

УДК 535.853

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВРАЩАТЕЛЬНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙНИЯ СВЕТА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ПРИМЕСЕЙ

Б. Ф. Бояршинов, С. Ю. Федоров

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск
E-mail: fedorov@itp.nsc.ru

Исследованы особенности использования оптических методов диагностики (метода спонтанного комбинационного рассеяния и метода когерентного антистоксова рассеяния света) для измерения концентраций газовой примеси, составляющих менее 0,1 %. Для обработки экспериментальных данных проведено сравнение форм измеренного и расчетного спектров вращательного комбинационного рассеяния. Методика апробирована при измерении концентраций азота, кислорода и водорода в струях. В условиях проведенных опытов не зарегистрировано изменение соотношения концентраций кислорода и азота при диффузии воздуха в гелий и водород.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние, спектр, лазер, струя, концентрация, примеси.

Введение. При исследовании состава газовых смесей эффективно применяются оптические методы диагностики, основанные на комбинационном рассеянии света, в том числе метод спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) и метод когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС). Такие эксперименты проводятся с использованием сфокусированных лазерных пучков, что обеспечивает высокое пространственное разрешение порядка 0,1 мм, при этом газодинамические возмущения в исследуемый поток не вносятся. Трудности, возникающие при исследовании турбулентных течений реагирующих газов, а также процессов смешения в потоках с перемежаемостью, обусловлены необходимостью измерения концентрации какого-либо компонента (примеси) в газовой смеси при ее значительных изменениях (в диапазоне $0 \div 100$ %). Поэтому возможности выбранного метода определяются чувствительностью и динамическим диапазоном аппаратуры. Метод КАРС часто оказывается незаменимым при наличии паразитных засветок из объекта исследования, поскольку предоставляет средства для их подавления. Однако наличие квадратичной зависимости интенсивности КАРС от концентрации исследуемого газа затрудняет измерение малых концентраций и повышает требования к динамическому диапазону фотоприемника, усложняет интерпретацию спектров, полученных с накоплением сигнала при изучении нестационарных объектов. Интенсивность СКР прямо пропорциональна концентрации. Несмотря на то что в измерениях при нормальных условиях получаемый сигнал

на несколько порядков слабее сигнала КАРС, при уменьшении концентраций до сотых долей процента он различим. Это делает метод СКР предпочтительным при измерении средних концентраций нереагирующих газов, когда допускается накапливать сигнал в течение десятков и сотен секунд. Использование вращательных спектров также дает дополнительные преимущества. Вращательные линии более чем на порядок интенсивнее колебательных линий. В спектрах чистых газов расстояние между ними составляет несколько сантиметров в минус первой степени, и их разрешение может быть получено с помощью спектрального прибора. Вращательные линии располагаются вблизи линии лазерного излучения в узкой области частот, которую можно одновременно полностью регистрировать с помощью многоканального детектора. Во вращательных спектрах смесей газов происходит перекрывание значительного количества линий. Если при обработке спектральных данных используются только изолированные линии, неизбежна потеря остальной части спектра рассеянного света, приводящая к уменьшению точности измерений. В настоящей работе используется расчет формы всего вращательного спектра смеси газов с учетом всех спектральных переходов в выбранном диапазоне частот. Такой подход наиболее хорошо соответствует требованию одновременности измерений компонентов смеси с максимальной точностью.

Целью настоящей работы является разработка методики использования оптических методов для исследования примеси в газовых потоках с существенными изменениями ее концентрации.

В экспериментальной работе [1], посвященной изучению термодиффузионного эффекта в пограничном слое с вдувом гелия и водорода в воздушный поток, наряду с изменением температуры по толщине пограничного слоя зарегистрированы эффекты многокомпонентной диффузии. Вблизи стенки, где объемная концентрация воздуха составляет порядка 1 %, изменяется его состав, т. е. соотношение концентраций кислорода и азота $R = X_{O_2}/X_{N_2}$. При математическом моделировании процесса разделения воздуха на составляющие в пограничном слое и в струях гелия и водорода [2] получены оценки, близкие к экспериментальным данным. Параметр $S = R/R_0$ (R_0 — значение R при нормальных условиях), характеризующий разделение, показывает изменение концентрации основных компонентов воздуха по сравнению с концентрацией при стандартных условиях. В работах [1, 2] этот параметр увеличивается более чем на 20 %.

В работе [1] для изучения состава газов из пограничного слоя с помощью зонда отбиралась проба и проводился ее анализ с использованием методов газовой хроматографии. Контрольные измерения состава одной и той же пробы на хроматографах различного типа показали устойчивую воспроизводимость результатов. Очевидно, требовался контроль примесей всех измеряемых молекул во вдуваемом газе, тем более что применявшаяся аппаратура не позволяла отличить кислород от аргона. Для достоверного нахождения пределов, в которых проявляется многокомпонентная диффузия, необходимы также оценки влияния газодинамических возмущений, создаваемых зондом при отборе пробы. Такие оценки выполнены при изучении процессов горения в работе [3], в которой с использованием бесконтактного метода диагностики (СКР) показано, что при отборе пробы происходит искажение течения и реальное место отбора смещается.

В пограничном слое наибольшие градиенты локальных параметров, необходимые для проявления термодиффузии и многокомпонентности, имеют место вблизи стенки, где скорость движения газа близка к нулю, а газодинамическое влияние отбора пробы является максимальным. В газовых струях влияние стенки полностью исключается.

Настоящая работа посвящена определению концентрации примеси (в качестве примеси рассматривался воздух) в струях водорода и гелия, истекающих в воздух, с использованием бесконтактных методов измерений СКР и КАРС.

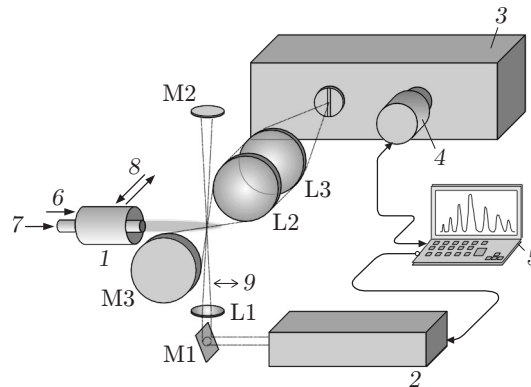


Рис. 1. Схема эксперимента:

1 — сопло, 2 — лазер Nd:YAG, 3 — монохроматор ДФС-24, 4 — МОРС, 5 — компьютер,
6 — поток воздуха, 7 — поток гелия, 8 — направление перемещения, 9 — поляризация;
M1, M2, M3 — зеркала, L1, L2, L3 — линзы

Схема эксперимента. Горизонтальная струя гелия или водорода истекала из сопла диаметром 5 мм в спутный поток воздуха, создаваемый вентилятором (рис. 1). Использовались газы из баллонов с паспортным содержанием примесей азота и кислорода менее 0,01 %. Измерения проводились в поперечном сечении струи на расстоянии 5 мм от сопла. Скорость спутного потока воздуха приблизительно равна 9,5 м/с, начальный диаметр этой струи воздуха составляет 25 мм; скорость водорода на срезе сопла равна 10,6 м/с, число Рейнольдса по диаметру $Re = 529$; скорость гелия на срезе сопла — 6,75 м/с, $Re = 286$. Излучение второй гармоники лазера Nd:YAG (длина волны 532 нм, частота 10 Гц, энергия в импульсе 50 мДж) направлялось зеркалом M1 в вертикальном направлении и фокусировалось линзой L1 ($f = 150$ мм) в области измерения.

Из области перетяжки лазерного пучка с помощью двухлинзовой собирающей системы L2, L3 рассеянный свет направлялся на входную щель двойного монохроматора ДФС-24. Для повышения общей эффективности лазерной и собирающей систем в четыре раза использовались возвращающие зеркала M2 и M3. Средняя щель монохроматора открывалась полностью. Вместо выходной щели за монохроматором устанавливался многоканальный оптический регистратор спектров (МОРС) — линейка из 2048 элементов с зарядовой связью, имеющая размер светочувствительной области $0,2 \times 25,0$ мм и оснащенная электронно-оптическим преобразователем (ЭОП). Вспышка лазера и регистрация соответствующего моноимпульсного спектра осуществлялись синхронно. В одной точке потока проводилась запись серий моноимпульсных спектров. Размеры измерительного объема $0,06 \times 0,03 \times 0,07$ мм определялись диаметром сфокусированного лазерного пучка (0,06 мм), увеличением собирающей системы в три раза, шириной входной щели (0,1 мм) и высотой светочувствительного элемента линейки (0,2 мм). Сканирование объекта в горизонтальном направлении вдоль оси собирающей системы осуществлялось за счет перемещения сопла, установленного на координатном устройстве. Мощность лазерного излучения контролировалась измерителем ИМО-2.

Расчет спектров. Для расчетов авторами данной работы создана программа, позволившая обобщить имеющуюся информацию о комбинационных переходах в системах энергетических уровней N_2 и O_2 . В качестве исходных данных использовались молекулярные константы, частота и форма спектра зондирующего лазерного излучения, разрешение спектрального прибора, параметры состояния исследуемого газа (температура, концентрация, давление) и др.

Энергии и населенности уровней, рамановские сдвиги частот, коэффициенты Плачека — Теллера, сечения рассеяния, частоты, интенсивности и ширина линий рассчитывались по приведенным ниже формулам.

Энергии уровней $E_{v,J} = hc(G(v) + F(J))$ (h — постоянная Планка; c — скорость света; v, J — колебательное и вращательное квантовые числа) определялись с использованием коэффициентов Данхема

$$G(v) + F(J) = \sum_{kl} Y_{kl}(v + 1/2)^k J^l (J + 1)^l,$$

значения которых для N_2 приведены в работе [4], для O_2 — в [5], значение $Y_{01} = 1,4458 \text{ см}^{-1}$ (B_e в традиционном обозначении) взято из [6].

Населенности уровней равны

$$f_{v,J} = \frac{g_I(2J + 1)}{Q(T)} \exp\left(-\frac{E_{v,J}}{kT}\right),$$

где $Q(T)$ — статистическая сумма по всем уровням; статистический вес, обусловленный ядерным спином, равен $g_I = 6$ при четных J и $g_I = 3$ при нечетных J для N_2 и $g_I = 0$, $g_I = 1$ при четных и нечетных J соответственно для O_2 .

Частотный сдвиг вращательной линии и ее положение в спектре определяются соответственно по формулам

$$\nu_{rot} = (E_{v',J'} - E_{v'',J''})/(hc), \quad \nu = \nu_0 - \nu_{rot}$$

(ν_0 — частота излучения лазера).

Дифференциальное сечение рассеяния вращательной линии [7] представим в виде

$$\frac{d\sigma_{rot}}{d\Omega} = \frac{2^4\pi^4}{45} \nu^4 b_{J\pm 2}^J \gamma_0^2,$$

где γ_0^2 — степень анизотропии тензора поляризуемости; $b_{J+2}^J = 3(J+1)(J+2)/[2(2J+1)(2J+3)]$, $b_{J-2}^J = 3J(J-1)/[2(2J+1)(2J-1)]$ — коэффициенты Плачека — Теллера для линий S- и O-ветви вращательного спектра соответственно. По значению $\gamma_0^2 = 0,518 \cdot 10^{-48}$ для N_2 [8], полученному при возбуждении излучением лазера с длиной волны 488 нм и умноженному на 2,24, вычислено значение γ_0^2 для O_2 .

Интенсивность чисто вращательной линии СКР при рассеянии под углом, равным 90° , находим по формуле

$$I_{rot} = N f_{v,J} \frac{d\sigma_{rot}}{d\Omega} I_0,$$

где N — концентрация; I_0 — интенсивность лазерного излучения.

Ширина вращательных линий рассчитывалась с использованием экспериментальных данных, приведенных в [9].

Частотная дисперсия спектральной интенсивности рассчитывалась с учетом всех комбинационных переходов. При свертке использовались контур Гаусса для линии лазерного излучения, контур Лоренца для комбинационных линий и контур Фойгта для аппаратной функции спектрометра. В результате расчета получен спектр, форму которого можно оптимизировать путем интерактивной модификации расчетных параметров.

Сбор и обработка данных. Регистрировались концентрации воздуха (кислород, азот), а также водорода (гелий не имеет спектров комбинационного рассеяния). Основные опыты заключались в измерении спектров СКР, пригодных для того, чтобы достоверно рассчитать по ним состав воздуха в области потока, где объемная доля воздуха составляет менее нескольких процентов. Интенсивность регистрируемого светового сигнала I

в опытах изменялась пропорционально концентрации воздуха X_{air} , которая в зависимости от координаты варьировалась в диапазоне $0,01\% < X_{air} < 100\%$. При фиксированном коэффициенте усиления ЭОП с учетом воспроизводимости амплитуды спектров и наличия шумов можно было измерять сигнал, изменяющийся в 10^2 раз. Для того чтобы диапазон интенсивности согласовать с динамическим диапазоном линейки, проводилась регулировка как усиления светового сигнала, так и энергии лазерного излучения.

Диапазон измерения был выбран в “стоксовой” области спектра комбинационного рассеяния ($18\,630 \div 18\,700 \text{ см}^{-1}$) на некотором расстоянии от возбуждающей линии лазерного излучения, расположенной на частоте $18\,788 \text{ см}^{-1}$ (длина волны равна 532 нм). Этот участок был свободен от паразитных засветок даже при максимальной чувствительности аппаратуры. Вследствие слабости сигнала воспроизводимость формы моноимпульсных спектров воздуха была неудовлетворительной даже в отсутствие струи. Поэтому для достижения приемлемой точности измерялись средние спектры с накоплением сигнала от 1000 вспышек лазера. Сначала для калибровки линейки по длинам волн и коррекции чувствительности пикселей, необходимой вследствие неточности юстировки, проводилось измерение в воздухе без струи. Далее в определенных точках потока при движении от периферии к оси струи измерялись средние спектры. По суммарной интенсивности всех линий в выбранном диапазоне спектра рассчитывалась концентрация воздуха, а по форме спектра — отношение концентраций кислорода и азота. Для расчета данного отношения применялась процедура подгонки формы расчетного спектра к форме экспериментального спектра путем варьирования состава воздуха. Для минимизации погрешности использовался метод наименьших квадратов. На рис. 2 показаны измеренный в воздухе без струи экспериментальный (точки соответствуют пикселям линейки) и расчетный (линия) спектры при нормальных атмосферных условиях ($R_0 = 0,21/0,78$). В верхней части рис. 2 приведена шкала вращательных квантовых чисел J для азота и кислорода. Обработка спектральных данных по форме всего спектра в указанной области частот обеспечивала наименьшую ошибку измерения параметра R при концентрации воздуха 1% и выше. Также использовался расчет абсолютных концентраций кислорода по интенсивности одной изолированной “стоксовой” вращательной линии $J(15)$ и азота также по одной изолированной линии $J(10)$. В отличие от метода расчета по форме спектра данный метод применим при расчете концентраций до уровня $0,01\%$, хотя не обеспечивает такой же точности.

Концентрация водорода измерялась в отдельном эксперименте по интенсивности “стоксовой” вращательной линии $J(1)$ после перестройки монохроматора на ее частоту, равную $18\,188,3 \text{ см}^{-1}$.

Ошибки измерения. Погрешности измерений рассчитаны на основе данных, специально полученных в повторяющихся измерениях при одинаковых условиях. Для концентрации воздуха (при нормальных условиях), измеряемой по всему спектру, стандартная погрешность составляла 1% измеряемой величины. Эта погрешность определялась случайной ошибкой измерения интенсивности в спектральном диапазоне и ошибкой считывания показаний измерителя мощности. Для концентрации, измеряемой по одной линии, стандартные погрешности составили $1,5\%$ для азота и 2% для кислорода. На точность определения параметра разделения оказывает влияние воспроизводимость формы спектра, которая зависит от интенсивности. Для параметра разделения стандартная погрешность равна 2% при атмосферной концентрации воздуха. При уменьшении концентрации примерно до $0,2\%$ стандартная погрешность увеличивалась до 10% , и далее расчет разделения становился нецелесообразным.

Результаты экспериментов. В предварительных опытах с помощью платино-родий-платиновой термопары с диаметром спая 50 мкм измерялась температура в зоне смещения струи и воздуха. Полученные данные позволили определить размер области

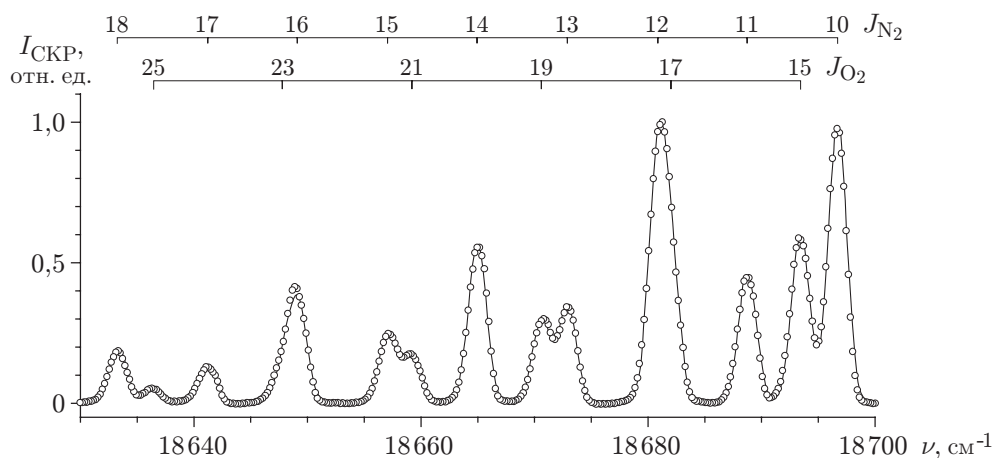


Рис. 2. Формы спектров СКР воздуха в выбранном диапазоне при $N_{\text{накопл.}} = 1000$ импульсов и нормальных условиях:
 линия — расчет, точки — эксперимент; *вверху* — шкала вращательных квантовых чисел J для азота и кислорода

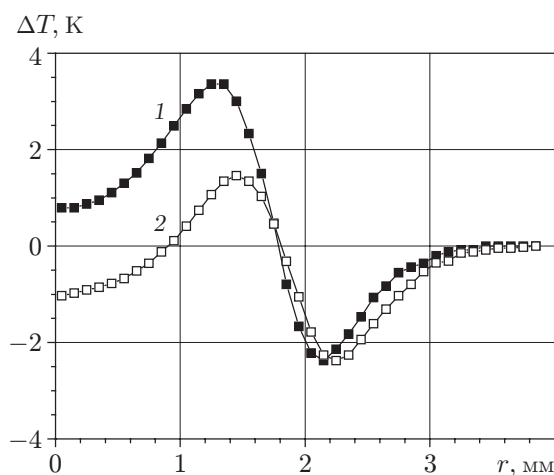


Рис. 3. Зависимость температуры от радиуса струи:
 1 — гелий, 2 — водород

возможного проявления эффектов, вызванных смешением газов в струе, находящейся на расстоянии приблизительно 3 мм от оси. Профили температуры, измеренные термопарой в горизонтальном направлении, представлены на рис. 3. Видно, что при смешении газов имеет место диффузионный термоэффект: поведение температурной кривой в струе такое же, как в пограничном слое, различие в том, что в проведенных экспериментах отклонение от комнатной температуры не превышает 3 К. При обработке спектров рассеянного излучения такое малое изменение температуры не учитывалось.

На рис. 4 представлены результаты непосредственных измерений концентрации водорода и компонентов воздуха. Видно, что диапазон изменения сигнала составлял четыре порядка его величины. На оси струи зарегистрировано наличие примеси воздуха, в которой концентрация кислорода (0,042 %) превышает концентрацию азота (0,027 %). Анализ показал, что такие примеси значительно изменяют состав воздуха при его объемной концентрации менее 10 %. Вследствие этого в подобных экспериментах по исследованию изменения отношения O_2/N_2 , когда технически чистый водород содержит следы воздуха, нельзя получить достоверные данные о проявлении многокомпонентной диффузии.

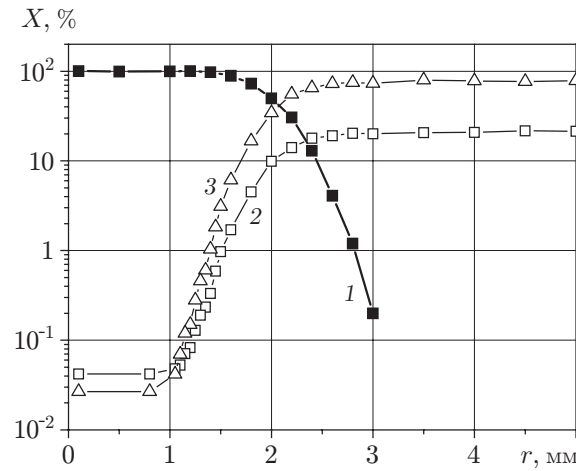


Рис. 4. Зависимость концентраций водорода (1), кислорода (2) и азота (3) от радиуса струи при истечении водорода в воздух

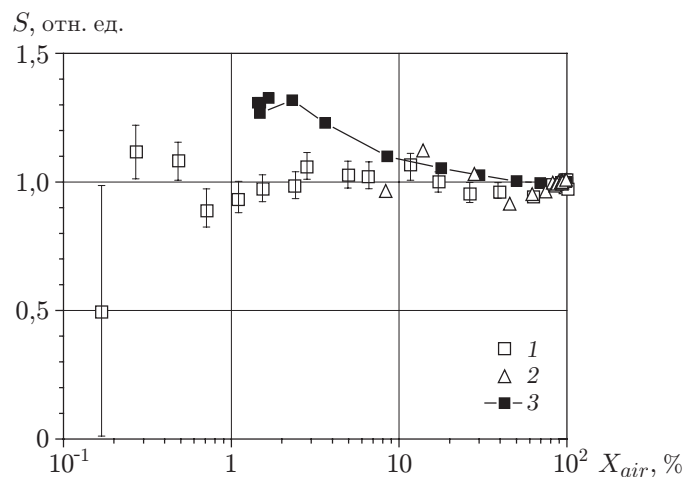


Рис. 5. Зависимости соотношения объемных концентраций кислорода и азота от объемной концентрации воздуха при смешении гелия и воздуха, полученные с использованием методов СКР (1) и КАРС (2), а также данные [1] (3)

Как отмечалось выше, в опытах с гелием его концентрация определялась косвенно, исходя из концентрации воздуха. Форма профиля концентраций гелия в струе оказалась такой же, как в опытах со струей водорода. В опытах со струей гелия следов кислорода и азота в баллоне не обнаружено, что позволило проследить изменение состава воздуха в процессе его диффузии в легкий газ. На рис. 5 показана зависимость параметра разделения от объемной концентрации воздуха, а также результаты измерений [1] в опытах с вдувом гелия в пограничный слой при скорости воздуха в ядре потока 4 м/с (на расстоянии от начала рабочего участка, равном 120 мм, интенсивность вдува $\bar{j}_W \sqrt{Re} = 0,55$). Видно, что в экспериментах со струей гелия наблюдается разброс данных, который увеличивается при уменьшении концентрации воздуха, т. е. при увеличении погрешности измерений. В отличие от опытов с отбором пробы в пограничном слое при использовании бесконтактных методов диагностики для струи гелия, истекающей в воздух, устойчивой тенденции к изменению отношения концентраций кислорода и азота не зарегистрировано. В диапазоне концентраций воздуха 0,5 ÷ 100,0 % среднее значение параметра разделе-

ния составило $0,986 \pm 0,041$. На рис. 5 показаны также результаты опытов, полученные с использованием метода КАРС по схеме, описанной в работе [10]. Видно, что вывод о малости масштабов, при которых проявляются эффекты многокомпонентной диффузии, не зависит от особенностей методов бесконтактной диагностики. В отличие от метода КАРС метод СКР позволяет провести измерения состава воздуха как примеси при его концентрации 0,5 %.

Полученные данные не подтверждают изменение состава воздуха при его диффузии в струе гелия. В струе водорода обнаружены примеси азота и кислорода во вдуваемом газе, влияние которых прослеживается в той части потока, где, по данным других авторов [1, 2], следует ожидать появления эффектов, обусловленных смешением газов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лукашов В. В., Жиливостова С. В.** О проявлении многокомпонентной диффузии в ламинарном пограничном слое с инородным вдувом // Теплофизика и аэромеханика. 2008. Т. 15, № 3. С. 505–511.
2. **Makarov M. S.** Numerical method for multicomponent diffusion with a posteriori evaluation of calculation accuracy on the basis of mass balance // Intern. J. Heat Mass Transfer. 2009. V. 52, N 7/8. P. 1769–1773.
3. **Коробейничев О. П., Терещенко А. Г., Емельянов И. Д. и др.** К обоснованию зондового масс-спектрометрического метода исследования структуры пламен с узкими зонами горения // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 21, № 5. С. 22–28.
4. **Luthe J. C., Beiting E. J., Yueh F. Y.** Algorithms for calculating coherent anti-Stokes Raman spectra: Application to several small molecules // Comput. Phys. Comm. 1986. V. 42. P. 73–92.
5. **Герцберг Г.** Константы двухатомных молекул: В 2 ч. / Г. Герцберг, К.-П. Хьюбер. М.: Мир, 1984.
6. **Вебер А.** Вращательные спектры КР высокого разрешения в газах // Спектроскопия комбинационного рассеяния в газах и жидкостях / Под ред. А. Вебера. М.: Мир, 1982. С. 114.
7. **Шреттер Х., Клекнер Х.** Сечения комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях // Спектроскопия комбинационного рассеяния в газах и жидкостях / Под ред. А. Вебера. М.: Мир, 1982. С. 160.
8. **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.
9. **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. P. 797–814.
10. **Бояршинов Б. Ф., Федоров С. Ю.** Измерение параметров вихревого потока газа методом когерентного антистоксова рассеяния света // Приборы и техника эксперимента. 1999. № 6. С. 95–99.

Поступила в редакцию 13/VII 2009 г.