

**ZESZYTY NAUKOWE NR 1(73)
AKADEMII MORSKIEJ
W SZCZECINIE**

EXPLO-SHIP 2004

Józef Kirkiewicz

**Wykorzystanie łączów światłowodowych
w badaniach zanieczyszczeń środowiska**

Słowa kluczowe: rozpraszanie światła, indyktrysa rozproszenia,
stężenie zapylenia, łączwa światłowodowe

Przedstawiono teoretyczne podstawy teorii rozpraszania światła w zakresie rayleighowskim i ramanowskim z ukierunkowaniem na rozkłady energetyczne. Wskazano na związek kształtu indyktrysy rozpraszania z wielkością cząsteczek rozpraszających. Przedstawiono budowę urządzenia, które opierając się na pomiarach rozpraszania strumienia światła umożliwia pomiar stężenia zapylenia powietrza lub gazów oraz określa wielkości ziaren pyłów.

**The Use of Light Guides in Investigations
of Environment Pollution**

Key words: light scattering, indicatrix, light guide, dust concentration

Theoretical principles of the light scattering theory with a focus on energy distributions within the Rayleigh and Raman ranges are presented. The relation between the shape of the angle distribution of scattered energy and the magnitudes of particles is indicated. On the basis of measurements of the scattering of a stream of light, the author presents a structure of the appliance which enables measurements of the air or gases pollution intensity and the estimation of the magnitudes of the pollution particles.

1. Teoria oddziaływania światła z materią w stanie rozproszonym

Badania oddziaływania promieniowania z cząsteczkami zawiesiny przyniosły wiele odkryć, lecz najbardziej znaczące wniósł J. W. Rayleigh, który jako pierwszy powiązał rozpraszanie światła z rozmiarami cząsteczek, wprowadzając wyrażenie na wartość natężenia światła rozproszonego [6]:

$$I_r = \frac{I_0 \alpha_r V^2 N}{\lambda^2} \quad (1)$$

gdzie:

- I_r – natężenie światła rozproszonego,
- I_0 – natężenie światła padającego,
- α – współczynnik rozproszenia zależny od rodzaju cząsteczek,
- V – objętość cząsteczek rozpraszających,
- r – liczba cząsteczek w jednostce objętości gazu,
- λ – długość fali światła padającego.

Jeżeli światło padające składa się z fal o różnych długościach, to rozpraszaniu ulega całe widmo, przy czym rozpraszanie podczerwieni jest słabsze a ultrafioletu silniejsze od rozpraszania światła widzialnego.

W roku 1923 w pracach teoretycznych Smekal przewidział występowanie w promieniowaniu rozproszonym obok fotonów o częstotliwości fali wzbudzonej również fotony o częstotliwości zmienionej [8]. W roku 1928 Raman opublikował pozytywne rezultaty doświadczeń potwierdzających przewidywania Smekala. Uzyskał linie widmowe o niezmienionej częstotliwości oraz równocześnie występujące linie widmowe, których częstotliwości są przesunięte względem fali wzbudzającej. Linie widmowe przesunięte względem fali wzbudzającej w kierunku fal dłuższych nazwał rozpraszaniem stokesowskim, ponieważ takie przesunięcie występuje w fluorescencji wcześniej badanej przez Stokesa. Linie przesunięte w kierunku fal krótszych nazwał antystokesowskimi.

Próby matematycznego opisu rozpraszania światła możemy dokonać wychodząc z klasycznego opisu cząsteczki jako drgającego dipola. Dipol taki tworzy się pod wpływem działającej na cząsteczkę materialną fali elektromagnetycznej o natężeniu składowej elektrycznej \bar{E} :

$$\bar{E} = \bar{E}_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \quad (2)$$

gdzie:

- E_0 – amplituda natężenia składowej elektrycznej,

ν_0 – częstość fali,
 t – czas.

Każdy drgający dipol staje się źródłem fali elektromagnetycznej o częstości równej częstości drgań dipola. Fala ta rozchodzi się we wszystkich kierunkach przestrzeni z wyjątkiem kierunku osi dipola. Dipol umieszczony w zewnętrznym polu elektrycznym posiada indukowany moment dipolowy $\vec{\mu}_{\text{ind}}$. Procesy liniowego i nieliniowego rozpraszania można opisać wtedy, gdy weźmiemy pod uwagę polaryzację atomu, powstającą przy oddziaływaniu na niego pola zewnętrznego o ustalonej częstości $\omega = 2\pi\nu_0$.

Wektor polaryzacji $\vec{P}(t)$ określamy jako średnią wartość indukowanego momentu dipolowego w stanie Ψ układu atom – pole:

$$\vec{P}(t) = \int \Psi(\vec{r}, t, \vec{E}, \omega) / \vec{\mu} / \Psi(\vec{r}, t, \vec{E}, \omega) dV \quad (3)$$

lub korzystając z notacji Diraca:

$$\vec{P}(t) = \langle \Psi / \vec{\mu} / \Psi \rangle \quad (4)$$

gdzie $\vec{\mu}_{\text{ind}}$ – moment dipolowy indukowany.

Wartość momentu dipolowego indukowanego można powiązać z wartością natężenia składowej elektrycznej:

$$\vec{\mu}_{\text{ind}} = \alpha \vec{E} \quad (5)$$

gdzie α jest współczynnikiem polaryzowalności.

Podstawiając wyrażenie (2) do (5), można otrzymać równanie określające wartość momentu dipolowego indukowanego przez falę elektromagnetyczną w cząsteczce rozpraszającej:

$$\vec{\mu}_{\text{ind}} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (6)$$

Zakładamy, że przy braku zewnętrznego pola układ atomowy nie posiada stałego momentu dipolowego. Przy spełnieniu tego warunku w słabym polu polaryzacja jest liniową funkcją \vec{E} :

$$P_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j \quad (7)$$

Równanie (7) można traktować jako pierwszy wyraz rozłożenia polaryzacji w szereg zgodnie z teorią zaburzeń pola i nosi ono nazwę liniowej polaryzowalności atomu. W silnym polu występują następne składniki wyrażenia \bar{P} względem kolejnych potęg \vec{E} , a współczynniki przy wyrazach wyższych rzędów noszą nazwę nieliniowych współczynników polaryzowalności (hiperpolaryzacji) atomu.

Polaryzowalność określa przekrój czynny liniowego rozpraszania światła, a współczynniki nieliniowe (hiperpolaryzacja) – przekroje czynne nieliniowego rozpraszania światła.

Polaryzacja \bar{P} jest funkcją czasu (t). Przedstawienie $\bar{P}(t)$ w postaci szeregu Fouriera względem czasu prowadzi do polaryzacji $P_{\omega'}$ dla częstości ω' , która w nieliniowych procesach nie musi być równa częstości ω padającego światła. Polaryzację \bar{P}_{ν} dla częstości padających fotonów ν można zapisać [4] równaniem:

$$\bar{P}_{\nu} = \sum_m \left\{ \frac{\vec{r}_{km}(\nu_{km}\vec{E})}{\omega_{mk} - \omega} + \frac{\vec{r}_{kn}(\nu_{kn}\vec{E})}{\omega_{mn} + \omega} \right\} \quad (8)$$

Jeżeli w powyższym równaniu uzależnimy polaryzację \bar{P}_{ν} od natężenia zewnętrznego pola \vec{E} , to otrzymamy tensor liniowej polaryzowalności atomu α_{ij} :

$$P_{\nu i} = \sum_j \alpha_{ij} E_j \quad (9)$$

Wielkość α_{ij} nazywamy tensorem rozpraszania [2]. Indeksy $i, j = 1, 2, 3$ oznaczają rzuty na osie współrzędnych x, y, z .

Dla tensora liniowej polaryzacji otrzymujemy:

$$\alpha_{ij} = \sum_m \left\{ \frac{r_{km}^i r_{mn}^j}{\omega_{mk} - \omega} + \frac{r_{kn}^i r_{km}^j}{\omega_{mn} - \omega} \right\} \quad (10)$$

gdzie r^i, r^j są to rzuty wektora \vec{r} na odpowiednie osie współrzędnych.

Wyrażenie (10) określa polaryzowalność atomu dla częstości ν działającego zewnętrznego pola o częstości ω . W związku z tym można tensor α_{ij} przedstawić w postaci:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}(\nu, \omega) \quad (11)$$

Pierwszy argument α_{ij} oznacza częstotliwość ν , dla której rozpatrujemy stan polaryzacji P_ν . Z równania (10) wnioskujemy, że macierz α_{ij} można zdiagonalizować względem liczb kwantowych $k = n$. W tym przypadku występuje polaryzowalność atomu w stanie n . Macierz może być także niediagonalna dla $k \neq n$. Z równania (10) wynika również, że wartość momentu dipolowego zmienia się zgodnie z częstością fali światła padającego a cząsteczka rozpraszająca staje się źródłem promieniowania o tej samej częstości ν . W ten sposób należy tłumaczyć powstanie rozpraszania rayleighowskiego.

W czasie drgań cząsteczki jako dipola może zmienić się jej wielkość i kształt. Dla cząsteczki drgającej z pewną częstością własną każda składowa tensora polaryzowalności α_{ij} może być w przybliżeniu przedstawiona w postaci:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\delta\alpha_{ij}}{\delta Q} \right)_0 Q \quad (12)$$

gdzie:

$(\alpha_{ij})_0$ – jest wartością tensora polaryzowalności α_{ij} w położeniu równowagi jąder atomów badanej cząsteczki,

$\left(\frac{\delta\alpha_{ij}}{\delta Q} \right)_0$ – jest zmianą składowej tensora polaryzowalności α_{ij} podczas danego drgania charakteryzowanego współrzędną normalną Q , opisującą przemieszczenie się wszystkich jąder atomów cząsteczki w czasie drgania wokół ich położenia równowagi.

Przyjmujemy, że wartość tensora polaryzowalności α_{ij} jest przybliżona, ponieważ nie jest określona postać funkcji wiążącej polaryzowalność ze współrzędnymi normalnymi drgań cząsteczki. Określenie wartości α_{ij} realizujemy w ten sposób, że dokonujemy rozwinięcia funkcji w szereg Maclaurina i w rozwinięciu tym przyjmujemy założenie, że przemieszczenie jąder jest bliskie zera, a zapis końcowy ograniczamy do dwóch pierwszych wyrazów szeregu (tzw. przybliżenie harmoniczne).

W czasie drgania cząsteczki współrzędna normalna zmienia się periodycznie, co można wyrazić równaniem (13):

$$Q_\nu = A_\nu \cos(2\pi \nu t) \quad (13)$$

gdzie:

A_ν – amplituda drgań własnych cząsteczki,
 ν – częstość drgań,

t – czas,

Q_ν – współrzędna normalna dla cząsteczki drgającej z częstości ν .

Gdy podstawimy tensor polaryzowalności w postaci macierzowej:

$$(\alpha_{ij}) = \alpha \quad (14)$$

gdzie $i, j = x, y, z$,

to możemy na podstawie zależności (12) i (13) zapisać równanie (15):

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\delta\alpha}{\delta Q} \right)_0 A_\nu \cos(2\pi\nu t) \quad (15)$$

Podstawiając wartość α z równania (15) do równania (6), otrzymamy wyrażenie opisujące wartość momentu indukowanego w cząsteczce wykonującej drgania własne o częstości ν , na którą działa fala elektromagnetyczna o częstości ν_0 :

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\delta\alpha}{\delta Q_\nu} \right)_0 A_\nu E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu t) \quad (16)$$

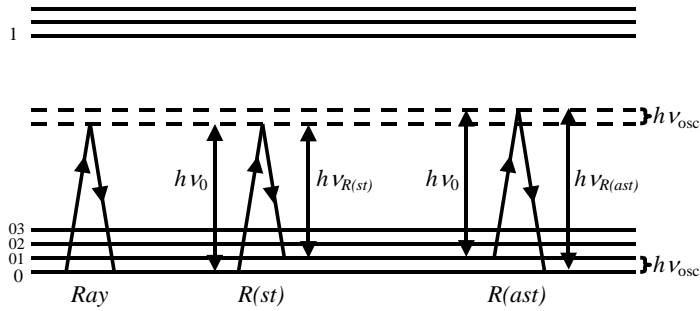
Korzystając ze wzoru trygonometrycznego na iloczyn cosinusów otrzymamy:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta\alpha}{\delta Q_\nu} \right)_0 \overline{A}_\nu E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu)t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu)t] \} \quad (17)$$

Z równania (17) widać, że drgająca cząsteczka może być źródłem promieniowania rozproszonego o trzech różnych częstościach:

- rozproszenie rayleighowskie o częstości ν_0 niezmięionej w stosunku do częstotliwości promieniowania padającego ν ;
- rozpraszanie ramanowskie – stokesowskie o częstotliwości będącej różnicą częstotliwości promieniowania padającego i częstotliwości drgania własnego cząsteczki ($\nu_0 - \nu$),
- rozpraszanie ramanowskie – antystokesowskie o częstości będącej sumą częstości promieniowania padającego i częstości drgań własnych cząsteczki ($\nu_0 + \nu$).

Bardzo wyraźnie procesy rozpraszania można pokazać graficznie w formie wykresu energetycznego (rys. 1). Na wykresie tym pasmo podstawowe oznaczono (0) a jego poziomy wzbudzone (01), (02) i (03). Pasmo wzbudzone oznaczono (1), natomiast poziomy wirtualne różniące się między sobą energią oscylacji ($h\nu_{osc}$) oznaczono linią przerywaną.



Rys. 1. Diagram rozpraszania rayleighowskiego (Ray) oraz ramanowskiego stokesowskiego – R(st) i antystokesowskiego – R(ast) [1]

Fig. 1. Rayleigh (Ray), Raman-Stokes (Rst) and antistokes scattering [1]

Na podstawie rozkładu Boltzmann przyjmujemy, że w zbiorze cząsteczek o temperaturze pokojowej tylko niewielka ich liczba znajduje się w stanie wzbudzone, np. na pierwszym podpoziomie (01), natomiast ogromna większość ma energię odpowiadającą stanowi podstawowemu (0). Jeżeli zbiór takich cząsteczek poddamy działaniu, np. monochromatycznego promieniowania świetlnego, to największy efekt uzyskamy w postaci rozproszenia rayleighowskiego, następnie ramanowskiego-stokesowskiego a tylko w bardzo nieznacznej części ramanowskiego-antystokesowskiego. Natężenie linii rayleighowskiej jest $10^3 - 10^4$ razy większe od sąsiadującej z nią linii rozpraszania ramanowskiego-stokesowskiego, natomiast ok $10^5 - 10^6$ razy większe od rozpraszania ramanowskiego antystokesowskiego [1].

Biorąc pod uwagę przejścia energetyczne można wykazać, że bezwzględne różnice częstości fotonu padającego i obu rozproszeń ramanowskich są takie same i równe częstości oscylacji cząsteczki rozpraszającej. Wynika to z różnicy energii kwantów [1]:

$$h\nu_0 - h\nu_{R(st)} = h\nu_{osc} \quad \text{stąd} \quad \nu_0 - \nu_{R(st)} = \nu_{osc} \quad (18)$$

$$h\nu_{R(ast)} - h\nu_0 = h\nu_{osc} \quad \text{stąd} \quad \nu_{R(ast)} - \nu_0 = \nu_{osc} \quad (19)$$

Z powyższej analizy wynika, że różnica częstości między promieniowaniem wzbudającym a rozproszonym jest charakterystyczna dla cząsteczki i niezależna od częstości promieniowania wzbudającego.

Oprócz matematycznego ujęcia rozprośnień: rayleighowskiego i ramanowskiego oraz ich interpretacji energetycznej, bardzo istotne jest graficzne przedstawienie procesu rozpraszania. Jedną z najważniejszych graficznych postaci rozpraszania jest indykatrysa rozpraszania, czyli wektorowy diagram przedstawiający rozkład kątowy natężenia promieniowania światła w przestrzeni.

Kształt indykatrysy rozpraszania charakteryzuje natężenie światła rozproszonego w zależności od rozmiarów oraz kształtu i rodzaju materiału cząsteczek rozpraszających.

Gdy cząsteczki rozpraszające są kuliste, to kształt indykatrysy rozpraszania zależy zgodnie z teorią J.C.B. Mie'go od parametru ρ , którego wartość opisuje równanie (14) [7]:

$$\rho = \frac{2\pi r}{\lambda} = k r \quad (20)$$

gdzie:

- r – promień cząsteczki rozpraszającej,
- λ – długość fali światła padającego.

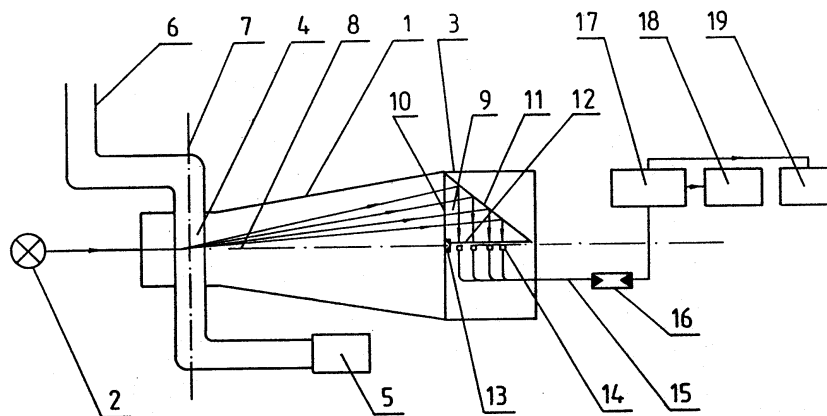
Dla cząsteczek pyłu o małej średnicy, gdy $\rho \ll 1$ indykatrysa rozpraszania ma kształt symetryczny dwulistny elipsoidalny i jest określana jako indykatrysa rozpraszania Rayleigha. Przy wzroście wielkości cząsteczek rośnie parametr ρ , natomiast indykatrysa rozpraszania wydłuża się ku przodowi, a część wsteczna maleje. Jeżeli cząsteczki rozpraszające będą miały rozmiary znacznie przekraczające długość fali światła padającego, to nie tylko, że indykatrysa rozpraszania ulegnie dalszemu wydłużeniu, ale pojawią się na jej części wstecznej charakterystyczne „osobliwości”.

Złożone kształty indykatrysy rozpraszania należy tłumaczyć tym, że prócz czynny na absorpcję światła przez cząsteczki o rosnących rozmiarach zależy nie tylko od indukowania się dipola elektrycznego, ale również dipola magnetycznego, co prowadzi do wydłużenia kształtu indykatrysy rozpraszania.

Przy znacznym zwiększeniu rozmiarów cząsteczek indukują się w nich pod wpływem padającej fali elektromagnetycznej (światła) nie tylko dipole, ale również multipole, co przy zachowaniu związków fazowych między drganiami prowadzi do interferencji fal światła rozproszonego, którego obraz pojawia się w formie charakterystycznego kształtu indykatrysy rozproszenia.

2. Stanowisko do pomiaru rozpraszania światła

Na rysunku 2 przedstawiono schemat urządzenia do pomiaru rozproszenia światła na cząsteczkach pyłów [5].



Rys. 2. Głowica pomiarowa: 1 – komora rozpraszania, 2 – laserowe źródło światła, 3 – głowica pomiarowa, 4 – kanał przepływu zapyłonego powietrza, 5 – ssawa, 6 – sonda, 7 – oś symetrii kanału przepływu zapyłonego powietrza, 8 – oś optyczna urządzenia pomiarowego, 9 – element optyczny, 10 – podstawa wycinka stożka, 11 – boczna zwierciadlana powierzchnia stożka, 12 – krawędź ścięta stożkowego elementu optycznego, 13 – tłumik optyczny, 14 – końcówki światłowodów, 15 – wiązka światłowodowa, 16 – detektory pomiarowe, 17 – komputer, 18 – monitor, 19 – drukarka

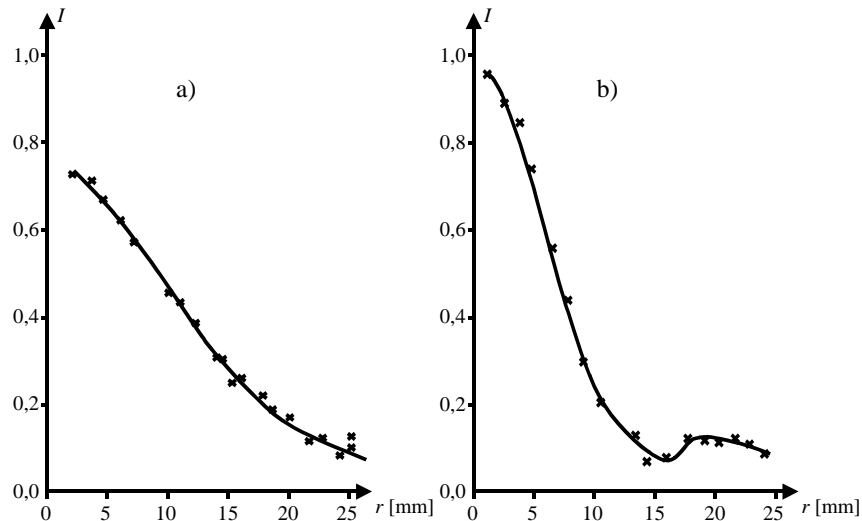
Fig. 2. The measuring head

3. Pomiary rozpraszania

Stosując urządzenie jak na rysunku (2), do badań używano pyłów kwarcowych oraz serycytowych. Pyły kwarcowe zawierały do 99% krzemionki (SiO_2), serycytowe do 62% SiO_2 , natomiast uzupełnieniem składu tego minerału były związki metaliczne takie jak: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , MgO , CaO , K_2 i inne w ilościach śladowych. Pyły różniły się gęstością oraz rozkładem ziarnowym. Pomiary próbne składu ziarnowego za pomocą separatora (wirówki) Bahco wskazały, że w składzie pyłu kwarcowego największe frakcje osiągały średnice do $40\ \mu\text{m}$, natomiast dla pyłu serycyтового nawet do $90\ \mu\text{m}$. Zastosowane urządzenie umożliwiało pomiar rozpraszania w kącie bryłowym zawartym od 2° do 10° , co na promieniu płaszczyzny stożkowego elementu optycznego przekładało się na możliwość rozkładu energii rozpraszanej od 3 do

25 mm. Źródłem światła był laser HeNe o mocy 15 mW. Rozkład natężeń światła rozpraszanego na badanych próbkach pyłów podano na wykresach (rys. 3). Do pomiarów używano jednakowych mas badanych próbek pyłów, natomiast rozkłady kątowe rozpraszania znacznie różnią się i są zależne od wielkości ziaren. Dla cząsteczek pyłów kwarcowych o mniejszej średnicy kąty rozpraszania są większe a dla cząsteczek pyłów serycytowych zawierających w swym składzie cząsteczki większe oraz metaliczne, rozkład natężeń światła rozpraszanego występuje głównie w obszarze przyosiowym. Biorąc pod uwagę wydatek przepływu zapyłonego powietrza oraz ładunek pyłu wprowadzony do jednostkowego badania można wnioskować opierając się na rozkładzie natężenia światła rozproszonego o wartości stężenia zapylenia. Do pełnego przetestowania urządzenia jest wymagane przygotowanie pyłów o frakcjonowanych średnicach, co jest procesem bardzo żmudnym i kosztownym. Dlatego ograniczono się do próbnych pomiarów z określeniem jedynie wybranych średnic badanych pyłów.

W realizowanych badaniach dzięki zastosowaniu łączy światłowodowych wykorzystano możliwość zagęszczenia punktów pomiarowych rozpraszania światła w bardzo blisko siebie leżących kątach bryłowych. Takie rozwiązanie konstrukcyjne urządzenia pozwala na pokonanie bariery nakładania się na siebie energii, uzyskanej w procesie rozpraszania światła na cząsteczkach pyłów o rozmiarach niewiele różniących się wielkością.



Rys. 3. Zależność natężenia światła I rozproszonego w funkcji odległości od osi optycznej: a) na cząsteczkach pyłów kwarcowych, b) na cząsteczkach pyłów serycytowych
 Fig. 3. The scattered light intensity I as a function of distance from the optical axis: a) on quartz dust b) on sericite dust

Literatura

1. Barańska H., Łabudzińska A., Terpiński J., *Laserowa spektrometria ramanowska*, PWN, Warszawa 1981.
2. Biersteckij W. B., Lifszic E. M., Putaswszj L. P., *Kwantowa elektrodynamika*, Nauka, Moskwa 1980.
3. Chrzanowski J., Kirkiewicz J., *Zastosowanie analizy fourierowskiej w wybranych zagadnieniach optycznych dla światła monochromatycznego*, *Zeszyty Naukowe WSM*, 31/1987, Szczecin, s. 23 – 41.
4. Delone N. B., Krajnow W. P., *Atom w silnym polu świetlnym*, Energoatomizdat, Moskwa 1984.
5. Kirkiewicz J., Słowiński Z., *Urządzenie do równoczesnego pomiaru ziarnistości i stężenia zapylenia w gazach*, Patent Polski nr 161928.
6. Pieńkowski S., *Optyka*, PWN, Warszawa 1955.
7. Placzek G., *Rayleigh Strenung und Raman Effekt*, *Handbuch der Radiologie II*, t.6, Leipzig 1934.
8. Smekal A., *Naturwiss*, 11, 873(1923) (Wien).

Wpłynęło do redakcji w lutym 2004 r.

Recenzenci

prof. dr hab. Henryk Gurgul

prof. dr hab. Yury Kravtsov

Adres Autora

doc. dr Józef Kirkiewicz

Akademia Morska w Szczecinie

Instytut Matematyki, Fizyki i Chemii

ul. Wały Chrobrego 1/2, 70-500 Szczecin