气二氧化碳对 CO₂ 激光 P(20) 线的吸收进行了一些研究，给出了半经验公式^[4]和近似计算公式^[5]。目前常用的是文献[5]。然而，文献[5]只给出一、七两个月在标准大气情况下的近似计算公式，不能用于其他情形。另外，对于一般的 CO₂ 激光器件，不管是脉冲输出还是连续输出，如果不加特殊的选频装置，通常都是多谱线输出，而且也不一定是 P(20) 线输出最强。因此只给出 P(20) 线吸收公式是不够的。

本文试图采用较新的光谱资料，除了给出 P(20) 线吸收系数的较为普遍的计算公式外，还给出了 10.4 微米(00°1—10°0) 振动带 P 支与 R 支各谱线吸收系数的计算公式。作为一个例子，我们采用标准大气模式，分别计算了它们的吸收率。

为了证实理论计算公式的正确性，在实验室中进行了模拟大气测量。

二、计算公式推导

当同时考虑多普勒加宽和碰撞加宽时，线中心吸收系数 k_{p_0} 为^[6]

$$k_{p_0} = \frac{S}{\alpha_D} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-a^2) \operatorname{erfc}(a) \text{ 厘米}^{-1} \quad (1)$$

式中，S 为积分线强度（单位为厘米⁻²）， α_D 为多普勒半宽度（单位为厘米⁻¹），参数 a 定义

1979 年 6 月 4 日收到修改稿。

* 本文实验部分由华东师范大学物理系完成，并提供实验资料。

为

$$\alpha = \left[\frac{\alpha_N + \alpha_L}{\alpha_D} \right] (\ln 2)^{1/2} \quad (2)$$

其中 α_N 为自然半宽度; α_L 为洛伦兹线形半宽度; 单位均为厘米⁻¹。一般 $\alpha_N \ll \alpha_L$, 所以 α_N 可以忽略。 α_D 为

$$\alpha_D = \frac{\nu_0}{c} \left(\frac{2kT \ln 2}{M} \right)^{1/2} \quad (3)$$

式中 ν_0 、 c 、 k 、 T 和 M 分别为线中心频率(单位为厘米⁻¹)、光速、玻尔兹曼常数、绝对温度和 CO₂ 分子的质量。

根据分子碰撞理论与实验修正, 洛伦兹半宽度可写为

$$\alpha_L = \alpha_{L_0} [P + (B - 1)p_{CO_2}] \left[\frac{T_0}{T} \right]^{0.58} \quad (4)$$

式中 P 为大气的压力(单位为大气压), p_{CO_2} 为 CO₂ 气体的分压力(单位为大气压), B 为自加宽系数, α_{L_0} 是一个大气压下温度为 T_0 时的洛伦兹半宽度(单位为厘米⁻¹大气压⁻¹)。由于在实际大气中 CO₂ 含量很少, 所以在实际大气中可以忽略 $(B - 1)p_{CO_2}$ 项。这样式(4)变为

$$\alpha_L = \alpha_{L_0} P \left(\frac{T_0}{T} \right)^{0.58} \quad (5)$$

式(1)中的 S 为

$$S = S_{lu} p_{CO_2}, \quad (6)$$

其中 S_{lu} 可写成如下形式^[6]

$$S_{lu} = \frac{1}{8\pi\nu_{lu}^2 p_{CO_2}} N_l A_{u \rightarrow l} \frac{g_u}{g_l} \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar\nu_{lu}}{kT} \right) \right], \quad (7)$$

这里 S_{lu} 是压力归一化的积分线强度(单位为厘米⁻²大气压⁻¹); c 是光速; N_l 是低能态单位体积内的分子数; $A_{u \rightarrow l}$ 是爱因斯坦自发发射系数; g_u 和 g_l 分别为高能态和低能态的统计权重; \hbar 是普朗克常数; ν_{lu} 是跃迁频率。

在大气情况下, $\hbar\nu \gg kT$, 所以式(7)可简化为

$$S_{lu} = \frac{c}{8\pi\nu_{lu}^2 p_{CO_2}} N_l A_{u \rightarrow l} \frac{g_u}{g_l}. \quad (8)$$

根据麦克斯韦-玻尔兹曼分布, 式(8)中的 N_l 为

$$N_l = \frac{N_T g_l}{Q(T)} \exp \left(-\frac{E_l}{kT} \right) \quad (9)$$

其中 N_T 为单位体积内的分子总数; $Q(T)$ 为配分函数, 其值可取自文献 [7]; E_l 为低能态能量, 它可用 Drayson^[8] 给出的分子振动和转动常数从下述方程计算而得

$$E_l(T) = 1388.185 + 0.390188J(J+1) + 11.42 \times 10^8 J^2(J+1)^2 \text{ 厘米}^{-1} \quad (10)$$

这里 J 为转动量子数。

在实验室中, 给出的 S_0 值是在某一温度 T_0 和吸收气体压力为一个大气压的积分线强度(单位为厘米⁻²大气压⁻¹)。根据式(8), 温度为 T 时的 S_{lu} 值为

$$S_{lu} = S_0 \frac{N_l(T)}{N_l(T_0)}. \quad (11)$$

根据文献[2]给出的资料，大气中CO₂气体的混合比随高度变化不大，因此可以合理地假定

$$P_{\text{CO}_2} = xP, \quad (12)$$

式中 x 是混合比常数。

将式(2)、(5)、(6)、(9)、(10)、(11)和(12)代入式(1)，即可得到大气中CO₂对CO₂激光辐射吸收系数的计算公式

$$\begin{aligned} k_x &= A_1 x P T^{-3/2} \frac{1}{Q(T)} \exp \left[A_2 - \frac{A_3}{T} \right] \\ &\times \exp [A_4^2 P^2 T^{-2.16}] [1 - \operatorname{erf}(A_4 P T^{-1.08})] \text{ 厘米}^{-1} \end{aligned} \quad (13)$$

式中

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{S_0 T_0 Q(T_0)}{\frac{\nu_0}{c} \left(\frac{2k\pi}{M} \right)^{1/2}} \text{ (大气压}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{1/2} \text{ 厘米}^{-1}) \\ A_2 &= \frac{E_1}{k T_0} \\ A_3 &= \frac{E_1}{k} (\text{ } ^\circ\text{K}) \\ A_4 &= \frac{\sigma_{L_0} T_0^{0.58}}{\frac{\nu_0}{c} \left(\frac{2k}{M} \right)^{1/2}} \text{ (大气压}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{1.08}) \end{aligned} \quad (14)$$

式(13)即为用于计算大气CO₂对CO₂激光辐射各谱线吸收的普遍公式，对于不同的谱线，参数 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 有不同的值。

三、光谱参数的选择

从上面的计算公式可以看出，为了计算各吸收谱线的吸收系数，必须给出各谱线的 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 四个参数的具体数值。对于 A_1 和 A_3 ，只要根据公式(10)计算出各谱线的 $E_i(J)$ 值就可求得。然而在求 A_1 和 A_4 值时，还必须分别给出各谱线的积分线强度 S_0 以及洛伦兹半宽度 σ_{L_0} 。下面我们分别加以讨论。

(1) 各谱线积分线强度的选择 在10.4微米带中，目前研究比较多的只是P(20)线的积分线强度。各种测量方法^[3-12]所测得的结果都相当一致。为此对于P(20)线，根据其测量值，选取300[°]K时的 S_0^P 值为 5.50×10^{-4} 厘米⁻²大气压⁻¹^[13]。对于其他谱线，我们采用类似于文献[13]的方法计算而得。即把CO₂看作刚性线形分子，这时 $A_{n \rightarrow l}$ 为

$$A_{n \rightarrow l} \propto \frac{\nu_{l_n}^3}{g_n} |m|, \quad (15)$$

对于P支谱线， $m = -J$ ，对于R支谱线， $m = J + 1$ 。将式(15)和(9)代入式(8)，可得同一带中任意两谱线积分强度之比为

$$\frac{S_0^{l_1}}{S_0^{m_2}} = \frac{\nu_{m_2}}{\nu_{l_1}} \cdot \frac{|m_1|}{|m_2|} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [E_i(J_1) - E_i(J_2)] \right\}, \quad (16)$$

其中 ν_m 是第 m 条转动谱线的频率。利用式(16)和上面所选定的P(20)线积分线强度，就

可计算出 10.4 微米带 P(40) 和 R(40) 间各谱线的强度 [见表(1)]，其中各谱线的频率取自文献[14]。

表 1 300K 时 CO₂ 10.4 微米带各谱线的积分线强度 S_0 (厘米⁻²·大气压⁻¹)

谱 线	$S_0 \times 10^4$	谱 线	$S_0 \times 10^4$	谱 线	$S_0 \times 10^4$
P(40)	1.10	P(12)	5.45	R(16)	6.36
P(38)	1.41	P(10)	4.96	R(18)	6.23
P(36)	1.77	P(8)	4.27	R(20)	5.97
P(34)	2.18	P(6)	3.39	R(22)	5.57
P(32)	2.64	P(4)	2.35	R(24)	5.08
P(30)	3.14	P(2)	1.21	R(26)	4.39
P(28)	3.67	R(0)	0.616	R(28)	3.97
P(26)	4.19	R(2)	1.83	R(30)	3.41
P(24)	4.69	R(4)	2.97	R(32)	2.87
P(22)	5.14	R(6)	4.00	R(34)	2.37
P(20)	5.50	R(8)	4.87	R(36)	1.93
P(18)	5.73	R(10)	5.54	R(38)	1.54
P(16)	5.83	R(12)	5.97	R(40)	1.22
P(14)	5.74	R(14)	6.28		

(2) 洛伦兹半宽度 α_{L_0} 的确定 到目前为止，除了个别谱线之外，大多数谱线的洛伦兹半宽度 α_{L_0} 都缺少实测值。因此，我们通过如下关系式来计算 α_{L_0} 值

$$\alpha_{L_0}^m = \frac{\alpha_{L_0, CO_2}^m}{B} \quad (17)$$

其中 α_{L_0, CO_2}^m 是 CO₂ 的自加宽半宽度，B 是自加宽系数。

关于 CO₂ 10.4 微米带的各谱线的自加宽半宽度，目前已有不少工作^[13,15-17]。虽然不同的工作者给出的自加宽半宽度值差别较大，但不同的工作者在纯 CO₂ 中测得的比值 $S^m / \alpha_{L_0, CO_2}^m$ 却有较好的一致性。为此，我们可以根据上面确定的线强度和测得的比值 $S^m / \alpha_{L_0, CO_2}^m$ 分别决定其自加宽半宽度 α_{L_0, CO_2}^m 。图 1 表示 α_{L_0, CO_2}^m 随转动量子数的关系，图

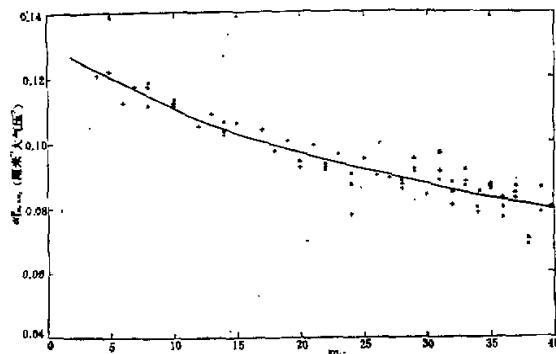


图 1 300K 时 CO₂ 10.4 微米带自加宽半宽度与转动量子数的关系。“+”、“Δ”和“+”分别表示用文献[17]、[13]和[16]给出的 $S^m / \alpha_{L_0, CO_2}^m$ 值所计算的结果。

中的曲线是几个工作的统计平均，由此曲线我们可以得到各谱线的自加宽半宽度值。对于P(20)线，我们从曲线得出在300°K时 α_{T_0, CO_2}^{20} 为0.0975厘米⁻¹大气压⁻¹，这与最近利用可调谐激光测得的结果(0.0960±2%厘米⁻¹大气压⁻¹)十分一致^[18]。

从原则上讲，在式(17)中的自加宽系数B值将随转动量子数的变化而有所变化。但最近的实验研究表明^[17]，在我们所考虑的转动量子数范围内($J \leq 40$)，B值的变化并不明显。因此，在目前尚缺乏B值随转动量子数变化的精确资料情形下，我们可以假定B值随转动量子数不变，取所有谱线的自加宽系数为1.2^[19]。虽然此值比最近的测量结果^[17, 18]偏小些，但模拟实际大气测量，证明此值似乎是合理的(见下节)。

根据上述所确定的参数以及式(14)，我们完全求得了从R(40)到P(40)所有谱线的 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 值。

四、实验室测量

为了对上述给出的公式能在实验室进行实验验证，我们提出了所谓模拟实际大气CO₂吸收的等效距离方法。这个方法的基本思想如下。

设信号光束通过吸收池的光程长度为L，吸收池中CO₂的气压为 p_{CO_2} ，氮的气压为 p_{N_2} ，则根据式(13)在碰撞加宽下的近似式，得信号光束通过吸收池的透过率为*

$$\mathcal{T} = \exp \left\{ -\frac{A_1 p_{CO_2} T^{-0.42}}{p_{N_2} + B p_{CO_2}} \cdot \frac{\exp \left[A_2 - \frac{A_3}{T} \right]}{A_4 \sqrt{\pi Q(T)}} \right\} L. \quad (18)$$

在实际大气中，z值为 3.30×10^{-4} ，则大气中同样温度下近地面水平传输距离为L'的透过率应为

$$\mathcal{T}' = \exp \left\{ -3.30 \times 10^{-4} A_1 T^{-0.42} \frac{\exp \left[A_2 - \frac{A_3}{T} \right]}{A_4 \sqrt{\pi Q(T)}} \right\} L'. \quad (19)$$

比较式(18)和式(19)，则得

$$L' = \frac{10^4}{3.30} \cdot \frac{p_{CO_2}}{p_{N_2} + B p_{CO_2}} L. \quad (20)$$

如上所述，其中B取1.2，L'称为吸收池光程L等效于实际大气中的水平传输距离，即等效距离。

在式(20)中，L可以根据光束在吸收池内的反射次数来确定。如果测量出吸收池内的CO₂气压和氮气压，按照式(20)就可求出等效距离L'。与此同时，测量出此种状态下的透过率。这样，我们可得到各种不同等效距离所对应的透过率。

上海师范大学物理系光学组按照我们提出的方案进行了模拟实验，他们采用10米长的怀特型光学系统的吸收池配合光栅分光光度计，分别对CO₂激光辐射各谱线进行了吸收测量。其测量误差小于5%。

图2—5分别表示实验室温度为291°K时P(16)线，290°K时P(20)线，296°K时

* 由于做实验验证时，吸收池内的气压都大于50毫巴，因此只考虑碰撞加宽就够了。

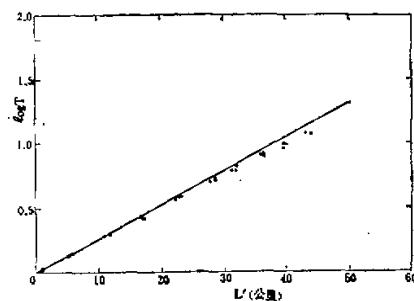


图 2 $P(16)$ 线温度 291°K 时等效距离与透过率的关系。

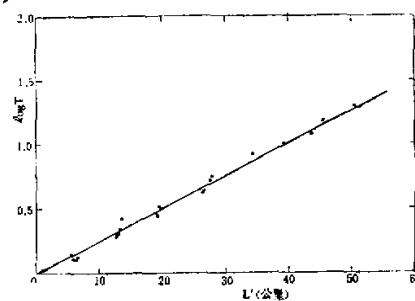


图 3 $P(20)$ 线温度 290°K 时等效距离与透过率的关系。

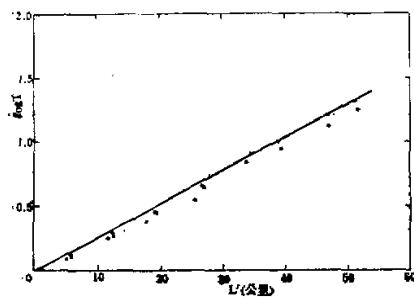


图 4 $P(24)$ 线温度 296°K 时等效距离与透过率的关系。

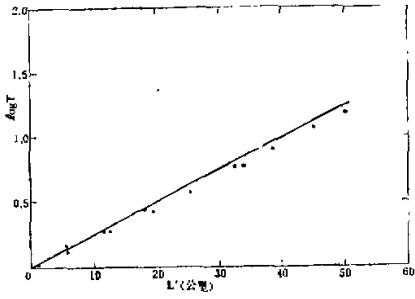


图 5 $R(12)$ 线温度 291°K 时等效距离与透过率的关系。

$P(24)$ 线以及 291°K 时 $R(12)$ 线的不同等效距离的吸收测量结果。图中的实践是根据满足洛伦兹线形的吸收计算公式获得的。从图可见，理论计算结果与实验测量结果相当一致。

五、计算实例

根据式(13)，只要知道温度和压力随高度的分布以及 CO_2 的混合比，即可求得各高度上的吸收系数 k 值。

令 α 为大气 CO_2 对 CO_2 激光辐射某一谱线的吸收值，则对于从地面至高度 z 的垂直光程。

$$\alpha = 1 - \exp \left[- \int_0^z k dz \right]. \quad (21)$$

式(21)可用分层计算方法进行计算，即近似为

$$\alpha = 1 - \exp \left[- \sum_{i=1}^n \bar{k}_i \Delta z_i \right] \quad (22)$$

其中 \bar{k}_i 和 Δz_i 分别为第 i 层的平均吸收系数和层厚度。同样，透过率 T 和衰减分贝数 σ 应为

$$\mathcal{T}_\nu = \exp \left[- \sum_{i=1}^n \bar{k}_i \Delta z_i \right], \quad (23)$$

$$\sigma_\nu = 10 \times 0.4343 \sum_{i=1}^n \bar{k}_i \Delta z_i. \quad (24)$$

在计算斜程衰减时，假定各高度上的水平方向均匀。若斜程作用距离为 l ，则 $0-l$ 之间的衰减(以分贝数表示)为

$$\sigma_{\nu,l} = 10 \times 0.4343 \times \sec \theta \sum_{i=1}^n \bar{k}_i \Delta z_i. \quad (25)$$

利用上面推导的公式，根据文献[20]给出的中纬度一、七月份标准大气资料，计算了大气CO₂对CO₂激光辐射各谱线的吸收。图6—7分别表示一、七月份作用距离为60公里时，垂直方向上大气CO₂的吸收与谱线的关系。从图中可以看出，P支谱线中P(16)的吸收为最大，R支谱线中R(16)为最大。当转动量子数大于或小于16时，吸收值都随着转动量子数的增大或减小而几乎成指数下降。例如，大气CO₂对CO₂P(32)线激光辐射的吸收约为P(16)线的三分之一。同时，大气CO₂对R支谱线的吸收要比与之相对应的P支谱线大。

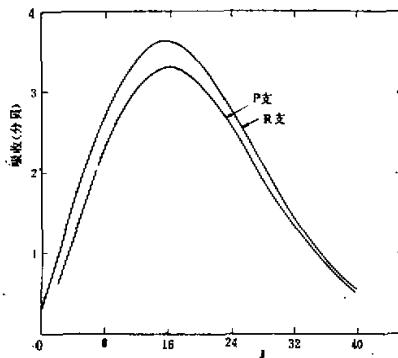


图6 对于中纬度夏天0—60公里垂直光程，大气CO₂吸收与10.4微米CO₂激光辐射谱线的关系。CO₂的混合比取 3.3×10^{-4} 。

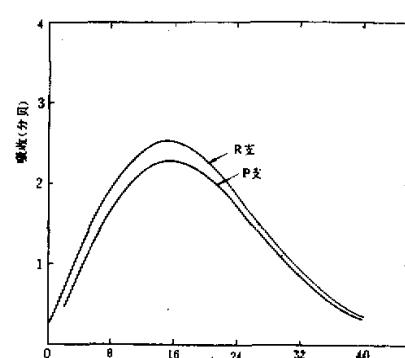


图7 对于中纬度冬天0—60公里垂直光程，大气CO₂吸收与10.4微米CO₂激光辐射谱线的关系。CO₂的混合比取 3.3×10^{-4} 。

六、结 论

综合上述给出的理论计算公式以及模拟大气测量，可以得出如下几点结论：

- (1) 上面给出的计算公式得到了实验的初步验证，这说明我们所采用的光谱参数是合理的。文中给出的计算公式能很方便地用于预计大气CO₂对CO₂激光辐射各谱线的吸收；
- (2) 大气CO₂的吸收与CO₂激光器所发射的激光谱线有密切关系。我们发现在P支谱线中P(16)吸收最大，在R支谱线中R(16)线为最大。当转动量子数J大于或小于16时，吸收值随J值的增大或减小几乎成指数减小；

(3) 就一般而言, 大气 CO₂ 对 R 支谱线的吸收要比与之相对应的 P 支谱线大, 例如 P(16) 线的吸收约为 R(16) 线的十分之九;

(4) 在长距离大气传输中, 就大气衰减而言, 大气 CO₂ 对 CO₂ 激光辐射的吸收是一个重要的因子, 它是不可忽略的。

参 考 文 献

- [1] Wood, A. D., Camac, M. and Gerry, E. T., *Appl. Opt.*, 10, 1877 (1971).
- [2] Gebhardt, F. G. and Smith, D. C., *Appl. Phys. Lett.*, 20, 129 (1972).
- [3] Wallace, J. and Camac, M., *POSA*, 60, 1387 (1970).
- [4] Stephenson, J. C. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 11, 164 and 399 (1967).
- [5] Yin, P. K. L. and Long, R. K., *Appl. Opt.*, 7, 1551 (1968).
- [6] Penner, S. S., Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities. Addison Wesley, Reading Mass., (1959).
- [7] Gray, L. O. et al., *JQSRT*, 5, 291 (1965).
- [8] Drayson, S. R., "Atmospheric Radiative Transfer by Carbon Dioxide" in Conf. on Atmospheric Radiation, 7—9 Aug. 1972, Ft. Collins Colo. (AMS, Boston, 1972), p. 77.
- [9] Rossetti, C. et al., *Compt. Rend.*, 262 B, 1199 (1966).
- [10] McCoy, J. H. and Long, R. K., *Appl. Opt.*, 8, 834 (1969).
- [11] McCubbin, T. K. and Mooney, T. R., *JQSRT*, 8, 1255 (1968).
- [12] Drayson, S. R., and Young, C., *JQSRT*, 7, 993 (1967).
- [13] Devir, A. D. and Oppenheim, O. P., *Appl. Opt.*, 8, 2121 (1969).
- [14] Chang, T. Y., *Opt. Commun.*, 2, 77 (1970).
- [15] Young, C. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 20, 278 (1972).
- [16] Arie, E. et al., *Can. J. Phys.*, 50, 1800 (1972).
- [17] Young, C. and Chapman, R. E., *JQSRT*, 14, 679 (1974).
- [18] Abrams, E. L., *Appl. Phys. Lett.*, 25, 609 (1974).
- [19] Burch, D. E. et al., *JOSA*, 59, 267 (1969).
- [20] McClatchey, R. A. et al., "Optical Properties of the Atmosphere", AD 715270 (1970).

ATMOSPHERIC CO₂ ABSORPTION OF EACH SPECTRAL LINE OF CO₂ LASER RADIATION

Kung Chih-pen, Wu Ji-hua

(Anhwei Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Branch of the Chinese Academy of Sciences)

Abstract

The formula of the absorption of each spectral line of CO₂ laser radiation by atmospheric CO₂ are given. The absorptivity at each line is calculated for the standard atmosphere. It is found that the maximum absorptions are at P(16) and R(16) of P branch and R branch, respectively.

When the rotational quantum number J is greater or smaller than 16, the absorptivity almost exponentially decreases with the increase or decrease of the J. In order to validate the reliability of the formula, a simulation measurement of absorption coefficient is carried out in the laboratory. The experimental results are in excellent agreement with the theoretical calculation.