

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК: 535.37:541.14

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА
В ОКРУЖАЮЩЕЙ АТМОСФЕРЕ¹

© 2024 г. Ю. А. Адаменков^{а, *}, А. А. Калачева^а, В. А. Шайдулина^а, М. А. Горбунов^а

^аФедеральное государственное унитарное предприятие Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики (РФЯЦ-ВВИЭФ) Саров, 607190, Россия

*e-mail: yuadamenkov@gmail.com

Поступила в редакцию 26.10.2023 г.

После доработки 26.10.2023 г.

Принята к публикации 05.11.2023 г.

Проведены измерения содержания синглетного кислорода в атмосфере по линиям поглощения перехода $O_2(a^1\Delta) - O_2(b^1\Sigma)$, $\Delta\nu = 1$, и оценена концентрация синглетного кислорода в приземном слое атмосферы. Измерения проводились методом диодной лазерной спектроскопии вблизи 1505 нм. Сделана оценка характера зависимости концентрации синглетного кислорода от погодных условий.

Ключевые слова: синглетный кислород, диодная лазерная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453724060044, EDN: PUKCRY

ВВЕДЕНИЕ

Синглетным кислородом (СК) называется кислород, молекулы которого находятся в состояниях $O_2(a^1\Delta)$ или $O_2(b^1\Sigma)$. Энергии низших колебательных уровней этих состояний составляют 0.98 эВ и 1.63 эВ соответственно. Поскольку основным состоянием молекулы кислорода является $O_2(X^3\Sigma)$, то оба синглетных состояния кислорода являются метастабильными. Радиационное время жизни $O_2(a^1\Delta)$ составляет ~4400с [1], а $O_2(b^1\Sigma) - 12$ с. Столь большое радиационное время жизни обеспечивает СК применение в лазерной технике [2], где он является источником энергии для активной среды. Также СК представляет интерес в таких областях, как химия, биофизика, экология, медицина [3–6], поскольку есть основания предполагать, что некоторые процессы, в которых задействован кислород возможны в принципе или протекают интенсивнее, когда кислород находится в синглетном состоянии. Для понимания сути таких процессов необходим детектор, который не только определяет наличие СК, но и способен определить его концентрацию в исследуемом объеме. Собственное излучение СК может происходить только при переходе на основной уровень. Самая сильная полоса при комнатной температуре располагается вблизи длинны волны 1268 нм. Трудность проведения измерений по собственному излучению СК заключается в низкой вероятности радиационного перехода

и, как следствие, в низкой интенсивности полезного сигнала. Для измерения содержания синглетного кислорода в атмосфере необходимо использовать методы абсорбционной спектроскопии. К этим методам относятся: широкополосное поглощение на вышележащий уровень, внутривибрационная спектроскопия [7], ЭПР-спектроскопия [8], диодная лазерная спектроскопия [9,10]. Метод ДЛС является наиболее удобным для проведения измерений содержания СК в атмосфере. Впервые метод ДЛС для определения содержания СК был применен для электроразрядного генератора синглетного кислорода [9,10]. Были получены спектры поглощения вблизи длин волн 1909 и 1505 нм, соответствующие переходу между синглетными состояниями кислорода на основной полосе и первом обертоном соответственно. Для наблюдения такого слабого перехода необходима очень большая оптическая длина – на уровне десятков метров и более. В работах [9,10] исследуемый объем помещался внутрь высокодобротного оптического резонатора. Полоса перехода между синглетными состояниями, соответствующая изменению колебательного квантового числа $0-0$, находится вблизи длины волны 1909 нм. Несмотря на то, что полоса первого обертона (вблизи 1505 нм) обладает интенсивностью на порядок меньше, она находится в области с более доступными лазерными источниками и более надежными квантовыми приемниками оптического излучения. В атмосфере СК образуется главным образом под действием солнечного излучения, когда при поглощении

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

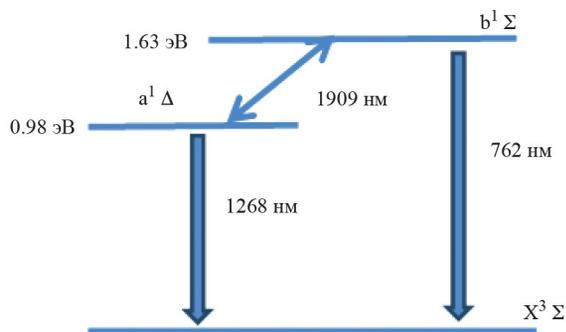


Рис. 1. Схема молекулярных термов молекулы кислорода.

оптического кванта молекула кислорода переходит из основного состояния в синглетное. Еще одним возможным каналом появления СК в атмосфере может быть биологическая деятельность растений. Под воздействием квантов света хлорофилл, содержащийся в растениях, производит кислород из молекул воды. Часть этого кислорода может быть в синглетном состоянии.

В ходе проведения экспериментов было зарегистрировано поглощение излучение диодного лазера в атмосфере на длине волны 1505 нм, соответствующее переходу между синглетными состояниями кислорода. Оптический путь в атмосфере в эксперименте составлял 39 м, из них не менее 25 м – по освещенному солнцем участку. Для определения положения и ширины линий поглощения СК были использованы линии поглощения атмосферной воды и конфокальный интерферометр типа Фабри–Перо. Положения центров линий поглощения воды взяты из базы данных HITRAN. В ходе экспериментов были проведены наблюдения по зависимости интенсивности линий поглощения СК от различных погодных условий, таких как солнечная интенсивность, сила ветра.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Молекула кислорода состоит из двух атомов, но в отличие от большинства других двухатомных гомоядерных молекул имеет ненулевой спин и, как следствие, ее основное состояние является триплетным. Синглетные состояния ($a^1\Delta$ и $b^1\Sigma$) являются возбужденными с энергиями 0.98 эВ и 1.63 эВ соответственно. Структура молекулярных термов молекулы кислорода приведена на рис. 1. Полоса перехода ($a^1\Delta - b^1\Sigma$) содержит три ветви – P-, Q- и R-. Наиболее удобной для проведения измерений является Q-ветвь, поскольку переходы в этой ветви находятся близко друг к другу, и их длины волн изменяются последовательно с увеличением вращательного квантового числа. В работах [9, 10] были

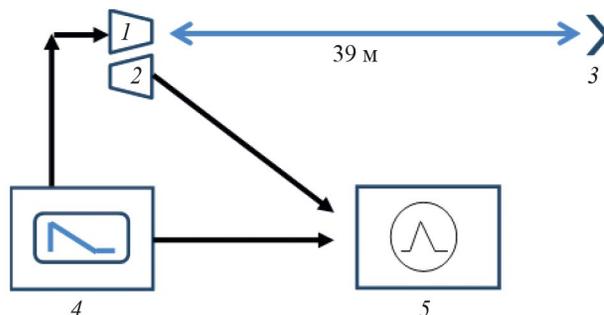


Рис. 2. Схема проведения эксперимента; 1 – диодный лазер, 2 – фотоприемник, 3 – призма «кошачий глаз», 4 – генератор импульсов, 5 – осциллограф.

определены точные длины волн, соответствующие линиям перехода Q-ветви. Для этого использовались линии поглощения молекул воды, содержащиеся в окружающей атмосфере.

Ниже приведены волновые числа (k) переходов Q-серии [10]:

переход, $v' - v''$	2–2	4–4	6–6	8–8	10–10	12–12	14–14
$k, \text{см}^{-1}$	6642.95	6642.32	6641.33	6639.99	6638.26	6636.21	6633.78

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение содержания СК в приземном слое атмосферы было проведено методом диодной лазерной спектроскопии. В качестве источника был использован одночастотный перестраиваемый диодный лазер, который способен перестраивать длину волны от 1505 нм до 1509 нм. Схема электрического питания лазерного диода позволяла получить спектр пропускания атмосферы во всей области перестройки лазера. Управляющий сигнал создавался с помощью генератора импульсов определенной формы. Для записи полезного сигнала был использован цифровой осциллограф. Максимальная выходная мощность лазерного диода составляет 10 мВт. Схема проведения экспериментов по измерению содержания СК в приземном слое атмосферы приведена на рис. 2. Оптический сигнал перестраиваемого диодного лазера (1) возвращался обратно с помощью призмы типа «кошачий глаз» (3), где регистрировался фотоприемником (2). Полная оптическая длина составляла 39 м, из которых не менее 25 м приходилось на освещенный солнцем участок.

Управляющий сигнал имел треугольную форму, у которой равномерный склон занимал 95% периода одиночного импульса. В области перестройки от 1505 до 1509 нм были зарегистрированы линии поглощения атмосферной воды. Они были использованы для привязки обнаруженных линий

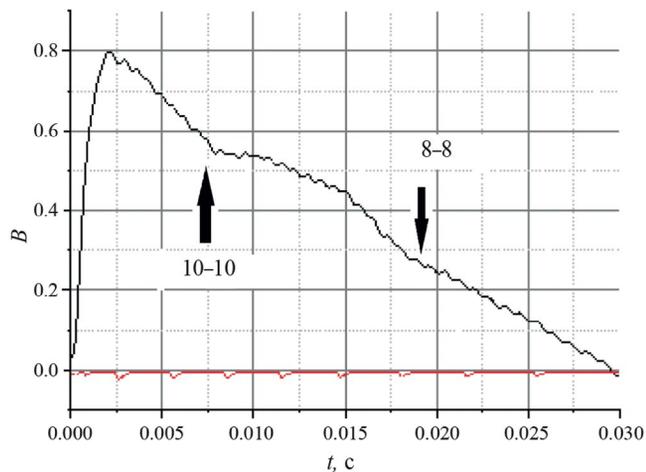


Рис. 3. Осциллограмма спектра пропускания и сигнал с интерферометра.

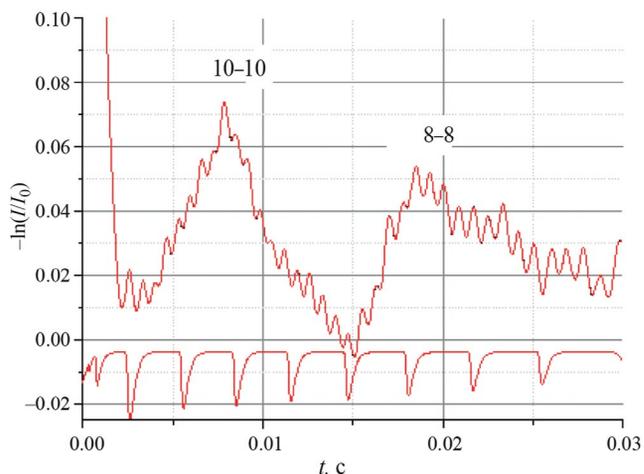


Рис. 4. Линии, соответствующие поглощению синглетного кислорода, и сигнал с конфокального интерферометра.

поглощения СК к данным, опубликованным в [9]. Масштаб длин волн наносился с помощью конфокального интерферометра Фабри–Перо, межмодовое расстояние которого составляет 10 ГГц.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 представлена осциллограмма, на которой показан управляющий импульс тока, сигнал пропускания атмосферы, на котором видно две линии поглощения СК (с изменением вращательного числа 8–8 и 10–10), и спектр пропускания интерферометра. Расстояние между соседними пиками сигнала с интерферометра составляет 10 ГГц. На рис. 4 представлен обработанный спектр поглощения линий СК. Линии переходов соответствуют изменению вращательного квантового числа 8–8 и 10–10. Также представлен сигнал с интерферометра, который необходим для преобразования оси абсцисс в ось частот.

Закон поглощения описывается формулой Бугера–Ламберта–Бэра:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\ln J s}, \quad (1)$$

где I и I_0 – интенсивности прошедшего и падающего излучения соответственно, l – оптическая длина, n – концентрация поглотителя, J – интенсивность линии (в см^{-1}), s – множитель, описывающий контур линии. При атмосферном давлении можно полагать, что контур линии поглощения имеет форму функции Лоренца, поскольку добавка ширины, связанная с температурным уширением, равна 480 МГц и составляет менее 5% от столкновительной ширины. Функция Лоренца имеет вид:

$$L(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{\gamma^2 + (\nu - \nu_0)^2}, \quad (2)$$

где γ – полуширина контура на полувысоте. Таким образом, значение функции Лоренца в максимуме составляет:

$$L(\max) = \frac{1}{\pi \gamma}. \quad (3)$$

Используя (1) и (3) получаем значение для концентрации СК в максимуме линии поглощения:

$$n = \frac{\gamma \pi}{J} \ln \left[\frac{I_0}{I} \right]. \quad (4)$$

Используя данные работы [9] и делая поправку на отношение ширин контуров, получаем поперечное сечение линии в максимуме для атмосферы равно $\sim 1 \times 10^{-23} \text{ см}^2$. Подставляя это значение в (4), получаем содержание СК в атмосфере равно $\sim 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Учитывая, что содержание молекул кислорода в атмосфере составляет порядка $6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, получаем степень возбуждения кислорода в атмосфере на уровне 1–2%.

Используя данные, представленные на рис. 4, можно установить, что ширина линии поглощения составляет около 15 ГГц. Таким образом столкновительное уширение данной линии кислорода воздухом составляет около 20 МГц/торр.

В ходе проведения экспериментов было установлено, что линии поглощения СК были наблюдаемы только, когда солнце освещало значительную часть оптического пути (в нашем случае – около 25 м). При закрывании солнца облаками сигнал поглощения СК пропадал. Это свидетельствует

о том, что основным каналом наработки СК в атмосфере является солнечная радиация.

Еще одним отмеченным эффектом было то, что сигнал поглощения увеличивался при увеличении скорости атмосферного ветра. В отсутствие прибора, измеряющего скорость ветра, сила ветра определялась визуально по критерию «безветрие – слабый ветер – сильный ветер». При этом в условиях, отнесенных к ситуации «сильный ветер» линии поглощения были более интенсивными, чем в условиях отсутствия ветра. Это может быть следствием того, что СК образуется также в процессе фотосинтеза растений. В отсутствие ветра весь наработанный СК релаксирует в небольшом слое возле листьев растений, а ветер способен перенести СК на значительные расстояния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведения экспериментов было изменено содержание синглетного кислорода в приземном слое атмосферы. Для измерений использован перестраиваемый диодный лазер на длине волны 1505 нм, соответствующей переходу между синглетными состояниями кислорода. Для определения положения и ширины линий поглощения СК были использованы линии поглощения атмосферной воды и конфокальный интерферометр типа Фабри–Перо. Были зафиксированы линии поглощения синглетного кислорода, соответствующие изменению вращательных чисел 6–6, 8–8 и 10–10 Q-полосы первого обертона перехода ($a^1\Delta - b^1\Sigma$).

Содержание синглетного кислорода в атмосфере при ясной погоде составляет порядка

$\sim 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что находится на уровне 1–2% от общего содержания молекул кислорода в атмосфере. Константа столкновительного уширения спектральной линии воздухом составила 20 МГц/торр. В ходе экспериментов было установлено, что при снижении солнечной интенсивности содержание синглетного кислорода уменьшается, а при увеличении силы ветра – растет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kodymova J., Spalek O.* // SPIE. 1999. V. 3612. P.92.
2. *Адаменков А.А., Выскубенко Б.А., Ильин С.П., Круковский И.М.* // Квантовая электроника. 2002. № 6. С. 32.
3. *Trozzolo A.M.* // Ann. NY Acad. Sci. 1970. V. 171. P. 1.
4. *Kenner R.D., Khan A.U.* // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 36. P. 643.
5. *Duncan C.K., Kearns D.R.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 55. P. 5822.
6. *Санджинетти Б., Ричоу Ф., Нонель С., Босо Дж.* // Фотоника. 2016. № 2. Т. 56. С. 64.
7. *Пазюк В.С., Подмарьков Ю.П., Распопов Н.А., Фролов М.П.* // Квантовая электроника. 2001. № 4. С. 31.
8. *Benard D.J., Pchelkin N.R.* // Rev. Sci. Instrum. 1978. V. 49. № 6. P. 794.
9. *Gupta M., Owano T., Baer D.S. et. al.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 400. P. 42.
10. *Williams S., Gupta M., Owano T. et. al.* // Optics Letters. 2004. V. 29. № 10. P. 1066.