

УДК 542.5

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРАГЕРЦОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРА НА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНАХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДЫ В ПЛАМЕНИ

Е. Н. Чесноков, П. В. Кошляков, А. Г. Шмаков, О. П. Коробейничев,
Д. А. Князьков, С. А. Якимов

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, chesnok@kinetics.nsc.ru

Исследована возможность измерения концентрации молекул H_2O в пламени по поглощению излучения лазера на свободных электронах терагерцового диапазона. Для этих измерений использована линия поглощения во вращательном спектре H_2O на частоте 77.32 см^{-1} . Эта линия обладает малой интенсивностью при комнатной температуре, в то время как при температуре около 1000 К ее интенсивность сравнима с наиболее сильными линиями. Экспериментально и теоретически исследована зависимость коэффициента поглощения излучения на частоте 77.32 см^{-1} от температуры. Продемонстрирована возможность применения метода для измерений в сажистом пламени смеси $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, сильно рассеивающем излучение видимого и УФ диапазонов.

Ключевые слова: лазер на свободных электронах, излучение терагерцового диапазона, пламя.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к использованию терагерцового диапазона ($1 \div 10 \text{ ТГц}$ или $30 \div 300 \text{ мкм}$) для диагностики пламени связан с тем, что в этой области находятся линии вращательных переходов многих свободных радикалов, играющих важную роль в процессах горения. Спектры поглощения пламени при атмосферном давлении в терагерцовой области изучались в работах [1–4] методом «time domain terahertz spectroscopy», основанным на использовании фемтосекундных лазеров для генерации коротких импульсов излучения терагерцового диапазона. Было установлено, что большая часть линий поглощения пламени относится к вращательным переходам молекул воды в основном и колебательно-возбужденном состояниях [2]. Линии поглощения свободных радикалов, концентрация которых намного меньше концентрации воды, обладают малой интенсивностью. Детектирование свободных радикалов в терагерцовой области требует применения специальных приемов для повышения чувствительности. В работах [5, 6] для детектирования радикалов ОН использовалась техника, ис-

пользующая поворот плоскости поляризации в магнитном поле.

В настоящее время в Новосибирске работает лазер на свободных электронах (ЛСЭ), являющийся самым мощным источником перестраиваемого в терагерцовой области лазерного излучения [7]. Развивается техника получения двумерных изображений в терагерцовой области [8]. Большой интерес представляет применение этой техники для получения изображений пламени с помощью лазерного излучения, настроенного на линии поглощения продуктов горения. Длинноволновое излучение ЛСЭ слабо рассеивается на частицах микронных размеров, поэтому такая техника перспективна для исследования сильно рассеивающих сред, непрозрачных в видимом диапазоне, например сажистых пламен (с большим избытком горючего) или пламен угольной пыли.

В настоящей работе описана техника бесконтактного измерения концентрации водяных паров по поглощению в терагерцовом диапазоне и продемонстрирована возможность использования этого метода для измерения концентрации паров воды в сажистом пламени.

ВЫБОР ЛИНИИ ПОГЛОЩЕНИЯ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При комнатной температуре содержащийся в атмосфере водяной пар обладает интенсивными линиями поглощения в терагерцовой об-

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-01000-а) и по интеграционному проекту № 143 СО РАН.

© Чесноков Е. Н., Кошляков П. В., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., Князьков Д. А., Якимов С. А., 2012.

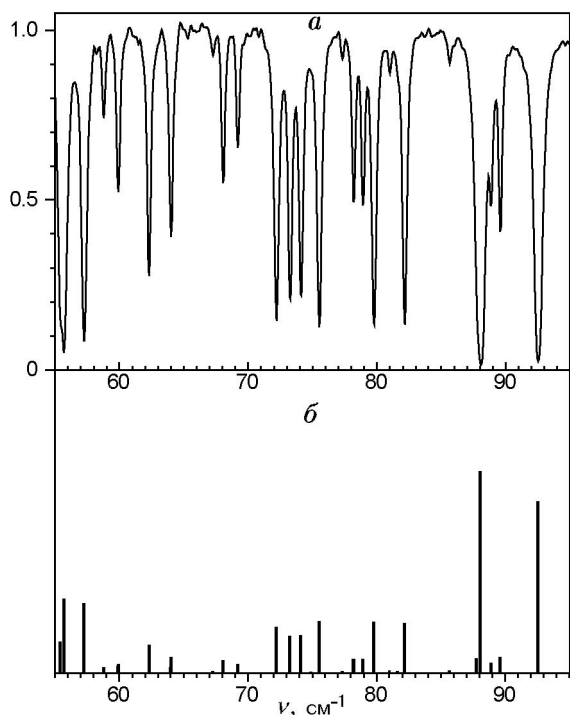


Рис. 1. Участок спектра атмосферного воздуха, содержащего пары воды (а), положение и относительные интенсивности линий поглощения водяного пара из базы данных [9] (б)

ласти. На рис. 1, а приведен спектр поглощения атмосферного воздуха в области перестройки лазера на свободных электронах. Спектр записан с помощью спектрометра Bruker IFS-66 с разрешением 0.12 см^{-1} при длине оптического пути 18 см, температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$, относительной влажности $\approx 40 \%$. На рис. 1, б, построенном на основе базы данных [9], показаны положение и относительные интенсивности линий во вращательном спектре воды при 300 К. Все наблюдаемые линии поглощения атмосферного воздуха совпадают с известными линиями поглощения водяного пара. Коэффициент поглощения атмосферного воздуха на сильных линиях достаточно большой — на частоте $\nu = 88 \text{ см}^{-1}$ на длине 18 см поглощается более 98 % излучения.

В типичном эксперименте длина подводящего оптического пути, как правило, значительно больше длины оптического пути в пламени. Потому требуется уменьшение поглощения в подводящих путях и в области, прилегающей к пламени, путем продувки этих областей сухим нейтральным газом. Проблема поглощения излучения в подводящих путях усу-

губляется тем, что ширина спектра излучения лазера больше ширины линии поглощения. Поэтому спектр излучения ЛСЭ, достигшего пламени, может сильно отличаться от первоначального. Фактически в ситуации, когда ЛСЭ настроен на сильную линию поглощения водяного пара, даже при продувке подводящих путей нельзя быть уверенным, что спектр излучения на образце не искажен. Легко возникает ситуация, когда спектральные компоненты излучения, совпадающие с линией поглощения, уже поглотились в подводящих путях, а на образец поступает излучение, не совпадающее с линией поглощения.

Еще одной причиной, усложняющей измерения поглощения терагерцового излучения в пламени, является резкое уменьшение интенсивности большинства линий поглощения водяного пара при повышении температуры. Это обусловлено изменением распределения молекул водяного пара по вращательным уровням, которое приводит к уменьшению разности населенностей между вращательными уровнями. Для сильных линий поглощения водяного пара интенсивность с ростом температуры спадает по закону $\approx Z_{rot}^{-1}T^{-1} \approx T^{-5/2}$ [6], где Z_{rot} — вращательная статсумма.

Решением перечисленных проблем может быть специальный выбор линии поглощения, на которой проводятся измерения. Из-за большого поглощения в атмосфере надо отказаться от использования наиболее сильных линий. Важным фактором является энергия вращательного состояния, в котором находятся поглощающие излучение молекулы. Если линия поглощения соответствует переходу с высоколежащего вращательного уровня молекул H_2O , слабо заселенного при комнатной температуре, то коэффициент поглощения при комнатной температуре будет мал, а при повышении температуры он должен возрасти.

Для измерений была выбрана линия поглощения на частоте 77.32 см^{-1} . Эта линия соответствует вращательному переходу $9_{3,6} \rightarrow 9_{4,5}$ (использованы общепринятые обозначения вращательных состояний молекулы воды J_{K_a, K_c}). По информации из [9] энергия нижнего состояния $E(9_{3,6}) = 1283 \text{ см}^{-1}$, что составляет около $6kT$ (где k — постоянная Больцмана) при комнатной температуре. По этой причине при комнатной температуре коэффициент поглощения на этой линии невелик (см. рис. 1). При увеличении температуры населенность ниже-

го состояния растет, что приводит к увеличению коэффициента поглощения.

На рис. 2 показано, как вследствие перераспределения населенностей вращательных уровней при нагревании меняется относительная интенсивность четырех линий поглощения водяного пара в интервале $77 \div 80 \text{ см}^{-1}$. Для наиболее интенсивной линии на частоте 79.77 см^{-1} энергия нижнего вращательного состояния составляет $E_4 = 142 \text{ см}^{-1}$. При нагревании интенсивность этой линии быстро уменьшается. Такой характер температурной зависимости коэффициента поглощения типичен для сильных линий с низколежащим нижним состоянием. Линия на частоте 78.92 см^{-1} , для которой энергия нижнего состояния $E_3 = 206 \text{ см}^{-1}$, демонстрирует аналогичную температурную зависимость.

Иначе ведут себя линии на частотах 77.32 и 78.20 см^{-1} , для которых энергии нижнего вращательного состояния составляют 1283 и 704 см^{-1} соответственно. Интенсивности этих линий растут с увеличением температуры. Наиболее удобна для измерений в пламени линия на частоте 77.32 см^{-1} , имеющая малый коэффициент поглощения при комнатной температуре и относительно слабую температурную зависимость при температуре $\approx 1000 \text{ К}$.

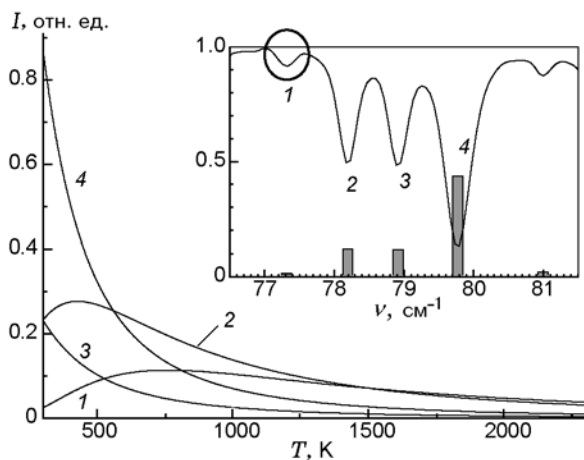


Рис. 2. Изменение относительной интенсивности четырех линий поглощения водяного пара, лежащих в интервале $77 \div 80 \text{ см}^{-1}$:

на врезке — соответствующий участок спектра при комнатной температуре, кругом обведена выбранная для измерений линия

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили на лазере на свободных электронах NovoFEL [7]. Лазер допускает возможность перестройки длины волны лазерного излучения в диапазоне $118 \div 230 \text{ мкм}$ ($2.5 \div 1.3 \text{ ТГц}$) с мощностью до 100 Вт . Спектр излучения ЛСЭ контролируется инфракрасным спектрометром Bruker IFS-66.

Для этой работы важным элементом экспериментальной установки являлась система разводки луча по рабочим станциям. Собственно ЛСЭ располагается в радиационно-опасном помещении, в котором запрещено нахождение персонала и размещение экспериментального оборудования пользователей. Для вывода излучения существует герметичная система, содержащая поворотные зеркала и транспортные металлические трубы. Система заполнена постоянно циркулирующим сухим азотом. На рабочей станции имеется выход излучения из системы разводки через окно с полипропиленовой пленкой толщиной 0.3 мм . Длина оптического пути до рабочих станций порядка 50 м . Содержание водяных паров в системе снижено до $10^{-3} \div 10^{-4}$ от давления насыщенных паров. Однако из-за большой длины пути в системе разводки излучение, совпадающее с сильными линиями поглощения водяного пара, ослабляется в несколько раз. Поэтому использовать излучение ЛСЭ, настроенного на эти частоты, практически невозможно.

Для измерения температурной зависимости коэффициента поглощения излучения ЛСЭ в парах воды была изготовлена трубчатая печь длиной 50 см и внутреннего диаметра 5 см (рис. 3). Температура в печи измерялась термомпарой и стабилизировалась электронным регулятором. Внутри печи находились кварцевые трубки, по которым в центральную область можно было подавать либо сухой азот для продувки, либо азот, содержащий пары воды. Концентрация водяных паров в азоте менялась путем изменения температуры устройства для насыщения (барботера). Чтобы замедлить выход водяных паров из печи вследствие конвекции, торцы печи были закрыты диафрагмами с отверстиями диаметром 1 см . Такая конфигурация удерживала водяные пары внутри печи более 1 мин .

Излучение ЛСЭ прерывалось с частотой $\approx 300 \text{ Гц}$ вращающимся диском с отверстиями. Диск снабжен оптическим датчиком, даю-

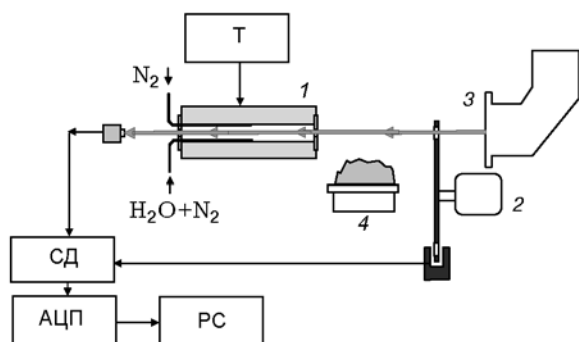


Рис. 3. Схема экспериментальной установки:
 1 — трубчатая печь, 2 — прерыватель луча лазера, 3 — выход системы разводки луча лазера, 4 — горелка, Т — блок регулировки температуры, СД — синхронный детектор, АЦП — аналого-цифровой преобразователь, РС — компьютер

щим опорный сигнал для синхронного детектора. После прохождения печи луч лазера падал на пироэлектрический приемник МГ-33, сигнал с которого поступал на синхронный детектор. Детектируемый сигнал подавался на АЦП (16 разрядов, шаг дискретизации 4 мкс) и вводился в персональный компьютер.

Для измерений в пламени перед печью устанавливалась горелка. Внутренняя полость печи предварительно была продута сухим азотом. Пламя стабилизировалось на плоской горелке прямоугольного сечения (17.5 × 86.5 мм), температура горелки поддерживалась с помощью термостата равной 35 °С. Состав предварительно перемешанной горючей смеси C₂H₄/O₂/Ar = 16/18/66 % (коэффициент избытка топлива φ = 2.67). Горелка была изготовлена из спеченного порошка латуни. Скорость горючей смеси на выходе из горелки составляла 16 см/с (при 20 °С). Температура в пламени измерялась Pt-Pt/10 % Rh термопарой с диаметром проволочек 0.05 мм, покрытой слоем SiO₂. Термопара, внесенная в это пламя, быстро покрывается сажей, поэтому ее периодически отжигали в пламени спиртовки. Измерение концентрации H₂O в сажистом пламени проводилось в зоне конечных продуктов горения на расстоянии 15 ÷ 30 мм от поверхности горелки.

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ ЛСЭ

В базе данных [9] имеется информация об интегральной интенсивности каждой из линий

во вращательном спектре воды при 300 К. Величина интегральной интенсивности для произвольной температуры $A(T)$ может быть вычислена по формуле [6]

$$\frac{A(T)}{A_{300}} = \frac{\exp(-E_1/kT) - \exp(-E_2/kT)}{\exp(-E_1/300kT) - \exp(-E_2/300kT)} \left(\frac{300}{T}\right)^{3/2}, \quad (1)$$

где $A(T)$ — интегральная интенсивность при температуре T , A_{300} — интегральная интенсивность при 300 К, E_1 и E_2 — энергии нижнего и верхнего вращательных уровней. Формула (1) учитывает тот факт, что при изменении температуры величина $A(T)$ меняется только вследствие изменения населенностей вращательных уровней.

Для расчета коэффициента поглощения лазерного излучения введем функции, описывающие форму спектра лазерного излучения — $f_l(\nu)$, а также форму линии поглощения — $f_A(\nu)$. Считаем, что $f_l(\nu)$ и $f_A(\nu)$ нормированы, т. е.

$$\int f_A(\nu) d\nu = \int f_l(\nu) d\nu = 1.$$

Сечение поглощения монохроматического излучения частотой ν выражается формулой

$$\sigma(\nu) = A f_A(\nu),$$

где A — интегральная интенсивность. Поглощение лазерного излучения описывается осредненным по спектру $f_l(\nu)$ сечением:

$$\langle \sigma \rangle = \int \sigma(\nu) f_l(\nu) d\nu = A \int f_A(\nu) f_l(\nu) d\nu.$$

Из этой формулы следует, что сечение поглощения лазерного излучения равно произведению интегральной интенсивности линии A на форм-фактор:

$$F = \int f_A(\nu) f_l(\nu) d\nu. \quad (2)$$

Если частоту ν измерять в мегагерцах, то форм-фактор F имеет размерность МГц⁻¹. Вычисление форм-фактора упрощается, если ширина линии поглощения значительно меньше ширины спектра лазерного излучения. В этом случае формула (2) переходит в соотношение

$$F = f_l(\nu_0), \quad (3)$$

где ν_0 — центральная частота линии поглощения.

В экспериментах с пламенем удобнее пользоваться не сечением поглощения, а коэффициентом поглощения α на единицу давления, определяемым из условия

$$I/I_0 = \exp(-\alpha p \chi l), \quad (4)$$

где p — давление, χ — молярная доля поглощающего компонента, l — длина оптического пути. Коэффициент поглощения α [$\text{см}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$], выражается через сечение поглощения следующим образом:

$$\alpha = \frac{\langle \sigma \rangle}{kT} = \frac{AF}{kT} = \frac{AF \cdot 10^8}{1.38T}, \quad (5)$$

где размерность A — $\text{Нм}^2 \cdot \text{МГц}$, F — МГц^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед измерениями частота излучения ЛСЭ настраивалась на 77.32 см^{-1} . На рис. 4 приведены примеры спектров излучения ЛСЭ, записанные в течение одного дня. Спектр содержал основной пик шириной около 0.6 см^{-1} на полувысоте и дополнительные пики. Распределение интенсивностей между ними зависело от настройки ЛСЭ. На рис. 5 показаны результаты измерений коэффициента поглощения водяных паров на линии 77.32 см^{-1}

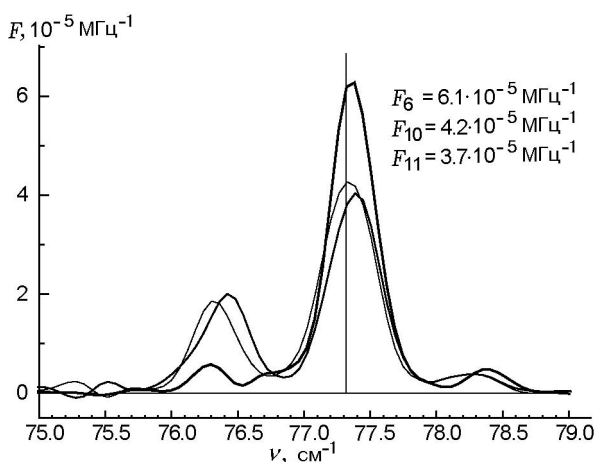


Рис. 4. Примеры нормированных спектров ЛСЭ:

три показанных спектра соответствуют трем немного отличающимся режимам работы лазера; вертикальная линия — центр линии поглощения

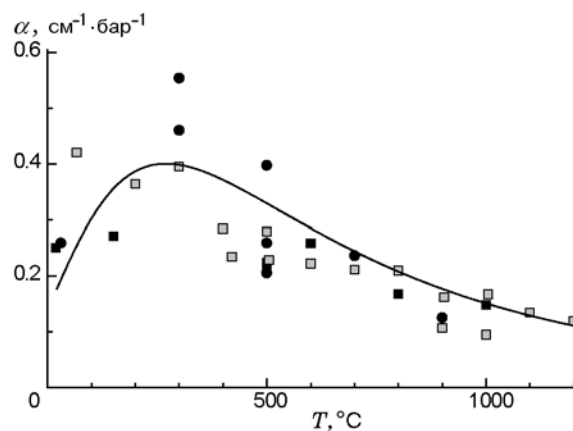


Рис. 5. Результаты измерения коэффициента поглощения излучения ЛСЭ водяным паром при различных температурах:

ЛСЭ настраивался на линию поглощения 77.3 см^{-1} , линия — расчет по формулам (1), (5)

при различных температурах. При вычислениях значение форм-фактора подбиралось так, чтобы получить наилучшее совпадение с экспериментом. Изображенная на рисунке кривая соответствует значению $F = 3.1 \cdot 10^{-5} \text{ МГц}^{-1}$.

Как видно из рис. 5, несмотря на большой разброс экспериментальных точек, расчет правильно передает характер температурной зависимости коэффициента поглощения. Величина разброса измеренных значений коэффициента поглощения составляет около $\pm 30\%$. Такой разброс ограничивает точность измерений концентрации по поглощению излучения ЛСЭ. Причиной разброса является нестабильность спектра излучения ЛСЭ и, соответственно, изменение форм-фактора F . К сожалению, мы не имели возможности контролировать спектр ЛСЭ в каждом эксперименте и вычислять значение форм-фактора для каждого измерения. В настоящее время ведутся работы по созданию системы оперативного мониторинга спектра ЛСЭ. Можно надеяться, что с появлением такой системы точность измерений можно будет повысить.

Полученные значения коэффициента поглощения излучения ЛСЭ можно использовать для измерения концентрации водяного пара в пламени. Поскольку коэффициент поглощения зависит от температуры, необходимы независимые измерения температуры.

На рис. 6 показана фотография пламени смеси $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$. Пламя имеет характерную ярко-желтую светящуюся зону, связанную с об-

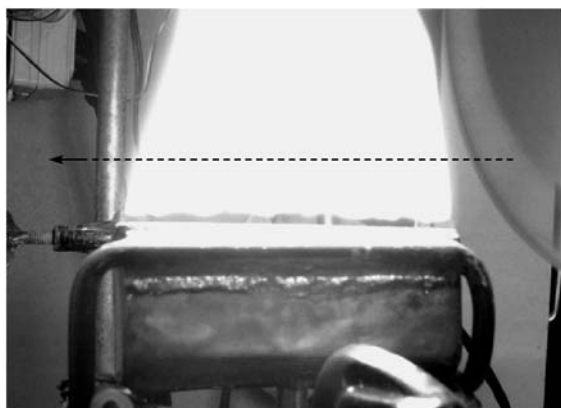


Рис. 6. Фотография богатого сажистого пламени смеси $C_2H_4/O_2/Ar$ ($\varphi = 2.67$), стабилизированного на прямоугольной пористой охлаждаемой горелке:

штриховая стрелка — луч терагерцового лазера, проходящий справа налево параллельно поверхности горелки на расстоянии 20 мм от нее

разованием частиц сажи. По визуальным наблюдениям зона сажеобразования расположена на расстоянии около 10 мм от поверхности горелки. Измерялось пропускание этого пламени в видимом диапазоне. Излучение с длиной волны 532 нм (полупроводниковый лазер) ослаблялось частицами сажи на 30 %. При этом длина оптического пути составляла 86 мм, луч проходил на высоте ≈ 20 мм параллельно поверхности горелки, т. е. примерно в той же области пламени, где измерялась концентрация паров воды по поглощению излучения ЛСЭ.

Измерения поглощения излучения ЛСЭ в пламени проводились путем включения и выключения горелки. На рис. 7 показано, как при этом менялась интенсивность луча ЛСЭ. Из этих данных, используя значения коэффициента поглощения водяного пара и измеренное значение температуры в этой точке, можно определить концентрацию воды. Результаты измерения концентрации паров воды на расстояниях 15 ÷ 30 мм от поверхности горелки приведены на рис. 8 вместе с измеренными температурами. На этом же рисунке представлены данные численного моделирования, выполненные с помощью пакета программ CHEMKIN и PREMIX и детального механизма химических реакций окисления углеводородов GRI-Mech 3.0. Видно, что экспериментально измеренная молярная концентрация паров воды на расстоянии 20 мм от поверхности го-

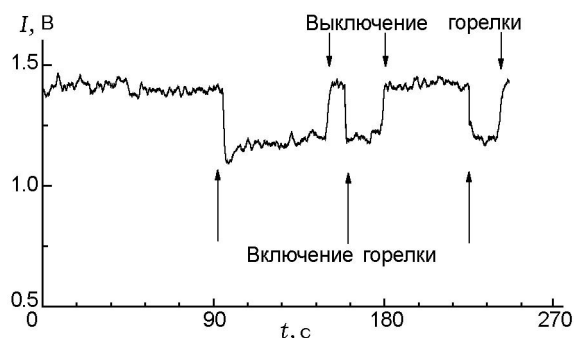


Рис. 7. Пример записи интенсивности луча ЛСЭ при включении и выключении горелки:

луч проходит на расстоянии 20 мм от поверхности горелки

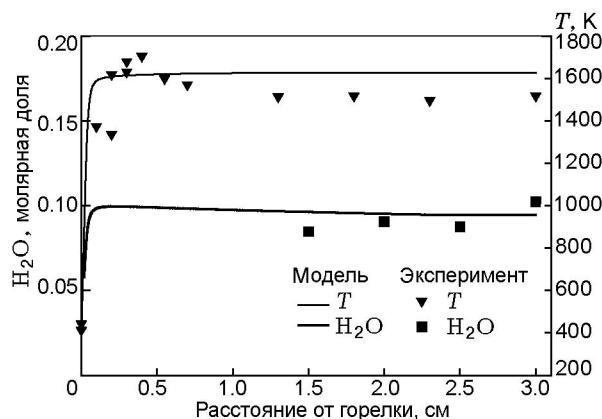


Рис. 8. Профиль концентрации H_2O в богатом сажистом пламени смеси $C_2H_4/O_2/Ar$ ($\varphi = 2.67$)

релки составляет 0.088 ± 0.010 , что немного ниже расчетной концентрации паров воды 0.095. Причина такого отличия может быть связана с тем, что при численном моделировании рассматривается одномерная модель пламени (все параметры пламени являются только функцией расстояния от поверхности горелки), а также не учитываются радиационные потери тепла из пламени в окружающую среду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление результатов экспериментов и расчетов для модельного пламени показали, что результаты измерений концентрации паров H_2O по поглощению излучения ЛСЭ (0.088 ± 0.010) удовлетворительно согласуются с результатами расчетов (0.095). Таким образом, с помощью метода вращательной терагерцовой спектроскопии с удовлетворительной

точностью можно проводить измерения концентрации водяных паров в сажистых пламенах и в пламенах двухфазных потоков, в которых традиционными оптическими методами проводить такие измерения трудно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cheville R. A., Grischkowsky D., Far-infrared terahertz time-domain spectroscopy of flames // Opt. Lett. — 1995. — V. 20. — P. 1646–1648.
2. Cheville R. A., Grischkowsky D. Observation of pure rotational absorption spectra in the ν_2 band of hot H₂O in flames // Opt. Lett. — 1998. — V. 23. — P. 531–533.
3. Cheville R. A., Grischkowsky D. Far-infrared foreign and self-broadened rotational linewidths of high-temperature water vapor // J. Opt. Soc. Amer. B. — 1999. — V. 16. — P. 317–322.
4. Stringer M. R., Bassi J., Miles R. E., Zhang Y., Ozanyan K. THz spectroscopy through a high-pressure combustion system // 33rd Intern. Conf. «Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2008)», 15–19 Sept. 2008. — P. 1–2.
5. Chesnokov E. N., Aseev O. S., Korobeinichev O. P., Yakimov S. A., Knyaz'kov D. A., Shmakov A. G. Detection of paramagnetic particles in a flame using terahertz radiation // Mendeleev Commun. — 2010. — V. 20, N 1. — P. 55–56.
6. Чесноков Е. Н., Асеев О. С., Коробейничев О. П., Якимов С. А., Князьков Д. А., Шмаков А. Г. Применение излучения терагерцового диапазона для детектирования радикалов ОН и молекул NO в пламенах // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 2. — С. 36–41.
7. Gavrilov N. G., Knyazev V. A., Kolobanov E. I., Kotenkov V. V., Kubarev V. V., Kulipanov G. N., Matveenko A. N., Medvedev L. E., Miginsky S. V., Mironenko L. A., Oreshkov A. D., Ovchar V. K., Popik V. M., Sallikova T. V., Scheglov M. A., Serebnyakov S. S., Shevchenko O. A., Skrinsky A. N., Tcheskidov V. G., Vinokurov N. A. Status of the Novosibirsk high-power terahertz FEL // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. — 2007. — V. 575. — P. 54–57.
8. Герасимов В. В., Князев Б. А., Черкасский В. С. Получение спектрально-селективных изображений объектов в режиме нарушенного полного внутреннего отражения в реальном времени в видимом и терагерцовом диапазонах // Оптика и спектроскопия. — 2010. — Т. 108, № 6. — С. 907–913.
9. Pickett H. M., Poynter R. L., Cohen E. A., Delitsky M. L., Pearson J. C., Muller H. S. P. Submillimeter, millimeter, and microwave spectral line catalog // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer. — 1998. — V. 60. — P. 883–890. — <http://spec.jpl.nasa.gov/home.html>.

*Поступила в редакцию 4/IV 2011 г.,
в окончательном варианте — 22/II 2012 г.*