

ПРИМЕНЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ ТЕРАГЕРЦОВОГО ДИАПАЗОНА ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ РАДИКАЛОВ ОН И МОЛЕКУЛ NO В ПЛАМЕНАХ

Е. Н. Чесноков¹, О. С. Асеев², О. П. Коробейничев¹, С. А. Якимов¹,
Д. А. Князьков¹, А. Г. Шмаков¹

¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, chesnok@kinetics.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Экспериментально продемонстрирована возможность детектирования радикалов ОН и стабильных парамагнитных частиц NO в пламенах с использованием эффекта вращения плоскости поляризации излучения терагерцового диапазона ($1 \div 10$ ТГц) в магнитном поле (эффект Фарадея). Приведены экспериментальные данные по детектированию этим методом NO в кювете, а также радикалов ОН в пламени $H_2/O_2/N_2$ при атмосферном давлении. Данный метод может быть применен для изучения сильно рассеивающих сред, непрозрачных в видимом диапазоне, например запыленных или сажистых пламен.

Ключевые слова: лазер на свободных электронах, излучение терагерцового диапазона, пламя, парамагнитные частицы, эффект Фарадея, горение водорода, детектирование ОН.

ВВЕДЕНИЕ

Возможность использования излучения терагерцовой области ($1 \div 10$ ТГц или $30 \div 300$ мкм) для диагностики пламени представляется перспективной по следующим причинам. В этой области находятся линии вращательных переходов многих свободных радикалов, играющих важную роль в процессах горения: ОН, CN, CH, CH_2 [1] и др. Кроме того, длинноволновое излучение слабо рассеивается на частицах микронных размеров. В отличие от существующих оптических методов детектирования радикалов, использующих излучение лазеров видимого и ультрафиолетового диапазонов, метод, использующий излучение терагерцового диапазона, может быть пригоден для изучения сильно рассеивающих сред, непрозрачных в видимом диапазоне. Примером таких объектов являются пламена с большим содержанием частиц сажи.

В работе [2] впервые изучались спектры поглощения пламени при атмосферном давлении в терагерцовой области. Применялась техника «time domain terahertz spectroscopy», основанная на использовании фемтосекундных лазеров для генерации коротких импульсов излучения терагерцового диапазона. В предварительно перемешанном пропановоздушном пла-

мени было зарегистрировано большое количество линий поглощения, лежащих в диапазоне $0.2 \div 2.65$ ТГц. Преобладающая часть этих линий принадлежит водяному пару, однако некоторые из них отнесены авторами к линиям поглощения радикала СН.

В последующих работах [3, 4] авторы сосредоточились на изучении линий поглощения водяного пара в пламени. В работе [3] было проверено соответствие относительных интенсивностей наблюдаемых линий расчету, основанному на известных интенсивностях при комнатной температуре. Наблюдались линии поглощения молекул воды в основном колебательном состоянии и в первом возбужденном состоянии деформационного колебания. Отмечается сильное уменьшение интенсивностей линий во вращательном спектре воды при повышении температуры. В работе [4] изучалось столкновительное уширение вращательных линий высокотемпературного водяного пара. Особенности спектров поглощения горячего водяного пара исследовались также в работе [5].

Таким образом, имеющиеся работы по спектроскопии пламен в терагерцовой области посвящены исследованию спектров поглощения стабильных продуктов горения, чаще всего молекул воды. Отнесение в работе [2] некоторых наблюдаемых линий к радикалу СН, по видимому, ошибочно. Это следует из того факта, что на приведенных в работе [2] спектрах

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 07-03-01000-а, 09-03-00865-а) и СО РАН по интеграционному проекту № 102.

отсутствует линия поглощения радикала ОН. Если бы наблюдаемые линии принадлежали радикалу СН, то в спектре должны были бы наблюдаться сильные линии ОН. Интенсивности вращательных линий поглощения в спектре радикала ОН [1] превышают интенсивности вращательных линий радикала СН. Кроме того, хорошо известно, что в пропановоздушном пламени концентрация радикала СН на порядок меньше концентрации ОН.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности использования терагерцового излучения для детектирования радикалов в пламени.

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПОГЛОЩЕНИЯ НА ЛИНИЯХ РАДИКАЛА ОН

Радикал ОН является наиболее удобным объектом исследования из-за высокой концентрации в пламени и наличия интенсивных линий поглощения в терагерцовой области. В качестве источника излучения использовался лазер на свободных электронах (ЛСЭ) Novosibirsk terahertz FEL [6]. На этой установке имеется возможность перестройки частоты лазерного излучения в диапазоне $118 \div 230$ мкм ($2.5 \div 1.3$ ТГц) при мощности до 50 Вт. Спектральная ширина излучения составляет около $0.5 \text{ см}^{-1} = 15$ ГГц.

В область перестройки ЛСЭ попадают две линии поглощения радикала ОН, лежащие на частотах 1835 и 2512 ГГц. Эти линии соответствуют переходам с нижних вращательных уровней электронных состояний ${}^2\Pi_{1/2}\left(\frac{1}{2} \rightarrow 1\frac{1}{2}\right)$ и ${}^2\Pi_{3/2}\left(1\frac{1}{2} \rightarrow 2\frac{1}{2}\right)$. Обе линии попадают в микроокна прозрачности атмосферы. Расстояния до ближайших интенсивных линий поглощения водяного пара составляют 33 и 20 ГГц соответственно [1].

Были предприняты попытки измерить поглощение на обеих линиях радикала ОН непосредственно. Исследуемое пламя $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ (16.6/7.4/76.0 %) было стабилизировано на плоской горелке при давлении 1 атм. Объемный расход горючей смеси — $84 \text{ см}^3/\text{с}$ (при нормальных условиях). Горелка представляла собой трубку с установленным на ней медным диском диаметром 16 мм и толщиной 3 мм с отверстиями диаметром 0.5 мм, равномерно расположенными на расстоянии 0.7 мм друг от

друга. Температура горелки составляла 35°C и поддерживалась с помощью термостата. Лазер настраивался на частоту 1835 ГГц либо на 2512 ГГц.

В экспериментах сравнивались мощности излучения, прошедшего через горелку с пламенем и без него. Проведено несколько экспериментов, в которых варьировались режимы работы горелки и длина волны лазерного излучения. Во всех случаях ослабление лазерного излучения пламенем не наблюдалось (с точностью 3 %). В работе [1] приведены интегральные интенсивности различных линий поглощения радикала ОН при температуре 300 К. Используя эти данные, а также измеренную форму спектра излучения ЛСЭ, известную для данного пламени концентрацию радикалов ОН и столкновительную ширину линии поглощения, можно рассчитать ожидаемый коэффициент поглощения излучения следующим образом.

Сечение поглощения ОН на частоте 1835 ГГц оцениваем по формуле

$$\sigma(\nu) = \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(\nu - \nu_0)^2 + w^2}, \quad (1)$$

где A — интегральная интенсивность линии, $\text{нм}^2 \cdot \text{МГц}$, w — столкновительная ширина линии. Для различных температур интегральная интенсивность может быть найдена, если рассчитать изменение населенностей вращательных уровней, между которыми происходит переход. Населенности нижнего и верхнего вращательных уровней зависят от температуры следующим образом:

$$n_0(T) = \frac{g_0}{Z_{vib}(T)Z_{rot}(T)} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right), \quad (2)$$

$$n_1(T) = \frac{g_1}{Z_{vib}(T)Z_{rot}(T)} \exp\left(-\frac{E_0 + h\nu}{kT}\right),$$

где g_0 и g_1 — вырождение вращательных состояний, $Z_{vib}(T)$, $Z_{rot}(T)$ — колебательная и вращательная статистические суммы соответственно, h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана. Интегральная интенсивность линии пропорциональна величине

$$n_0(T) - \frac{g_0}{g_1} n_1(T). \quad (3)$$

Таким образом, можно получить зависимость интегральной интенсивности от температуры:

$$A(T) = A(300) \frac{Z_{vib}(300)Z_{rot}(300)}{Z_{vib}(T)Z_{rot}(T)} \times \\ \times \exp\left(-\frac{E_0}{k}\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T}\right)\right) \times \\ \times \left(\frac{1 - \exp(-h\nu/kT)}{1 - \exp(-h\nu/k \cdot 300)}\right). \quad (4)$$

Так, расчет для линий 1835 ГГц показывает, что при увеличении температуры от 300 до 1450 К интегральная интенсивность линии поглощения уменьшается в 24.3 раза. Причиной уменьшения является перераспределение населенностей вращательных уровней: разность населенностей нижнего и верхнего вращательных уровней при увеличении температуры резко уменьшается.

Расчет сечения поглощения радикалов ОН, осредненного по форме спектрального контура линии лазера, дает значение $\sigma = 0.72 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$. Объемная концентрация радикала ОН в пламени в условиях эксперимента около 0.1 %, т. е. $n = 4.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при температуре 1450 К. В этих условиях ожидаемое поглощение на длине $l = 1 \text{ см}$ составляет

$$\Delta I/I = \sigma nl = 3.4 \cdot 10^{-4}.$$

Таким образом, ожидаемая величина коэффициента поглощения терагерцового излучения ЛСЭ на линиях радикала ОН примерно на два порядка меньше, чем доступная для прямых измерений (около 3 %). Это объясняет, почему поглощение на линиях ОН не удалось зарегистрировать в проведенном эксперименте.

Малое значение коэффициента поглощения частично обусловлено большой спектральной шириной излучения ЛСЭ. Ширина вращательных линий радикала ОН в пламени неизвестна. Если считать, что ударное уширение линий ОН примерно такое же, как и для молекул воды [4], то ширина линий ОН в пламени при атмосферном давлении должна быть $\approx 0.1 \text{ см}^{-1}$, что в ≈ 5 раз меньше спектральной ширины ЛСЭ. Таким образом, при использовании источника излучения с малой спектральной шириной коэффициент поглощения пламени на вращательных линиях радикала ОН не может превышать $\approx 5 \cdot (3 \cdot 10^{-4}) \approx 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$.

Выполненные оценки показывают, что величина коэффициента поглощения на вращательных линиях радикалов ОН в пламени недостаточна для прямых измерений его концентрации по изменению интенсивности излучения. Кроме того, эти оценки служат дополнительным подтверждением того, что отнесение в работе [2] некоторых наблюдаемых линий к радикалу СН является ошибочным.

МЕТОД, ИСПОЛЬЗУЮЩИЙ ВРАЩЕНИЕ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Более чувствительным методом регистрации парамагнитных частиц является регистрация вращения плоскости поляризации в магнитном поле (эффект Фарадея) [7]. Поворот плоскости поляризации в магнитном поле возникает из-за разницы показателей преломления среды для волн с правой и левой круговыми поляризациями. Вследствие аномальной дисперсии показателя преломления среды для излучения, имеющего частоту, близкую к частоте линии поглощения парамагнитной частицы, величина поворота плоскости поляризации при достижении резонанса намного увеличивается. Высокая чувствительность фарадеевского метода обеспечивается возможностью измерения малых углов поворота плоскости поляризации излучения.

На рис. 1 изображена схема экспериментальной установки. Установка состоит из электромагнита, между полюсами которого располагается горелка, входного поляризатора, анализатора (выходного поляризатора), приемника излучения и необходимых оптических элементов. Излучение ЛСЭ направлялось вдоль магнитного поля через отверстия, просверленные в полюсах магнита. Для фокусировки излучения использовалась комбинация выпуклого и вогнутого сферических зеркал. Диаметр луча в области горелки 1 мм. Для регистрации интенсивности излучения после анализатора использовался пироэлектрический приемник излучения МГ-33. Поскольку пироприемники чувствительны к переменному сигналу, излучение модулировалось вращающимся диском с отверстиями на частоте $\approx 300 \text{ Гц}$. Переменный сигнал с приемника излучения регистрировался с помощью синхронного детектора УСД-2 и вводился в компьютер.

Излучение ЛСЭ линейно поляризовано, но степень поляризации оказалась недостаточно

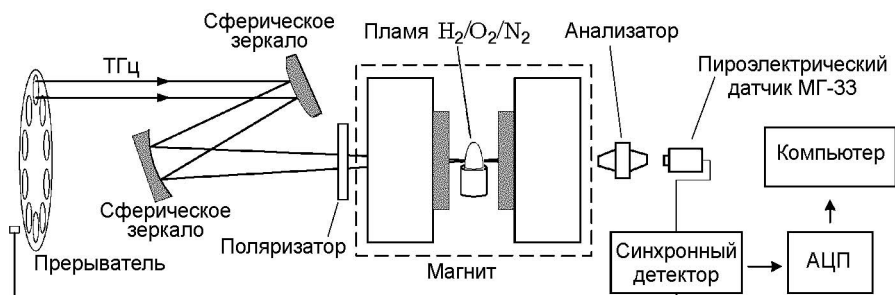


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

высокой — 99.5 %. Чтобы ее улучшить, перед входом в электромагнит устанавливался дополнительный поляризатор. Направление его оси выставлялось вдоль направления поляризации лазерного излучения. В качестве анализатора использовался широкополосный поляризатор компании «Tydex» (Санкт-Петербург). Он обеспечивал подавление нежелательной поляризации до 10^{-3} в диапазоне длин волн $120 \div 180$ мкм. Направление оси анализатора было повернуто на угол $\pi/2 + \varphi_0$ относительно направления поляризации лазера, где φ_0 — небольшое отклонение.

Перед началом измерений частота излучения ЛСЭ настраивалась на линию поглощения. Для измерения спектра лазерного излучения использовался фурье-спектрометр Bruker IFS-66V. Собственно измерения состояли в сравнении интенсивностей излучения, прошедшего через анализатор с выключенным магнитным полем и с включенным полем. Если при включении магнитного поля происходит поворот плоскости поляризации на угол $\Delta\varphi$, то интенсивность излучения на приемнике

$$I = I_0 \sin^2(\varphi_0 + \Delta\varphi) \approx I_0(\varphi_0^2 + 2\varphi_0\Delta\varphi + \Delta\varphi^2). \quad (5)$$

Соответственно изменение интенсивности при включении и выключении поля —

$$\Delta I \approx I_0(2\varphi_0\Delta\varphi + \Delta\varphi^2). \quad (6)$$

Из формулы (6) видно, что добавка отклонения φ_0 увеличивает значение ΔI , а следовательно, и чувствительность установки.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Перед работой с пламенем была проверена работа установки на линиях поглощения NO.

На место горелки в этих экспериментах устанавливалась оптическая кювета с полиэтиленовыми окнами, заполненная NO. Молекулы NO обладают постоянным магнитным моментом, и на линиях поглощения NO, так же как и на линиях поглощения свободных радикалов, должен наблюдаться эффект Фарадея.

На рис. 2 приведены результаты экспериментов с NO. Наблюдалось индуцированное магнитным полем вращение плоскости поляризации излучения ЛСЭ терагерцового диапазона, при этом лазерное излучение было настроено на линию поглощения молекулы NO. На рис. 2,а показаны спектр излучения ЛСЭ и линия поглощения во вращательном спектре NO, на рис. 2,б — интенсивность излучения, прошедшего кювету с NO и анализатор. При включении магнитного поля (моменты включения и выключения отмечены вертикальными линиями) плоскость поляризации поворачивается, что приводит к изменению интенсивности излучения, прошедшего анализатор. При выключении поля интенсивность восстанавливается. Некоторая задержка связана с тем, что из-за большой индуктивности обмотки электромагнита магнитное поле возрастает медленно. Если же линия лазера отстроена в сторону от линии поглощения NO (см. рис. 2,б,г), то магнитное поле не оказывает влияния на поляризацию терагерцового излучения.

На рис. 3 показаны результаты экспериментов по вращению плоскости поляризации на линии ${}^2\Pi_{1/2} \left(\frac{1}{2} \rightarrow 1\frac{1}{2} \right)$ радикала OH. Между полюсами магнита размещалась описанная выше горелка. Эффект удалось зарегистрировать, когда ЛСЭ был настроен на частоту 1843 ГГц. Ширина линии ЛСЭ на полувысоте составляла 18 ГГц. Рассчитанный по формуле (2) угол поворота плоскости поляризации излучения лазера составил $(1.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ рад.

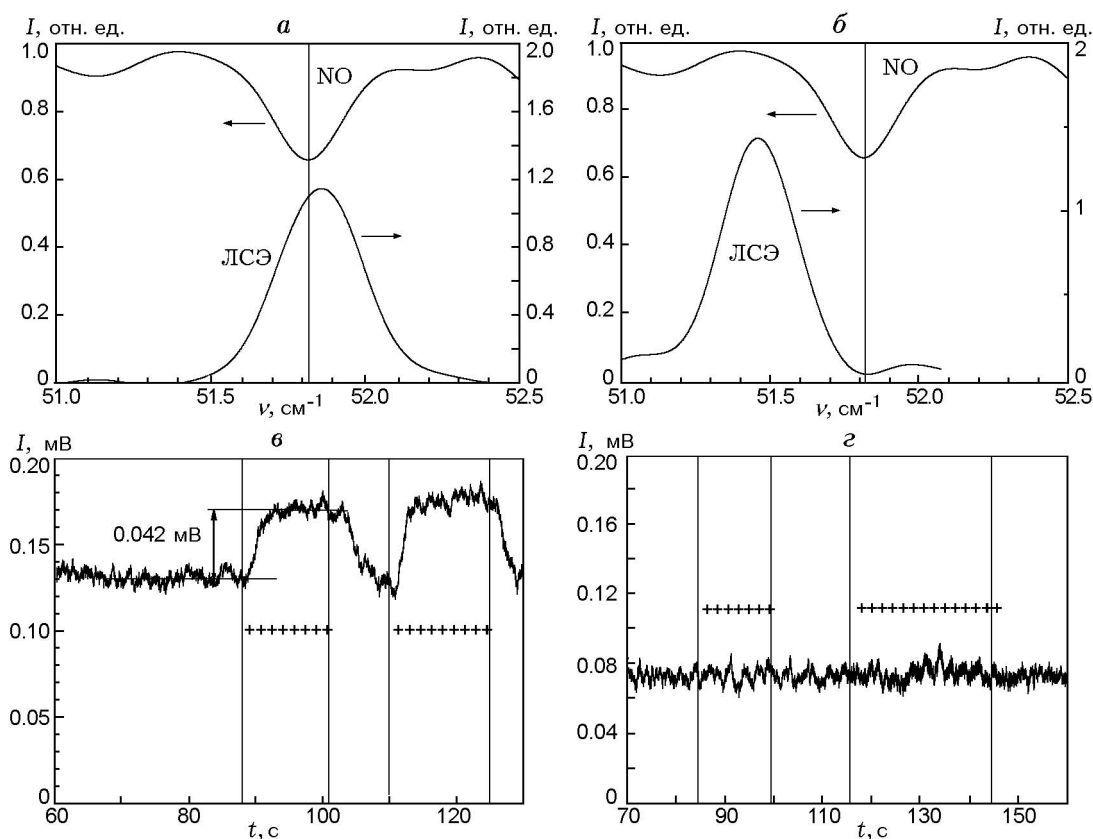


Рис. 2. Наблюдение эффекта Фарадея во вращательном спектре NO:

a, б — спектр излучения ЛСЭ, вертикальная линия — положение линии ${}^2P_{3/2}(16.5) \leftarrow {}^2P_{3/2}(15.5)$ поглощения NO; *в, г* — изменение интенсивности излучения при включении (области, помеченные +) и выключении магнитного поля 8 кГс, линия ${}^2P_{3/2}(16.5) \leftarrow {}^2P_{3/2}(15.5)$

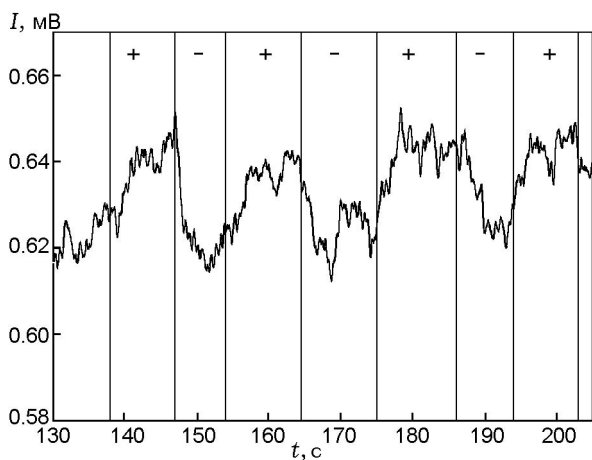


Рис. 3. Изменение интенсивности прошедшего через поляризатор излучения при выключенном (–) и включенном (+) магнитном поле (частота лазера 1 843 ГГц, линия ${}^2P_{1/2}(\frac{1}{2}) \rightarrow 1\frac{1}{2})$ радикала OH)

Таким образом, величина поворота плоскости поляризации в магнитном поле для терагерцового излучения, настроенного на линии поглощения радикала OH в пламени при атмосферном давлении, достаточна для измерения ($\approx 10^{-3}$ рад). На основе этого эффекта возможно разработать способ детектирования свободных радикалов в пламени в терагерцовой области, для чего требуется детальное спектроскопическое исследование эффекта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе экспериментальные результаты демонстрируют возможность детектирования радикалов OH в пламенах и стабильных парамагнитных частиц NO с помощью излучения терагерцового диапазона. Метод прямого детектирования поглощения излучения из-за низкой чувствительности не позволяет обнаружить присутствие OH в пламени. Для повышения чувствительности метода

можно использовать эффект вращения плоскости поляризации излучения терагерцового диапазона в магнитном поле (эффект Фарадея). Примененный подход позволил обнаружить радикалы ОН в пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ при атмосферном давлении. Полученные результаты открывают перспективу для разработки метода детектирования и измерения концентрации таких важных с точки зрения химии горения соединений, как ОН, CN, CH, CH_2 , NO и др., в сажистых и запыленных пламенах.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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. and Rad. Transfer. — 1998. — V. 60. — P. 883–890. URL: <http://spec.jpl.nasa.gov/home.html>.
2. Cheville R. A., Grischkowsky D. Far-infrared terahertz time-domain spectroscopy of flames // Opt. Lett. — 1995. — V. 20. — P. 1646–1648.
3. Cheville R. A., Grischkowsky D. Observation of pure rotational absorption spectra in the ν_2 band of hot H_2O in flames // Opt. Lett. — 1998. — V. 23. — P. 531–533.
4. 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.
5. 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)». — 2008. — P. 1–2.
6. Gavrilov N. G., Knyazev B. 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., Salikova T. V., Scheglov M. A., Serednyakov S. S., Shevchenko O. A., Skrinisky A. N., Tcheskidov V. G., Vinokurov N. A. Status of the Novosibirsk high-power terahertz FEL // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A. — 2007. — V. 575. — P. 54–57.
7. Hinz A., Pfeiffer W., Bohle W., Urban W. Mid-infrared laser magnetic resonance using the Faraday and Voigt effects for sensitive detection // Molec. Phys. — 1982. — V. 45, N 6. — P. 1131–1139.

Поступила в редакцию 19/1 2009 г.