

ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ ПРИБОРЫ: ТЕХНОЛОГИЯ, ХАРАКТЕРИСТИКИ, ПРИМЕНЕНИЕ

УДК 535.375.56

Д.В. ПЕТРОВ^{1,2}, И.И. МАТРОСОВ¹

ВЛИЯНИЕ НЕИДЕАЛЬНОСТИ ГАЗОВ НА ИНТЕНСИВНОСТИ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ*

Приведена теоретическая модель для описания интенсивностей сигналов комбинационного рассеяния (КР) в зависимости от давления газовой среды, которая включает в себя факторы сжимаемости и внутреннего поля, а также инструментальный фактор. Для верификации данной модели были проведены экспериментальные исследования изменения интенсивностей сигналов КР колебательно-вращательных полос азота и кислорода при их сжатии до 80 атм.

Ключевые слова: интенсивность сигналов КР, давление, внутреннее поле, азот, кислород.

Известно, что в плотных газовых средах характер движения молекул, внутреннее поле, да и сами электрические свойства молекул изменяются по сравнению с газом, находящимся при низком давлении. Ввиду совокупности данных факторов, линейная зависимость между интенсивностью КР света и концентрацией рассеивающих молекул начинает нарушаться. Данное обстоятельство подтверждается работами, где наблюдалось увеличение эффективных сечений рассеяния молекул при переходе от газообразной среды к жидкости [1, 2]. Касательно изменения интенсивностей в газовой среде при повышении давления (без изменения агрегатного состояния) экспериментально данный факт был проверен только в нескольких работах [3, 4]. В работе [3] было отмечено, что сечения рассеяния увеличиваются при повышении плотности молекул больше, чем величина внутреннего поля, а в [4] результаты, полученные авторами, свидетельствуют о том, что в пределах чувствительности их экспериментальной установки сигналы КР практически пропорциональны плотности газа. Принимая во внимание тот факт, что в связи с развитием технологий точность современных газовых КР-анализаторов постоянно растет, актуальным является более детальное исследование механизма изменения интенсивностей КР в условиях плотных газовых сред.

Известно, что при нормальных условиях (в модели идеального газа) газовая среда представляет собой ансамбль свободно ориентированных молекул, причем каждая из них рассеивает возбуждающее излучение независимо от присутствия других молекул. В квантовой теории интенсивность рассеянного излучения отдельной колебательно-вращательной полосы ν_j спектра КР I_R из объема V в телесный угол $\Delta\Omega$ для молекул одного сорта задается выражением [5]

$$I_R = I_L V N_0 \sigma_j \Delta\Omega, \quad (1)$$

где I_L – интенсивность возбуждающего лазерного излучения; σ_j – дифференциальное сечение рассеяния (для фиксированного угла наблюдения рассеянного излучения к направлению поляризации и к направлению распространения возбуждающего излучения); N_0 – концентрация молекул этого сорта в газовой среде.

Очевидно, что для работы с газами, находящимися при высоком давлении, удобнее представить данное выражение в зависимости от давления, а не от концентрации. Однако в данном случае необходимо учитывать некоторые особенности и внести в соотношение (1) дополнительные поправки.

В первую очередь, концентрация молекул в плотной газовой среде должна быть рассчитана с поправкой на коэффициент сжимаемости газа $Z(P, T)$, который зависит от его давления (P) и температуры (T). Таким образом, концентрация молекул «неидеального газа» равна

$$N_0 = \frac{N_a}{V_0^m} = \frac{P}{kTZ(P, T)}, \quad (2)$$

* Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-60111 мол_а_дк.

где N_a – число Авогадро; V_0^m – объем, занимаемый одним молекул «неидеального газа»; k – постоянная Больцмана. Как правило, $Z(P, T) < 1$, т.е. в плотных газовых средах концентрация молекул больше, чем в идеальном газе.

Требуемый коэффициент сжимаемости может быть получен из вириального уравнения состояния «неидеального газа»

$$Z(P, T) = 1 + \frac{B(T)}{V_0^m} + \frac{C(T)}{(V_0^m)^2} + \dots, \quad (3)$$

где $B(T)$ и $C(T)$ – второй и третий вириальные коэффициенты. Они зависят от температуры и природы газа и не зависят от его плотности и давления.

Ограничившись вторым и третьим вириальными коэффициентами в выражении (3), коэффициент сжимаемости может быть получен в виде

$$Z(P, T) \approx 1 + \frac{1}{2} \left[\sqrt{1 + \frac{4PB(T)}{RT}} - 1 \right] + 2 \frac{P^2 C(T)}{R^2 T^2} \left(1 + \frac{4PB(T)}{RT} + \sqrt{1 + \frac{4PB(T)}{RT}} \right)^{-1}, \quad (4)$$

где R – молекулярная газовая постоянная.

Таким образом, зная константы $B(T)$ и $C(T)$, которые могут быть найдены в литературе, можно легко определить $Z(P, T)$ для требуемых P и T и, следовательно, корректное значение N_0 .

Вместе с тем в случае плотных газовых сред соседние молекулы изменяют величину возбуждающего электромагнитного поля для рассеивающей молекулы и изменяют также ее электрические свойства. В этом случае в выражение (1) необходимо ввести поправочный множитель – фактор внутреннего поля $L(N_0, T)$, который, согласно модели Экхарда и Вагнера [2], имеет вид

$$L(N_0, T) = \frac{n_s(N_0, T) \left[n_s^2(N_0, T) + 2 \right]^2 \left[n^2(N_0, T) + 2 \right]^2}{n(N_0, T) 81}, \quad (5)$$

где $n(N_0, T)$ и $n_s(N_0, T)$ – показатели преломления газа на частотах лазерного и рассеянного излучений. Пренебрегая дисперсией показателя преломления газа ($n_s(N_0, T) \approx n(N_0, T)$), представим фактор внутреннего поля в виде зависимости от давления газа, ограничившись двумя первыми вириальными коэффициентами рефракции A_R , $B_R(T)$:

$$L(P, T) \approx \left[1 - \left(\frac{PA_R}{RTZ(P, T)} + \frac{P^2 B_R(T)}{R^2 T^2 Z^2(P, T)} \right) \right]^{-4}. \quad (6)$$

Не менее важным фактором, влияющим на величину зарегистрированных интенсивностей КР при изменении давления газа, является инструментальный фактор $C(P)$, описывающий изменение телесного угла сбора рассеянного излучения при изменении давления и соответственно показателя преломления среды. Необходимость учета данного фактора обуславливается тем, что в газах при повышении давления, ввиду увеличения показателя преломления, увеличивается фокусное расстояние объектива, используемого для сбора рассеянного света. В результате уменьшается его реальное относительное отверстие $f/\#$, а следовательно, и угол сбора $\Delta\Omega$. Представим данный фактор в виде

$$C(P) = \frac{\Delta\Omega'}{\Delta\Omega} = \frac{1 - \cos \frac{\alpha'}{2}}{1 - \cos \frac{\alpha}{2}}, \quad (7)$$

где $\Delta\Omega$ и $\Delta\Omega'$ – телесные углы, а α и α' – плоские углы сбора при показателях преломления n и n' соответственно. Таким образом, с учетом описанных выше трех факторов, соотношение (1) примет следующий вид:

$$I_R = I_L V \sigma_j \Delta\Omega P C(P) L(P, T) (kTZ(P, T))^{-1} = I_L V \sigma_j \Delta\Omega \frac{P}{kT} K(P), \quad (8)$$

где

$$K(P) = C(P) L(P, T) (Z(P, T))^{-1} \quad (9)$$

представляет собой коэффициент, описывающий изменение интенсивностей КР в зависимости от давления.

Для проведения экспериментальных исследований и верификации представленной выше теоретической модели была использована экспериментальная установка построенная на базе КР-спектрометра, ранее применявшегося в работах [6, 7]. Для экспериментов были использованы азот и кислород, находящиеся в баллонах при высоком давлении (~ 90 атм). Давление газа в камере контролировалось манометром DM-5002, обеспечивающим погрешность измерений не более 0.15 атм. Для исключения влияния температуры на результаты эксперимента кювета экспериментальной установки была термостабилизирована на (300 ± 1) К.

Для оценки коэффициентов изменения интенсивностей сигналов КР в зависимости от давления были проведены следующие эксперименты. В первом случае была зарегистрирована серия спектров КР азота, находящегося при различных давлениях. Для этого в кювету было напущено 80 атм азота и после этого проводилась регистрация спектров КР с постепенным редуцированием давления газа в кювете с шагом примерно 5 атм. Время экспозиции каждого спектра составило 100 с. Во втором случае были проведены аналогичные измерения с кислородом.

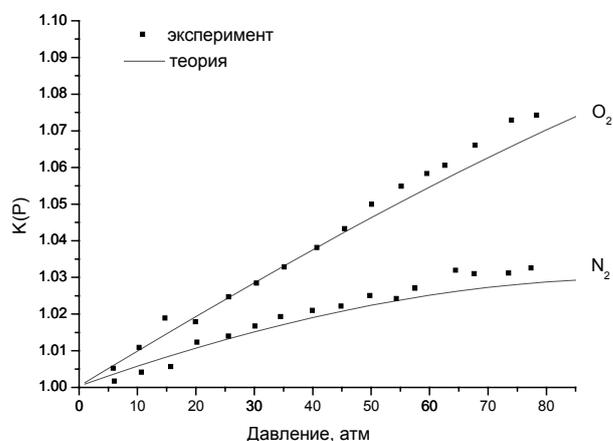


Рис. 1. Теоретические и экспериментальные коэффициенты изменения интенсивностей КР азота и кислорода в зависимости от давления

от давления с теоретическими оценками (соотношение (9)), для расчета которых были использованы данные из таблицы.

Значения вириальных коэффициентов для азота и кислорода

Хим. элемент	B , см ³ /моль	C , см ⁶ /моль ²	A_R , см ³ /моль	B_R , см ⁶ /моль ²
N ₂	-4.5 [8]	1500 [8]	4.446 [9]	0.89 [9]
O ₂	-15.9 [8]	1150 [8]	4.025 [10]	0.74 [11]

Представленные зависимости демонстрируют различие в коэффициентах изменения интенсивностей сигналов КР в зависимости от давления для азота и кислорода, которое, в первую очередь, объясняется различными коэффициентами сжимаемости. Необходимо отметить, что полученные экспериментальные зависимости достаточно хорошо согласуются с теоретическими оценками. Вероятнее всего, что небольшое расхождение между ними обуславливается неточностью определения значений интенсивности при давлении 1 атм, которые использовались в процессе нормировки. Помимо этого, полученные результаты подтверждают тот факт, что при данных давлениях межмолекулярные взаимодействия вносят малозначительный вклад в изменение интенсивностей сигналов КР.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования на примере сжатых до 80 атм азота и кислорода показали, что их интенсивность меняется нелинейно с ростом давления, что хорошо согласуется с приведенной теоретической моделью. Отклонения от линейного роста составили ~ 7 % для кислорода и ~ 3 % для азота. При этом необходимо отметить, что в случае исполь-

зования менее светосильной системы сбора это увеличение может быть еще на несколько процентов больше. Таким образом, приведенная теоретическая модель будет полезна при решении задач восстановления концентрации молекул из зарегистрированных интенсивностей КР сжатых газовых сред для повышения достоверности результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nestor J.R. and Lippincott E.R. // *J. Raman Spectrosc.* – 1973. – V. 3. – No. 1. – P. 305–318.
2. Eckhardt G. and Wagner W.G. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1966. – V. 19. – No. 1–4. – P. 407–411.
3. Fabre D. and Oksengorn B. // *Appl. Spectrosc.* – 1992. – V. 46. – No. 3. – P. 468–471.
4. Gu Y., Zhou Y., Tang H., et al. // *Appl. Phys. B.* – 2000. – V. 71. – P. 865–871.
5. Вебер А. Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях. – М.: Мир, 1982. – 375 с.
6. Петров Д.В., Матросов И.И., Тихомиров А.А. // *Журн. прикл. спектр.* – 2015. – Т. 82. – № 1. – С. 124–128.
7. Petrov D.V. and Matrosov I.I. // *Appl. Spectrosc.* – 2016. – V. 70. – No. 10. – P. 1770–1776.
8. Dymond J.H., Marsh K.N., Wilhoit R.C., and Wong K.C. *Landolt-Bornstein numerical data and functional relationships in science and technology. New Series. Group IV: Physical chemistry. Virial coefficients of pure gases and mixtures* – Berlin: Springer, 2002. – 307 p.
9. Achtermann H.J., Magnus G., and Bose T.K. // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 94. – No. 8. – P. 5669–5684.
10. Birch K.P. // *J. Opt. Soc. Am. A.* – 1991. – V. 8. – No. 4. – P. 647–651.
11. Hohm U. // *Mol. Phys.* – 1994. – V. 81. – No. 1. – P. 157–168.

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

Поступила в редакцию 12.10.17.

² Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

Петров Дмитрий Витальевич, к.т.н., науч. сотр. ИМКЭС СО РАН, доцент НИ ТГУ, e-mail: dpetrov@imces.ru;
Матросов Иван Иванович, к.т.н., ст. науч. сотр.

D.V. PETROV^{1,2}, I.I. MATROSOV¹

INTENSITY OF RAMAN SCATTERING OF REAL GAS

Results of experimental analysis of three different optical systems for scattering light collecting for Raman-spectrometer of gaseous medium are presented. It is shown that highest intensity of Raman signals provides a lens optical system with corrected off-axis aberrations. A theoretical model for describing the intensities of Raman signals as a function of the pressure of the gaseous medium, which includes the compressibility factor, the internal field factor, and also the instrumental factor is given. To verify this model, experimental studies aimed at studying changes in the Raman intensities of vibrational-rotational bands of nitrogen and oxygen in the pressure range up to 80 atm were carried out.

Keywords: Raman intensity, pressure, internal field, nitrogen, oxygen.

REFERENCES

1. Nestor J.R. and Lippincott E.R. *J. Raman Spectrosc.*, 1973, vol. 3, no. 1, pp. 305–318.
2. Eckhardt G. and Wagner W.G. *J. Mol. Spectrosc.*, 1966, vol. 19, no. 1–4, pp. 407–411.
3. Fabre D. and Oksengorn B. *Appl. Spectrosc.*, 1992, vol. 46, no. 3, pp. 468–471.
4. Gu Y., Zhou Y., Tang H., Rothe E.W., and Reck G.P. *Appl. Phys. B*, 2000, vol. 71, pp. 865–871.
5. Weber A. *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*. Berlin, Springer Publ., 1979, 318 p.
6. Petrov D.V., Matrosov I.I., and Tikhomirov A.A. *J. Appl. Spec.*, 2015, vol. 82, no. 1, pp. 120–124.
7. Petrov D.V. and Matrosov I.I. *Appl. Spectrosc.*, 2016, vol. 70, no. 10, pp. 1770–1776.
8. Dymond J. H., Marsh K. N., Wilhoit R. C., and Wong K. C. *Landolt-Bornstein numerical data and functional relationships in science and technology. New Series. Group IV: Physical chemistry. Virial coefficients of pure gases and mixtures* – Berlin: Springer, 2002, 307 p.
9. Achtermann H.J., Magnus G., and Bose T.K. *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 94, no. 8, pp. 5669–5684.
10. Birch K.P. *J. Opt. Soc. Am. A*, 1991, vol. 8, no. 4, pp. 647–651.
11. Hohm U. *Mol. Phys.*, 1994, vol. 81, no. 1, pp. 157–168.

¹ Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems SB RAS, Tomsk, Russia

² National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

Petrov Dmitry Vitalyevich Researcher, Ph.D., Researcher IMCES SB RAS, Associate Professor NR TSU, e-mail: dpetrov@imces.ru;

Matrosov Ivan Ivanovich Researcher, Ph.D., Senior Researcher.