

М.А. Булдаков, И.И. Матросов, В.Н. Черепанов

О точности определения вращательной температуры газа по спектрам комбинационного рассеяния света

Институт оптического мониторинга СО РАН, г. Томск
Томский государственный университет

Поступила в редакцию 22.11.2002 г.

Исследована роль колебательно-вращательного взаимодействия и центробежного растяжения молекул, а также ее анизотропии поляризуемости (для Q-ветви) на точность определения вращательной температуры газа по спектрам комбинационного рассеяния света. Показано, что пренебрежение этими эффектами может приводить к заметной систематической погрешности определения температуры. Получены аналитические выражения для систематических погрешностей при определении температуры по линиям O-, S- и Q-ветвей колебательных полос $v \rightarrow v, v + 1$. Результаты исследования возникающих систематических погрешностей проиллюстрированы на примере молекул азота и кислорода.

Введение

Температура – одна из важнейших характеристик газовой среды, бесконтактное измерение которой представляет интерес при решении широкого круга фундаментальных и прикладных задач. Для бесконтактного измерения температуры обычно используются спектроскопические методы. Многие газовые среды, включая атмосферу Земли, содержат молекулы азота и кислорода, и поэтому именно их спектры целесообразно использовать для определения температуры газа. Ввиду отсутствия собственного дипольного момента у этих молекул измерение температуры газа методами ИК-спектроскопии невозможно, и данная задача может быть решена только методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, из которых наиболее распространены методы спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) и когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС). Спектроскопия СКР используется в основном для диагностики колебательно невозбужденных газовых сред [1–4], тогда как спектроскопия КАРС, позволяющая получать значительно более высокий уровень сигнала, применяется и для измерения температуры неравновесных светящихся газовых сред, таких как плазма и пламена (см. обзоры [5, 6] и цитируемую в них литературу).

В практике нахождения вращательной температуры методами СКР и КАРС используются упрощенные расчетные формулы, в которых не учитываются центробежное растяжение молекул и колебательно-вращательное взаимодействие. Кроме того, при определении температуры по линиям Q-ветви методами КАРС-спектроскопии пренебрегается анизотропией поляризуемости молекул. Использование таких упрощенных расчетных формул приводит к систематической погрешности, экспериментально обнаруженной в [7]. Исследование этой погрешности и является целью данной работы.

рошенных расчетных формул приводит к систематической погрешности, экспериментально обнаруженной в [7]. Исследование этой погрешности и является целью данной работы.

Систематическая погрешность определения температуры

Метод СКР. Из-за невысокого разрешения СКР-спектрометров для определения вращательной температуры газа T используются интенсивности линий только S- и O- ветвей колебательных полос $v \rightarrow v$ (для однокомпонентных газов) и полос $v \rightarrow v + 1$ (для многокомпонентных газовых смесей).

Интенсивность линии S ($J' = J + 2$) и O ($J' = J - 2$) ветвей в спектре СКР определяется соотношением [8]:

$$I_{vJ \rightarrow v'J'} = C \omega_{vJ \rightarrow v'J'}^4 g_J b_{S,O}(J) F_{v'}^\gamma(m) \times \exp\left\{-\frac{hc}{kT} [B_v J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2]\right\}, \quad (1)$$

где C – константа, не зависящая от J ; v и J – колебательное и вращательное квантовые числа; $\omega_{vJ \rightarrow v'J'}$ – частота линии; g_J – ядерный статистический вес; $b_S(J) = (J+1)(J+2)/(2J+3)$ и $b_O(J) = J(J-1)/(2J-1)$ для S- и O-ветвей соответственно; $F_{v'}^\gamma(m)$ – фактор колебательно-вращательного взаимодействия для матричного элемента анизотропии поляризуемости [9], в котором $m = 2J + 3$ для S-ветви и $m = -2J + 1$ для O-ветви; B_v и D_v – эффективные вращательные постоянные. При нахождении вращательной температуры по спектрам СКР обычно используется упрощенное

выражение (1), в котором полагают $F_{v'v}^{\gamma}(m) = 1$ и $D_v = 0$. При этих условиях процедура определения T сводится к измерению интенсивностей линий $I_{vJ \rightarrow v'J'}$ и решению методом наименьших квадратов системы линейных (относительно $J(J+1)$) уравнений вида

$$\ln \left[\frac{I_{vJ \rightarrow v'J'}}{\omega_{vJ \rightarrow v'J'}^4 g_J b_{S,O}(J)} \right] = A - \frac{hc}{k\tilde{T}} B_v J(J+1), \quad (2)$$

где A – константа, не зависящая от J ; \tilde{T} – значение вращательной температуры, получаемое в данном приближении. Использование упрощенной формулы (2) приводит к систематической погрешности определения температуры $\Delta T = \tilde{T} - T$, величина которой может быть записана в виде

$$\Delta T \approx TR_{S,O}^v(J_{\max}) + T^2 S_{S,O}^{v,v'}(J_{\max}), \quad (3)$$

где $R_{S,O}^v(J_{\max})$ – вклад от центробежного растяжения молекулы ($D_v \neq 0$) для S - и O - ветвей соответственно; $S_{S,O}^{v,v'}(J_{\max})$ – вклад от колебательно-вращательного взаимодействия ($F_{v'v}^{\gamma}(m) \neq 1$); J_{\max} – максимальное значение квантового числа J , которое ограничивает количество линий, учитываемых при обработке экспериментальных данных. Явный вид функций $R_{S,O}^v(J_{\max})$ и $S_{S,O}^{v,v'}(J_{\max})$ для молекул N_2 и O_2 приведен в Приложении. При вычислении этих функций полагалось, что в обработке экспериментальных данных используются все линии S -ветвей с $J = 0 \div J_{\max}$ и все линии O -ветвей с $J = 2 \div J_{\max}$.

Метод КАРС. Высокое спектральное разрешение и высокий уровень сигнала КАРС позволяют определять вращательную температуру и в колебательно-неравновесных средах, используя для этого не только линии S - и O - ветвей колебательных полос $v \rightarrow v$, $v+1$, но и линии Q -ветвей полос $v \rightarrow v+1$. Поскольку при определении вращательной температуры по линиям S - и O -ветвей и по линиям Q -ветвей используются различные приближения, то рассмотрим возникающие систематические погрешности для случаев S - (или O -) и Q -ветвей отдельно.

Интенсивность линии S - и O -ветвей в спектре КАРС определяется соотношением [10]:

$$I_{vJ \rightarrow v'J'} \sim \omega_{vJ \rightarrow v'J'}^4 \left[g_J b_{S,O}(J) F_{v'v}^{\gamma}(m) \right]^2 \times \exp \left\{ -\frac{2hc}{kT} [B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2] \right\}. \quad (4)$$

При нахождении вращательной температуры, как и в методе СКР, выражение (4) упрощают, полагая $F_{v'v}^{\gamma}(m) = 1$ и $D_v = 0$, и система уравнений для определения температуры приобретает вид

$$\ln \left[\frac{I_{vJ \rightarrow v'J'}}{\omega_{vJ \rightarrow v'J'}^4 g_J^2 b_{S,O}^2(J)} \right] = A' - \frac{2hc}{k\tilde{T}} B_v J(J+1). \quad (5)$$

В этом случае систематическая погрешность ΔT также определяется выражением (3).

В отличие от S - и O -ветвей выражение для интенсивности линии Q -ветви имеет более сложный вид [10]:

$$I_{vJ \rightarrow v'J'} \sim \omega_{vJ \rightarrow v'J'}^4 g_J^2 (2J+1)^2 \times \exp \left\{ -\frac{2hc}{kT} [B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2] \right\} \times \left[\langle v|\alpha|v'\rangle^2 F_{v'v}^{\alpha}(m) + \frac{4}{45} \frac{J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)} \langle v|\gamma|v'\rangle^2 F_{v'v}^{\gamma}(m) \right]^2, \quad (6)$$

где $m = J(J+1)$; $\langle v|\alpha|v'\rangle$ и $\langle v|\gamma|v'\rangle$ – колебательные матричные элементы средней поляризуемости α и анизотропии поляризуемости γ [9], а $F_{v'v}^{\alpha}(m)$ – фактор колебательно-вращательного взаимодействия для матричного элемента средней поляризуемости [9]. При нахождении вращательной температуры используется упрощенное выражение (6), в котором полагают $F_{v'v}^{\gamma}(m) = 1$ и $D_v = 0$ и пренебрегают членом, содержащим $\langle v|\gamma|v'\rangle$. Тогда система уравнений для определения вращательной температуры принимает вид (5), в котором J' заменено на J , а $b_{S,O}(J)$ на $(2J+1)$. В данном случае систематическая погрешность может быть представлена в виде

$$\Delta T \approx TR_Q^v(J_{\max}) + T^2 S_Q^{v,v'} + T^2 P_Q^{v,v'}(J_{\max}), \quad (7)$$

где $R_Q^v(J_{\max})$ и $S_Q^{v,v'}$ – соответственно вклады от центробежного растяжения молекулы и колебательно-вращательного взаимодействия, а $P_Q^{v,v'}(J_{\max})$ определяет вклад от пренебрежения анизотропией поляризуемости. Явный вид функций $R_Q^v(J_{\max})$, $S_Q^{v,v'}$ и $P_Q^{v,v'}(J_{\max})$ для молекул N_2 и O_2 при $v' = v+1$ приведен в Приложении.

Результаты и их обсуждение

Расчет систематической погрешности ΔT проводился по следующей схеме. Вначале для заданных вращательных температур T по формулам (1), (4) и (6) рассчитывались интенсивности линий $I_{vJ \rightarrow v'J'}$, значения которых затем использовались для определения температур \tilde{T} путем решения систем линейных уравнений (2) и (5) методом наименьших квадратов. Систематическая погрешность определения температуры вычислялась как $\Delta T = \tilde{T} - T$. При расчетах интенсивностей линий $I_{vJ \rightarrow v'J'}$ использовались значения инвариантов поляризуемости, постоянных Данхема (a_i) и спектроскопических параметров молекул N_2 и O_2 из [9].

Анализ полученных значений ΔT показал, что они хорошо описываются выражениями (3) и (7). Погрешность расчета ΔT по этим формулам не пре-

вышает 1% для полос $v \rightarrow v$ и 10% для полос $v \rightarrow v + 1$. Отметим также, что величина систематической погрешности для всех ветвей слабо зависит от v (см. формулы в Приложении) и поэтому на рисунках функции $\Delta T(J_{\max})$ приведены только для случая $v = 0$. Вклады от центробежного растяжения, колебательно-вращательных взаимодействий и анизотропии поляризуемости (для Q -ветви) в величину систематической погрешности различны для полос $0 \rightarrow 0$ и $0 \rightarrow 1$ и поэтому рассмотрены ниже отдельно для каждой полосы.

На рис. 1 приведены функции $\Delta T(J_{\max})$, рассчитанные из распределения интенсивностей вращательных линий в S - и O -ветвях колебательной полосы $0 \rightarrow 0$ азота для различных температур газа. В этом случае вклады в ΔT от центробежного растяжения молекулы и колебательно-вращательного взаимодействия сравнимы по величине, одного знака (положительны) и не превышают нескольких градусов в приведенном диапазоне температур.

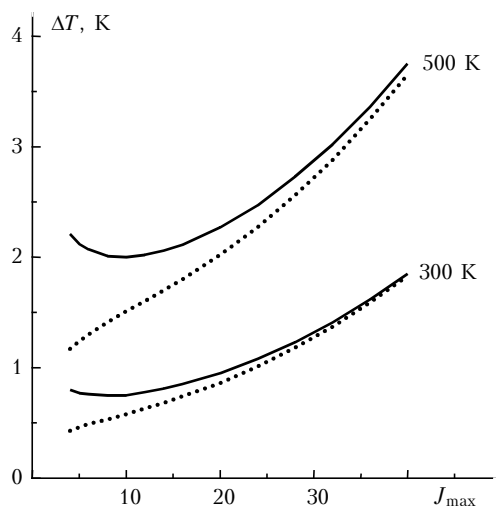


Рис. 1. Погрешность определения температуры по линиям S - и O -ветвей колебательной полосы $0 \rightarrow 0$ спектров КРС и КАРС азота: сплошные линии – S -ветвь, пунктирные линии – O -ветвь

Вклад от центробежного растяжения молекулы квадратично увеличивается с ростом J_{\max} и значим лишь при больших J_{\max} . Вклад же от колебательно-вращательного взаимодействия существен при всех значениях J_{\max} , при этом он различен для S - и O -ветвей при малых J_{\max} и стремится к постоянной величине с ростом J_{\max} . Все приведенные выводы справедливы и для кислорода с той лишь разницей, что величины погрешностей для кислорода выше примерно в 1,5 раза.

Систематическая погрешность ΔT для колебательной полосы $0 \rightarrow 1$ значительно больше (рис. 2), чем в предыдущем случае, и определяется главным образом вкладом колебательно-вращательного взаимодействия. Существенным моментом в данном случае является то, что вклад колебательно-вращательного взаимодействия для S - и O -ветвей имеет разные знаки

(см. Приложение) и, как следствие, ΔT также имеет разные знаки в рассмотренном диапазоне J_{\max} . Отметим, что значения $\Delta T \approx -10$ К для S -ветви и $\Delta T \approx 10$ К для O -ветви, экспериментально зарегистрированные в [7] при $T \approx 300$ К для азота ($J_{\max} = 14$) и кислорода ($J_{\max} = 23$), хорошо согласуются с результатами расчетов (см. рис. 2).

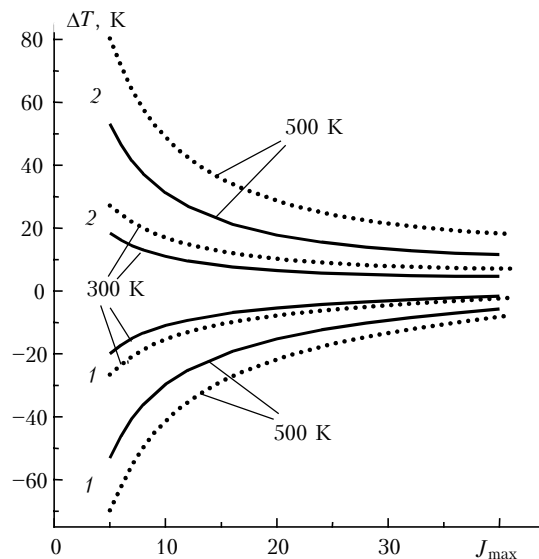


Рис. 2. Погрешность определения температуры по линиям S - и O -ветвей колебательной полосы $0 \rightarrow 1$ спектров КРС и КАРС азота и кислорода: сплошные линии – азот, пунктирные линии – кислород; 1 – S -ветвь; 2 – O -ветвь

Функции $\Delta T(J_{\max})$, рассчитанные из распределения интенсивностей линий в Q -ветвях колебательных полос $0 \rightarrow 1$ азота и кислорода для различных температур газа, приведены на рис. 3 и 4.

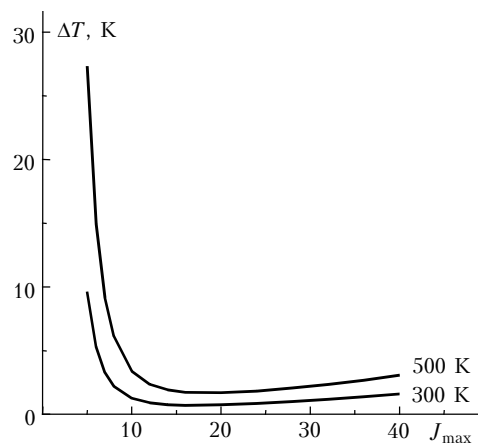


Рис. 3. Погрешность определения температуры по линиям Q -ветвей колебательной полосы $0 \rightarrow 1$ спектров КРС и КАРС азота

В данном случае имеет место качественно различное поведение $\Delta T(J_{\max})$ для азота и кислорода. Такое поведение функций $\Delta T(J_{\max})$ объясняется противоположными знаками слагаемого $P_Q^{v,v+1}(J_{\max})$,

которое дает преобладающий вклад в ΔT при малых J_{\max} . Вклад от колебательно-вращательного взаимодействия мал (1–2 К при $T = 500$ К) и не зависит от J_{\max} , а вклад от центробежного растяжения молекулы значим лишь при больших J_{\max} .

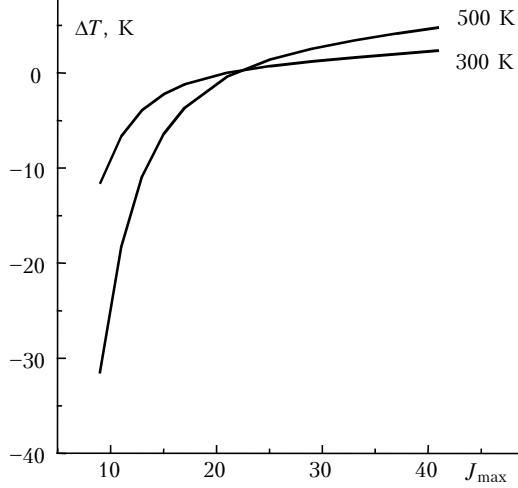


Рис. 4. Погрешность определения температуры по линиям Q-ветвей колебательной полосы 0–1 спектров КРС и КАРС кислорода

Заклучение

Анализ полученных результатов показал, что использование стандартных методик измерения вращательной температуры может приводить к заметным систематическим погрешностям. Можно предложить два способа определения вращательной температуры без этих погрешностей. Первый способ состоит в использовании полных выражений для интенсивностей линий (1), (4) и (6), но при этом обработка результатов эксперимента существенно усложняется. Другой способ заключается в использовании стандартных методик обработки результатов эксперимента с последующим учетом систематической погрешности по формулам (3) и (7). Однако следует помнить, что формулы Приложения получены для частного случая, когда в обработке используются все линии ветви до линии с $J = J_{\max}$ включительно. В других случаях необходимо рассчитать формулы Приложения заново.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вид функций R^v , $S^{v,v'}$ и $P^{v,v'}$ для молекулы N_2

$$R_S^v(n) \equiv R_Q^v(n) = \frac{2D_v}{7B_v}(3n^2 + 6n - 2),$$

$$R_O^v(n) = \frac{2D_v}{7B_v} \left(\frac{12n^4 + 99n^3 + 322n^2 + 523n + 393}{4n^2 + 22n + 33} \right);$$

$$S_S^{v,v}(n) = \frac{k}{hcB_v} \frac{\gamma'_e}{\gamma_e} \left(\frac{2B_e}{\omega_e} \right)^2 \left[2 + 15 \frac{(n+1)}{(2n+1)(2n+3)} \right],$$

$$S_O^{v,v}(n) = \frac{k}{hcB_v} \frac{\gamma'_e}{\gamma_e} \left(\frac{2B_e}{\omega_e} \right)^2 \left[2 - 15 \frac{(n+3)}{4n^2 + 22n + 33} \right],$$

$$S_S^{v,v+1}(n) = -\frac{30k}{hcB_v} \frac{\gamma_e}{\gamma'_e} \left(\frac{2B_e}{\omega_e} \right) \left[\frac{n+1}{(2n+1)(2n+3)} \right],$$

$$S_O^{v,v+1}(n) = \frac{30k}{hcB_v} \frac{\gamma_e}{\gamma'_e} \left(\frac{2B_e}{\omega_e} \right) \left[\frac{n+3}{4n^2 + 22n + 33} \right],$$

$$S_Q^{v,v+1} \cong \frac{2k}{hcB_v} \left(\frac{2B_e}{\omega_e} \right)^2 \left[-\frac{3}{4}(1+a_1) + \frac{\alpha'_e}{\alpha_e} \right];$$

$$P_Q^{v,v+1}(n) \cong \frac{k}{hcB_v} \left(\frac{\gamma'_e}{\alpha'_e} \right)^2 \frac{4}{(2n+1)^2(2n+3)^2}.$$

Вид функций R^v , $S^{v,v'}$ и $P^{v,v'}$ для молекулы O_2

$$R_S^v(n) \equiv R_Q^v(n) = \frac{D_v}{7B_v} \left(\frac{96n^4 + 678n^3 + 1247n^2 + 25n - 630}{16n^2 + 62n + 45} \right),$$

$$R_O^v(n) = \frac{D_v}{7B_v} \left(\frac{96n^4 + 1086n^3 + 4523n^2 + 8417n + 6300}{16n^2 + 118n + 225} \right);$$

$$S_S^{v,v}(n) = \frac{2k}{hcB_v} \frac{\gamma'_e}{\gamma_e} \left(\frac{2B_e}{\omega_e} \right)^2 \left[1 + 30 \frac{n+2}{16n^2 + 62n + 45} \right],$$

$$S_O^{v,v}(n) = \frac{2k}{hcB_v} \frac{\gamma'_e}{\gamma_e} \left(\frac{2B_e}{\omega_e} \right)^2 \left[1 - 30 \frac{n+4}{16n^2 + 118n + 225} \right],$$

$$S_S^{v,v+1}(n) = -\frac{120k}{hcB_v} \frac{\gamma_e}{\gamma'_e} \left(\frac{2B_e}{\omega_e} \right) \left[\frac{n+2}{16n^2 + 62n + 45} \right],$$

$$S_O^{v,v+1}(n) = \frac{120k}{hcB_v} \frac{\gamma_e}{\gamma'_e} \left(\frac{2B_e}{\omega_e} \right) \left[\frac{n+4}{16n^2 + 118n + 225} \right];$$

$$P_Q^{v,v+1}(n) \cong -\frac{k}{hcB_v} \left(\frac{\gamma'_e}{\alpha'_e} \right)^2 \frac{4}{(16n^2 + 62n + 45)(2n+3)}.$$

Здесь $n \equiv J_{\max}$, B_e и ω_e – соответственно вращательная постоянная и гармоническая частота колебания молекулы при равновесном межъядерном расстоянии R_e ; $\gamma_e = \gamma(R_e)$, $\gamma'_e = R_e (\partial\gamma/\partial R)_{R_e}$; $\alpha'_e = R_e (\partial\alpha/\partial R)_{R_e}$, $\alpha''_e = R_e^2 (\partial^2\alpha/\partial R^2)_{R_e}$. Функции $S_Q^{v,v+1}$ одинаковы для молекул N_2 и O_2 .

1. Vaughan G., Wareing D.P., Pepler S.J. Atmospheric temperature measurements made by rotational Raman scattering // Appl. Opt. 1993. V. 32. N 15. P. 2758–2764.
2. Hickman R.S., Liang L.H. Rotational temperature measurement in nitrogen using Raman spectroscopy // Rev. Sci. Instrum. 1972. V. 43. N 5. P. 796–799.
3. Bandy A.R., Hillard M.E., Emory L.E. Evaluation of Raman scattering as a sensor of temperature and molecular density // Appl. Spectrosc. 1973. V. 27. N 6. P. 421–424.

4. Булдаков М.А., Дашук Ю.Т., Матросов И.И., Попова Т.Н. Измерение вращательной температуры по спектрам комбинационного рассеяния света. Томск, 1976. 11 с. Деп. в ВИНИТИ 12.11.76. N 3999-76.
5. Валянский С.И., Верещагин К.А., Волков А.Ю., Илюхин А.А., Пащинин П.П., Смирнов В.В., Фабелинский В.И. Локальная невозмущающая диагностика параметров газовых сред // Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния в кристаллах и газах. Т. 2: Тр. ИОФ АН. М.: Наука, 1986. С. 117–136.
6. Ниблер Д., Найтен Г. Спектроскопия когерентного антистоксова рассеяния света // Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях. М.: Мир, 1982. С. 310–370.
7. Булдаков М.А., Королев Б.В., Матросов И.И., Попова Т.Н. Определение производных поляризуемости молекул N₂ и O₂ по межъядерному расстоянию // Опт. и спектроскопия. 1987. Т. 62. Вып. 4. С. 758–762.
8. Шреттер Х., Клекнер Х. Сечения комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях // Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях. М.: Мир, 1982. С. 154–202.
9. Buldakov M.A., Cherepanov V.N., Korolev B.V., Matrosov I.I. Role of intramolecular interactions in Raman spectra of N₂ and O₂ molecules // J. Mol. Spectrosc. 2003 (in press).
10. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. Активная спектроскопия рассеяния света. М.: Наука, 1981. 544 с.

M.A. Buldakov, I.I. Matrosov, V.N. Cherepanov. **On accuracy of the gas rotational temperature determination using Raman spectra.**

The role of the vibrational-rotational interaction and centrifugal distortion in a molecule, as well as its polarizability anisotropy (for Q branch) in the accuracy of the rotational temperature determination using Raman spectra was investigated. It is shown that neglect of these effects can give a noticeable systematic error in the temperature determination. The analytical expressions for systematic errors of temperature determination in the case of using the lines of O, S and Q branches for the vibrational bands $v \rightarrow v$, $v + 1$ have been obtained. The results obtained on the systematic errors have been applied to the nitrogen and oxygen molecules.