

В.Я. Агроскин, Г.К. Васильев, В.И. Гурьев

### МНОГОКАНАЛЬНАЯ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРЫ НА ЛИНИЯХ ИЗЛУЧЕНИЯ ФТОРВОДОРОДНОГО ЛАЗЕРА

Представлены результаты применения многоканальной безкюветной оптико-акустической методики для исследования спектральной зависимости поглощения излучения HF-лазера в атмосфере. Измерены сечения поглощения молекулами воды линий излучения лазера. Продемонстрированы возможности предложенной методики для обнаружения в атмосфере примесных газов (на примере  $N_2O$ ,  $CH_4$ ).

Использование HF(DF)-лазеров в задачах контроля атмосферы представляется перспективным вследствие наличия в спектре их излучения большого числа линий [1], а также в связи с тем, что большинство важных с точки зрения анализа примесей поглощают излучение данных лазеров [2]. Присущая газовым лазерам небольшая спектральная ширина линии генерации ( $\sim 0,01 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с ширинами характерных линий поглощения газовых примесей в атмосфере ( $\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$ ), а также высокая стабильность частоты делают их излучение эталонным в плане селективного детектирования поглощающих это излучение молекулярных примесей. В [1, 3] для определения сечений поглощения линий излучения HF-лазера различными газовыми примесями в воздухе нами применялась оптико-акустическая (ОА) методика. Было показано, что сечения поглощения на разных линиях HF-лазера для исследованных простых веществ могут отличаться на несколько порядков. Это позволяет (например, используя методику, разработанную в [4]) производить оптимальный выбор спектральных каналов для обнаружения конкретного вещества.

Настоящая статья посвящена разработке многоканальной ОА-методики для исследования спектральной зависимости поглощения излучения HF-лазера при его распространении в воздухе. При этом так же, как и в [5, 6], измерения проводились непосредственно в атмосферном воздухе без использования ОА-ячеек. Такие измерения, обладая меньшей чувствительностью, в ряде случаев практического применения имеют существенные преимущества, среди которых прежде всего следует отметить простоту технического решения анализатора, отсутствие влияния стенок кюветы на состав анализируемого газа и фонового ОА-сигнала от окон кюветы. Кроме этого, бескюветный многоканальный анализатор дает возможность проводить измерения без отбора пробы при быстроменяющихся во времени условиях в реальной атмосфере. Последнее, в свою очередь, позволяет оперативно принимать соответствующие меры.

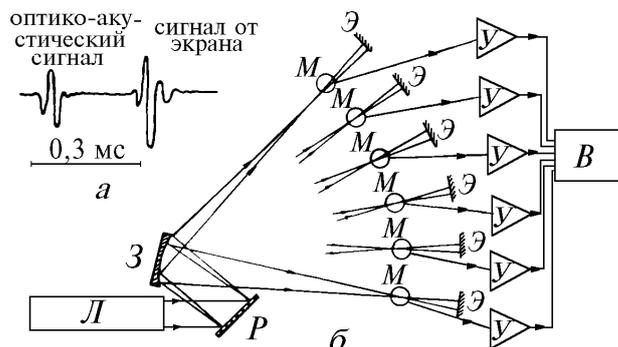


Рис. 1. Осциллограмма ОА-сигнала, регистрируемого микрофоном (а); схема ОА-анализатора (б): Л – лазер, Р – решетка, З – зеркало, М – микрофоны, Э – экраны, У – усилители, В – запоминающее устройство

Экспериментальная установка представляла 6-канальный ОА-анализатор атмосферного воздуха на основе импульсного химического HF-лазера, излучение которого состоит из примерно 30 индивидуальных колебательно-вращательных линий генерации, расположенных в

спектральном диапазоне 2,7–3,4 мкм. Энергия генерации в линию составляет  $< 0,1$  Дж при длительности импульса излучения около 1 мкс. Схема ОА-анализатора приведена на рис. 1.

Излучение лазера  $L$  с помощью дифракционной решетки  $P$  и сферического зеркала  $Z$  пространственно раскладывалось в спектр. В фокальной области зеркала помещались микрофоны  $M$ , которые регистрировали звуковой импульс, возникающий в воздухе при поглощении излучения лазера. Диаметры пучков излучения в области расположения микрофонов составляли примерно 0,5 см, а расстояние от оси пучка до микрофона 2 см. Чтобы исключить влияние сигналов от близко расположенных соседних линий, использовались экраны (на рис. 1. не показаны). На расстоянии около 10 см от микрофонов располагались мишени  $\mathcal{E}$ . Звуковой сигнал, возникающий при взаимодействии лазерного излучения с мишенью, использовался в качестве меры энергии генерации на соответствующей линии. Зависимость звукового сигнала от мишени с точностью почти 10% пропорциональна энергии генерации. Сигналы от микрофонов усиливались в блоке усилителей  $U$  и регистрировались в блоке запоминания  $B$ . В качестве приемников звукового сигнала использовались капсулы от микрофонов МКЭ-210, а запоминание осуществлялось с помощью осциллографов С8-9. На рис. 1,  $a$  приведена характерная осциллограмма звукового сигнала, регистрируемого микрофоном. Форма ОА-сигнала близка к рассчитанной в [7].

Вся регистрационная часть установки располагалась в отдельной камере (объем камеры приблизительно  $10 \text{ м}^3$ ), что позволяло подмешивать к воздуху различные газовые примеси. Исследования проводились с воздухом лабораторного помещения при температуре воздуха  $T = 294 \text{ К}$  и относительной влажности 40% (что соответствует концентрации молекул  $\text{H}_2\text{O} \sim 2,5 \cdot 10^{17}$  молек/см<sup>3</sup>). В этих условиях основной ( $> 98\%$ ) поглощающей примесью в атмосфере на линиях излучения НФ-лазера является вода [8].

Проводили несколько серий экспериментов, в каждой серии по 3–4 измерения. Между сериями часть микрофонов перестраивали на другие линии излучения. В результате измерения были проведены на 13 линиях излучения НФ-лазера. Как правило, разброс в измеряемых величинах ОА-сигналов от опыта к опыту не превышал 20%. Можно считать, что в условиях слабого поглощения величина коэффициента поглощения пропорциональна отношению ОА-сигнала от атмосферы к сигналу от мишени (отношение амплитуды первого импульса к амплитуде второго на рис. 1,  $a$ ).

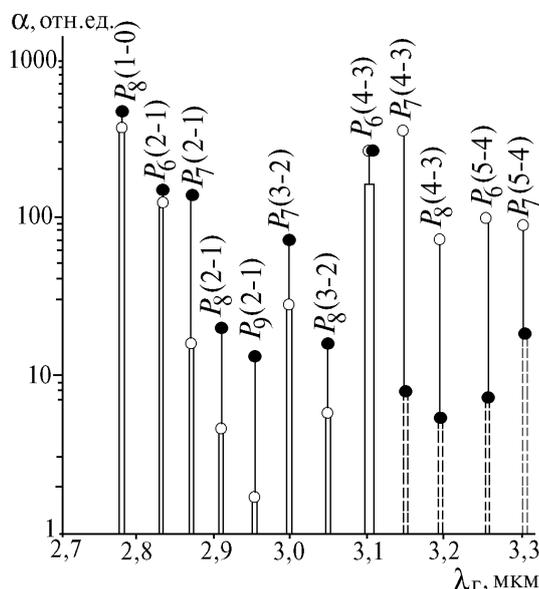


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения атмосферы: вертикальные столбики – воздух; темные кружки – воздух +  $\text{N}_2\text{O}$ ; светлые кружки – воздух +  $\text{CH}_4$

Полученные коэффициенты поглощения атмосферы в относительных единицах представлены на рис. 2 вертикальными столбиками. В условиях постоянства температуры и влажности величины коэффициентов поглощения пропорциональны сечениям поглощения молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, полученные на разных линиях излучения НФ-лазера относительные коэффициенты

поглощения могут быть соотнесены с сечениями поглощения молекул воды в атмосфере. Ранее сечения поглощения молекул  $H_2O$  в атмосфере на ряде линий излучения HF-лазера измерялись в [9–12], откуда следует, что наилучшее совпадение (разброс меньше 16%) измеренных сечений поглощения наблюдается для линии  $P_6(2-1)$  (таблица). В связи с этим было решено провести привязку полученных относительных результатов к абсолютным значениям сечений поглощения именно по этой линии. Рассчитанные таким образом абсолютные значения сечений поглощения молекул  $H_2O$  в атмосфере представлены в таблице. Сравнение полученных результатов с имеющимися литературными данными показывает их удовлетворительное совпадение.

Следует отметить, что для ряда линий излучения HF-лазера сечения поглощения составляют незначительную величину. Так, например, для линии  $P_9(2-1)$  в условиях нормальной атмосферы (50%-я влажность) сечение поглощения соответствует коэффициенту поглощения  $< 0,5 \text{ км}^{-1}$ . Такие линии излучения могут быть использованы для дистанционного мониторинга и, в частности, для решения задач локации, дистанционного определения фоновой концентрации молекул воды в атмосфере, а также для определения аэрозольных образований по спектрам их обратного рассеяния. Ситуация является еще более благоприятной в зимних условиях, когда абсолютная влажность в атмосфере существенно меньше, чем летом.

В ряде модельных экспериментов к атмосферному воздуху добавлялись небольшие количества примесных газов. В качестве таковых были выбраны закись азота ( $N_2O$ ) и сетевой газ, состоящий более чем на 97% из метана ( $CH_4$ ). Концентрация добавляемых газов равнялась приблизительно  $10^{17}$  молек/см<sup>3</sup>. Полученные в этих условиях коэффициенты поглощения для различных линий излучения представлены на рис. 2. Видно, что небольшие примесные добавки сильно изменяют спектральный ход атмосферного поглощения. Для  $N_2O$  наиболее характерно поглощение в спектральном диапазоне 2,85 – 3,00 мкм. При выбранной концентрации закись азота примерно в 10 раз сильнее поглощает излучение HF-лазера, чем атмосферный воздух. Для  $CH_4$  наиболее информативен диапазон 3,15 – 3,3 мкм. В этой области метан поглощает по крайней мере в 30 раз сильнее, чем атмосферный воздух. Оценки, проведенные по предложенной в [4] методике с использованием данных [1], показывают, что чувствительность определения молекул  $N_2O$  при использовании (при регистрации) линии излучения  $P_9(2-1)$  составляет около  $2,5 \cdot 10^{15}$  молек/см<sup>3</sup>, а молекул  $CH_4$  для линии  $P_7(4-3)$  приблизительно  $8 \cdot 10^{14}$  молек/см<sup>3</sup>. Полученные значения хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

Линия	Волновое число, см <sup>-1</sup> [13]	Сечения поглощения, $\sigma \cdot 10^{21}$ см <sup>2</sup>				
		Наст. работа	[9]	[11]	[10]	[12]
$P_8(1-0)$	3593,705	2,9			2,86	
$P_6(2-1)$	3531,170	1,03	1,01	0,98	1,19	0,95
$P_7(2-1)$	3483,653	0,14	0,5	0,32	0,18	0,14
$P_8(2-1)$	3434,993	0,041		0,13	0,034	0,02
$P_9(2-1)$	3385,250	0,016				
$P_7(3-2)$	3327,508	0,24				
$P_8(3-2)$	3280,576	0,05				
$P_9(3-2)$	3232,570	0,85				
$P_6(4-3)$	3219,426	1,45				
$P_7(4-3)$	3175,224	<0,10				
$P_8(4-3)$	3129,949	<0,06				
$P_6(5-4)$	3068,880	<0,09				
$P_7(5-4)$	3026,272	<0,2				

Проведенные эксперименты показывают, что предложенная многоканальная оптико-акустическая методика позволяет оперативно идентифицировать газовые примеси в воздухе. Вследствие высокого уровня фонового сигнала от паров воды в области излучения HF-лазера чувствительность методики (при его использовании) позволяет проводить анализ атмосферы при достаточно высоких концентрациях примесей, например, в местах их выбросов в атмосферу. Возможности методики, с точки зрения чувствительности и многообразия определяемых веществ, могут быть существенно расширены за счет использования в качестве излучателя многочастот-

ных DF-, CO-, CO<sub>2</sub>-лазеров. Принципиальных ограничений для этого нет. Оценки показывают, что при использовании DF-лазера многоканальная ОА-методика позволяет определять такие вещества, как N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, на уровне, близком к фоновому содержанию их в атмосфере.

В заключение следует отметить, что в области минимального поглощения атмосферой основным мешающим фактором в наших экспериментах являлся паразитный шум помещения (шум приборов). Борьба с шумовым фактором может быть осуществлена за счет использования резонансных усилителей, а также за счет удаления микрофонного блока анализатора от источника шума. Все это приведет к заметному повышению чувствительности методики. Кроме того, проведение измерений при более низких температурах (уменьшение концентрации молекул водорода в атмосфере) также увеличит чувствительность методики.

1. Агроскин В.Я., Васильев Г.К., Гурьев В.И., Татарнинова Э.Е. // ЖПС. 1989. Т. 44. №6. С. 953–957.
2. Sigrist M.W., Verneeger S., Meger P.L., In Photoacoustic, Photothermal and Photochemical processes in gases. Berlin, 1989. P. 173–211.
3. Агроскин В.Я., Васильев Г.К., Гурьев В.И. // ЖПС. 1989. Т. 51. №1. С. 33–35.
4. Мицель А.А. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 9. С. 978–985. Катаев М.Ю., Мицель А.А. // Там же. С. 986–994.
5. Колосов В.В., Кузиковский А.В. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. N 3. С. 57–60.
6. Воробьев В.В., Мякинин В.А., Лоткова Э.Н., Дубовский П.Е. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. N 5. С. 513–517.
7. Афанасьева Л.Л., Чистякова Л.К. // Оптика атмосферы. 1991. Т. 4. N 6. С. 563–569.
8. Зуев В.Е. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере. М.: Сов. радио. 1970. 496 с.
9. Tonniben A., Wanner I., Roth K.W., Walther H. // Appl. Phys. 1979. V. 18. N 3. P. 297–304.
10. Watkins W.R., Spellicy R.L., White K.Q. et al. // Appl. Opt. 1979. V. 18. N 10. P. 1582–1589.
11. Bertrand L., Monchalin J.-P., Corriveau R. // Appl. Opt. 1983. V. 22. N 20. P. 3148–3149.
12. Spellicy R.L., Crow L.J., White K.O. ASL-TR-0099 U.S. Army Electronics Command, White Sands Missile Range, N.M.
13. Sengupta U.K., Das P.K., Narahari Rao K. // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 74. N 2. P. 322–326.

Институт химической физики  
РАН, г. Черноголовка

Поступила в редакцию  
1 февраля 1994 г.

V.Ya. Agroskin, G.K. Vasil'ev, V.I. Gur'ev. **Multichannel Opto-acoustic Spectroscopy of the Atmosphere at HF-Laser Radiation Lines.**

The paper presents results of using a multichannel optoacoustic method for investigation of the spectral absorptivity of the HF-laser radiation in the atmosphere (without a cell). The cross-sections of the laser radiation lines absorption by molecules of water have been measured. The applicability of the method to detection of impurities gases (N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>) in the atmosphere is shown.