

УДК 535.3

Влияние водяного пара на поглощение излучения 266 нм алюминиевым оптическим зеркалом

А.Н. Куряк, Б.А. Тихомиров*

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

Поступила в редакцию 28.05.2018 г.

Высокочувствительный метод оптико-акустической калориметрии используется в исследовании влияния молекул H_2O , адсорбированных на поверхности алюминиевого оптического зеркала, на поглощение (отражение) излучения 266 нм. Установлено, что добавки водяного пара с парциальными давлениями $P_{H_2O} = 7,9$ мбар и $P_{H_2O} = 15$ мбар к сухому воздуху атмосферного давления увеличивают коэффициент поглощения излучения 266 нм «сухим» зеркалом на 12 и 21% соответственно. Результаты численного моделирования пропускания многоходовой спектрофотометрической кюветы указывают на крайнюю необходимость учета наблюдаемого эффекта при измерениях спектров поглощения газов и атмосферного воздуха, содержащих водяной пар, с использованием многоходовых кювет.

Ключевые слова: зеркало, коэффициент отражения и поглощения, многоходовая кювета, оптико-акустический метод, адсорбция, водяной пар; *mirror, absorption and reflection coefficients, multi-pass cell, photoacoustic technique, adsorption, water vapor.*

Введение

В экспериментах [1, 2] значения коэффициента поглощения излучения с длиной волны 266 нм водяным паром, полученные с использованием многоходовых кювет (МХК), на порядок превышают значение коэффициента поглощения, полученное в оптико-акустическим (ОА) методом [3]. В работе [3] сделано предположение, что большое расхождение в экспериментальных данных [1, 2] и [3] может быть связано с уменьшением коэффициента отражения алюминиевых зеркал в МХК [1, 2] из-за адсорбции молекул H_2O на поверхности зеркал. До сих пор поставленный вопрос в литературе остается практически не исследованным.

Цель настоящей работы — установление в эксперименте факта зависимости поглощения (отражения) излучения с длиной волны 266 нм алюминиевым оптическим зеркалом от влажности воздуха и оценка влияния наблюдаемого эффекта на пропускание МХК.

Эксперимент проводился с использованием ОА-спектрометра [4] при комнатной температуре, которая в течение эксперимента оставалась неизменной и составляла 19 °С. В камеру ОА-детектора (ОАД) с временным разрешением сигналов помещалось «глухое» оптическое зеркало диаметром 40 мм с алюминиевым покрытием, на отражающую поверхность которого под углом, близким к 90°, направлялся лазерный пучок 4-й гармоники YAG-

лазера диаметром 16 мм. Частота повторения лазерных импульсов с длительностью 7 нс составляла 1 Гц. Конденсаторный полудюймовый микрофон МК-221 (чувствительность 50 мВ/Па), обращенный в сторону зеркала, располагался от него на расстоянии 30 мм таким образом, чтобы микрофон не экранировал лазерный пучок. Энергия лазерных импульсов измерялась с помощью калиброванного ОА-приемника (ОАП). Импульсные электрические сигналы ОАД и ОАП регистрировались двухканальным цифровым осциллографом TDS-1012. Накопление 16 сигналов по каждому каналу осциллографа увеличило отношение сигнал-шум при измерении амплитуд ($P_k - P_k$) сигналов ОАД и ОАП в 4 раза.

Измерения с сухим и влажным воздухом производились следующим образом. Первоначально камера ОАД откачивалась форвакуумным насосом до остаточного давления $4 \cdot 10^{-2}$ мбар (показания вакуумметра ВИТ-2). Потом в камеру напускался искусственный воздух (ГОСТ 8.578-2014) производства ООО «ПГС-сервис» (содержание молекул $H_2O < 10$ ppm, $CO_2 < 5$ ppm, $CO < 0,5$ ppm, $CH_4 < 5$ ppm и $H_2 < 1$ ppm) и выдерживался в течение более 4 ч. Давление воздуха в камере измерялось с помощью DVR-5. Затем процедура откачки камеры и напуска сухого воздуха производилась еще 2 раза. После этого измерялась амплитуда сигнала ОАД в зависимости от энергии лазерных импульсов 266 нм при давлении воздуха в камере $P = 990$ мбар в предположении, что мы имеем дело с «сухим» зеркалом. Аналогичные зависимости были получены для влажного воздуха при парциальных

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

давлениях водяного пара $P_{\text{H}_2\text{O}} = 7,9$ мбар и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 15$ мбар. Для этого в вакуумизированную камеру ОАД сначала напускался водяной пар из ампулы с дистиллированной жидкостью. В течение часа наблюдалось уменьшение давления водяного пара в камере примерно на 7% из-за адсорбции молекул H_2O на поверхности камеры и зеркала. После регистрации установившегося значения $P_{\text{H}_2\text{O}}$ в камеру напускался сухой воздух до общего давления смеси $P = 990$ мбар.

Результаты измерений амплитуды сигнала ОАД U_0 в зависимости от энергии лазерных импульсов 266 нм E для трех значений влажности воздуха представлены на рис. 1.

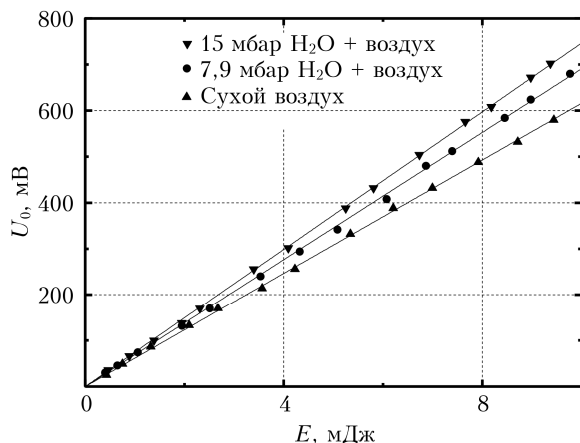


Рис. 1. Амплитуда сигнала ОАД в зависимости от энергии лазерных импульсов с длиной волны 266 нм для сухого и влажного воздуха. Прямые линии — результат линейной аппроксимации экспериментальных данных (значки)

Видно, что увлажнение воздуха приводит к увеличению амплитуды ОА-сигнала, обусловленного поглощением излучения 266 нм на поверхности алюминиевого зеркала. С увеличением E амплитуда U_0 растет прямо пропорционально E . Результаты линейной аппроксимации экспериментальных данных на рис. 1 показывают, что добавка 7,9 мбар H_2O в воздух приводит к увеличению амплитуды ОА-сигнала на 12%, а добавка 15 мбар H_2O — на 21%. То есть коэффициент поглощения излучения с длиной волны 266 нм на поверхности алюминиевого зеркала увеличивается пропорционально $P_{\text{H}_2\text{O}}$, как и в работе [5], где методом CRDS исследовалось континуальное поглощение водяного пара. В [5] поглощение излучения с длиной волны около 1600 нм возрастало прямо пропорционально $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и количеству молекул H_2O , адсорбированных на поверхности диэлектрических зеркал. Другими физическими причинами увеличения поглощения на поверхности металлического зеркала с ростом влажности воздуха могут быть гигантское поглощение и гигантское комбинационное рассеяние света, когда сечения поглощения и комбинационного рассеяния молекул увеличиваются на шесть и более порядков величины из-за взаимодействия молекул с металлической поверхностью [6]. В работе [7]

влияние адсорбции H_2O на коэффициент отражения излучения с длиной волны около 450 нм зеркалами с серебряным отражающим слоем не наблюдалось.

Оценим влияние дополнительных потерь, связанных с адсорбцией (осаждением) молекул H_2O на отражающей поверхности зеркала, на пропускание излучения 266 нм в МХК. Пропускание МХК с длиной одного прохода между зеркалами L , количеством проходов N , коэффициентом поглощения газа в кювете k , коэффициентом отражения зеркал R и величиной дополнительных потерь на зеркале $A = \alpha(1 - R)$, в соответствии с законом Бугера определяется, соотношением

$$T = I/I_0 = [R - A]^{N-1} e^{-kNL}, \quad (1)$$

где I и I_0 — интенсивность излучения на выходе и входе кюветы соответственно. Параметр α характеризует относительную добавку к коэффициенту поглощения $(1 - R)$ сухого зеркала в результате адсорбции молекул воды.

На рис. 2 представлены результаты численного моделирования зависимости T от R с использованием формулы (1) для МХК с расстоянием между зеркалами $L = 30$ м и количеством проходов $N = 30$ при разных значениях α и k . Полуширными кривыми показаны зависимости при четырех значениях k , когда $\alpha = 0$. Тонкие кривые соответствуют $k = 10^{-5} \text{ м}^{-1}$ и трем значениям α : 0,1, 0,2 и 0,3.

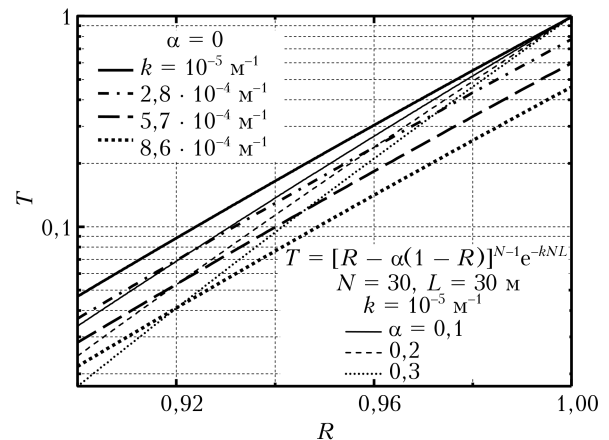


Рис. 2. Пропускание МХК в зависимости от коэффициента отражения зеркал

Из рис. 2 видно, что при $R = 0,92$, близком к справочным данным о коэффициенте отражения алюминиевого оптического зеркала для излучения 266 нм, дополнительные потери на зеркалах из-за адсорбции молекул H_2O с $\alpha = 0,1$ уменьшают пропускание МХК настолько, насколько уменьшает T поглощение излучения 266 нм газом с $k = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$. Значению $\alpha = 0,2$ соответствует $k = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$, при $\alpha = 0,3$ коэффициент $k = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$. Аналогичные графики были получены для больших значений k , из которых были определены ошибки измерений коэффициента поглощения H_2O с помо-

пью МХК с $L = 30$ м, $N = 30$ и $R = 0,92$, вносимые эффектом адсорбции молекул H_2O на зеркалах (таблица).

Ошибки измерений коэффициента поглощения H_2O с помощью МХК с $L = 30$ м, $N = 30$ и $R = 0,92$, вносимые эффектом адсорбции молекул H_2O на зеркалах, %

$k, м^{-1}$	$\alpha = 0,1$	$\alpha = 0,2$	$\alpha = 0,3$
$\leq 10^{-5}$	2900	5800	8600
10^{-4}	380	660	950
10^{-3}	28	57	85
10^{-2}	2,8	5,6	8,5
10^{-1}	0,28	0,56	0,85

Из анализа данных таблицы следует, что ошибка определения коэффициента поглощения из-за неучета влияния α по результатам измерения T в МХК будет $\leq 5\%$, если измеряется поглощение в газе, содержащем водяной пар, с $k \geq 10^{-2} м^{-1}$. При этом пропускание кюветы становится менее 10^{-5} . В работах [1, 2] авторы получили завышенные данные о поглощении УФ-излучения водяным паром из-за того, что они не учли зависимость коэффициента поглощения (отражения) зеркал от концентрации водяного пара в МХК.

Следует также отметить, что в спектральной области 250÷320 нм коэффициент отражения алюминиевого зеркала растет с увеличением длины волны, а коэффициент поглощения жидкой воды уменьшается. В этом случае неучет эффекта адсорбции H_2O при измерениях спектра поглощения H_2O в МХК с большим количеством отражений может приводить к кажущемуся увеличению k с уменьшением длины волны, т.е. кажущейся спектральной зависимости коэффициента поглощения в водяном паре, что и наблюдалось в [1].

В перспективе мы планируем оснастить камеру ОАД датчиками влажности и температуры и провести исследования поглощения излучения металлическими и диэлектрическими зеркалами в зависимости от влажности воздуха и температуры зеркала в разных спектральных диапазонах, а также выполнить моделирование пропускания МХК с использованием реальных спектров поглощения воды и коэффициента отражения зеркал.

1. Лукьяненко С.Ф., Новаковская Т.И., Потанин И.Н. Исследование спектра поглощения паров H_2O в области 270–330 нм // Оптика атмосфер. 1989. Т. 2, № 7. С. 706–709.
2. Пономарев Ю.Н., Тырышкин И.С. Спектрофотометрический комплекс для измерения поглощения лазерного излучения ИК-, видимого и УФ-диапазонов молекулярными газами // Оптика атмосфер. 1993. Т. 6, № 4. С. 360–366.
3. Kapitanov V.A., Tikhomirov B.A., Troitskii V.O., Tyryshkin I.S. Pulse photoacoustic spectroscopy of water vapor in UV spectral region with space-time resolution of photoacoustic signals // SPIE Proc. 1997. V. 3090. P. 204–207.
4. Курык А.Н., Тихомиров Б.А. Поглощение лазерных импульсов 266 нм в смесях водяного пара и двуокиси серы с азотом // Оптика атмосфер. и океана. 2018. Т. 31, № 7. С. 511–514.
5. Mondelain D., Aradj A., Kassi S., Campargue A. The water vapour self-continuum by CRDS at room temperature in the 1.6 μm transparency window // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 381–391.
6. Емельянов В.И., Коромеев Н.И. Эффект гигантского комбинационного рассеяния света молекулами, адсорбированными на поверхности металла // Усп. физ. наук. 1981. Т. 135, вып. 2. С. 345–361.
7. Serdukov V.I., Sinitsa L.N., Lugovskoi A.A. Influence of gas humidity on the reflection coefficient of multi-layer dielectric mirrors // Appl. Opt. 2016. V. 55, N 17. P. 4763–4768.

A.N. Kuryak, B.A. Tikhomirov. The influence of water vapor on 266 nm radiation absorption by aluminum optical mirror.

A high sensitive technique of photoacoustic calorimetry is used in the study of the effect of H_2O molecules adsorbed on the surface of an aluminum optical mirror on the absorption of radiation 266 nm. It was found that the addition of water vapor with partial pressures $P_{H_2O} = 7,9$ mbar and $P_{H_2O} = 15$ mbar to the dry air of atmospheric pressure increases the absorption of radiation 266 nm on the surface of the “dry” mirror by 12% and 21%, respectively. The results of numerical simulation of the transmittance of a multi-pass spectrophotometric cell indicate the extreme need to take into account the observed effect in the measurements of the absorption spectra of atmospheric air containing water vapor, using multi-pass cells.