

PROCEEDINGS OF SPIE

27th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics, Atmospheric Physics

Gennadii G. Matvienko
Oleg A. Romanovskii
Editors

5–9 July 2021
Moscow, Russian Federation

Organized by

V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS (Russian Federation)
A.M. Obukhov Institute of Atmospheric Physics RAS (Russian Federation)
M.A. Sadovsky Institute of Geosphere Dynamics RAS (Russian Federation)
Institute of Solar-Terrestrial Physics SB RAS (Russian Federation)
V.M. Matrosov Institute for System Dynamics and Control Theory SB RAS (Russian Federation)

Sponsored by

V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS (Russian Federation)
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (Russian Federation)
"Atmosphere" an Open Access Journal by MDPI (Switzerland)
SOLAR LASER SYSTEM (Belarus)
Photonics Journal (Russian Federation)

Published by
SPIE

Volume 11916
Part One of Three Parts

Proceedings of SPIE 0277-786X, V. 11916

SPIE is an international society advancing an interdisciplinary approach to the science and application of light.

КОНФЕРЕНЦИЯ А

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И АТМОСФЕРНЫЕ РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

ВЛИЯНИЕ ОКРУЖЕНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Q-ВЕТВИ ПОЛОСЫ ν_1 СПЕКТРА КР МЕТАНА

Петров Д.В.^{1,2}, Таничев А.С.¹, Матросов И.И.¹

¹Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск, Россия

²Томский государственный университет, г. Томск, Россия

e-mail: dpetrov@imces.ru, tanichev_aleksandr@mail.ru, mii@imces.ru

Для повышения точности моделирования спектра комбинационного рассеяния метана необходима разработка теоретических моделей, описывающих столкновительное сужение и смешение линий при различном окружении. В работе экспериментально исследованы полуширины и сдвиги Q-ветви полосы ν_1 метана ($\sim 2917 \text{ см}^{-1}$) в смесях с азотом, диоксидом углерода, этаном и гелием в диапазоне давлений 1-50 атм. Определена зависимость степени деполяризации от давления для данной полосы.

В настоящее время активно развиваются методы анализа природного газа (ПГ) с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) [1–3]. Поскольку метан является основным компонентом ПГ, то для повышения точности анализа, в первую очередь, необходимо корректно учитывать его вклад в спектр ПГ. Q-ветвь полосы ν_1 ($\sim 2917 \text{ см}^{-1}$) является самой интенсивной в спектре КР метана. Ввиду близко расположенных колебательно-вращательных линий ее контур, как правило, является неразрешенным. Несмотря на это, положение пика ν_1 сегодня активно используется для бесконтактного определения давления метан-содержащих сред [4,5]. В свою очередь, в ряде исследований было показано, что молекулярное окружение оказывает влияние на положение и полуширину контура Q-ветви полосы ν_1 [6,7]. Для повышения точности газоанализа ПГ необходим учет указанных эффектов. Моделирование спектра КР метана с комплексным учётом таких особенностей может помочь в решении данной проблемы, однако этот подход осложняется проявлением столкновительного сужения и эффекта смешения линий [8]. Целью данного исследования являлось экспериментальное изучение изменения сдвига, уширения и степени деполяризации Q-ветви ν_1 в среде с такими компонентами ПГ как азот, диоксид углерода, этан и гелий при различном давлении.

Для получения спектров использовалась установка, основанная на 90° -геометрии сбора рассеянного излучения. Возбуждение рассеяния осуществлялось твердотельным одномодовым лазером мощностью 5 Вт на длине волны 532 нм. В качестве спектрометра использовался монохроматор МДР-23 с дифракционной решёткой 2400 штр/мм, в фокальную область которого был установлен матричный фотодетектор Hamamatsu S10141 (2048×512 пикселей). Спектральное разрешение составило $\sim 0.5 \text{ см}^{-1}$, при одновременно регистрируемом диапазоне \sim

300 см^{-1} . На данной установке были получены спектры чистого метана и двух наборов бинарных смесей с He, N₂, CO₂, C₂H₆ (при концентрациях метана 50 % и 75 %) при температуре газа 298 К в диапазоне давлений 1–50 атм с шагом 10 атм. Помимо этого были получены поляризованные и деполаризованные спектры чистого метана в указанном диапазоне давлений.

Теоретический спектр КР полосы ν_1 может быть получен, используя сложение расчётных контуров для каждой одиночной линии. На рис. 1 показаны экспериментальные и модельные (посредством использования частот и интенсивностей из БД MeCaSDa [9]) спектры метана, полученные с использованием контуров Фойгта. Из сравнения видно, что даже при давлении 1 атм полуширина расчетного контура Q-ветви немного шире, а при большем давлении наблюдается значительное расхождение. При этом, площадь под контуром каждого модельного спектра достаточно близка к экспериментальной. Это означает, что существенный вклад в наблюдаемые процессы вносят эффекты столкновительного сужения и смещения линий [8]. Однако работ, где рассматривается данное влияние для ν_1 , крайне мало, а необходимые параметры для расчёта не представлены в свободном доступе.

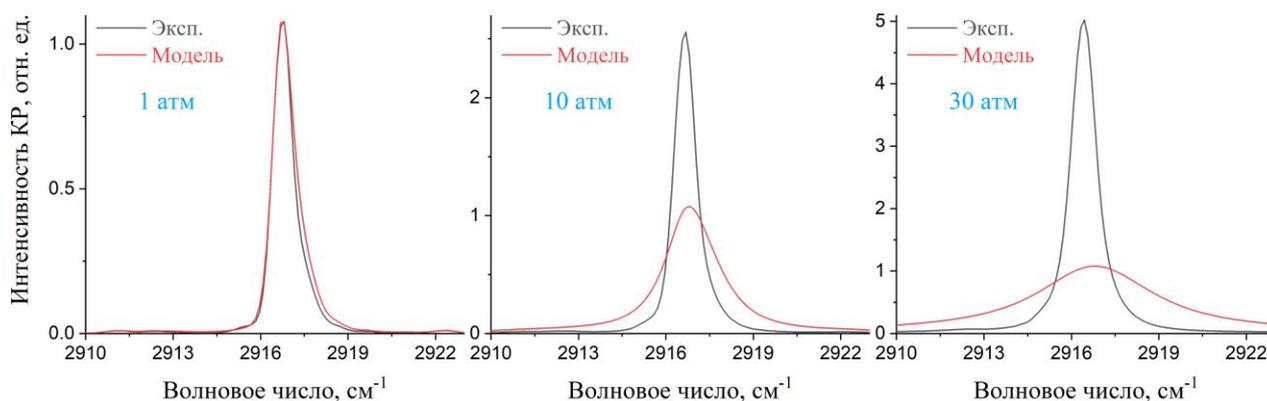


Рисунок 1 – Сравнение экспериментальных спектров Q-ветви ν_1 метана с модельными при давлении 1, 10 и 30 атм.

Из каждого экспериментального спектра были определены полуширина и положение максимума контура Q-ветви ν_1 (см. рис. 2). Из полученных зависимостей следует, что с ростом давления положение максимума смещается в область низких частот, а полуширина возрастает. Помимо этого, явно можно видеть различный эффект от разного окружения.

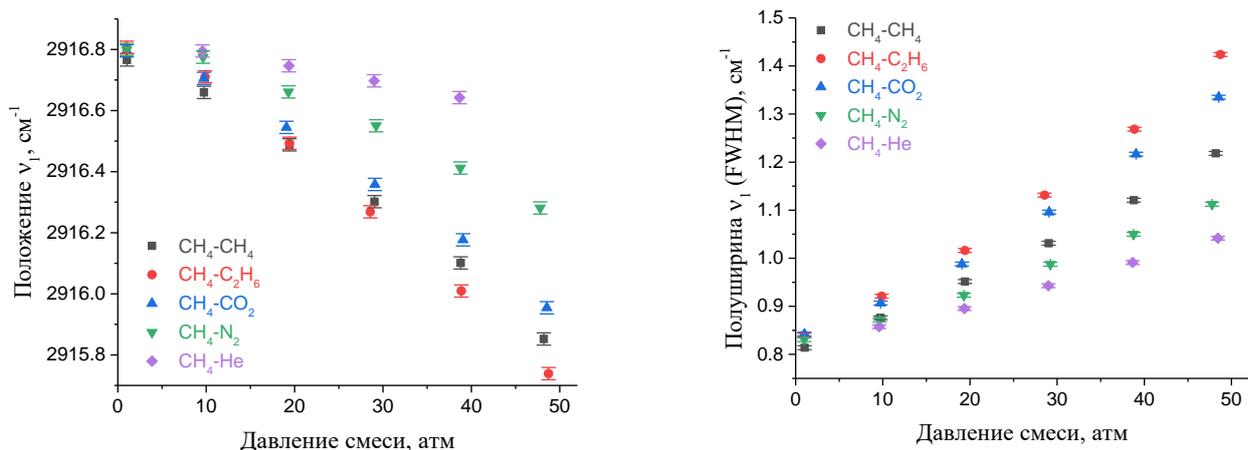


Рисунок 2 – Зависимость от давления положения максимума (слева) и полуширины (справа) Q-ветви полосы ν_1 метана при различном окружении. Соотношение компонентов в бинарных смесях 50 % / 50 %.

Из поляризованных и деполаризованных спектров КР метана была определена степень деполаризации (ρ) его полосы ν_1 . Для получения корректных значений была учтена интенсивность линий полосы ν_3 метана в области $2916\text{--}2917\text{ cm}^{-1}$. На рис. 3 показано, что величина ρ близка к нулю при атмосферном давлении, однако она постепенно возрастает с увеличением давления и достигает ~ 0.004 при давлении 50 атм. Наблюдаемый эффект был обусловлен в первую очередь увеличением интенсивности данной полосы в деполаризованном спектре.

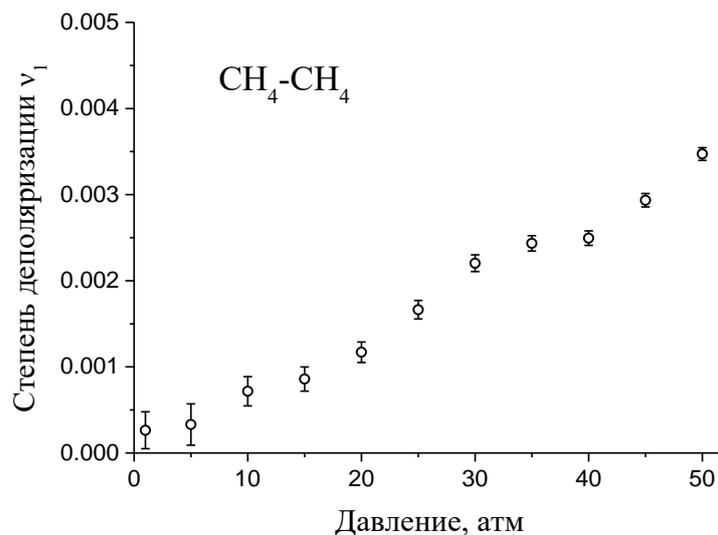


Рисунок 3 – Степень деполаризации полосы ν_1 в зависимости от давления.

С помощью аппроксимации полученных данных было найдено выражение (1) для оценки степени деполаризации при различном давлении

$$\rho = 7.015 \cdot 10^{-5} \cdot P - 4.54 \cdot 10^{-5}, \quad (1)$$

где P – давление метана в атм. Отклонения экспериментальных значений от линейной зависимости, наиболее вероятно, обусловлены флуктуациями мощности лазера. Полученные результаты будут востребованы при развитии методики анализа состава ПГ с помощью спектроскопии КР, а также могут быть полезны для улучшения методов расчета спектра КР метана.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-77-10046.

1. *Sharma R. et al.* Raman analyzer for sensitive natural gas composition analysis // *Opt. Eng.* 2016. V. 55, № 10. P. 104103.
2. *Zhu H. et al.* Study on Standardization of Natural Gas Composition Analysis by Laser Raman Spectroscopy // *Spectrosc. Spectr. Anal.* 2018. V. 38, № 10. P. 3286–3294.
3. *Gao Y. et al.* Quantitative Analysis of Main Components of Natural Gas Based on Raman Spectroscopy // *Chinese J. Anal. Chem.* 2019. V. 47, № 1. P. 67–76.
4. *Seitz J.C., Pasteris J.D., Chou I.-M.* Raman spectroscopic characterization of gas mixtures; I, Quantitative composition and pressure determination of CH₄, N₂ and their mixtures // *Am. J. Sci.*, 1993. V. 293, № 4. P. 297–321.
5. *Seitz J.C., Pasteris J.D., Chou I.-M.* Raman spectroscopic characterization of gas mixtures; II, Quantitative composition and pressure determination of the CO₂-CH₄ system // *Am. J. Sci.*, 1996. V. 296, № 6. P. 577–600.
6. *Petrov D.V.* Raman spectrum of methane in nitrogen, carbon dioxide, hydrogen, ethane, and propane environments // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2018. V. 191. P. 573–578.
7. *Petrov D.V. et al.* Effects of pressure and composition on Raman spectra of CO-H₂ -CO₂ -CH₄ mixtures // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2019. V. 215. P. 363–370.
8. *Pieroni D. et al.* Experimental and theoretical study of line mixing in methane spectra. III. The Q branch of the Raman ν_1 band // *J. Chem. Phys.*, 2000. V. 112, № 3. P. 1335–1343.
9. *Ba Y.A. et al.* MeCaSDa and ECaSDa: Methane and ethene calculated spectroscopic databases for the virtual atomic and molecular data centre // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 2013. Vol. 130. P. 62–68.