

**О.Ю. Никифорова**

## **Влияние учета пространственных координат на временную развертку сигнала оптико-акустического детектора**

*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 2.09.2003 г.

Кратко описаны модели формирования ОА-сигнала, используемые при определении времени колебательной релаксации, и предложена трехмерная модель генерации ОА-сигнала, описывающая давление газа на мембрану микрофона, расположенного в центре боковой стенки цилиндрической ячейки при импульсном возбуждении с учетом диффузии молекул из освещенного объема.

### **Введение**

Техника оптико-акустических (ОА) измерений широко применяется в газоанализе и спектроскопических исследованиях. Наряду с измерением параметров спектральных линий в литературе предложено несколько способов определения времени колебательной релаксации из ОА-измерений [1]. В подавляющем большинстве случаев для этого используется непрерывное модулированное возбуждающее излучение.

Наиболее широкое распространение получил фазовый метод, когда время колебательной релаксации молекул газа определяется по зависимости величины фазового сдвига пульсаций давления (ОА-сигнала) относительно модулированного возбуждающего излучения от общего давления газа в ячейке или частоты модуляции [2–6]. Реже применяется амплитудный метод, когда для определения времени релаксации используется зависимость амплитуды ОА-сигнала от давления газа или частоты модуляции [7, 8]. В ряде работ время колебательной релаксации определяется по изменению акустических резонансов ячейки [9–11].

При импульсном возбуждающем излучении возможно определение времени релаксации по крутизне переднего фронта регистрируемого сигнала [12, 13], однако этот метод применим лишь в случае, если длительность возбуждающего импульса значительно меньше измеряемого времени релаксации.

Предложены также методы определения времени релаксации по зависимости чувствительности ОА детектора от давления [14, 15], по фазовому сдвигу собственных колебаний мембраны микрофона при изменении давления газа [16, 17], по отношению амплитуд импульсов разрежения и сжатия возникающего акустического сигнала [18, 19] и по длительности импульса сжатия ОА-сигнала для различных давлений газа в ячейке при импульсном возбуждении [20]. Однако полученные результаты не всегда хорошо согласуются между собой и с ре-

зультатами, полученными другими методами. Причиной этого может быть несовершенство моделей формирования ОА-сигнала, применяемых при обработке результатов измерений.

Формированию ОА-сигнала при атмосферном давлении при возбуждении модулированным излучением посвящено большое количество публикаций [1–3, 8–10, 24], но при импульсном возбуждении [21] и низких давлениях газа в ячейке имеются особенности, мало освещенные в литературе, хотя результаты измерений именно в этих условиях удобно применять, в частности, для определения времени колебательной релаксации [1, 3, 15]. В статье кратко описаны модели формирования ОА-сигнала, используемые при определении времени колебательной релаксации, и предложена трехмерная модель генерации ОА-сигнала, описывающая давление газа на мембрану микрофона, расположенного в центре боковой стенки цилиндрической ячейки при импульсном возбуждении с учетом диффузии молекул из освещенного объема.

### **Модели формирования ОА-сигнала при импульсном возбуждении**

1. Простейшая модель, описывающая преобразование поглощенной оптической энергии в акустический сигнал, предложена в [22]. Она учитывает только два процесса, следующих за поглощением излучения, — колебательную релаксацию с характерным временем  $\tau_{VT}$  и тепловую релаксацию со временем  $\tau_T$ . Предполагается, что, поглощая оптическое излучение интенсивности  $I(t)$ , молекулы газа переходят в возбужденное колебательное состояние, а при столкновениях друг с другом возвращаются в основное состояние, при этом колебательная энергия молекул преобразуется в кинетическую (вероятность излучательной релаксации, как правило, пренебрежимо мала [23]). Увеличение кинетической энергии молекул газа приводит к увеличению температуры

и давления в ячейке, формируя ОА-сигнал. Избыточное давление в ячейке  $P$  со временем уменьшается благодаря передаче тепла стенкам ячейки и наличию капилляра. Для оценки времени тепловой релаксации используется выражение  $\tau_T = \frac{r_0^2}{10D}$ , где  $r_0$  – радиус цилиндрической ячейки;  $D$  – коэффициент диффузии газа; коэффициент 10 был установлен эмпирически [22].

При низких давлениях газа наряду с процессом колебательной релаксации возможна также диффузия молекул к стенкам ОА-ячейки с передачей им избыточной энергии со скоростью  $w_d$  [23]. При этом в уравнении для плотности возбужденных молекул  $N^*$  появляется дополнительное слагаемое и уравнения для плотности возбужденных молекул и избыточного давления в ячейке имеют вид [24]:

$$\frac{dN^*}{dt} = \frac{\kappa a^2 I(t)}{h\nu r_0^2} - (w_V + w_d)N^*,$$

$$\frac{dP}{dt} = (\gamma - 1)h\nu w_V N^* - \frac{1}{\tau_T}P,$$

где  $h\nu$  – энергия кванта излучения;  $a$  – радиус пучка;  $\kappa$  и  $\gamma$  – коэффициент поглощения и показатель адиабаты газа;  $w_V = 1/\tau_{VT}$ ,  $w_T = 1/\tau_T$ .

Решение этих уравнений имеет вид

$$N^* = \frac{\kappa a^2}{h\nu r_0^2} \int_0^t e^{-(w_V + w_d)(t-t')} I(t') dt',$$

$$P(t) = (\gamma - 1)\kappa \frac{a^2}{r_0^2} w_V \int_0^t e^{-w_T(t-t')} dt' \times$$

$$\times \int_0^{t'} e^{-(w_V + w_d)(t'-t'')} I(t'') dt''.$$

Если длительность импульса возбуждающего излучения мала по сравнению с характерными временами колебательной релаксации и диффузии молекул к стенкам ячейки ( $\tau_n \ll \tau_{VT}, \tau_d$ ), то

$$P(t) = (\gamma - 1)\kappa \frac{E}{\pi r_0^2} \frac{w_V}{w_V + w_d - w_T} (e^{-w_T t} - e^{-(w_V + w_d)t}).$$

Если же длительность импульса излучения удовлетворяет условию  $\tau_n \cong \tau_{VT}, \tau_d$  и интенсивность излучения в импульсе можно считать постоянной, то

$$P(t) = \frac{\kappa a^2 I}{r_0^2} (\gamma - 1) \frac{w_V}{w_V + w_d - w_T} \times \begin{cases} \frac{1 - e^{-w_T t}}{w_T} - \frac{1 - e^{-(w_V + w_d)t}}{w_V + w_d}, & t \leq \tau_n, \\ \frac{1 - e^{-w_T \tau_n}}{w_T} e^{-w_T(t - \tau_n)} - \frac{1 - e^{-(w_V + w_d)\tau_n}}{w_V + w_d} \times e^{-(w_V + w_d)(t - \tau_n)}, & t > \tau_n. \end{cases} \quad (1)$$

Главными достоинствами такой модели являются простота и наглядность полученных выражений, однако вместе с тем возникает некоторая неопределенность – характерные времена тепловой релаксации и дезактивации молекул на стенках ячейки должны быть определены независимо, так как пространственные координаты отсутствуют в постановке задачи.

2. Расчет ОА-сигнала на основе уравнений газодинамики для температуры, давления, плотности, скорости и внутренней энергии молекул газа [25] выявил формирование в ячейке двух типов сигналов, обусловленных термодинамическим разогревом газа и резонансными акустическими свойствами среды и ячейки – термодавления и звукового давления. Эти сигналы являются решениями уравнения теплопроводности и волнового уравнения и могут быть представлены в виде разложений в ряды по тригонометрическим функциям и функциям Бесселя для цилиндрической геометрии ячейки с соответствующими граничными условиями на стенках.

Расчет теплового источника, формирующего в ячейке оба типа сигналов, проведен для случая взаимодействия газа, состоящего из частиц с двумя уровнями энергии, с коротким импульсом излучения ( $\tau_n \ll \tau_{VT}$ ), имеющим гауссовское распределение энергии по сечению. Предложены методы для выделения сигнала только одного типа. Такое выделение рекомендуется проводить в процессе измерений, а без этого расчет полного сигнала по этой модели является весьма трудоемким и требует знания большого числа параметров.

Отметим, что первый член ряда, описывающего термодавление  $P_T$ , имеет вид [25]:

$$P_T(t) = P_{T \max} (e^{-t/\tau_T} - e^{-t/\tau_{VT}}),$$

т.е. соответствует выражению, полученному в первой модели, однако вместо эмпирически определенного коэффициента в выражение для  $\tau_T$  теперь входят собственные значения задачи о собственных звуковых колебаниях в ячейке, определяемые геометрией и граничными условиями задачи. Результаты расчета звукового давления близки к результатам из [21] и результатам [9, 10], полученным для модулированного возбуждающего излучения (в [10] расчеты произведены для трехуровневых молекул).

3. При расчете избыточного давления в ОА-ячейке в [19, 26–29] использовалось волновое уравнение, аналогичное уравнению для звукового давления предыдущей модели, однако решение представлено не в виде разложения в ряд по собственным функциям ячейки, а через функцию Грина при различных конкретных временных формах возбуждающего импульса и для различных распределений плотности энергии по сечению пучка. Характерной особенностью представленных решений является использование в качестве параметра приведенного времени (отношения текущего значения времени ко времени распространения звуковой волны через сечение пучка). В [27–29] обсуждается вопрос о возможной нелинейности теплового источника, что

оказывает существенное влияние на форму ОА-сигнала, однако в этих работах рассматривается формирование ОА-сигнала не в газе, а в жидкости.

4. Еще одна модель формирования ОА-сигнала [13] основана на представлении, что при колебательной релаксации увеличивается кинетическая энергия молекулы, а значит и температура и давление небольшого окружающего объема газа, поэтому каждую релаксирующую молекулу можно рассматривать как точечный источник расходящейся акустической волны. Сигнал, регистрируемый микрофоном, обусловлен суммарным воздействием таких источников. Представленная в [13] модель является двухмерной (рассматривается только поперечное сечение ячейки).

### Соотношение времен VT-релаксации и диффузии к стенкам ячейки и времени распространения звуковой волны через радиус пучка

Определение времени колебательной релаксации из ОА-измерений основано на изменении соотношения между искомым временем релаксации и известным характерным временем какого-либо другого процесса при изменении экспериментальных условий (например, давления газа в ячейке). При использовании модулированного возбуждающего излучения таким временным масштабом служит период модуляции. В [14, 15] для сравнения используется время диффузии молекул к стенкам ячейки, в [16, 17] — период собственных колебаний мембраны микрофона, в [18, 19] — время распространения звуковой волны через сечение пучка.

На рис. 1 представлено соотношение характерных времен трех процессов: колебательной релаксации, диффузии молекул к стенкам ячейки и распространения звука через сечение пучка, в зависимости от давления газа в ячейке.

Расчеты произведены для кинетических и термодинамических параметров водяного пара и углекислого газа (таблица), радиуса ячейки 0,5 см и радиуса пучка 0,1 см.

Параметр	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Коэффициент диффузии $D$ , см <sup>2</sup> /с	0,1	0,27
Средняя скорость молекул $V_{ср}$ , м/с	370	590
Скорость звука $V_{зв}$ , м/с	270	340

Из рис. 1 видно, что для выбранной геометрии при давлениях 1–10 торр для CO<sub>2</sub> времена колебательной релаксации и диффузии сопоставимы, тогда как время распространения звуковой волны через сечение пучка слишком мало, чтобы обеспечить разумную точность при сравнении. Для H<sub>2</sub>O, при довольно низких давлениях 0,1–0,5 торр, все три времени сопоставимы, но видно, что время распространения звука через сечение пучка является более удобным масштабом, так как сопоставимо с искомым временем колебательной релаксации в большем диапазоне давлений газа.

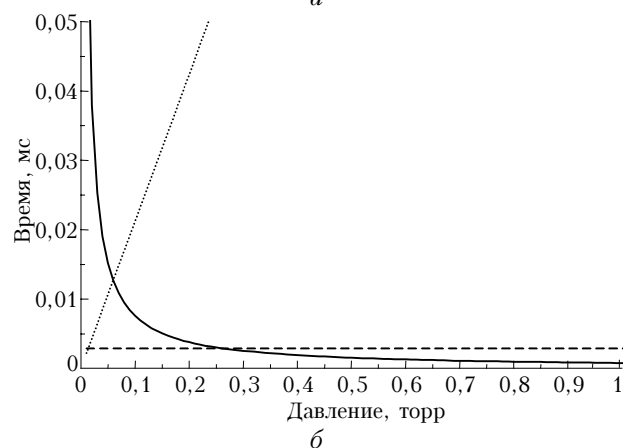
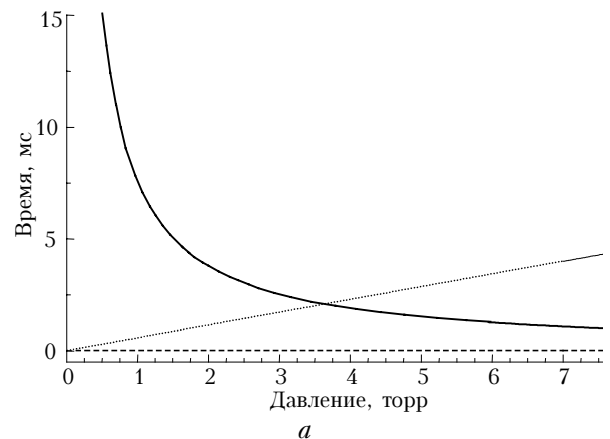


Рис. 1. Зависимости от давления газа в ячейке для характерных времен колебательной релаксации (—), диффузии молекул к стенкам ячейки (····) и распространения звуковой волны через сечение возбуждающего пучка (- - -) для CO<sub>2</sub> (а) и H<sub>2</sub>O (б); радиус ячейки 0,5 см, радиус пучка 0,1 см

### Трехмерная модель формирования ОА-сигнала при низких давлениях газа и импульсном возбуждении

При низких давлениях газа в ячейке возбужденные молекулы могут покинуть освещенный объем прежде, чем осуществится колебательная релаксация при столкновениях молекул друг с другом, поэтому при построении модели формирования ОА-сигнала мы использовали уравнение диффузии возбужденных частиц [30]:

$$\frac{\partial N^*}{\partial t} - D \Delta N^* + N^* w_V = \frac{\kappa I(r, z, t) a^2}{h\nu r_0^2},$$

где  $\Delta$  — оператор Лапласа.

Если

$$I(r, z, t) = I(r) I(t), \quad I(r) = \begin{cases} I & r \leq a \\ 0 & r > a \end{cases},$$

то

$$N^* = \frac{\kappa a^2}{h\nu r_0^2} \sum_{k,n} T_{kn}(t) X_{kn}(r, z);$$

$$T_{kn} = \int_0^t I(t') e^{-\lambda_{kn}(t-t')} dt';$$

$$\lambda_{kn} = D\omega_n^2 + D\mu_k^2 + w_V.$$

Собственные частоты  $\mu_k$  и  $\omega_n$  и собственные функции  $X_{kn}(r, z)$  определяются геометрией и граничными условиями на стенках ячейки.

Для цилиндрической ячейки

$$X_{kn} = \text{const}_{kn} (\sin \omega_n z + \frac{D\omega_n}{A} \cos \omega_n z) J_0(\mu_k r);$$

$$\mu_k \frac{J_1(\mu_k r_0)}{J_0(\mu_k r_0)} = \frac{A}{D} \text{ и } \text{tg } \omega_n l = \frac{2\omega_n DA}{\omega_n^2 D^2 - A^2};$$

$$A = \frac{2\varepsilon}{2 - \varepsilon} \frac{V_{\text{ср}}}{4},$$

где  $J_0(x)$  и  $J_1(x)$  — функции Бесселя нулевого и первого порядка;  $\varepsilon$  — коэффициент аккомодации на стенках;  $l$  — длина ячейки.

В случае импульсного возбуждающего излучения

$$T_{kn} = \begin{cases} [1 - e^{-(\lambda_{kn} t)}] / \lambda_{kn}, & t \leq \tau_{\text{и}} \\ [e^{-(\lambda_{kn}(t-\tau_{\text{и}}))} - e^{-(\lambda_{kn} t)}] / \lambda_{kn}, & t > \tau_{\text{и}} \end{cases}.$$

Так как возбужденные частицы при столкновениях в объеме ячейки с постоянной времени  $w_V$  передают энергию колебательного возбуждения в тепловую, что приводит к возникновению ОА-сигнала, то каждую релаксирующую частицу можно рассматривать как источник сферической звуковой волны, а результирующий ОА-сигнал в точке с координатами  $\mathbf{R}$  можно представить как суперпозицию отдельных волн, вызванных релаксацией частиц в точках  $\mathbf{r}$  [31]:

$$P(t, \mathbf{R}) = \frac{\gamma - 1}{4\pi V_{\text{зв}}^2} \int_V \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} H(t - \frac{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|}{V_{\text{зв}}}, \mathbf{r}) dV,$$

где  $H(t, \mathbf{r})$  — функция теплового источника в точке  $\mathbf{r}$ ;  $V$  — объем ОА-ячейки.

Таким образом, давление, действующее на мембрану микрофона, расположенного в точке  $\mathbf{R}_M$ , можно описать выражением

$$P(t) = (\gamma - 1)w_V \frac{\kappa a^2}{r_0^2} \int_V \frac{1}{|\mathbf{R}_M - \mathbf{r}|} \times \sum_{kn} X_{kn}(\mathbf{r}) dV \int_0^{t - \frac{|\mathbf{R}_M - \mathbf{r}|}{V_{\text{зв}}}} I(t') e^{-\lambda_{kn}(t-t' - \frac{|\mathbf{R}_M - \mathbf{r}|}{V_{\text{зв}}})} dt'. \quad (2)$$

В принципе выражение (2) по сравнению с моделью (1) не требует знания дополнительных параметров газа, ячейки или условий эксперимента (кроме длины ячейки), однако оно позволяет учесть диффузию возбужденных молекул в объеме

ячейки и связанное с этим изменение формы теплового источника уже при постановке задачи.

## Результаты расчетов

Для сравнения предложенной модели (2) и традиционной модели (1) были проведены расчеты формы временной развертки ОА-сигнала, действующего на мембрану микрофона при заполнении ячейки  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Форма импульса излучения предполагалась прямоугольной. Длительности импульсов излучения при расчете (50 нс и 0,5 мс) близки реализованным в эксперименте [32]. Радиус пучка предполагался равным 1 мм, радиус и длина ячейки 0,5 и 10 см. В расчетах использованы значения времени колебательной релаксации (при давлении 1 атм)  $10^{-5}$  с для  $\text{CO}_2$  и  $10^{-9}$  с для  $\text{H}_2\text{O}$  [2, 20].

Результаты расчетов по модели (2) показали, что хотя основной вклад в сигнал дают первые радиальная и продольная моды, учет нескольких членов ряда приводит к некоторому изменению величины и формы ОА-сигнала, поэтому на рис. 2–5 представлены результаты расчета с учетом только первых радиальной и продольной мод ячейки, первых 10 мод и первых 20 мод. Учет мод более высоких порядков не влияет на результаты расчетов.

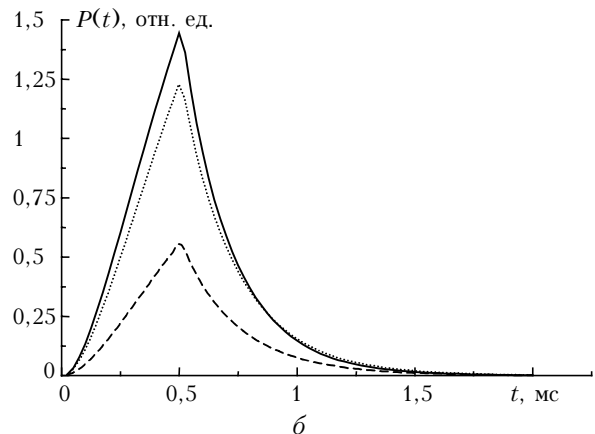
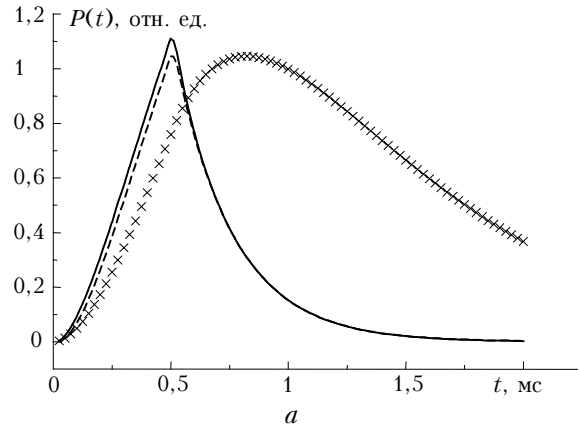


Рис. 2. Изменение ОА-сигнала со временем:  $\text{CO}_2$ ,  $p = 1$  торр,  $\tau_{\text{и}} = 0,5$  мс. Расчет по модели (2):  $a$  — сумма радиальных мод до  $k = 20$  (—), первая радиальная мода (---);  $\times$  — расчет по модели (1);  $b$  — суммирование по продольным модам до  $n = 1$  (---), 10 (· · ·), 20 (—)

При расчете по обеим моделям предполагалось, что коэффициент диффузии возбужденных молекул совпадает с коэффициентом диффузии молекул в основном состоянии и коэффициент аккомодации на поверхности стенок равен 1.

На рис. 2 и 3 представлены результаты расчета  $P(t)$  для  $\text{CO}_2$ . На рис. 2 длительность импульса излучения 0,5 мс, на рис. 3 — 50 нс. Вклад радиальных гармоник с  $k > 1$  уменьшается с ростом  $k$ , поэтому форма  $P(t)$  и значение в максимуме определяются в основном первой радиальной гармоникой (рис. 2,а). В отличие от радиальных, вклады продольных гармоник с  $n > 1$  (рис. 2,б) существенно увеличивают значение  $P(t)$  в максимуме, хотя различия в их поведении со временем незначительны (рис. 3).

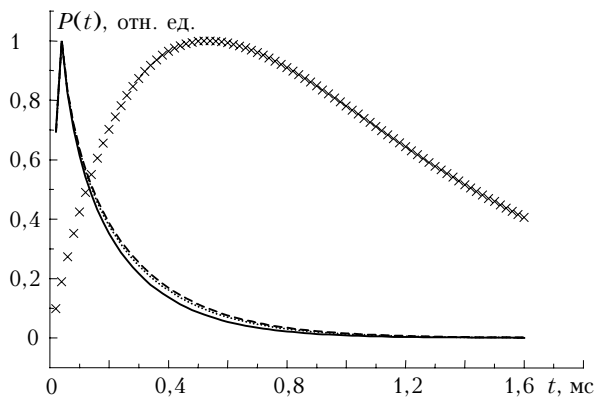


Рис. 3. Изменение ОА-сигнала со временем:  $\text{CO}_2$ ,  $p = 1$  торр,  $\tau_n = 50$  нс. Суммирование по продольным модам модели (2) до  $n = 1$  (---), 10 (···), 20 (—);  $\times$  — расчет по модели (1). Все сигналы нормированы

Результаты расчетов для  $\text{H}_2\text{O}$  представлены на рис. 4 и 5. Благодаря быстрой колебательной релаксации в  $\text{H}_2\text{O}$  форма  $P(t)$ , рассчитанная для давления в ячейке 1 торр при длительности импульса излучения 0,5 мс (рис. 4), близка к форме возбуждающего

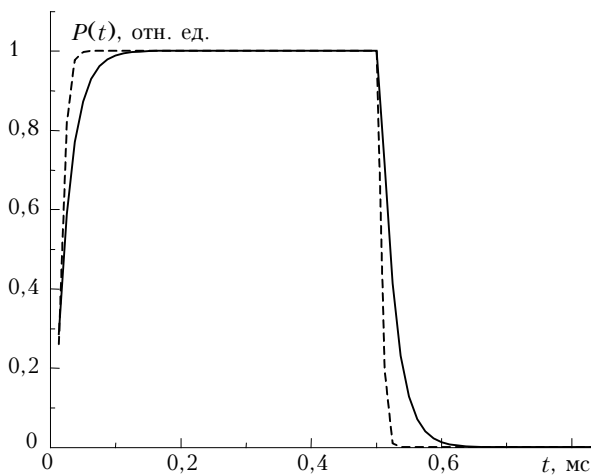
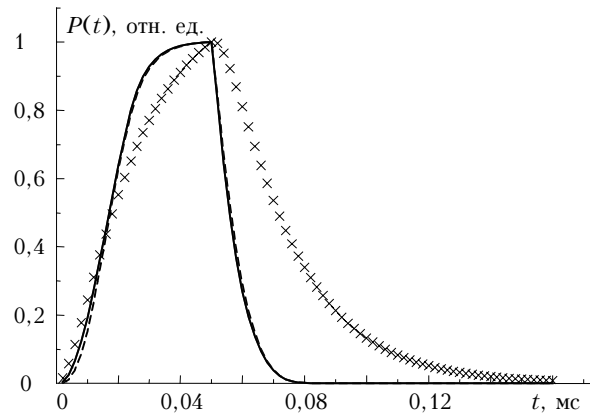
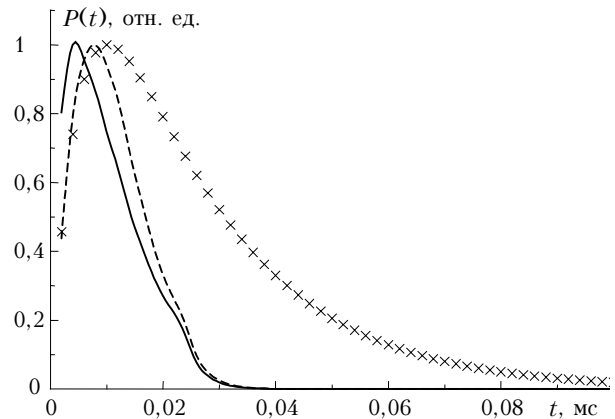


Рис. 4. Форма ОА-сигнала, рассчитанного по модели (2) для  $\text{H}_2\text{O}$  при давлениях 1 торр (---) и 0,1 торр (—),  $\tau_n = 0,5$  мс



а



б

Рис. 5. Изменение ОА-сигнала со временем.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $p = 0,1$  торр. Расчет по модели (2), сумма радиальных мод до  $k = 20$  (—), первая радиальная мода (---),  $\times$  — расчет по модели (1).  $\tau_n = 50$  мкс (а) и 50 нс (б). Все сигналы нормированы

импульса, поэтому для наглядности дальнейшие расчеты были проведены для  $p = 0,1$  торр и длительностей импульсов 50 нс и 50 мкс.

## Заключение

Проведенные расчеты ясно показывают, что представленные модели  $P(t)$  отличаются крутизной нарастания сигнала, временем наступления максимума и скоростью спада как для медленно релаксирующего  $\text{CO}_2$ , так и для быстро релаксирующего водяного пара. Разница является наименьшей при сравнимых значениях длительности лазерного импульса и времени колебательной релаксации газа.

Следует отметить, что реально на мембрану микрофона действует не только сигнал, вызванный распространением волны давления от релаксирующей частицы как от источника, но и волны, отраженные от стенок ячейки. К сожалению, при импульсном возбуждении задачу нельзя рассматривать как стационарную, поэтому мы не используем в качестве ОА-давления на мембрану стоячую волну, сформировавшуюся в объеме ячейки с учетом

распределения возбужденных частиц и граничных условий на стенках (время распространения звука вдоль оси ячейки длиной 10 см около 0,3 мс, а для установления стоячей волны требуется несколько отражений). Ближайшую по времени отраженную волну, образованную при отражении от боковой поверхности ячейки напротив микрофона, можно ожидать через 0,03 мс (для ячейки диаметром 1 см). Это время соответствует начальному росту давления, обусловленному прямой волной, поэтому форма результирующего сигнала исказится, однако амплитуда такой отраженной волны значительно меньше амплитуды прямой волны, поскольку она должна была распространиться на втрое большее расстояние, чтобы достигнуть микрофона, кроме того, неизбежны потери при отражении. Уточнение предлагаемой модели с учетом отражений от боковых стенок ячейки будет предметом дальнейших исследований, однако даже уже представленные результаты вполне объясняют различие времен колебательной релаксации [15–17, 20] при интерпретации данных ОА-измерений с помощью различных моделей формирования сигнала.

Автор выражает глубокую признательность Ю.Н. Пономареву и Б.А. Тихомирову за обсуждение и консультации при выполнении работы.

Работа выполнена в рамках Программы отделения физических наук РАН № 2.10 «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты».

1. Жаров В.П., Летохов В.С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М.: Наука, 1984. 320 с.
2. Lepoutre F., Louis G., Taine J. A photoacoustic study of intramolecular energy transfer in CO<sub>2</sub> deactivated by monatomic gases between 153 and 393 K // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. N 5. P. 2225–2235.
3. Слободская П.В., Ритынь Е.Н. Исследование процесса колебательной релаксации в молекуле SO<sub>2</sub> методом фазового спектрофона // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 47. Вып. 6. С. 1066–1072.
4. Слободская П.В., Ритынь Е.Н. Определение константы скорости колебательного обмена энергией между уровнями ИК мультиплета молекулы N<sub>2</sub>O методом спектрофона // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 55. Вып. 1. С. 48–53.
5. Слободская П.В., Ритынь Е.Н. Определение константы скорости обмена энергией между симметрической и деформационной модами молекулы CS<sub>2</sub> // Хим. физ. 1985. Т. 4. № 5. С. 661–667.
6. Zeninari V., Tikhomirov B.A., Ponomarev Yu.N., and Courtois D. Photoacoustic measurements of the vibrational relaxation of the selectively excited ozone (v<sub>3</sub>) molecule in pure ozone and its binary mixtures with O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and noble gases // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. N 4. P. 1835–1843.
7. De Vasconcelos M.H. Vibrational relaxation in CD<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub>-rare gas mixtures // Physica. A. 1977. V. 88. P. 395–406.
8. Cannemeijer F., De Vasconcelos M.H., De Vries A.E. Measurement of vibrational relaxation times in the spectrophone by the amplitude-frequency response method // Physica. 1971. V. 53. P. 77–97.
9. Karbach A. and Hess P. High precision acoustic spectroscopy by laser excitation of resonator modes // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. N 3. P. 1075–1084.

10. Karbach A. and Hess P. Photoacoustic signal in a cylindrical resonator: Theory and laser experiments for CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. N 6. P. 2945–2952.
11. Frank K., Hess P. Accurate measurement of relaxation times with an acoustically resonant optoacoustic cell // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 68. N 2–3. P. 540–543.
12. Parker J.G., Ritke D.N. Collisional deactivation of vibrationally excited singlet molecular oxygen // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. N 7. P. 3713–3722.
13. Smith N.J.G., Davis C.C., and Smith I.W.M. Studies of vibrational relaxation in OCS and CF<sub>4</sub> by pulsed photoacoustic techniques // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. N 12. P. 6122–6133.
14. Антупов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н. Определение времени колебательно-поступательной релаксации в газах по зависимости чувствительности спектрофона от давления // Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 49. Вып. 1. С. 53–55.
15. Антупов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н. Измерение времени релаксации колебания 401 H<sub>2</sub>O с помощью оптико-акустического лазерного спектрометра // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 50. С. 563–565.
16. Капитанов В.А., Никифорова О.Ю., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. Оптико-акустический метод измерения быстрой колебательной релаксации в газах // Оптика атмосфер. и океана. 1994. Т. 7. № 11–12. С. 1463–1467.
17. Kapitanov V.A. and Tikhomirov B.A. Pulse photoacoustic technique for the study of vibrational relaxation in gases // Appl. Opt. 1995. V. 34. N 6. P. 969–972.
18. Beck K.M., Ringwelski A., Gordon R.J. Time-resolved photoacoustic measurements of vibrational relaxation rates // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 121. N 6. P. 529–534.
19. Beck K.M. and Gordon R.J. Theory and application of time-resolved optoacoustics in gases // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. N 9. P. 5560–5567.
20. Tikhomirov B.A., Tikhomirov A.B. Measurements of the fast vibrational-translational relaxation time of H<sub>2</sub>O molecules using the pulse spectrophone // Abstracts of 12th CPPP. Toronto-2002. N 266.
21. Schafer S., Miklos A., Hess P. Quantitative signal analysis in pulsed resonant photoacoustics // Appl. Opt. 1997. V. 36. N 15. P. 3202–3211.
22. Kreuzer L.B. Ultralow gas concentration infrared absorption spectroscopy // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 7. P. 2934–2943.
23. Margottin-Maclou M., Doyennette L., Henry L. Relaxation of vibrational energy in CO, HCl, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O // Appl. Opt. 1971. V. 10. N 8. P. 1768–1780.
24. Пономарев Ю.Н., Агеев Б.Г., Зигрист М.В., Капитанов В.А., Куртуа Д., Никифорова О.Ю. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в газах / Под ред. д.ф.-м.н. Л.Н. Синицы. Томск: МГП «РАСКО», 2000. 200 с.
25. Верецагина Л.Н., Жаров В.П., Штов Г.И., Штена В.И. Особенности импульсного оптико-акустического эффекта в газах // Ж. техн. физ. 1984. Т. 54. Вып. 2. С. 342–347.
26. Chien-Yu Kuo, Vierra M.M.F., Patel C.K.N. Transient optoacoustic pulse generation and detection // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. N 9. P. 3333–3336.
27. Lai H.M. and Young K. Theory of the pulsed optoacoustic technique // J. Acoust. Soc. Amer. 1982. V. 72. N 6. P. 2000–2007.

28. *Calasso I.G., Craig W., Diebold G.J.* Photoacoustic point source // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 86. N 16. P. 3550–3553.
29. *Heritier J.-M.* Electrostrictive limit and forcing effects in pulsed photoacoustic detection // *Opt. Commun.* 1983. V. 44. N 4. P. 267–272.
30. *Гершензон Ю.М., Розенштейн В.Б., Уманский С.Я.* Гетерогенная релаксация колебательной энергии молекул // *Химия плазмы.* Вып. 4. М.: Атомиздат, 1977. С. 61–97.
31. *Жаров В.П., Негин Ю.Н., Симановский Я.О.* Оптико-акустическое взаимодействие в потоке поглощающего газа // *Акуст. ж.* 1989. Т. 35. Вып. 1. С. 47–50.
32. *Nikiforova O.Yu., Tikhomirov B.A., Tikhomirov A.B.* Generation of OA signals in various dimension cells using pulse excitation // IX Joint International Symposium «Atmospheric and ocean optics. Atmospheric physics». Tomsk, Russia, July 2–5. 2002. P. 50.

*O.Yu. Nikiforova.* **Influence of allowance for spatial coordinates on the time scan of a spectrophone signal.**

The paper briefly describes the models of formation of a PA signal used in determination of the time of vibrational relaxation and proposes a three-dimensional model of PA signal generation that describes the gas pressure on the membrane of a microphone located at the center of a side wall of a cylindrical cell at pulsed excitation with allowance for diffusion of molecules from the illuminated volume.