

АКУСТООПТИЧЕСКИЕ И РАДИООПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 533.9.082.5

Генерация сигнала оптико-акустического детектора в смесях поглощающего газа с водородом

А.Н. Куряк[✉], Д.А. Помазкин, Б.А. Тихомиров*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 18.04.2022 г.;

после доработки 19.05.2022 г.;

принята к печати 15.06.2022 г.

Установлены причины уменьшения чувствительности TROA (time-resolved optoacoustic) детектора в спектрометрах с импульсными лазерами и нерезонансного оптико-акустического (ОА) детектора в спектрометрах с непрерывными лазерами при переходе от буферного газа азота (воздуха) к водороду в смесях с поглощающим газом. В первом случае причиной является большая скорость звука в водороде при недостаточно широкой рабочей полосе частот микрофона. Во втором случае – низкая динамическая вязкость водорода, из-за которой выравнивание давления в пред- и замембранном объемах камеры ОА-детектора за время световой паузы происходит быстрее, чем для более тяжелых молекулярных газов. Поэтому амплитуда ОА-сигнала на частоте модуляции излучения непрерывного лазера растет пропорционально динамической вязкости газа.

Ключевые слова: чувствительность оптико-акустического детектора, зависимость от давления и типа газа, водород; optoacoustic detector, sensitivity, pressure, gas type dependence, hydrogen.

Введение

Водород отличается от других газов намного большими удельной теплоемкостью, коэффициентом теплопроводности, скоростью звука в нем и меньшей динамической вязкостью. Поэтому в исследованиях поглощения излучения, например, водяным паром в смесях с водородом при давлениях $P_{H_2} \gg P_{H_2O}$ оптико-акустическим (ОА) методом лазерной спектроскопии сложнее получить полезный сигнал ОА-детектора (ОАД) с таким же отношением S/N (сигнал/шум), как в смесях водяного пара с азотом.

В экспериментах [1] наблюдается значительное уменьшение чувствительности нерезонансного ОАД при переходе от криптона последовательно к воздуху и к водороду в области изменения давления газов $P_M = 0 \div 133$ мбар (М – ушряющий газ). В частности, при $P_M = 133$ мбар чувствительность ОАД для воздуха примерно в 2,5 раза больше, чем для водорода, в то время как чувствительность микрофона в воздухе на ~25% меньше, чем в водороде (см. рис. 2.10 и 2.11 [1]). Авторы [1] не дают объяснение наблюдаемому эффекту и только отмечают, что зависимость чувствительности ОАД от типа газа невозможно рассчитать теоретически и что она

должна определяться в эксперименте с использованием известных методов калибровки.

Еще более необычные результаты были получены в [2, 3], где исследовалось поглощение импульсного излучения с длинами волн $\lambda = 255, 271, 289$ и 266 нм водяным паром в смесях с азотом, аргоном и водородом в зависимости от парциального давления водяного пара. В экспериментах [2] использовался нерезонансный ОАД, в экспериментах [3] – ОАД с временным разрешением сигналов. Описание работы и конструктивные особенности разных типов ОАД можно найти в [4]. Сигнал нерезонансного ОАД наблюдался для сухих газов – азота и водорода. Этот так называемый фоновый ОА-сигнал обусловлен поглощением рассеянного на окнах излучения стенками цилиндрической камеры небольшого диаметра и может быть сравним или даже превышать полезный ОА-сигнал от поглощения излучения в газе [1]. Известно [4], что фоновый сигнал от стенок камеры прямо пропорционален $K_r^{1/2}$ (K_r – коэффициент теплопроводности исследуемого газа). Согласно [5] расчетное значение $(K_{H_2}/K_{N_2})^{1/2} = 2,67$, оно отлично согласуется с отношением амплитуд ОА-сигналов, генерируемых на длине волны излучения $\lambda = 255$ нм в сухих водороде и азоте $U_0(H_2)/U_0(N_2) = 2,69$ при $P = 133$ мбар [2]. Добавление водяного пара к азоту приводило к заметному, выходящему за пределы погрешностей измерений, увеличению амплитуды ОА-сигнала на всех трех длинах волн гармоник

* Алексей Николаевич Куряк (kurjak@iao.ru); Даниил Андреевич Помазкин (dap@iao.ru); Борис Александрович Тихомиров (bat@iao.ru).

Си-лазера, в то время как в смесях водяного пара с водородом амплитуда U_0 оставалась такой же, как и в сухом водороде. Аналогичные результаты были получены в [3]. Добавление водяного пара к азоту, аргону и комнатному воздуху приводило к увеличению амплитуды ОА-сигнала прямо пропорционально давлению водяного пара, ОА-сигнал отсутствовал и для сухого водорода, и для смесей водорода с поглощающим излучение водяным паром.

Необходимо отметить, что, в отличие от нерезонансного ОАД, в камере ОАД с временным разрешением сигналов фоновые сигналы давления, генерируемые в результате поглощения импульсного излучения стенками камеры, достигают микрофонного датчика значительно позже полезного сигнала от поглощения излучения газом. Поэтому поглощение в газе ТРОА (time-resolved optoacoustic) методом лазерной спектроскопии [6] регистрируется на нулевом фоне.

В связи со всем вышесказанным возникает вопрос: отсутствие полезного ОА-сигнала при поглощении излучения гармоник Си-лазера и YAG-лазера водяным паром в смесях с водородом – это инструментальный эффект или проявление физики взаимодействия молекул H_2O и H_2 при поглощении УФ-лазерных импульсов водяным паром?

Одной из причин отсутствия микрофонного сигнала при поглощении лазерных УФ-импульсов водяным паром в смесях с водородом в камере ТРОА-детектора может быть несогласованность частотных характеристик микрофона со спектром сигнала давления.

Цель настоящей работы – исследование зависимости амплитуды сигналов ТРОА-детектора при поглощении излучения коротких лазерных импульсов водяным паром в бинарных смесях с водородом, азотом и гелием от давления ушряющих газов с использованием микрофона МК-301 (100 кГц).

Генерация сигнала в ТРОА-детекторе

Форма ОА-сигнала давления при поглощении коротких лазерных импульсов в газе зависит от радиуса лазерного пучка w_0 , скорости звука V , времени тепловыделения τ и теплоемкости газа C_p и определяется формулой [7]:

$$p(r, t) = \frac{kE}{(2\pi\varepsilon)^{3/2}} \left(\frac{V}{w_0}\right)^{1/2} \frac{\beta}{C_p} F(t'), \quad (1)$$

где E – энергия лазерного импульса, Дж;

$$\varepsilon = (\tau^2 + w_0^2/2V^2)^{1/2}; \quad t' = (t - w_0/V)/\varepsilon;$$

$$F_{\max}(t' \approx -0,3895) \approx 1,5926,$$

$$F_{\min}(t' \approx 1,235) \approx -0,7318, \quad \tau_{FWHM} \approx 1,316\varepsilon;$$

коэффициент расширения $\beta = 1/273$. Функция $F(t')$ характеризует временную развертку сигнала давления, которая состоит из импульса сжатия и импульса разрежения. В соответствии с (1) сигнал давления представляет собой биполярный импульс, пред-

ставленный на рис. 1. Если процесс тепловыделения быстрый, т.е. $\tau \ll w_0/V$, то амплитуда импульса сжатия $\Delta p \sim V^2/C_p$.

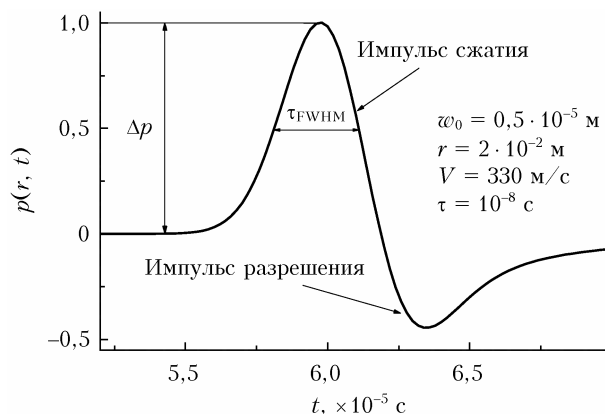


Рис. 1. Форма сигнала давления при поглощении короткого лазерного импульса

Скорость звука V_{H_2O-M} в бинарной смеси H_2O с ушряющим газом M при фиксированном соотношении концентраций газов в смеси не зависит от общего давления. Если соотношение смеси меняется, то скорость V_{H_2O-M} будет меняться в соответствии с формулой

$$\frac{P_{H_2O} + P_M}{V_{H_2O+M}} = \frac{P_{H_2O}}{V_{H_2O}} + \frac{P_M}{V_M},$$

т.е.

$$V_{H_2O+M} = \frac{V_M V_{H_2O} (P_{H_2O} + P_M)}{P_{H_2O} V_M + P_M V_{H_2O}}. \quad (2)$$

Здесь P_{H_2O} и P_M – парциальные давления водяного пара и буферного газа соответственно, мбар; V_{H_2O} и V_M – скорости звука в чистом водяном паре и в газе M , м/с.

Теплоемкость C_p бинарной смеси H_2O с газом M состоит из вкладов компонентов смеси:

$$C_p(H_2O-M) =$$

$$= c_p(H_2O)m(H_2O)N(H_2O) + c_p(M)m(M)N(M), \quad (3)$$

где c_p – удельная теплоемкость, Дж \cdot кг $^{-1}$ \cdot К $^{-1}$; m – масса, кг; N – концентрация молекул компонента, м $^{-3}$. Концентрация молекул в единице объема $N(M) = N_L P_M / 1000$ ($N_L = 2,5 \cdot 10^{25}$ м $^{-3}$ при температуре измерения $T = 293$ К). Тогда формула (3) будет иметь вид:

$$C_p(H_2O-M) =$$

$$= 10^{-3} N_L [c_p(H_2O)m(H_2O)P_{H_2O} + c_p(M)m(M)P_M]. \quad (4)$$

Рассмотрим поведение V и C_p в зависимости от давления ушряющего газа P_M в смесях водяного пара с водородом, азотом и гелием при $P_{H_2O} = 10$ мбар.

В таблице представлены справочные характеристики исследуемых газов [8] и производные от них.

Характеристики исследуемых газов

M	$m, \times 10^{27}$ кг	c_p , Дж/кг · К	V , м/с
N ₂	46,5	1051	349
H ₂	3,34	14269	1301
He	6,64	5296	981
H ₂ O	29,9	1877	405

Результаты и их обсуждение

Зависимости скорости звука, теплоемкости и параметра V^2/C_p для газовых смесей H₂O–M от P_M при $P_{H_2O} = 10$ мбар показаны на рис. 2. Расчет производился по формулам (2) и (4) с использованием данных из таблицы.

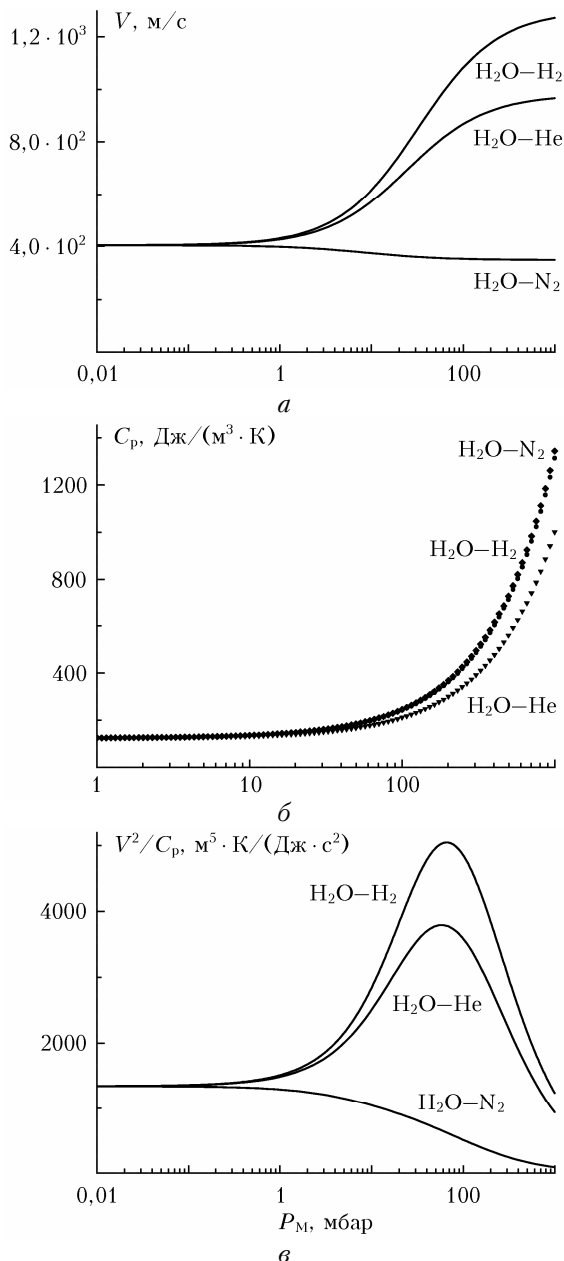


Рис. 2. Скорость звука (а), теплоемкость (б) и параметр V^2/C_p (в) для газовых смесей H₂O–M в зависимости от P_M при $P_{H_2O} = 10$ мбар

В эксперименте использовались импульсный твердотельный лазер (модель LS-2134U), генерирующий наносекундные импульсы излучения на фиксированной длине волны $\lambda = 266$ нм, и TROA-детектор. Детальное описание установки и методики измерений можно найти в [9].

На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости от давления буферного газа P_M скорости звука в смесях водяного пара с азотом и водородом и амплитуды импульса сжатия микрофонного сигнала U_0 .

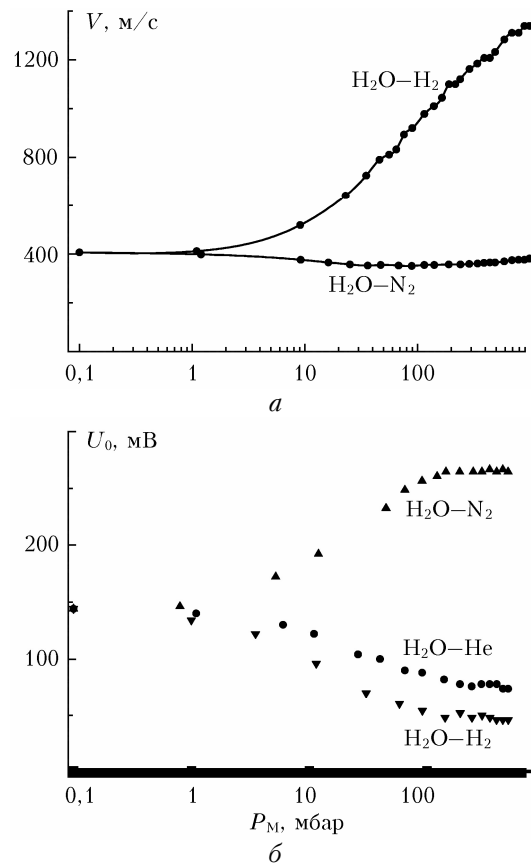


Рис. 3. Скорость звука в газовых смесях (а) и амплитуда импульса сжатия сигнала ОАД U_0 (б) в зависимости от P_M ; $P_{H_2O} = 10$ мбар, $E = 2,5$ мДж

Сравнение данных на рис. 2, а и 3, а показывает, что расчетные и экспериментальные зависимости скорости звука в смесях H₂O–N₂ и H₂O–H₂ от P_M хорошо согласуются между собой. С привязкой расчетного и экспериментального значений скорости звука в чистом водяном паре друг к другу для скорости звука в смеси H₂O–N₂ в области около $P_{N_2} = 100$ мбар (рис. 3, а) имеем совпадающее с расчетным экспериментальное значение $V = 349$ м/с, которое затем монотонно растет с увеличением давления до $V = 380$ м/с при $P_{N_2} = 990$ мбар. Для смеси H₂O–H₂ согласие хуже. В экспериментальной зависимости не наблюдается выход на насыщение в области больших давлений, а скорость звука при давлении $P_{H_2} = 990$ мбар также превышает справочное значение и составляет $V = 1338$ м/с.

Расчетные зависимости $V^2 C_p^{-1}(P_M)$ на рис. 2, *в* даже качественно не согласуются с экспериментальными зависимостями $U_0(P_M)$ на рис. 3, *б*. Как было показано выше, при времени тепловыделения $\tau \ll \omega_0/V$ амплитуда сигнала ОАД $U_0 = \alpha \cdot \Delta p \sim \sim V^2/C_p$, где α — чувствительность микрофона, и зависимости на рис. 2, *в* и 3, *б* качественно должны иметь одинаковый характер. Тем не менее из рис. 2, *в* видно, что с увеличением P_M параметр $V^2 C_p^{-1}$ для смесей водяного пара с водородом и гелием растет и достигает максимума в области около $P_M = 100$ мбар, затем падает до минимальных значений при $P_M = 990$ мбар. Для смеси H_2O-N_2 во всей области давлений с увеличением P_M параметр $V^2 C_p^{-1}$ монотонно убывает. На рис. 3, *б* с увеличением P_M амплитуда импульса сжатия U_0 монотонно увеличивается для смеси H_2O-N_2 и уменьшается для смесей H_2O-H_2 и H_2O-He . Следует обратить внимание на то, что зависимости теплоемкости смесей H_2O-N_2 и H_2O-H_2 от давления на рис. 2, *б* практически совпадают.

Поскольку скорость звука в гелии и в водороде много больше скорости звука в водяном паре (см. таблицу), зависимости $U_0(P_M)$ для смесей H_2O-H_2 и H_2O-He на рис. 3, *б* коррелируют между собой так же, как зависимости $V^2 C_p^{-1}(P_M)$ на рис. 2, *в*. По своим свойствам атомы He во взаимодействии с молекулами H_2O являются химически нейтральными. Поэтому отсутствие полезного ОА-сигнала при поглощении лазерных УФ-импульсов в смесях водяного пара с водородом в [3] нельзя объяснить какими-либо особенностями взаимодействия молекул H_2O и H_2 .

Несоответствие расчетных и экспериментальных зависимостей на рис. 2, *в* и рис. 3, *б* может быть связано только с недостаточно широкой рабочей полосой частот микрофона МК-301. На рис. 4 приведены временные развертки импульсов сжатия сигнала ОАД для водяного пара при давлении 10 мбар и для смесей H_2O-N_2 , H_2O-H_2 при общем давлении 1 бар, регистрируемые цифровым осциллографом TDS-1012. Именно амплитуду импульса сжатия используют для измерений коэффициента поглощения [10].

Из рис. 4 видно, что из-за наибольшей скорости звука в смеси H_2O-H_2 ОА-сигнал появляется с наименьшей задержкой относительно лазерного импульса, а длительность его импульса сжатия примерно в два раза меньше, чем для других газов.

Таким образом, из анализа рис. 2, *в* следует, что амплитуда импульса сжатия U_0 должна быть наибольшей для смеси H_2O-H_2 и достигать своего максимума в области общего давления смеси около 100 мбар. На практике, согласно (1) и данным таблицы, длительность τ_{FWHM} с увеличением парциального давления водорода в смеси уменьшается в три раза по сравнению с длительностью τ_{FWHM} для смеси H_2O-N_2 . Поэтому спектр импульса сжатия для смеси H_2O-H_2 начинает выходить за границы рабочей полосы частот микрофона. В результате более короткие импульсы сжатия в сигнале ОАД с микрофоном МК-301 уменьшаются по амплитуде либо исче-

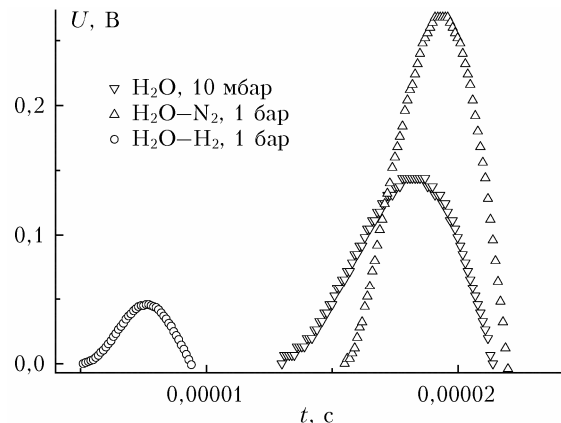


Рис. 4. Временная развертка импульсов сжатия сигнала ОАД

зают совсем, что и наблюдалось в эксперименте [3], где применялся микрофон МК-221 с полосой частот 20 кГц.

Существенное изменение чувствительности нерезонансного ОАД в зависимости от типа газа в [3] можно объяснить разной вязкостью этих газов. Согласно [11] расход газа Q , протекающего через капилляр длиной l и радиусом R , определяется формулой Пуазейля

$$Q = \pi \frac{P_1^2 - P_0^2}{16l\eta P_0} R^4, \quad (5)$$

где η — динамическая вязкость газа, $\text{мкПа} \cdot \text{с}$; $(P_1 - P_0)$ — разность давлений на входе и выходе капилляра. Из (5) видно, что расход газа прямо пропорционален 4-й степени от радиуса капилляра и обратно пропорционален динамической вязкости. При комнатной температуре динамическая вязкость криптона $\eta = 24,8 \text{ мкПа} \cdot \text{с}$, воздуха — $18,3 \text{ мкПа} \cdot \text{с}$, водорода — $8,8 \text{ мкПа} \cdot \text{с}$. Из-за меньшей динамической вязкости водорода выравнивание давления в пред- и мембранном объемах камеры ОАД за время световой паузы происходит быстрее, чем для других газов. Поэтому величина ОА-сигнала на частоте модуляции излучения непрерывного лазера растет пропорционально динамической вязкости газа. Это подтверждает следующий факт: чтобы сохранить чувствительность ОАД в измерениях уширения и сдвигов линий поглощения водяного пара давлением водорода [12], сравнимую с чувствительностью ОАД для других уширяющих молекулярных газов, авторам [12] потребовалось уменьшить диаметр капилляра приблизительно в три раза.

Заключение

С использованием выражения для формы ОА-сигнала выполнен анализ зависимости от давления буферного газа амплитуды импульса сжатия в сигнале давления при поглощении коротких лазерных импульсов водяным паром в смесях с азотом, водородом и гелием в условиях, когда время распространения звука через освещенную область много больше времени тепловыделения. В эксперименте

исследовано поведение амплитуды сигналов ТРОА-детектора, генерируемых в результате поглощения лазерных импульсов с длиной волны излучения 266 нм водяным паром в смесях $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$, в зависимости от давления буферных газов. Из сравнения расчетных и экспериментальных зависимостей, а также из анализа формы импульсов сжатия экспериментальных ОА-сигналов установлено, что уменьшение чувствительности ТРОА-детектора при смене легких молекул водорода на более тяжелые молекулы азота связано с большей скоростью звука в водороде при недостаточно широкой полосе частот измерительного микрофона МК-301. Измерения с гелием выполняют функцию контрольного эксперимента и подтверждают правильность сделанного вывода.

Дано объяснение уменьшения чувствительности нерезонансного ОА-детектора в спектрометрах с амплитудно-модулированным излучением непрерывных лазеров в смесях поглощающего газа с водородом. Главной причиной является низкая динамическая вязкость водорода, из-за чего время выравнивания давления в пред- и за мембранной объемах камеры нерезонансного ОАД через капилляр за время световой паузы короче, чем для более тяжелых буферных газов.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института оптики атмосферы им. В.В. Зуева СО РАН.

Список литературы

1. Антипов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А. ОА-метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1984. 128 с.

2. Tikhomirov B.A., Troitskii V.O., Kapitanov V.A., Evtuschenko G.S., Ponomarev Yu.N. Photo-acoustic measurements of water vapor absorption coefficient in UV spectral region // *Acta Phys. Sinica*. 1998. V. 7, N 3. P. 190–195.
3. Kapitanov V.A., Troitskii V.O., Tikhomirov B.A., Tyryshkin I.S. Pulse photoacoustic spectroscopy of water vapor in UV spectral region with space-time resolution of signals // *Proc. SPIE*. 1996. V. 3090. P. 204–207.
4. Жаров В.П., Летохов В.С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М.: Наука, 1984. 320 с.
5. *Свойства газов* // Thermalinfo.ru. М., 2022. URL: <http://thermalinfo.ru/svojstva-gazov/gazy-raznye/> (дата обращения: 18.03.2022).
6. Beck K.M., Gordon R.J. Theory and application of time-resolved optoacoustics in gases // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 89, N 9. P. 5560–5567.
7. Heritier J.-M. Electrostrictive limit and focusing effects in pulsed photoacoustic detection // *Opt. Commun.* 1983. V. 44, N 4. P. 267–272.
8. Дубровский И.М., Егоров Б.М., Рябошанка К.П. Справочник по физике. Киев: Наукова думка, 1986. 560 с.
9. Куряк А.Н., Тихомиров Б.А. Роль водяного пара в поглощении излучения УФ (266 нм) наносекундных лазерных импульсов атмосферным воздухом // *Квант. электрон.* 2020. Т. 50, № 9. С. 876–881.
10. Diebold G.J. Application of the photoacoustic effects to studies of gas phase chemical kinetics // *Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases* / P. Hess (ed.). Berlin: Springer Verlag, 1989. P. 125–172.
11. Закон Пуазейля. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Закон_Пуазейля (дата обращения: 18.03.2022).
12. Коротченко Е.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. Исследование уширения и сдвигов линий поглощения водяного пара в полосе 103 давлением атмосферных и молекулярных газов // *Оптика атмосф.* 1990. Т. 3, № 11. С. 1186–1189.

A.N. Kuryak, D.A. Pomazkin, B.A. Tikhomirov. OAD signal generation in absorbing gas–hydrogen mixtures.

The reasons are found for a decrease in the sensitivity of a TROA (time-resolved optoacoustic) detector in spectrometers with pulsed lasers and of a non-resonant OA detector in spectrometers with cw lasers when buffer gas nitrogen (air) is replaced by hydrogen in mixtures with an absorbing gas. In the first case, the reason is the high speed of sound in hydrogen at an insufficiently wide working frequency band of the microphone. In the second case, the reason for the loss of sensitivity is the low dynamic viscosity of hydrogen, which results in faster pressure equalization in the pre- and behind-membrane volumes of the OA detector chamber for a light pause as compared to heavier molecular gases. Therefore, the amplitude of an OA signal at the modulation frequency of the cw laser radiation increases in proportion to the dynamic viscosity of the gas.