

Поглощение лазерных импульсов 266 нм в смесях водяного пара и двуокиси серы с азотом

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 26.02.2018 г.

Оптико-акустическим методом лазерной спектроскопии с временным разрешением сигналов исследовано поглощение излучения четвертой гармоники YAG-лазера (266 нм) в смесях водяного пара и двуокиси серы с азотом в зависимости от общего давления смесей и концентрации молекул H₂O и SO₂. Зарегистрированные отличия в зависимостях для смесей H₂O с азотом от аналогичных зависимостей для поглощающих в УФ-диапазоне спектра молекул SO₂ в смесях с азотом однозначно демонстрируют отсутствие полосы поглощения H₂O в УФ-области спектра 250–320 нм.

Ключевые слова: УФ-диапазон спектра, полоса поглощения водяного пара, YAG-лазер, оптико-акустический спектрометр; UV spectral range, the absorption band of water vapor, YAG laser, photo-acoustic spectrometer.

Введение

В работах [1, 2] сообщается об обнаружении неселективной полосы поглощения водяного пара в спектральной области 250–320 нм с максимумом поглощения на длине волны 270 нм. Позднее разными авторами были выполнены обширные экспериментальные и теоретические исследования, направленные на установление природы полосы поглощения H₂O. Обзор этих работ представлен в [3, 4].

Во всех экспериментах с использованием флуоресцентного, спектрофотометрического или оптико-акустического (ОА) методов спектроскопии наблюдалась корреляция регистрируемых сигналов с концентрацией молекул H₂O. Величина приведенного коэффициента поглощения около максимума полосы в разных экспериментах варьируется от 10⁻⁷ до 4·10⁻⁶ см⁻¹·мбар⁻¹. Однако в ОА-измерениях [5, 6] наблюдались особенности в поведении регистрируемого поглощения. К таковым относятся: отсутствие поглощения водяным паром в смесях с водородом как в кювете нерезонансного ОА-детектора (ОАД) [5], так и в кювете ОАД с временным разрешением сигналов [6]; обратная, чем в экспериментах [1, 2], спектральная зависимость коэффициента поглощения [5]. Наиболее убедительными результатами экспериментов, указывающими на то, что полосы поглощения водяного пара 250–320 нм не существует, являются нелинейность поведения амплитуды ОАД в зависимости от парциального давления водяного пара в смесях с азотом [7] и наличие относительно большого остаточного поглощения в сухом азоте [6, 7].

В настоящей статье приводятся дополнительные экспериментальные доказательства отсутствия полосы поглощения водяного пара 250–320 нм. Они основаны на сравнении результатов измерения поглощения излучения 266 нм водяным паром в смесях с азотом в зависимости от общего давления смесей и парциального давления водяного пара с аналогичными зависимостями для молекул SO₂, поглощающих в УФ-диапазоне спектра.

Экспериментальная установка

Детальное описание ОА-спектрометра на основе YAG-лазера (модель LS-2134U, Беларусь) и ОАД с временным разрешением сигналов приводится в [7]. Достоинством ОАД с временным разрешением сигналов является отсутствие влияния фоновых помех при сохранении высокой чувствительности. Выражение для сигнала давления, генерируемого в результате поглощения излучения лазерного импульса в момент времени t и на расстоянии r от оси гауссова пучка, имеет следующий вид [8]:

$$p(r, t) = \frac{\sigma_{\text{abs}} c_{\text{abs}} E}{(2\pi\varepsilon)^{3/2}} \left(\frac{V_s}{r} \right)^{1/2} \frac{\beta}{C_p} F(x), \quad (1)$$

где $\varepsilon = \sqrt{\tau^2 + 2\omega_0^2/V_s^2}$, τ – длительность тепловыделения, ω_0 – радиус лазерного пучка; σ_{abs} – сечение поглощения; c_{abs} – концентрация поглощающих молекул; E – энергия лазерного импульса; β – коэффициент расширения газа; V_s – скорость звука; C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении. Функция $F(x)$ характеризует временную зависимость (подробнее см. в [8]).

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

Из формулы (1) следует, что в любой момент времени величина p прямо пропорциональна коэффициенту поглощения $k = \sigma_{\text{abs}} \cdot c_{\text{abs}}$ и энергии лазерного импульса. При отсутствии поглощения в газе $p(t) = 0$. В эксперименте регистрируется электрический сигнал, вырабатываемый микрофонным преобразователем, амплитуда U_0 которого связана с амплитудой сигнала давления p^+ соотношением $U_0 = \alpha_m p^+ = \alpha k E$, где α_m — чувствительность микрофона; α — чувствительность ОАД.

В отличие от [7] в настоящей работе использовался ОАД без акустического концентратора, а для расширения динамического диапазона ОА-приемника перед ним устанавливалась отрицательная кварцевая линза с фокусным расстоянием $f = 7$ см.

Методика измерений была такой же, как и в [7]. Газовые смеси так же приготавливались непосредственно в кювете ОАД. В эксперименте использовались комнатный воздух (20 °С, RH ~ 50%), дистиллированная вода и газы производства ООО «ПГС-сервис» высокой степени очистки: азот, соответствующий ГОСТ 9293-74, с содержанием N_2 99,996% и примесей $O_2 + Ar < 0,003\%$, $H_2O < 0,0001\%$, $H_2 < 0,0005\%$, $CO + CO_2 + \text{углеводороды} < 0,0001\%$; кислород (ТУ 6-21-10-83) с содержанием O_2 99,999% и примесей $N_2 < 0,0005\%$, $H_2O < 0,001\%$, $H_2 < 0,00005\%$. Эталонная смесь SO_2 с азотом (ТУ 6-16-2956-92) содержала молекулы SO_2 с концентрацией $c_{SO_2} = (100 \pm 4)$ ppm.

Необходимо отметить, что азот производства ООО «ПГС-сервис» и дистиллированная вода использовались нами ранее при составлении газовых смесей в исследовании непрерывного поглощения излучения лазерных импульсов с длиной волны 694 нм водяным паром в полосе $\nu_1 + 3\nu_3$ H_2O [9]. В экспериментах [9] с помощью ОАД с временным разрешением сигналов были получены линейные, проходящие через начало координат, зависимости коэффициента поглощения для смесей N_2 – H_2O от парциального давления водяного пара в центре линии поглощения H_2O 694,237 нм и в микроокне прозрачности (694,300 нм), которые соответствуют реальному поглощению излучения водяным паром. Величина приведенного коэффициента поглощения в центре линии H_2O 694,237 нм была примерно такой же, как и в настоящей работе, а в микроокне прозрачности – на два порядка меньше.

Результаты и обсуждение

Предварительно были исследованы зависимости амплитуды U_0 в азоте, кислороде и комнатном воздухе и в смесях этих газов с водяным паром при общем давлении $P_{\text{общ}} = 500$ мбар от энергии E (интенсивности I) лазерных импульсов. Концентрация молекул H_2O в смесях $c_{H_2O} = 1,6 \cdot 10^4$ ppm. Результаты этих измерений представлены на рис. 1, а. На рис. 1, б эти графики и зависимость $U_0(I)$ для эталонной смеси SO_2 с азотом представлены в двойном логарифмическом масштабе. В таблице приведены значения коэффициентов и доверительных интер-

валов линейной аппроксимации экспериментальных данных на рис. 1, б.

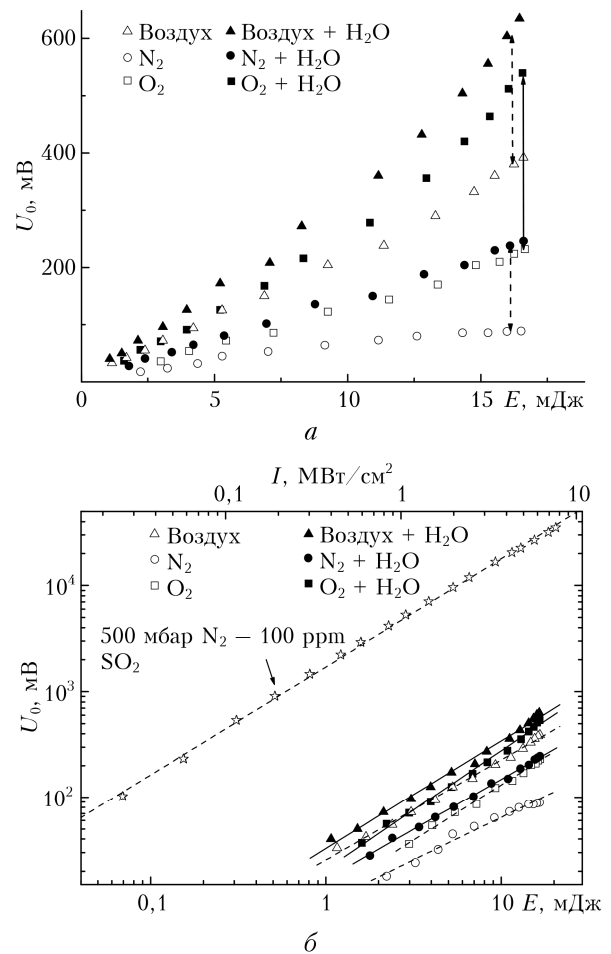


Рис. 1. Амплитуда ОА-сигнала в зависимости от энергии E (интенсивности I) лазерных импульсов 266 нм при общем давлении газов и смесей $P_{\text{общ}} = 500$ мбар, $c_{H_2O} = 1,6 \cdot 10^4$ ppm и $c_{SO_2} = 100$ ppm (а, б). Линии (б) – результат линейной аппроксимации данных эксперимента (значки)

Параметры линейной аппроксимации данных на рис. 1, б
 $yscale(Y) = A + B \cdot xscale(X)$

Газ	A	δA	B	δB
N_2	1,00	0,03	0,80	0,04
$N_2 + H_2O$	1,22	0,01	0,95	0,01
O_2	1,07	0,03	1,05	0,03
$O_2 + H_2O$	1,32	0,02	1,12	0,03
Воздух	1,41	0,02	0,95	0,02
Воздух + H_2O	1,52	0,02	1,02	0,02
$N_2 + SO_2$	3,23	0,01	1,01	0,01

Анализ рис. 1, а показывает, что с увеличением энергии E амплитуда U_0 увеличивается для каждого газа неодинаково. Так, для комнатного воздуха ОА-сигнал примерно в 2 и в 4 раза больше, чем в кислороде и азоте соответственно, что можно связать с присутствием в воздухе водяного пара и аэрозольных частиц. При фиксированном значении энергии лазерного импульса $E \approx 16$ мДж увеличение U_0 из-за добавки водяного пара к кислороду (на рис. 1, а обозначено сплошной линией) в 2 раза

превышает увеличение U_0 из-за добавки водяного пара к азоту (штриховая линия). Такого быть не должно при поглощении излучения в полосе водяного пара, поскольку хорошо известно, что при взаимодействии молекул O_2 и N_2 с возбужденными молекулами H_2O первые проявляют себя примерно одинаково. Для комнатного воздуха добавка молекул H_2O приводит к промежуточному увеличению амплитуды ОА-сигнала U_0 .

Из анализа данных рис. 1, б и таблицы следует, что в области изменения интенсивности излучения от 0,3 до 8 МВт · см⁻² для большинства газовых смесей с водяным паром и «сухих» газов амплитуда ОА-сигнала растет прямо пропорционально энергии (интенсивности) лазерных импульсов. Значения коэффициента B в таблице близки к единице, что свидетельствует об однофотонном процессе поглощения. Для сухого азота сигнал наименьший и насыщается с ростом энергии (интенсивности) лазерного импульса (коэффициент $B = 0,8$), что указывает на присутствие в азоте поглощающих частиц с сечением поглощения, большим, чем у молекул SO_2 , поскольку зависимость $U_0(I)$ для смеси N_2-SO_2 линейна (коэффициент $B = 1$). Кислороду и кислороду с водяным паром соответствуют максимальные значения коэффициента B , что, предположительно, может быть связано с генерацией озона под действием УФ-излучения 266 нм. Данные для поглощающих молекул SO_2 аппроксимируются линейной функцией наилучшим образом. При фиксированном значении энергии лазерного импульса амплитуда U_0 для смеси SO_2 с азотом примерно на два порядка больше, чем U_0 для смесей H_2O с газами. Поскольку, согласно (1), амплитуда сигнала ОАД прямо пропорциональна сечению поглощения и концентрации поглощающих молекул, то из анализа данных рис. 1, б следует, что сечение поглощения молекул H_2O более чем на четыре порядка величины меньше сечения поглощения молекул SO_2 .

Так как в наличии была эталонная смесь SO_2 только с азотом, последующие сравнительные эксперименты были выполнены для смесей H_2O и SO_2 с азотом.

На рис. 2, а представлены зависимости амплитуды ОА-сигнала U_0 от общего давления смесей водяного пара и двуокиси серы с азотом при концентрациях $c_{H_2O} = 10^4$ ppm и $c_{SO_2} = 100$ ppm. Если учесть зависимость чувствительности микрофонного датчика α_m от давления, то из данных на рис. 2, а можно получить графики (рис. 2, б) для величины $U_0 \alpha_m^{-1} E^{-1}$, пропорциональной коэффициенту поглощения газа.

Зависимость для смеси N_2-SO_2 на рис. 2, б качественно отличается от зависимости для смеси N_2-H_2O . Для смеси N_2-SO_2 имеем стандартную, проходящую через начало координат, линейную зависимость для коэффициента поглощения от общего давления смеси, соответствующую реально поглощающему газу в условиях уменьшения количества поглощающих молекул. Для смеси N_2-H_2O линейность характеристики наблюдается при дав-

лениях $P_{общ} \geq 50$ мбар. При $c_{H_2O} = 0$ график линейной аппроксимации выходит на относительно большое остаточное поглощение, которое, однако, не связано с водяным паром.

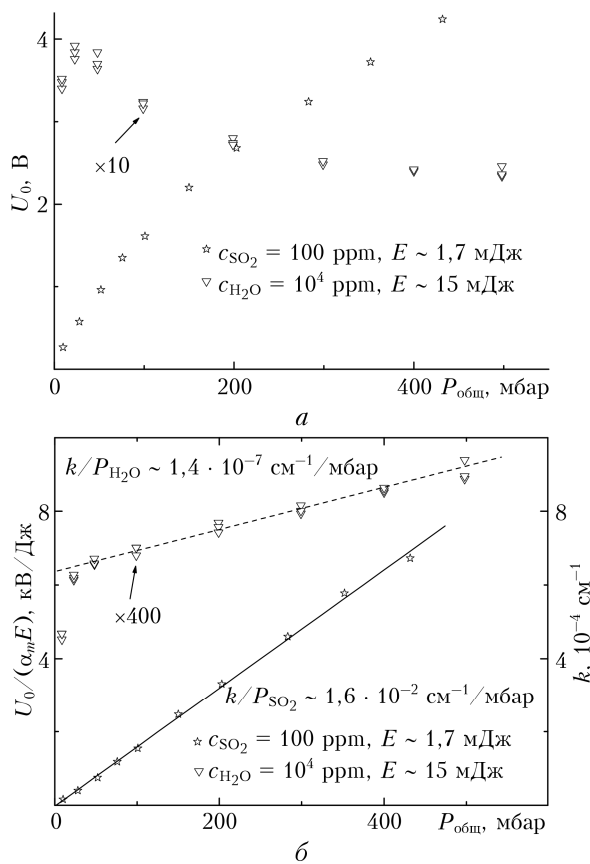


Рис. 2. Амплитуда ОА-сигнала (а) и поглощение лазерных импульсов 266 нм (б) в смесях SO_2 и H_2O с азотом в зависимости от общего давления смесей

Оценим количественные характеристики зависимостей, представленных на рис. 1, б. Для перехода от левой шкалы к правой используем значение чувствительности ОАД $\alpha = 10^7$ В · см · Дж⁻¹, характерное для наших прежних экспериментов, где применялись микрофон МК-221 и усилитель с коэффициентом усиления 10^3 . Тогда из линейной аппроксимации экспериментальных точек на графике для смеси SO_2 получим значение приведенного коэффициента поглощения $k/P_{SO_2} = 1,6 \cdot 10^{-2}$ см⁻¹ · мбар⁻¹. Это значение хорошо согласуется с величиной, вычисленной на основе данных работы [10]:

$$k/P_{SO_2} = 10^{-3} \sigma_{SO_2} L = 10^{-3} \cdot 4,37 \cdot 10^{-19} \cdot 2,5 \cdot 10^{19} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} \cdot \text{мбар}^{-1},$$

где L — число молекул SO_2 в одном кубическом сантиметре газа при комнатной температуре и атмосферном давлении. Аналогичные оценки для смеси N_2-H_2O дают значение

$$k/P_{H_2O} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1} \cdot \text{мбар}^{-1},$$

которое хорошо согласуется с результатами флуоресцентных [1] и ОА-измерений [5, 6].

На рис. 3 представлены графики экспериментальных зависимостей величины U_0/E для бинарных смесей N_2-H_2O и N_2-SO_2 от концентрации поглощающих молекул при общем давлении смесей $P_{общ} = 500$ мбар, которые в случае реального поглощения излучения 266 нм молекулами H_2O или SO_2 должны проходить через начало координат и иметь вид линейных зависимостей.

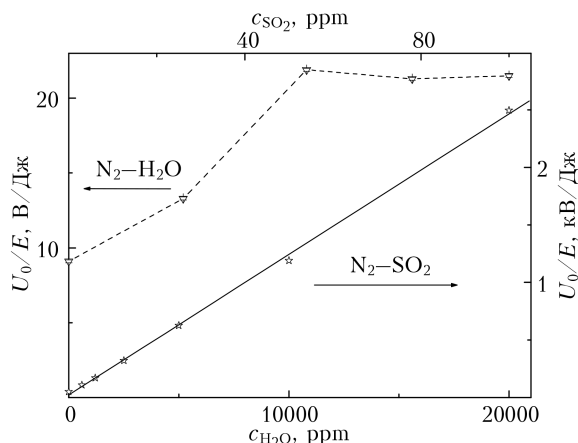


Рис. 3. Поглощение лазерных импульсов 266 нм в смесях SO_2 и H_2O с азотом в зависимости от концентрации молекул SO_2 и H_2O

Такое поведение можно наблюдать только для смеси N_2-SO_2 . Для смеси N_2-H_2O наблюдается остаточное поглощение при $c_{H_2O} = 0$, а функция $U_0/E = f(c_{H_2O})$ имеет сложное поведение.

Заключение

Таким образом, результаты настоящих экспериментальных исследований, а также результаты прежних ОА-измерений [6, 7] с применением ОАД с временным разрешением сигналов показывают, что флуоресценция приземного (комнатного) воздуха не связана с поглощением УФ-излучения атмосферным водяным паром в полосе 250–320 нм. Наиболее вероятной причиной эффектов, наблюдаемых ранее с использованием флуоресцентного, спектрофотометрического и ОА-методов спектроскопии и демонстрирующих корреляцию сигналов с влажностью воздуха, являются неизвестные сильно поглощающие частицы примесей, которые при взаимодействии с молекулами H_2O передают им свою энергию возбуждения.

В качестве таких примесей в атмосферном воздухе могут выступать отрицательные и положительные ионы, которые были зарегистрированы в [6] с помощью оптико-гальванического метода и в экспериментах [11] по конденсации водяного пара в камере Вильсона.

A.N. Kuryak, B.A. Tikhomirov. Absorption of 266 nm laser pulses in mixtures of water vapor and sulfur dioxide with nitrogen.

Absorption of the fourth harmonic of the YAG laser radiation (266 nm) in mixtures of water vapor and sulfur dioxide with nitrogen in dependence on the total pressure of the mixtures and the content of H_2O and SO_2 molecules was investigated by time-resolved photo-acoustic technique. The differences between the experimental data for mixtures of H_2O with nitrogen and the similar experimental data for absorbing SO_2 molecules in mixtures with nitrogen prove the lack of H_2O absorption band in the UV spectral range 250–320 nm.

Работа выполнена по Проекту IX.138.1.1. ПФНИ государственных академий наук на 2013–2020 гг. Оптические элементы для УФ-диапазона спектра приобретены на средства гранта РФФИ № 17-02-00722-а.

1. Климкин В.М., Федорищев В.Н. Новая полоса поглощения атмосферы в УФ-диапазоне спектра // Оптика атмосфер. 1989. Т. 2, № 2. С. 220–221.
2. 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.
3. Макогон М.М. Спектральные характеристики водяного пара в УФ-области спектра. // Оптика атмосфер. и океана. 2001. Т. 14, № 9. С. 764–775.
4. Макогон М.М., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. Проблема поглощения водяного пара в УФ-области спектра // Оптика атмосфер. и океана. 2012. Т. 25, № 7. С. 584–588; Макогон М.М., Пonomarev Yu.N., Tikhomirov B.A. The problem of water vapor absorption in the UV spectral range // Atmos. Ocean. Opt. 2013. V. 26, N 1. P. 45–49.
5. Tikhomirov B.A., Troitskii V.O., Kapitanov V.A., Evtushenko G.S., Ponomarev Yu.N. Photo-acoustic measurements of water vapor absorption coefficient in UV spectral region // Acta Phys. Sin. 1998. V. 7, N 3. P. 190–195.
6. 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.
7. Куряк А.Н., Макогон М.М., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. Оптико-акустические измерения поглощения УФ (266 нм) лазерных импульсов в смесях водяного пара с азотом // Оптика атмосфер. и океана. 2013. Т. 26, № 8. С. 705–708; Kuryak A.N., Makogon M.M., Ponomarev Yu.N., Tikhomirov B.A. Photoacoustic measurements of UV laser pulse (266 nm) absorption in mixtures of water vapor with nitrogen // Atmos. Ocean. Opt. 2014. V. 27, N 1. P. 71–74.
8. Heritier J.-M. Electrostrictive limit and focusing effects in pulsed photoacoustic detection // Opt. Commun. 1983. V. 44, N 4. P. 267–272.
9. Тихомиров А.Б., Пташник И.В., Тихомиров Б.А. Измерения коэффициента непрерывного поглощения водяного пара в области 14400 см^{-1} (0,69 мкм) // Оптика и спектроскопия. 2006. Т. 101, № 1. С. 86–96.
10. Vandaele A.C., Hermans C., Fally S. Fourier transform measurements of SO_2 absorption cross sections: II. Temperature dependence in the $29000\text{--}44000\text{ см}^{-1}$ (227–345 nm) region // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2009. V. 110. P. 2115–2126. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.05.006>.
11. Крымский Г.Ф., Колосов В.В., Тырышкин И.С. Конденсация пара в присутствии ионизирующих воздействий // Оптика атмосфер. и океана. 2010. Т. 23, № 9. С. 826–829; Krymskii G.F., Kolosov V.V., Tyryshkin I.S. Vapor condensation under ionizing effects // Atmos. Ocean. Opt. 2011. V. 24, N 2. P. 218–222.