

Оптико-акустические измерения поглощения УФ (266 нм) лазерных импульсов в смесях водяного пара с азотом

А.Н. Куряк, М.М. Макогон, Ю.Н. Пономарев, Б.А. Тихомиров*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 29.04.2013 г.

Представлены результаты оптико-акустических измерений поглощения лазерных импульсов с длиной волны 266 нм (четвертая гармоника YAG-лазера) водяным паром в смесях с азотом в зависимости от интенсивности излучения ($0,5\text{--}10\text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$) и парциального давления H_2O ($0\text{--}10$ мбар). Установлено, что линейное в указанном диапазоне интенсивностей поглощение увеличивается с ростом парциального давления H_2O в области $0\text{--}5$ мбар и почти не изменяется в области $5\text{--}10$ мбар, превышая поглощение в чистом азоте всего лишь в 2 раза.

Ключевые слова: поглощение водяного пара, УФ-диапазон, лазер, оптико-акустический метод; H_2O absorption, UV range, laser, photo-acoustic method.

Введение

В [1–3] сообщается о регистрации и исследовании новой полосы флуоресценции атмосферного воздуха в спектральной области $270\text{--}400$ нм. В работе [2] существование этой полосы флуоресценции атмосферы связывается с возбуждением молекул H_2O на высоколежащие колебательно-вращательные уровни энергии основного электронного состояния. В [3] делается заключение о существовании новой полосы поглощения водяного пара $250\text{--}320$ нм, обусловленной переходами молекул H_2O «... между связанным основным с $V'' = 0$ и разлетным (либо сильно сдвинутым по r) электронными термами ...». Позже разными авторами были выполнены обширные экспериментальные [4–9] и теоретические [10–13] исследования по изучению природы полосы поглощения H_2O в УФ-области спектра. Обзор этих исследований можно найти в [14, 15]. Однако вопрос о роли водяного пара в появлении сигналов флуоресценции атмосферы под действием УФ-излучения $250\text{--}320$ нм и тем более о существовании полосы поглощения водяного пара в указанном диапазоне остается открытым и актуальным до настоящего времени.

В экспериментах [1–3] линейная зависимость сигнала флуоресценции от интенсивности лазерного излучения в области $0,01\text{--}5\text{ МВт}/\text{см}^2$ получена только для атмосферного воздуха и только при одном значении влажности. Особого внимания заслуживает тот факт, что сигнал флуоресценции, по

величине сравнимый с сигналом флуоресценции атмосферы, наблюдался также в «чистых» инертных газах в отсутствие водяного пара (см. [1, таблица]). Сигнал СКР от H_2O отсутствовал. В работе [4] спектрофотометрическим методом исследована зависимость поглощения излучения лазера на красителе ($277,8$ нм) водяным паром от давления водяного пара. Наблюдаемое уменьшение поглощения в области давлений $P \geq 15$ мбар авторы связали с увеличением коэффициента отражения зеркал многоходовой кюветы. В других работах [5–9] о результатах измерений зависимости поглощения водяным паром в области $250\text{--}320$ нм от интенсивности лазерного излучения при разных значениях влажности исследуемых газов не сообщается.

В настоящей статье описаны оптико-акустические (ОА) измерения поглощения лазерных импульсов с длиной волны 266 нм в смесях водяного пара с азотом в зависимости от интенсивности излучения и парциального давления водяного пара для подтверждения (или опровержения) существования полосы поглощения H_2O в области $250\text{--}320$ нм.

Техника и методика измерений

Схема ОА-спектрометра, собранного на основе YAG-лазера, представлена на рис. 1, а.

Лазер (модель LS-2134U, Lotis ТП, Минск, Беларусь) с модулятором добротности на основе ячейки Поккельса и нелинейными преобразователями частоты излучения позволяет получать импульсы линейно поляризованного света в УФ- (266 нм) диапазоне спектра длительностью $\tau = 6$ нс и частотой повторения 15 Гц. Радиус пучка с распределением интенсивности излучения на выходе из лазера в виде концентрических колец составляет

* Алексей Николаевич Куряк (alex@asd.iao.ru); Михаил Мордухович Макогон (mmm@asd.iao.ru); Юрий Николаевич Пономарев (yuron@iao.ru); Борис Александрович Тихомиров (bat@iao.ru).

3,5 мм. Энергия лазерных импульсов варьируется в пределах 1–20 мДж при изменении энергии ламповой накачки и измеряется с помощью калиброванного оптико-акустического калориметра.

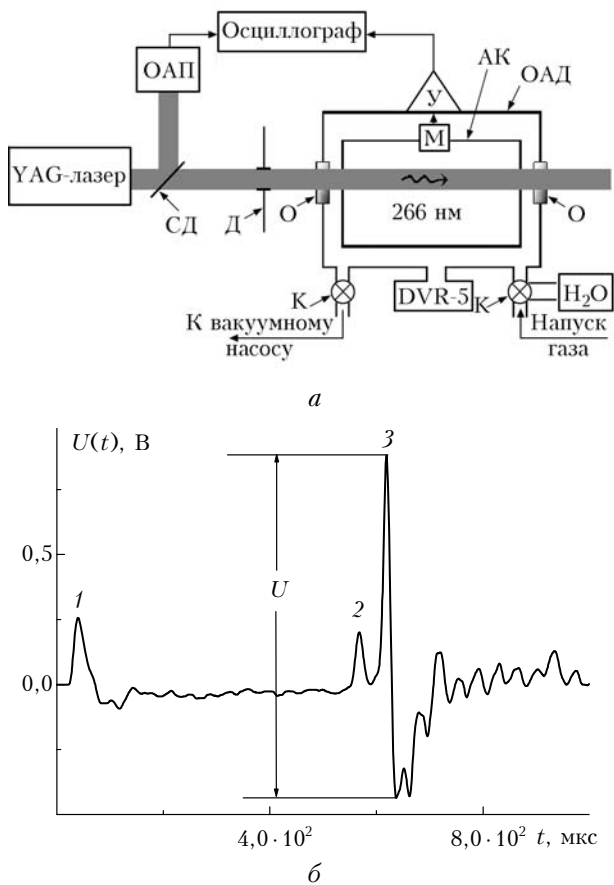


Рис. 1. Схема ОА-спектрометра: ОАД – ОА-детектор; АК – акустический концентратор; О – оптическое окно (MgF_2); М – конденсаторный микрофон МК-221; У – широкополосный усилитель; СД – светоделительная пластинка; Д – диафрагма; ОАП – ОА-калориметр; DVR-5 – вакуумметр; К – кран (вакуумный) (а); осциллограмма сигнала ОА-детектора с акустическим концентратором и микрофоном МК-221 (б)

ОА-детектор с временным разрешением сигналов [16, 17] включает в себя цилиндрическую ячейку диаметром 20 см и длиной 25 см. На торцах ячейки для ввода и вывода излучения установлены оптические окна, прозрачные для лазерных импульсов с длиной волны 266 нм. Для повышения чувствительности детектора в ячейку помещен акустический концентратор АК, состоящий из двух параболических зеркал (детально конструкция АК приводится в [16, 17]). Перед измерениями производится юстировка ОА-детектора. Ось лазерного пучка совмещается с фокальной осью параболического цилиндра. Акустическая волна, возникающая в облучаемом объеме поглощающего газа, после отражения от поверхности параболического цилиндра направляется на параболоид вращения. В фокусе параболоида вращения находится конденсаторный микрофон М. Электрический сигнал, снимаемый

с выхода микрофона, усиливается широкополосным усилителем У и регистрируется цифровым осциллографом.

Характерная форма сигнала, генерируемого в результате поглощения лазерного импульса в газе, представлена на рис. 1, б. Начало временной развертки сигнала соответствует моменту генерации лазерного импульса. На осциллограмме цифрами 1–3 отмечены три импульса. Первый импульс соответствует воздействию на микрофон импульса давления, распространяющегося из освещенной излучением области. Второй, более слабый, импульс появляется с задержкой $\Delta t = 550$ мкс относительно лазерного импульса и является результатом воздействия на микрофон импульса давления, отраженного от поверхности параболоида вращения. Третий импульс с амплитудой U появляется еще с некоторой задержкой и соответствует импульсу давления, отраженному от поверхности параболического цилиндра и сфокусированному на микрофон параболоидом вращения. В эксперименте измеряется амплитуда ОА-сигнала U , которая связана с коэффициентом линейного поглощения k соотношением $U \sim \alpha_M k E$, где α_M – чувствительность микрофона; E – энергия лазерного импульса. В отсутствие поглощения в газе ОА-сигнал отсутствует, т.е. $U = 0$ [16, 17].

Исследуемая газовая смесь приготавливалась непосредственно в ОА-ячейке. Предварительно ячейка откачивалась до остаточного давления $P \leq 0,01$ мбар и промывалась азотом. После чего в ячейку из ампулы с водой для инъекций путем испарения напускался водяной пар, затем добавлялся азот. В эксперименте использовался азот производства ООО «ПГС-сервис» (99,996%, содержание H_2O не более $10^{-4}\%$). Давление газов измерялось с помощью вакуумметра DVR-5 (0,1–1100 мбар).

Результаты измерений и обсуждение

На рис. 2 в двойном логарифмическом масштабе представлены зависимости амплитуды ОА-сигнала, генерируемого в результате поглощения излучения 266 нм смесями водяного пара с азотом при общем давлении $P_{\text{общ}} = 250$ мбар, от энергии E (или интенсивности I) лазерных импульсов для нескольких значений парциального давления водяного пара P_{H_2O} .

Видно, что в области изменения интенсивности излучения от 0,5 до 10 МВт \cdot см $^{-2}$ для всех исследованных смесей амплитуда ОА-сигнала растет прямо пропорционально энергии (интенсивности) лазерных импульсов (коэффициент $B \approx 1$), что свидетельствует об однофотонном процессе поглощения, не связанном с диссоциацией молекул H_2O . Аналогичные зависимости были получены для смесей водяного пара с азотом при $P_{\text{общ}} = 500$ мбар.

На рис. 3 представлены зависимости величины $U/E \sim \alpha_M k$ от P_{H_2O} . В качестве доверительных интервалов приведены среднеквадратические ошибки линейной регрессии экспериментальных данных $U(E)$. Из рис. 3 видно, что поглощение увеличива-

ется с ростом парциального давления H_2O в области 0–5 мбар и почти не изменяется в области 5–10 мбар, превышая ОА-сигнал в чистом азоте всего лишь в 2 раза. Увеличение поглощения при переходе $P_{общ}$ от 500 к 250 мбар связано с изменением чувствительности микрофона [18].

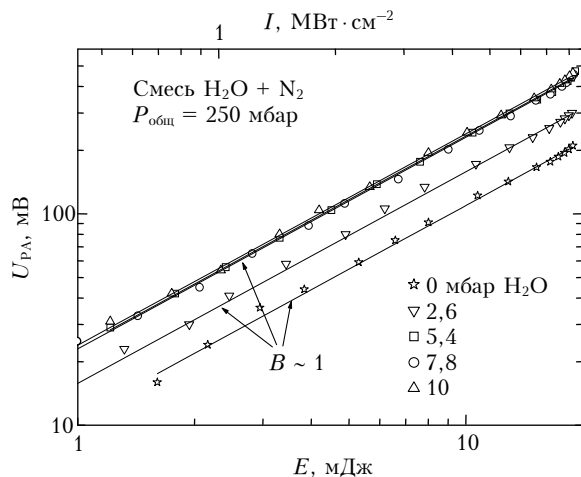


Рис. 2. Зависимость амплитуды ОА-сигнала, генерируемого в результате поглощения излучения 266 нм смесями водяного пара с азотом при общем давлении $P_{общ} = 250$ мбар, от энергии (интенсивности I) лазерных импульсов

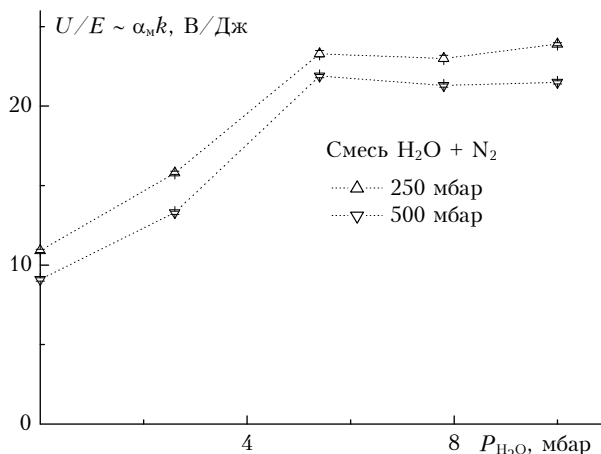


Рис. 3. Зависимости величины $U/E \sim \alpha_m k$ от P_{H_2O}

Применение ОА-метода с временным разрешением сигналов в исследованиях обычного однофотонного поглощения лазерных импульсов 694 нм водяным паром в смесях с азотом [19] показало линейность концентрационной характеристики $k(P_{H_2O})$ в широком динамическом диапазоне ($k \in 10^{-9} - 10^{-5} \text{ см}^{-1}$), соответствующем условиям экспериментов в УФ-области [1–9]. ОА-метод одинаково работает в УФ-, видимом и ИК-диапазонах спектра [18, 20]. Концентрационные характеристики, представленные на рис. 3, имеют явный нелинейный характер, который свидетельствует о том, что флуоресценцию атмосферы в спектральной области 270–400 нм [1–3], а также поглощение УФ-излучения в области 250–320 нм в атмосферном воздухе [4–8] нельзя

объяснить простым поглощением в «новой» [3] полосе водяного пара. Наблюдаемые в [1–9] флуоресценция атмосферного воздуха и поглощение УФ-излучения 250–320 нм в воздухе, вероятнее всего, связаны с наличием молекул органического происхождения, а водяной пар в процессе взаимодействия УФ-излучения с органикой выступает в качестве тушителя возбуждения этих молекул. Для проверки этого предположения целесообразно проведение самостоятельных экспериментов, что является предметом дальнейшей работы.

Таким образом, результаты ОА-измерений поглощения лазерных импульсов с длиной волны 266 нм смесями водяного пара с азотом в зависимости от интенсивности излучения (0,5–10 $\text{МВт} \cdot \text{см}^{-2}$) и парциального давления водяного пара (0–10 мбар) не позволяют объяснить флуоресценцию воздуха в области 270–400 нм и ослабление УФ-излучения в атмосферном воздухе поглощением в «новой» полосе водяного пара 250–320 нм.

Работа выполнена по Программе 22 фундаментальных исследований Президиума РАН и при частичной поддержке РФФИ (грант № 11-02-93112 НЦИЛ-а).

1. Климкин В.М., Федорищев В.Н. Лазерно-индуцированная континуальная полоса флуоресценции атмосферы // Оптика атмосфер. 1988. Т. 1, № 7. С. 72–76.
2. Климкин В.М., Федорищев В.Н. Лазерно-индуцированная флуоресценция паров H_2O // Оптика атмосфер. 1988. Т. 1, № 8. С. 26–30.
3. Климкин В.М., Федорищев В.Н. Новая полоса поглощения атмосферы в УФ-диапазоне спектра // Оптика атмосфер. 1989. Т. 2, № 2. С. 220–221.
4. Лукьяненко С.Ф., Новаковская Т.И., Потаткин И.Н. Исследование спектра поглощения паров H_2O в области 270–330 нм // Оптика атмосфер. 1989. Т. 2, № 7. С. 706–709.
5. Климкин В.М., Лукьяненко С.Ф., Потаткин И.Н., Федорищев В.Н. Исследование функции возбуждения флуоресценции паров H_2O // Оптика атмосфер. 1989. Т. 2, № 3. С. 322–323.
6. Лукьяненко С.Ф., Новаковская Т.И., Потаткин И.Н. Исследование поглощения паров H_2O в области 265...350 нм с помощью спектрофотометра на базе КСВУ-12М // Оптика атмосфер. 1990. Т. 3, № 11. С. 1190–1192.
7. Пономарев Ю.Н., Тырышкин И.С. Спектрофотометрический комплекс для измерения поглощения лазерного излучения ИК-, видимого и УФ-диапазонов молекулярными газами // Оптика атмосфер. и океана. 1993. Т. 6, № 4. С. 360–368.
8. 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 Physica Sinica. 1998. V. 7, N 3. P. 190–195.
9. Куряк А.Н., Макогон М.М. Флуоресценция атмосферы под действием излучения 5-й гармоники Nd:YAG-лазера (212,8 нм) // Оптика атмосфер. и океана. 2001. Т. 14, № 10. С. 950–952.
10. Зверева Н.А. Теоретическое описание фотодиссоционного спектра мономерной и димерной форм воды // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 91, № 1. С. 1–5.
11. Быков А.Д., Воронина С.С., Макогон М.М. Оценка поглощения излучения 0,27 мкм атмосферным водя-

- ным паром // Оптика атмосфер. и океана. 2003. Т. 16, № 4. С. 317–321.
12. Быков А.Д., Воронина С.С., Макогон М.М. Полоса поглощения водяного пара в области 270 нм: механизм переноса интенсивности // Оптика атмосфер. и океана. 2003. Т. 16, № 11. С. 998–1002.
 13. Bykov A.D., Voronina S.S., Makogon M.M. The water vapor 0.27 μm absorption band: Hypothesis of band strengthening // Proc. SPIE. 2003. V. 5311. P. 72–76.
 14. Макогон М.М. Спектральные характеристики водяного пара в УФ-области спектра // Оптика атмосфер. и океана. 2001. Т. 14, № 9. С. 764–775.
 15. 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.
 16. Tikhomirov A.B., Firsov K.M., Kozlov V.S., Panchenko M.V., Ponomarev Yu.N., Tikhomirov B.A. Investigation of spectral dependence of shortwave radiation absorption by ambient aerosol using time-resolved photoacoustic technique // Opt. Eng. 2005. V. 4, N 7. P. 071203-1–11.
 17. Киселев А.М., Пономарев Ю.Н., Степанов А.Н., Тихомиров А.Б., Тихомиров Б.А. Нелинейное поглощение фемтосекундных лазерных импульсов (800 нм) атмосферным воздухом и водяным паром // Квант. электрон. 2011. Т. 41, № 11. С. 976–979.
 18. Антипов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А. ОА-метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1984. 128 с.
 19. Тихомиров А.Б., Пташник И.В., Тихомиров Б.А. Измерения коэффициента континуального поглощения водяного пара в области 14400 см^{-1} (0,69 μm) // Оптика и спектроскопия. 2006. Т. 101, № 1. С. 86–96.
 20. Жаров В.П., Летохов В.С. Лазерная ОА-спектроскопия. М.: Наука, 1984. 320 с.

A.N. Kuryak, M.M. Makogon, Yu.N. Ponomarev, B.A. Tikhomirov. **Photo-acoustic measurements of UV laser pulses (266 nm) absorption in mixtures of water vapor with nitrogen.**

The results of photo-acoustic measurements of the laser pulses with a wavelength of 266 nm by water vapor mixed with nitrogen on laser radiation intensity are presented. The laser radiation intensity varies from 0.5 till 10 mW/cm^2 and water vapor partial pressure changes with 0–10 mbar. It is shown that with laser intensity increase the absorption is linear for H_2O partial pressure increase from 0 to 5 mbar and becomes rather stable at H_2O partial pressure increase from 5 till 10 mbar.