

УДК 535.853

## Отношение сечений вращательного комбинационного рассеяния для кислорода и азота по измерениям в воздухе

С.Ю. Федоров, Б.Ф. Бояршинов\*

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН  
630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 1

Поступила в редакцию 5.09.2011 г.

Изучалось соответствие формы экспериментальных и расчетных спектров спонтанного комбинационного рассеяния воздуха. Экспериментальные спектры измерялись при возбуждении импульсным лазером с применением широкополосной регистрации. Получено новое отношение сечений вращательного комбинационного рассеяния для  $O_2$  и  $N_2$ , равное  $(2,27 \pm 5)\%$ .

*Ключевые слова:* комбинационное рассеяние, лазер, сечение, анизотропия, расчет спектров; Raman scattering, laser, cross section, anisotropy, spectra simulation.

### Введение

В некоторых исследованиях температуры и состава газовых сред используют спектроскопию комбинационного рассеяния (КР) на чисто вращательных уровнях молекул. При рассеянии на молекулах однокомпонентной газовой среды чисто вращательные линии располагаются в спектре по обе стороны от линии возбуждающего лазерного излучения с почти эквидистантными сдвигами  $\nu_{вр}$ , определяемыми квантовыми числами линий  $J$ , вращательной константой молекул  $B$  и константой центробежного растяжения  $D$ :

$$\nu_{вр} \approx \pm(4B - 6D)(J + \frac{3}{2}) - 8D(J + \frac{3}{2})^3.$$

При рассеянии на газовой смеси некоторые линии различных компонентов, например  $N_2$  и  $O_2$ , накладываются друг на друга, создавая сложную форму частотной дисперсии спектральной интенсивности.

Интенсивность отдельной чисто вращательной линии  $S$ -ветви спектра КР при рассеянии в направлении, перпендикулярном направлению распространения лазерного пучка, выражается известной формулой [1, с. 160]:

$$I_{вр} = N f_{v,J} \frac{d\sigma_{вр}}{d\Omega} I_0 = \frac{2^4 \pi^4}{45} g_S N (\nu_0 - \nu_{вр})^4 \times \\ \times \exp\left[ -\frac{J(J+1)hcB}{kT} \right] \frac{3(J+1)(J+2)(2J+1)}{2(2J+3)(2J+1)Z} 7\gamma_0^2 I_0,$$

где  $N$  — концентрация молекул данного вида;  $f_{v,J}$  — населенность уровня;  $\nu$  — колебательное квантовое число;  $I_0$  и  $\nu_0$  — интенсивность и частота лазерного

излучения;  $g_s$  — статистический вес, обусловленный ядерным спином;  $h$  — постоянная Планка;  $c$  — скорость света;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура;  $Z$  — статистическая сумма по всем уровням. В числе исходных параметров для расчета используются абсолютное вращательное сечение рассеяния  $\frac{d\sigma_{вр}}{d\Omega}$  или анизотропия тензора молекулярной поляризуемости  $\gamma_0^2$ , где  $\Omega$  — телесный угол.

Измерения абсолютных значений  $\gamma_0^2$  проведены [2] при рассеянии лазерного излучения с длиной волны 488 нм в кювете, наполняемой чистыми газами. Интенсивности вращательных линий в спектре КР измерялись в сравнении с интенсивностью излучения вольфрамовой лампы и также интенсивностью линии рэлеевского рассеяния. Были получены следующие значения:  $(0,518 \cdot 10^{-48} \pm 8)\%$  для  $N_2$  и  $(1,35 \cdot 10^{-48} \pm 10)\%$  для  $O_2$ . Отношение сечений вращательного КР для  $O_2$  и  $N_2$  авторами [2] было определено равным  $(2,61 \pm 5)\%$ . В работе [3] аналогичные измерения проводились по антистоксовой ветви воздуха. Измерялись относительные интенсивности линий  $O_2$  (9,7) и  $N_2$  (6,4). Рассчитанное по данным этих экспериментов отношение сечений оказалось равным  $2,52 \pm 0,06$ . Там же указаны еще и другие значения, полученные путем обработки данных других авторов. Эти значения использованы при расчетах спектров, например, в недавно опубликованной работе [4]. Очевидно, что даже эти два значения приведут к заметному различию в форме расчетного спектра.

Особые требования предъявляются к точности исходных расчетных данных, используемых при изучении состава газов по форме широкополосного спектра. Ошибка в сечениях рассеяния двух компонентов приведет к соответствующей ошибке при определении состава смеси. В наших экспериментах

\* Сергей Юрьевич Федоров (fedorov@itp.nsc.ru); Бояршинов Борис Федорович (boyar@itp.nsc.ru).

возникла проблема несоответствия экспериментальных и расчетных спектров воздуха. Из их сравнения видно, что можно достичь лучшего совпадения, если подкорректировать интенсивности линий одного из компонентов в расчетном спектре.

В настоящей статье при измерениях широкополосных спектров воздуха получено новое значение отношения сечений вращательного КР для азота и кислорода.

## Методика эксперимента

Спектрометр КР (рис. 1) состоял из твердотельного Nd:YAG-лазера ЛТИ-401 с дополнительными усилительными каскадами и преобразованием частоты во вторую гармонику (532 нм, 50 мДж/имп, 10 Гц), двойного монохроматора ДФС-24 (0,45 нм/мм, фокусное расстояние параболических объективов 820 мм) и многоканального оптического регистратора спектров МОРС (ООО «МОРС», г. Троицк, Россия) – линейки из 2048 элементов с зарядовой связью ILX511 (Sony, Япония), имеющей размер светочувствительной области  $0,2 \times 25,0$  мм, перед которой установлен электронно-оптический преобразователь ЭП-1 в качестве усилителя яркости.

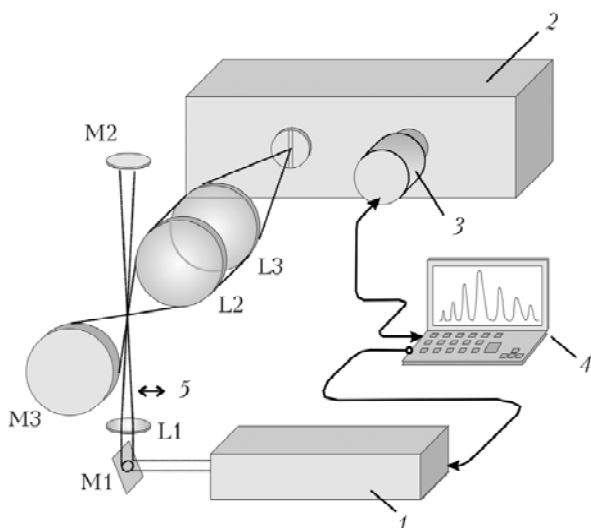


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – лазер Nd:YAG; 2 – монохроматор ДФС-24; 3 – МОРС; 4 – компьютер; 5 – направление поляризации; M1, M2, M3 – зеркала; L1, L2, L3 – линзы

Линейно поляризованное лазерное излучение направлялось вертикально зеркалом M1 и фокусировалось в воздухе линзой L1 с фокусным расстоянием 150 мм. Рассеянный свет собирался в горизонтальном направлении, перпендикулярном направлению поляризации лазерного пучка. Изображение перетяжки диаметром 50 мкм проектировалось линзами L2 и L3 с трехкратным увеличением на входную щель монохроматора шириной 100 мкм. Протяженность измерительного объема составляла примерно 70 мкм, с учетом увеличения собирающей системы и вертикального размера чувствительного элемента линейки.

С целью повышения эффективности возбуждения и сбора рассеянного излучения использовались два возвращающих зеркала: M2 – для лазерного и M3 – для рассеянного излучения. Средняя щель монохроматора была открыта полностью. Выходная щель была снята, а регистратор спектров установлен вместо нее. Регистрируемый спектр умещался на небольшой длине, около 3 мм, поэтому кривизна фокальной поверхности монохроматора не приводила к искажению спектра. Вспышка лазера и регистрация соответствующего моноимпульсного спектра осуществлялись синхронно.

Эксперименты проводились в хорошо проветриваемом лабораторном помещении объемом более  $500 \text{ м}^3$ . Предполагалось, что состав компонентов воздуха был такой же, как в стандартной атмосфере: 20,946%  $\text{O}_2$  и 78,084%  $\text{N}_2$  [5].

Регистрировались спектры КР в диапазонах частот, лежащих как в стоксовой (S-ветвь), так и в антистоксовой (O-ветвь) областях, на некотором удалении от расположенной на частоте  $18788 \text{ см}^{-1}$  (532 нм) линии лазера. Область частот ближе  $40 \text{ см}^{-1}$  от линии возбуждающего излучения не рассматривалась. В ней расположены линии кислорода, соответствующие переходам между низколежащими вращательными уровнями, для которых могло оказаться заметным влияние триплетного расщепления [1, с. 117]. Накапливались серии спектров при повторении нескольких сотен вспышек лазера каждая. Начальная обработка включала в себя получение среднего для серии спектра, его коррекцию с учетом чувствительности пикселей и калибровку по частоте. Также при обработке применялась отбраковка небольшого количества спектров с чрезмерной засветкой, вызванной рассеянием на частицах пыли, оказавшихся вблизи измерительного объема в момент вспышки.

Для расчета спектров применялась созданная авторами программа (демонстрационная версия на сайте [http://www.itp.nsc.ru/Laboratory/LAB\\_2\\_1/Methods/index.html](http://www.itp.nsc.ru/Laboratory/LAB_2_1/Methods/index.html)), позволяющая учитывать параметры исследуемой среды и измерительной аппаратуры. В ней рассчитывались частоты и интенсивности всего набора линий для заданных температуры и состава газовой среды, затем осуществлялись свертки с использованием контура Гаусса для линии лазерного излучения, контура Лоренца для комбинационных линий и контура Фойгта для аппаратной функции спектрометра. Ширина вращательных линий рассчитывалась с использованием экспериментальных данных, приведенных в [6].

На рис. 2 показан фрагмент одного из экспериментальных спектров воздуха в диапазоне частот  $18653\text{--}18700 \text{ см}^{-1}$ , который сопоставляется с расчетным спектром (кривая 2), полученным с применением  $\gamma_0^2$  для азота и кислорода из работы [2], пересчитанных для возбуждения на длине волны 532 нм.

Видно, что интенсивности разрешаемых линий ( $j = 15, 19, 21$ ) кислорода в расчетном спектре завышены по сравнению с экспериментальным спек-

тром. Здесь же показан расчетный спектр (кривая 3), оптимизированный по параметру  $\gamma_0^2$  для кислорода.

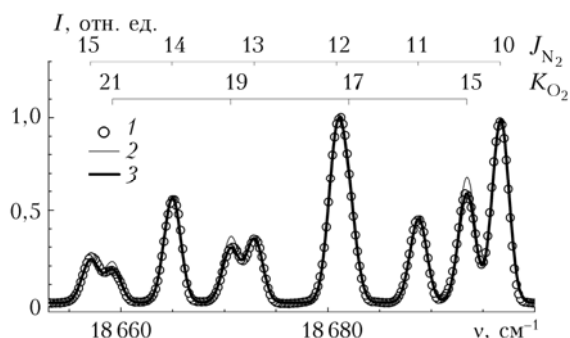


Рис. 2. Фрагмент экспериментального спектра воздуха (1), полученного при  $T = 294$  К и  $P = 1$  атм с накоплением 1000 имп., а также расчетные спектры с применением данных из работы [2] (2) и наших данных (3). Вверху — шкала вращательных квантовых чисел  $J$  для азота и  $K$  для кислорода

Процедура оптимизации заключалась в следующем. Рассчитывались спектры для изменяемого с определенным шагом параметра  $\gamma_0^2$  для кислорода. Для контроля степени совпадения расчетного спектра с экспериментальным рассчитывалась сумма квадратов разностей интенсивности обоих нормированных спектров на частотах всех пикселей. Указанный спектр соответствует минимальному значению контрольного параметра. То значение  $\gamma_0^2$  для кислорода, которое дало наилучшее совпадение формы спектров, оказалось на 13% меньше известного значения.

Для пика, образованного наложением 12-й линии азота и 17-й линии кислорода, с правой стороны также имеется различие между расчетными спектрами (кривые 2 и 3), но оно не превышает толщины линии на графике. На рис. 2 показан результат только одного из опытов. Всего было проведено 16 таких опытов, с повторением всех шагов от начальной юстировки всей измерительной схемы и калибровки фотоприемной системы до оптимизации формы расчетного спектра. Приведенные ниже

среднее значение и случайная ошибка измерений для отношения сечений вычислены по данным всех опытов.

## Заключение

Поскольку нами проводились относительные измерения интенсивностей в спектрах, в качестве результата приводится только отношение сечений вращательного КР для кислорода и азота. Таким образом, полученное в опытах с воздухом отношение сечений вращательного комбинационного рассеяния для  $O_2$  и  $N_2$  равно  $(2,27 \pm 5)\%$  (вместо приведенного в работе [2] значения  $(2,61 \pm 5)\%$ ). Возможно, такое расхождение нашего результата с ранее известными объясняется отличиями в схеме эксперимента и в обработке данных. Основа этих отличий, на наш взгляд, — это широкополосная регистрация. Она обеспечивает, во-первых, одновременность регистрации компонентов смеси, нивелируя возможную временную нестабильность аппаратуры и, во-вторых, позволяет контролировать форму сложного спектра, определяемую не только интенсивностями отдельных комбинационных переходов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-03-00471-а).

1. Вебер А. Спектроскопия комбинационного рассеяния в газах и жидкостях: Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 373 с.
2. Penney C.M., Peters R.L.St., Lapp M. Absolute rotational Raman cross sections for  $N_2$ ,  $O_2$ , and  $CO_2$  // J. Opt. Soc. Amer. 1974. V. 64, N 5. P. 712–716.
3. Drake M.C., Rosenblat G.M. Rotational Raman scattering from premixed and diffusion flames // Combust. flame. 1978. V. 33. P. 179–196.
4. Schenk M., Seeger T., Leipertz A. Simultaneous and time-resolved temperature and relative  $CO_2$ - $N_2$  and  $O_2$ - $CO_2$ - $N_2$  concentration measurements with pure rotational coherent anti-Stokes Raman scattering for pressures as great as 5 MPa // Appl. Opt. 2005. V. 44, N 26. P. 5582–5593.
5. Кикоин И.К. Таблицы физических величин. М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
6. Jammu K.S., John G.E.St., Welsh H.L. Pressure broadening of the rotational Raman lines of some simple gases // Canad. J. Phys. 1966. V. 44, N 4. P. 797–814.

### *S.Yu. Fedorov, B.F. Boyarshinov. Ratio of rotational Raman cross sections for oxygen and nitrogen based on measurements in air.*

The simulated and experimental spectra of spontaneous Raman scattering in air are examined and compared. Experimental spectra are recorded with employment of pulse laser and broadband detection system. The Rotational Raman intensity factor for  $O_2$  as compared to  $N_2$  is obtained to be  $(2.27 \pm 5)\%$ .