

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 533.9.082.5

Комплекс импульсных оптико-акустических лазерных спектрометров с временным разрешением сигналов

А.Б. Тихомиров, Б.А. Тихомиров*

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

Поступила в редакцию 30.10.2015 г.

Создан комплекс оптико-акустических спектрометров с импульсными лазерами УФ, видимого и ближнего ИК-диапазонов спектра, который позволяет регистрировать слабое аэрозольное и молекулярное поглощение в атмосферном воздухе. Основой спектрометров является оптико-акустический детектор с временным разрешением сигналов и встроенным акустическим концентратором, состоящим из двух параболических зеркал. Детектор характеризуется высокой чувствительностью (минимальное измеряемое значение коэффициента поглощения при энергии лазерного импульса 50 мДж и радиусе лазерного пучка 1,5 мм достигает $\sim 10^{-9} \text{ см}^{-1}$) и отсутствием фоновых сигналов, связанных с поглощением излучения на внутренней поверхности оптико-акустической камеры. Приведены примеры измерений характеристик неселективного молекулярного и аэрозольного поглощения в газах и атмосферном воздухе, в том числе нелинейного поглощения мощных фемтосекундных лазерных импульсов.

Ключевые слова: лазерный оптико-акустический спектрометр, фоновый сигнал, временное разрешение, атмосферный воздух, неселективное поглощение; laser photoacoustic spectrometer, background signal, time resolution, atmospheric air, non-selective absorption.

Введение

В связи с потеплением климата на Земле в последние десятилетия еще большее внимание стало уделяться исследованиям молекулярного и аэрозольного поглощения солнечного излучения в атмосфере. Объектами исследований традиционно являются парниковые газы (водяной пар, углекислый газ, метан). Значительно расширилось количество наблюдений и экспериментов, направленных на установление роли в поглощении коротковолнового излучения атмосферными аэрозольными частицами, являющимися продуктами неполного сгорания разных видов топлива и пожаров. Созданные спектрометры с пороговой чувствительностью $k_{\min} \sim 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ позволяют исследовать очень слабое, в том числе неселективное, молекулярное и аэрозольное поглощение излучения в атмосферном воздухе.

Согласно литературным данным (см., например, [1]), аэрозольное поглощение в приземном воздухе связано, главным образом, с содержащими сажу частицами (soot, black carbon, BC) и на длине волны $\lambda = 550 \text{ нм}$ характеризуется эффективностью поглощения $\sigma = k/M_S = 10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, где M_S — массовое содержание сажевых частиц, которое варьирует около средней величины $10^{-6} \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$ [2, 3]. Среднему значению M_S соответствует величина коэффициента поглощения $k = 10^{-5} \text{ м}^{-1}$ (10^{-7} см^{-1}).

Согласно полуэмпирической модели континуума MT_CKD [4, 5], рассчитанное с использованием базы данных HITRAN [6] континуальное поглощение водяного пара в полосах поглощения видимого и ближнего ИК ($< 1200 \text{ нм}$) диапазонов спектра сравнимо с аэрозольным поглощением, а в окнах прозрачности оно уменьшается примерно на 3 порядка [7]. Из вышесказанного следует, что для экспериментальных исследований аэрозольного поглощения и континуума водяного пара в ближнем ИК и видимом диапазонах спектра требуется спектральная аппаратура с пороговой чувствительностью по коэффициенту поглощения $k_{\min} \leq 10^{-9} \text{ см}^{-1}$.

Экспериментальные исследования континуального поглощения водяного пара в инфракрасной области спектра в настоящее время наиболее часто проводятся методом внутрирезонаторного затухания (CRD) [8–10] и методом Фурье-спектрометрии (см., например, [11]), которые характеризуются высокой чувствительностью. В спектральной области 1500–1700 нм авторами [11] достигнута пороговая чувствительность по коэффициенту поглощения (стабильность базовой линии CRD-спектрометра) величиной $k_{\min} < 10^{-10} \text{ см}^{-1}$. Фурье-спектрометр с длиной оптического пути $> 1 \text{ км}$ в многоходовой 30-метровой ювете позволил достигнуть в области около 1070 нм предельной величины $k_{\min} = 7,1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ [12]. Однако данные о коэффициенте континуального поглощения (ККП) в окне прозрачности атмосферы 1600 нм, полученные методом CRD [10], примерно на 2 порядка меньше значений, полученных на Фурье-спектрометре [11].

* Алексей Борисович Тихомиров (a9hai@iao.ru); Борис Александрович Тихомиров (bat@iao.ru).

К недостаткам методов измерения поглощения с использованием многоходовых кювет следует отнести зависимость коэффициента отражения зеркал от давления водяного пара в кювете. Этот факт хорошо проиллюстрирован рис. 6 из работы [10]. При уменьшении давления водяного пара после его напуска в кювету примерно на 10% адсорбция молекул H_2O на зеркалах приводит к увеличению регистрируемого коэффициента поглощения на величину $\Delta k \approx 10^{-8} \text{ см}^{-1}$, которая сравнима с ККП (в центре окна прозрачности атмосферы 1600 нм Δk превышает ККП, соответствующий модели МТ_СКД, на порядок).

Измерения коэффициентов аэрозольного поглощения в атмосфере в последнее время осуществляются с помощью резонансных оптико-акустических (ОА) спектрометров (ОАС) с твердотельными, в том числе диодными, лазерами [1, 3]. Одним из главных преимуществ ОА-метода является высокая чувствительность [13, 14], что позволяет исследовать поглощательные свойства аэрозольных частиц, находящихся непосредственно в атмосферном воздухе. За последние 20 лет Arnott и его коллегами (см. [1] и список литературы в ней) выполнен большой цикл ОА-измерений поглощательных характеристик атмосферных аэрозолей в лабораторных и полевых условиях. Ими разработана конструкция проточного резонансного ОА-детектора (ОАД) с $k_{\min} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$, позволяющая исключить влияние фоновых ОА-сигналов, обусловленных поглощением излучения окнами. К недостаткам ОА-техники с камерами небольшого диаметра следует отнести наличие фоновых сигналов, связанных с поглощением рассеянного излучения стенками камеры. В экспериментах с воздухом, содержащим аэрозоль, рассеяние излучения происходит не только на окнах, но и в самом воздухе. В этом случае данные о коэффициенте аэрозольного поглощения будут завышены [15].

Влияние помех, обусловленных поглощением рассеянного излучения стенками ОА-камеры, устраняется в ОА-камере с временным разрешением сигналов (TROA-метод) [16]. В камере больших, по сравнению с расстоянием от лазерного пучка до микрофона, размеров фоновые сигналы от поглощения рассеянного излучения на внутренней поверхности камеры приходят на микрофон с большой задержкой относительно полезного сигнала, что позволяет регистрировать полезный сигнал от поглощения в газе в отсутствие помех.

В настоящей статье обсуждаются результаты работы по созданию комплекса импульсных спектрометров, общим элементом в которых является ОАД с временным разрешением сигналов. Представлены технические характеристики ОАС с импульсными лазерами УФ, видимого и ближнего ИК-диапазонов спектра. Приводятся и обсуждаются результаты некоторых экспериментальных исследований слабого молекулярного и аэрозольного поглощения в атмосфере, в том числе нелинейного поглощения фемто-секундных лазерных импульсов.

Генерация импульсного ОА-сигнала в нерезонансном ОАД и ОАД с временным разрешением сигналов

В лазерной спектроскопии газовых сред эксперименты проводятся с использованием нескольких модификаций ОАД. На рис. 1 схематически изображены нерезонансный ОАД [13, 14] (рис. 1, а) и ОАД с временным разрешением сигналов [16] (рис. 1, б).

Длина цилиндрической камеры ОАД нерезонансного типа намного больше ее диаметра, т.е. $L \gg d$. В наших экспериментах $L = 11 \text{ см}$, $d = 1,5 \text{ см}$. Для регистрации сигнала давления $p(t)$ в середине камеры в стенку вмонтирован конденсаторный микрофон. Расстояние от центра лазерного пучка до микрофона $r \sim 1 \text{ см}$.

Процесс генерации ОА-сигналов в камере нерезонансного ОАД детально рассмотрен в [13]. Необходимо отметить, что такая конструкция ОАД наиболее часто применялась в экспериментах с непрерывным амплитудно-модулированным излучением. При распространении излучения в ОА-камере генерируется полезный сигнал давления в результате поглощения излучения в газе и фоновый сигнал вследствие поглощения рассеянного излучения на внутренней поверхности камеры, т.е. электрический сигнал нерезонансного ОАД $U(t)$ включает в себя полезный $U_n(t)$ и фоновый $U_\phi(t)$ сигналы:

$$U(t) = U_n(t) + U_\phi(t). \quad (1)$$

При $k \ll 1$ амплитуда полезного сигнала определяется соотношением $U_n^{\max} = \alpha_n kW$ [13, 14], где α_n — коэффициент преобразования поглощенной в газе мощности излучения $W_n = kW \ll W$ в ОА-сигнал (чувствительность ОАД), W — мощность излучения. Поскольку полезный и фоновый сигналы в нерезонансном ОАД имеют одинаковую (тепловую) природу [13], то в камерах с малым диаметром даже при относительно высоких частотах модуляции излучения их не удается разделить друг от друга. Амплитуда фонового сигнала также прямо пропорциональна W [14]. В этом случае амплитуду сигнала нерезонансного ОАД $U(t)$ можно представить в виде

$$U^{\max} = (\alpha_n k + \alpha_\phi k_p)W, \quad (2)$$

где $k_p W$ — мощность излучения рассеянного и затем поглощенного на внутренней поверхности камеры; α_ϕ — коэффициент преобразования мощности рассеянного излучения в ОА-сигнал. Фоновый сигнал слабо зависит от длины волны. В регистрируемых спектрах поглощения фоновый сигнал приводит к появлению подложки, которая ошибочно может идентифицироваться как неселективное поглощение в исследуемом образце. Величина этой подложки зависит от материала камеры, обработки ее внутренней поверхности и состояния оптических окон. При поглощении в камере нерезонансного ОАД короткого лазерного импульса наряду с «тепловыми» сигналами генерируются «звуковые» (полезный и фоновый) сигналы, возникающие в результате

многократного переотражения исходных импульсов давления от стенок и окон [13, 14]. Если в качестве датчика использовать низкочастотные микрофоны, то все сигналы (полезные и фоновые) будут вносить свой вклад в амплитуду сигнала U^{\max} , для которой в формуле (2) вместо мощности излучения W необходимо поставить энергию лазерного импульса E . В металлической камере с газом атмосферного давления фоновый сигнал сравним с полезным сигналом от поглощения величиной $k = 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ [13, 14].

Камера ОАД с временным разрешением сигналов имеет размеры $L \sim d \gg r$. В наших экспериментах $L = 25 \text{ см}$, $d = 20 \text{ см}$. Генерация сигнала $p(r, t)$ в камере таких размеров эквивалентна его генерации в открытом пространстве. Математическое выражение для сигнала давления $p(r, t)$, генерируемого в результате поглощения лазерного импульса с гауссовым распределением интенсивности в открытом пространстве, получено в [17] и имеет следующий вид:

$$p(r, t) = \frac{kE}{(2\pi\varepsilon)^{3/2}} \left(\frac{v}{r}\right)^{1/2} \frac{\beta}{C_p} F(x), \quad (3)$$

где $\varepsilon = \sqrt{\tau^2 + 2\omega_0^2/v^2}$. Величина τ связана с длительностью импульса излучения на полувысоте $\tau_{0,5}$ соотношением $\tau_{0,5} = \tau\sqrt{\ln 2}$; ω_0 — радиус лазерного пучка, при котором интенсивность излучения уменьшается в e^2 раз; C_p и β — удельная теплоемкость при постоянном давлении и объемный коэффициент расширения газа соответственно; v — скорость звука. Функция $F(x)$, где $x = (t - r/v)/\varepsilon$, характеризует временную зависимость акустического сигнала, включающего в себя положительную (импульс сжатия) и отрицательную (импульс разряжения) составляющие, и в максимуме и минимуме принимает значения $F(x_+) \approx 1,5926$ и $F(x_-) \approx -0,7318$ соответственно [18].

Оциллограммы электрических сигналов $U(t)$, регистрируемые микрофоном МК-301 (полоса частот Δf до 100 кГц), установленным внутри разных камер, представлены на рис. 1, *в*, *з*. Форма нормированного микрофонного сигнала $U(t)/U^{\max}$ для ОАД с временным разрешением (см. рис. 1, *з*) хорошо согласуется с формой нормированного сигнала давления $p(r, t)/p^{\max}$, рассчитанного по формуле (3). Длительность импульса сжатия (FWHM) микрофонного сигнала $\tau_c = 5,7 \text{ мкс}$ хорошо согласуется с $\tau_c = 5,6 \text{ мкс}$, рассчитанным по формуле [17]:

$$\tau_c \approx 1,316\varepsilon. \quad (4)$$

Для нерезонансной камеры форма микрофонного сигнала $U(t)$ (сплошная кривая на рис. 1, *в*) качественно соответствует выводам монографии [13]. На фоне «теплого» сигнала (штрихпунктир) наблюдаются звуковые составляющие. Так, в форме экспериментального сигнала (сплошная кривая) хорошо выражены высокочастотные колебания давления газа в радиальном направлении. Если экспериментальный сигнал пропустить через фильтр с полосой $\Delta f = 0 \div 5 \text{ кГц}$, то в форме сигнала (на рис. 1, *в* представлен штрихами) проявятся низкочастотные колебания, соответствующие двукратному прохож-

дению звука между окном и микрофоном. Сигнал аналогичной формы наблюдался в наших более ранних экспериментах (см., например, [18]), где использовались самодельные микрофоны большого диаметра.

Поглощение, регистрируемое с помощью разных модификаций ОАД

Фрагменты спектра поглощения водяного пара в области перестройки длины волны (волнового числа ν) излучения импульсного лазера на рубине, полученные в эксперименте с помощью двух модификаций ОАД и методом счета, представлены на рис. 1, *д*, *е*. Результаты измерений показаны кружками, сплошные кривые — данные расчета селективной составляющей коэффициента поглощения водяного пара методом LBL [19]. На левой шкале отложены значения $A = U^{\max}/E$ с нормировкой на ее значение в центре линии поглощения водяного пара 694,380 нм. Данная шкала применима ко всем экспериментальным результатам, представленным на рис. 1, *д*, *е*. Правая шкала отражает величину коэффициента поглощения и применима для спектров, полученных с помощью ОАД с временным разрешением сигналов и по результатам вычислений.

Из рис. 1, *д*, *е* следует, что экспериментальные спектры, полученные с помощью ОАД с временным разрешением сигналов, хорошо согласуются с расчетными спектрами селективного поглощения как для смеси водяного пара с воздухом, так и для водяного пара без буферного газа. Некоторое превышение экспериментальных точек над расчетной кривой, наблюдаемое на рис. 1, *д* между линиями поглощения, связано с неучтенным в вычислениях непрерывным H_2O (подробнее см. [20]). Вклад от непрерывного поглощения H_2O (self-continuum [5]) на рис. 1, *е* не просматривается. Экспериментальные спектры, полученные с помощью нерезонансного ОАД, представлены на рис. 1, *д*, *е* темными кружками. В этом случае наблюдаются вклады от фона, значения которых в единицах коэффициента поглощения уменьшаются от $k \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ для смеси водяного пара с воздухом (см. рис. 1, *д*) до $k \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ для водяного пара без уширения буферным газом (см. рис. 1, *е*).

Из вышеизложенного следует вывод, что применение ОАД с временным разрешением сигналов позволяет избавиться от фоновых сигналов, т.е. от помех из-за поглощения излучения на внутренней поверхности ОА-камеры, и регистрировать поглощение в исследуемом газе на нулевой подложке с сохранением высокой чувствительности ОАС.

ОАД с временным разрешением и акустическим концентратором

Первые эксперименты с применением ОАД (см. рис. 1, *б*) были рассмотрены в работах [21, 22]. В [21] исследовалось поглощение излучения 4-й гармоники

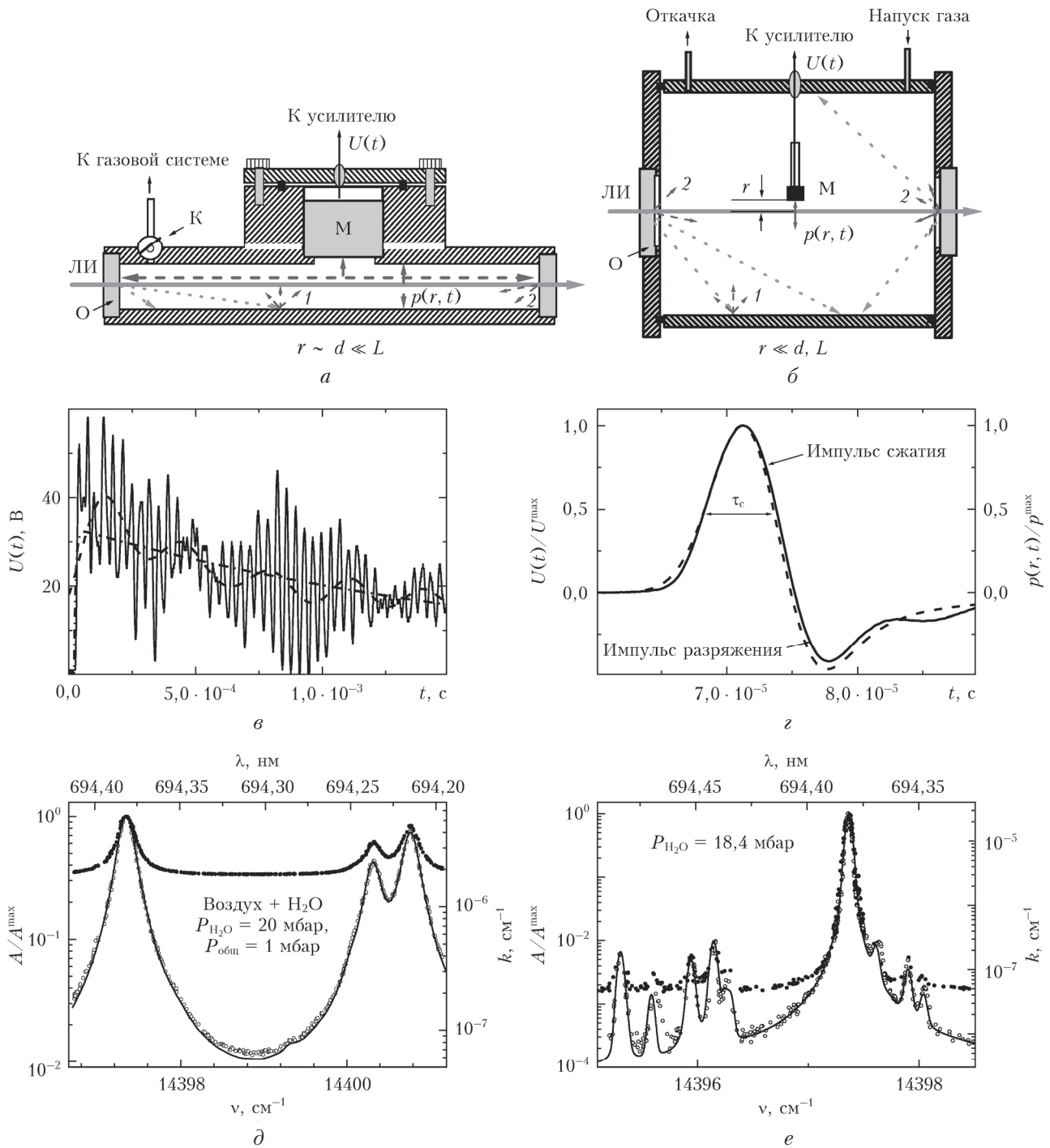


Рис. 1. Схематическое устройство: а – нерезонансного ОАД; б – ОАД с временным разрешением сигналов. М – микрофон, О – оптическое окно, ЛИ – лазерное излучение, К – кран. Цифрами обозначены источники фоновых сигналов от стенок ОА-камеры (1) и оптических окон (2); пунктирными стрелками – рассеянное излучение; штриховыми стрелками – акустические сигналы; в – временная развертка электрического сигнала $U(t)$ нерезонансного ОАД при давлении воздуха $P_{\text{возд}} = 1$ бар: сплошная кривая – сигнал, регистрируемый микрофоном МК-301, штрихпунктирная линия – аналог (см. текст) сигнала $U(t)$ самодельного микрофона с $\Delta f = 5$ кГц, штриховая – аналог теплового сигнала; г – временная развертка нормированного сигнала $U(t)/U^{\max}$ (сплошная кривая) ОАД с временным разрешением (микрофон МК-301) и форма нормированного сигнала давления $p(r, t)/p^{\max}$ (штриховая), рассчитанного по формуле (3). $P_{\text{возд}} = 1$ бар, $w_0 = 1$ мм, $r = 24$ мм, $v = 334$ м \cdot с $^{-1}$; д, е – фрагменты спектра поглощения водяного пара в области генерации рубинового лазера: водяной пар в смеси с воздухом (д) и водяной пар без буферного газа (е). Сплошная линия – результат расчета методом LBL с использованием базы данных HITRAN [6]. Экспериментальные данные (•) (е) получены с помощью ОАД с акустическим концентратором

YAG-лазера ($\lambda = 266$ нм) бинарными смесями водяного пара с азотом, воздухом, аргонном и водородом. Эксперименты [22], направленные на измерения ККП водяного пара в бинарных смесях с азотом в микрокне прозрачности 694,30 нм, позволили впервые измерить величину селективной составляющей коэффициента поглощения. Определить ККП не удалось из-за большой пороговой чувствительности k_{\min} ОАС, которая составляла $\sim 10^{-8}$ см $^{-1}$.

В последующих экспериментах [23] в камеру ОАД для увеличения чувствительности был вмонтирован акустический концентратор, состоящий из двух параболических зеркал. Схема и общий вид ОАД с концентратором демонстрируются на рис. 2, а, б. Детектор функционирует следующим образом. В результате поглощения излучения генерируется импульс давления с цилиндрическим волновым фронтом. После отражения от поверхности параболического цилиндра с фокусным расстоянием 1 см импульс давления направляется на параболоид вращения с фокусным расстоянием 10 см. В фокусе параболоида вращения размещается микрофон, регистрирующий усиленный импульс давления.

На рис. 2, в приведена осциллограмма электрического сигнала ОАД с концентратором и микрофоном МК-221. На осциллограмме видны три импульса. Первый (1) по времени импульс с амплитудой $U_{\text{пр}}$ соответствует воздействию на микрофон импульса давления, распространяющегося из освещенной излучением области. Второй (2), более слабый, импульс появляется с задержкой ~ 550 мкс от начала развертки и является результатом воздействия на микрофон импульса давления, отраженного от поверхности параболоида вращения. И наконец, третий (3) импульс с амплитудой $U_{\text{отр}}$ появляется еще с некоторой задержкой и соответствует импульсу давления, отраженному от поверхности параболического цилиндра и сфокусированному на микрофон параболоидом вращения.

На рис. 2, г представлена корреляция между $U_{\text{отр}}$ и $U_{\text{пр}}$ при совмещении оси лазерного пучка с осью параболического цилиндра. Видно, что переход в измерениях от $U_{\text{пр}}$ к $U_{\text{отр}}$ позволяет увеличить чувствительность ОАС более чем в 6 раз. Относительно ОАД без концентратора [23], в котором расстояние от центра лазерного пучка до микрофона

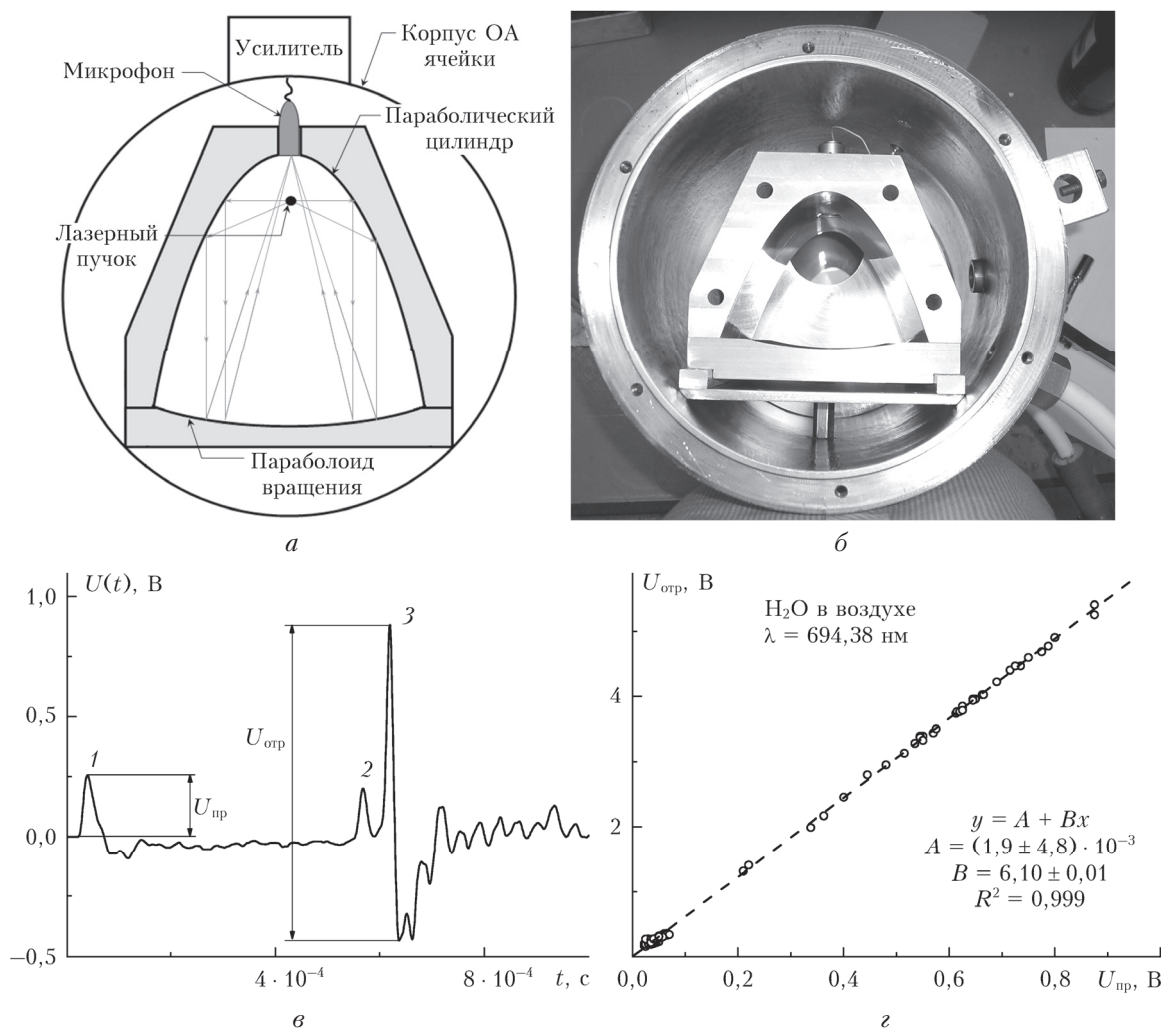


Рис. 2. Схема (а) и общий вид (б) ОАД с акустическим концентратором; осциллограмма сигнала $U(t)$ на выходе усилителя в ОАД с микрофоном МК-221 (в); корреляция между амплитудами $U_{\text{отр}}$ и $U_{\text{пр}}$ (г)

$r \approx 2,5$ см, применение концентратора и уменьшение r до 1 см позволили увеличить чувствительность ОАС на порядок и довести минимально регистрируемый коэффициент поглощения до $k_{\min} \sim 10^{-9}$ см $^{-1}$ (при $E = 50$ мДж и $w_0 = 1,5$ мм).

Методические вопросы ОА-измерений

На основе ОАД с концентратором были созданы TROA-спектрометры с лазерами, генерирующими наносекундные и фемтосекундные импульсы в УФ, видимом и ближнем ИК-областях спектра. Детальное описание работы и схемы спектрометров можно найти в [20, 24]. В настоящем разделе акцентируем внимание на отдельных методических вопросах ОА-измерений слабого молекулярного и аэрозольного поглощения в газовых смесях и воздухе.

Спектры молекулярных газов включают в себя селективную (вклад от спектральных линий поглощения) и неселективную (континуальное поглощение) составляющие. Селективная составляющая определяется из подгонки расчетных и экспериментальных контуров линий поглощения друг к другу (см., например, [10, 11, 21]). Разница между экспериментальными и расчетными спектрами относится к континуальному поглощению (см., например, [11]). Определение величины ККП часто бывает затруднительным из-за влияния аппаратных эффектов, рассеяния излучения, поглощения примесями и т.п. В качестве примеров аппаратных эффектов можно назвать ослабление излучения молекулами водяного пара, адсорбированными на отражающей поверхности зеркал в многоходовой кювете [10], или обсуждаемые выше фоновые ОА-сигналы.

В отличие от техники измерений неселективного поглощения в многоходовых кюветах или на длинных атмосферных трассах, ОАД с временным разрешением сигналов позволяет избавиться от влияния рассеяния излучения на результаты измерений коэффициентов поглощения, поскольку амплитуда ОА-сигнала прямо пропорциональна поглощенной энергии лазерного импульса. Кроме того, длина ОА-камеры мала и излучение проходит через камеру практически без ослабления. Влияние аппаратных фоновых сигналов устраняется благодаря их разделению с полезным сигналом во времени. Исключение вклада от поглощения примесями может производиться несколькими способами. Например, в наших ОА-измерениях характеристик аэрозольного поглощения в атмосферном воздухе [23, 24] в качестве примеси выступают водяной пар (694 нм) и NO $_2$ (532 нм). Их вклад в ОА-сигнал определяется и затем исключается [24] в результате забора проб воздуха через аэрозольный фильтр. В измерениях ККП водяного пара в атмосферном воздухе эксперименты [20, 25] проводились с газами (азот, синтетический воздух) высокой степени чистоты (до 99,999%).

Для уменьшения порога измеряемого коэффициента поглощения путем увеличения энергии лазерного импульса E или уменьшения радиуса пучка w_0 [см. выражение (3)] существуют ограничения.

На рис. 3 представлены зависимости чувствительности TROA-спектрометра α_n (рис. 3, а) и длительности импульса сжатия ОА-сигнала τ_c (рис. 3, б) от радиуса лазерного пучка w_0 для атмосферного воздуха, содержащего в качестве поглощающего вещества водяной пар и сажевый аэрозоль. Также на рис. 3 показаны кривые зависимостей от w_0 амплитуды сигнала давления p^+ и τ_c , рассчитанные с использованием формул (3) и (4). Понятно, что в отличие от экспериментальных данных расчетные кривые не учитывают влияние микрофона. Совмещение экспериментальных и расчетных зависимостей на рис. 3, а в области $w_0 > 1$ мм сделано путем простого умножения p^+ на постоянный коэффициент. Изменение радиуса w_0 в эксперименте осуществлялось путем продольного перемещения длиннофокусной линзы относительно камеры ОАД.

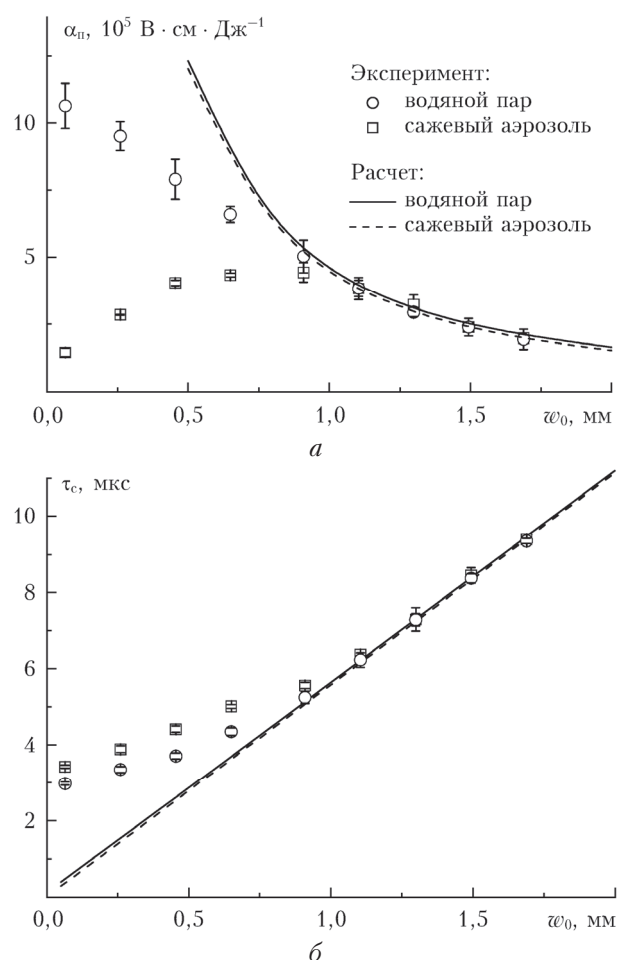


Рис. 3. Чувствительность TROA-спектрометра α_n (а) и длительность импульса сжатия τ_c (б) в зависимости от радиуса лазерного пучка w_0 . Энергия импульса излучения рубинового лазера $E = 30$ мДж. В камере ОАД находится воздух при атмосферном давлении с поглощающими компонентами: водяным паром или сажевым аэрозолем. Для наглядности расчетные кривые для водяного пара слегка сдвинуты вверх

Различия между экспериментальными и расчетными данными на рис. 3 в области $w_0 \leq 1$ мм обусловлены следующими факторами. С уменьшением

ω_0 микрофон перестает корректно воспроизводить форму ОА-импульса давления. Для водяного пара в воздухе чувствительность α_n уменьшается, а длительность импульса сжатия τ_c увеличивается с уменьшением ω_0 относительно их расчетных значений вследствие ограничения полосы рабочих частот микрофона. В экспериментах с сажевым аэрозолем уменьшение ω_0 приводит к увеличению плотности энергии лазерного излучения и разрушению аэрозольных частиц и, соответственно, к дополнительному уменьшению чувствительности α_n . Если сравнивать экспериментальные кривые для сажевого аэрозоля и водяного пара между собой, то можно видеть, что эффект разрушения аэрозольных частиц ярче выражен для $\alpha_n(\omega_0)$, чем для $\tau_c(\omega_0)$.

Из сравнения зависимостей α_n и τ_c от (ω_0) следует, что для энергии наносекундных лазерных импульсов с $E = 30$ мДж калибровку ОАС по известному поглощению излучения водяного пара и дальнейшие измерения коэффициентов аэрозольного поглощения в атмосферном воздухе необходимо проводить при радиусе лазерного пучка $\omega_0 \geq 1,2$ мм.

Отметим, что чувствительность микрофона МК-221 (50 мВ/Па) на порядок превышает чувствительность микрофона МК-301 (5 мВ/Па), поэтому большинство наших экспериментов по исследованию неселективного аэрозольного поглощения [23, 24], континуума водяного пара [20, 25] и нелинейного поглощения фемтосекундных импульсов [26–31] производились с микрофоном МК-221 при $\omega_0 = 1,5 \div 2,5$ мм.

Результаты ОА-измерений слабого молекулярного и аэрозольного поглощения и характеристики TROA-спектрометров

С помощью созданных TROA-спектрометров рассмотрена спектральная зависимость эффективности аэрозольного поглощения в приземной атмосфере (измерения на трех длинах волн: 532, 694 и 1064 нм). Впервые измерена величина ККП водяного пара в видимой области спектра (694 нм). Уточнялась природа полосы поглощения водяного пара в УФ-области спектра (266 нм). Исследовалось нелинейное поглощение мощных фемтосекундных лазерных импульсов (248, 744 и 800 нм). Отдельные результаты этих экспериментов приводятся и обсуждаются ниже.

На рис. 4 представлены результаты измерений коэффициентов аэрозольного (рис. 4, а) и молекулярного поглощения наносекундных (рис. 4, б, в) и фемтосекундных (рис. 4, г) лазерных импульсов в видимом, УФ и ближнем ИК-диапазонах спектра. (Ссылки на работы, в которых были получены графики, приводятся в подписях к рисункам.)

Из рис. 4, а видно, что коэффициент аэрозольного поглощения, равный $10^{-8} \div 10^{-7}$ см⁻¹, хорошо коррелирует с массовой концентрацией ВС в атмосферном воздухе M_S , синхронно измеряемой аэталометром [23].

Коэффициент поглощения излучения (694,3 нм) водяным паром в смесях с азотом прямо пропорционален парциальному давлению водяного пара (см. рис. 4, б). При $P_{H_2O} = 0$ мбар поглощение отсутствует, т.е. TROA-спектрометр регистрирует поглощение в исследуемом образце в отсутствие фоновых помех. Определенная из результатов измерений и расчета (см. рис. 4, б) величина ККП $k_{\text{конт}} = (5,3 \pm 1,8) \cdot 10^{-10}$ см⁻¹ · мбар⁻¹ лучше всего соответствует его значению, рассчитанному по модели континуума MT_CKD [20]. Погрешность определения $k_{\text{конт}}$ составляет 34%.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 4, в, позволили сделать заключение о том, что поглощение УФ лазерных импульсов (266 нм) не связано с «новой полосой поглощения водяного пара» (подробнее см. [31]).

На рис. 4, г результаты измерений коэффициента нелинейного поглощения широкополосных фемтосекундных лазерных импульсов с центральной длиной волны $\lambda = 800$ нм в молекулярных газах и воздухе демонстрируют линейную зависимость k от E , что согласуется с моделью нелинейного поглощения с показателем нелинейности $n = 2$, предложенной в [26]. Коэффициент нелинейного поглощения растет с увеличением поляризуемости молекул исследуемого газа, что также находится в качественном согласии с моделью [26]. В то же время коэффициент линейного поглощения наносекундных импульсов с близким спектральным составом не зависит от энергии и составляет постоянную величину $k_L = (1,10 \pm 0,20) \cdot 10^{-7}$ см⁻¹. Наблюдаемое при $E \approx 0$ «остаточное» поглощение фемтосекундных импульсов характеризуется коэффициентом нелинейного поглощения $k_{\text{нл}} = (1,78 \pm 0,37) \cdot 10^{-7}$ см⁻¹. Если учесть, что чувствительность ОАС $\alpha_n \sim n^{3/4}$ [32], то величина $2^{3/4}k_L = (1,85 \pm 0,34) \cdot 10^{-7}$ см⁻¹ хорошо согласуется с величиной $k_{\text{нл}}$.

Характеристики спектрометров, созданных на базе ОАД с акустическим концентратором, сведены в таблицу. Данные о пороговой чувствительности ОАС для импульсов излучения лазеров на рубине, иттрий-алюминиевом гранате и сапфире с титаном и их гармоник приведены на основе результатов калибровки ОАС в работе [20].

Заключение

На основе разработанного ОАД с акустическим концентратором создан комплекс импульсных ОАС для исследования слабого молекулярного и аэрозольного поглощения УФ, видимого и ближнего ИК-излучения в газах и атмосферном воздухе. При атмосферном давлении исследуемого газа, энергии лазерного импульса $E = 50$ мДж и радиусе лазерного пучка $\omega_0 = 1,5$ мм ОАД характеризуется пороговой чувствительностью по коэффициенту поглощения (минимальным детеклируемым коэффициентом поглощения) $k_{\text{мин}} \sim 10^{-9}$ см⁻¹ и отсутствием влияния фоновых помех. С помощью спектрометров получены новые экспериментальные данные об аэрозольном поглощении в атмосферном воздухе и континууме

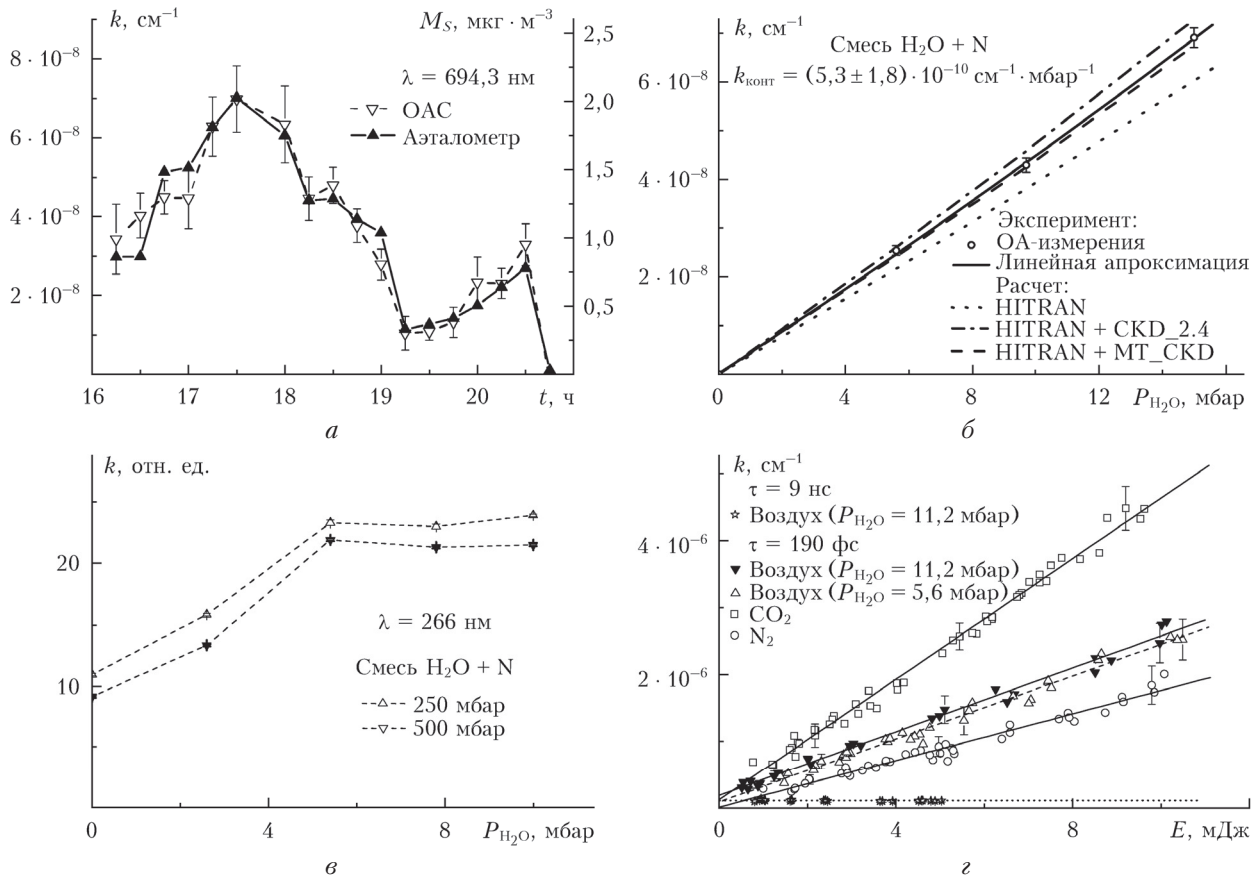


Рис. 4. Результаты ОА-измерений слабого молекулярного и аэрозольного поглощения в газах и воздухе: *a* – коэффициент аэрозольного поглощения k и массовая концентрация сажевых частиц M_S в атмосферном воздухе в зависимости от времени взятия пробы [23] (длина волны излучения лазера $\lambda = 694,3$ нм, длительность лазерного импульса $\tau_{0,5} = 50$ нс); *б* – коэффициент поглощения лазерных импульсов в микроокне прозрачности 694,3 нм в зависимости от парциального давления водяного пара в смесях с азотом ($P_{\text{общ}} = 1$ бар, температура $T = 295$ К) [20]; *в* – коэффициент поглощения k (в отн. ед.) лазерных импульсов с длиной волны $\lambda = 266$ нм и длительностью $\tau = 7$ нс в смесях водяного пара с азотом в зависимости от парциального давления водяного пара [31]; *г* – коэффициент поглощения k лазерных импульсов длительностью $\tau = 9$ нс и $\tau = 190$ фс с длиной волны излучения $\lambda = 800$ нм в воздухе, азоте и углекислом газе в зависимости от энергии лазерных импульсов E [33]

Технические характеристики ТРОА-спектрометров*

Характеристика	Активный элемент лазера		
	Al ₂ O ₃ :Cr ³⁺	YAG:Nd ³⁺	Ti:Sapphire**
Длина волны λ , нм	694,1–694,5	1064 532 266	800 744 248
Энергия импульса E , мДж	50	55 30 20	12 7 0,3
Чувствительность α_n , 10^7 В · см · Дж ⁻¹	6,8 ± 0,3 [20]		
Пороговая чувствительность*** k_{min} , 10^{-9} см ⁻¹	1,5	1,3 2,4 3,7	6,1 10 240

* ОАД с акустическим концентратором и микрофоном МК-221 ($P = 1$ бар, $w_0 = 1,5$ мм, уровень шума ОАД $U_{\text{ш}} = 5$ мВ). ** При нелинейном поглощении чувствительность $\alpha_n \sim n^{3/4}$, где n – показатель нелинейности [32]. *** $k_{\text{min}} \sim N^{1/2}$, где N – количество накопленных ОА-сигналов.

водяного пара, исследованы механизмы нелинейного поглощения мощных фемтосекундных лазерных импульсов УФ и ближнего ИК-диапазонов спектра в газах и атмосферном воздухе.

Авторы выражают благодарность М.В. Панченко (ИОА СО РАН) за своевременную финансо-

вую поддержку в изготовлении ОАД с акустическим концентратором, В.С. Козлову (ИОА СО РАН), Л.В. Селезневу (ФИАН), А.Н. Степанову (ИПФ РАН), совместно с которыми были выполнены многие эксперименты, В.А. Капитанову (ИОА СО РАН) за критические замечания по рукописи статьи.

1. Moosmüller H., Chakrabarty R.K., Arnott W.P. Aerosol light absorption and its measurement: A review // *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer*. 2009. V. 110, N 11. P. 844–878.
2. Козлов В.С., Панченко М.В., Яушева Е.П. Временная изменчивость содержания субмикронного аэрозоля и сажи в приземном слое атмосферы Западной Сибири // *Оптика атмосфер. и океана*. 2007. Т. 20, № 12. С. 1082–1085.
3. Moosmüller H., Arnott W.P., Rodgers C.F., Chow J.C., Frazier C.A., Sherman L.E., Dietrich D.L. Photoacoustic and filter measurements related to aerosol light absorption during the Northern Front Range Air Quality Study (Colorado 1996/1997) // *J. Geophys. Res.* 1998. V. 103. P. 28149–28157.
4. Clough S., Kneizis F., Davies R. Line shape and water vapor continuum // *Atmos. Res.* 1989. V. 23. P. 229–241.
5. Mlawer E.J., Payne V.H., Moncet J.-L., Delamere J.S., Alvarado M.J., Tobin D.D. Development and recent evaluation of the MT_CKD model of continuum absorption // *Phil. Trans. Roy. Soc. A*. 2012. V. 370. P. 2520–2556.
6. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., Benner C.D., Birk M., Brown L.R., Carleer M.R., Chackerian C. Jr., Chance K., Dana V., Devi V.M., Flaud J.-M., Gama-che R.R., Goldman A., Hartmann J.-M., Jucks K.W., Maki A.G., Mandin J.-Y., Massie S.T., Orphal J., Perrin A., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Tennyson J., Tolchenov R.N., Toth R.A., Vander Auwera J., Varanasi P., Wagner G. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer*. 2005. V. 96, N 2. P. 139–204.
7. Тихомиров А.Б. Исследование неселективного поглощения коротковолнового излучения водяным паром и атмосферным аэрозолем методом импульсной оптико-акустической спектроскопии: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, ИОА СО РАН, 2006. 20 с.
8. Cormier J.G., Hodges J.T., Drummond J.R. Infrared water vapor continuum absorption at atmospheric temperatures // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122, N 11. P. 114309-1–114309-10.
9. Reichert L., Andrés Hernández M.D., Burrows J.P., Tikhomirov A.B., Firsov K.M., Ptashnik I.V. First CRDS measurements of water vapour continuum in the 940 nm absorption band // *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer*. 2007. V. 105, N 2. P. 303–311.
10. Mondelain D., Aradj A., Kassi S., Camparque A. The water vapour self-continuum by CRDS at room temperature in the 1.6 μm transparency window // *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer*. 2013. V. 130. P. 381–391.
11. Пташник И.В., Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Солодов А.М. Континуальное поглощение водяного пара в окнах прозрачности ближнего ИК-диапазона // *Оптика атмосфер. и океана*. 2014. Т. 27, № 11. С. 970–975.
12. Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Солодов А.М., Болдырев Н.Ю. Спектрометрический комплекс для исследования спектров селективного и неселективного поглощения газов в широком спектральном диапазоне // *Оптика атмосфер. и океана*. 2015. Т. 28, № 5. С. 430–435.
13. Жаров В.П., Летохов В.С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М.: Наука, 1984. 320 с.
14. Антипов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1984. 128 с.
15. Тихомиров Б.А. Генерация оптико-акустического сигнала при поглощении импульсного излучения в газоваэрозольных средах // *Аэрозоли Сибири*. XXII Рабочая группа: Тезисы докл. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2015. С. 68–69.
16. Beck K.M., Gordon R.J. Theory and application of time-resolved photoacoustics in gases // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 89, N 9. P. 5560–5567.
17. Heritier J.-M. Electrostrictive limit and focusing effects in pulsed photoacoustic detection // *Opt. Commun.* 1983. V. 44, N 4. P. 267–272.
18. Никуфорова О.Ю., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. Исследование формирования сигнала в оптико-акустических спектрометрах с импульсным возбуждением // *Изв. вузов. Физ.* 1985. № 3. С. 37–42.
19. Мицель А.А., Фирсов К.М., Фомин Б.А. Перенос оптического излучения в молекулярной атмосфере. Томск: STT, 2001. 444 с.
20. Тихомиров А.Б., Пташник И.В., Тихомиров Б.А. Измерения коэффициента континуального поглощения водяного пара в области 14400 см^{-1} (0,69 мкм) // *Оптика и спектроскопия*. 2006. Т. 101, № 1. С. 86–96.
21. 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 photo-acoustic signals // *Proc. SPIE*. 1997. V. 3090, N 3. P. 204–207.
22. Тихомиров А.Б., Тихомиров Б.А., Фирсов К.М. Нерезонансное поглощение импульсного излучения лазера на рубине атмосферным воздухом и смесью H_2O с азотом // *Оптика атмосфер. и океана*. 2001. Т. 14, № 9. С. 740–747.
23. Козлов В.С., Панченко М.В., Тихомиров А.Б., Тихомиров Б.А. Измерение аэрозольного поглощения излучения с длиной волны 694,300 нм в приземном слое воздуха // *Оптика атмосфер. и океана*. 2002. Т. 15, № 9. С. 756–761.
24. 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. 44, N 7. P. 071203-1–071203-11.
25. Тихомиров А.Б., Бахурев М.А., Тихомиров Б.А. Коэффициент континуального поглощения водяного пара в области 0,69 мкм // *Аэрозоли Сибири*. XIV Рабочая группа: Тезисы докл. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2007. С. 33.
26. Kartashov D.V., Kirsanov A.V., Kiselev A.M., Stepanov A.N., Bochkarev N.N., Ponomarev Yu.N., Tikhomirov B.A. Nonlinear absorption of intense femtosecond laser radiation in air // *Opt. Express*. 2006. V. 14, N 17. P. 7552–7558.
27. Киселев А.М., Пономарев Ю.Н., Степанов А.Н., Тихомиров А.Б., Тихомиров Б.А. Поглощение фемтосекундного излучения Ti:Sa-лазера атмосферным воздухом и водяным паром // *Оптика атмосфер. и океана*. 2006. Т. 19, № 8. С. 677–682.
28. Зворыкин В.Д., Ионин А.А., Кудряшов С.И., Пономарев Ю.Н., Селезнев Л.В., Синицын Д.В., Тихомиров Б.А. Нелинейное поглощение УФ фемтосекундных лазерных импульсов в аргоне // *Письма в ЖЭТФ*. 2008. Т. 88, вып. 1. С. 10–13.
29. Ionin A.A., Kudryashov S.I., Ponomarev Yu.N., Seleznev L.V., Sinitsyn D.V., Tikhomirov B.A., Tikhov A.A., Zvorykin V.D. Absorption and ionization of molecular nitrogen by UV femtosecond laser pulses // *Opt. Commun.* 2009. V. 282, N 1. P. 45–47.
30. 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.

31. *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 атмосф. и океана*. 2013. Т. 26, № 8. С. 705–708.
32. *Протасевич А.Е., Тихомиров Б.А.* Форма оптико-акустического сигнала при многофотонном поглощении гауссовых лазерных импульсов // *Оптика атмосф. и океана*. 2011. Т. 24, № 4. С. 328–330.
33. *Kirsanov A.V., Kiselev A.M., Ponomarev Yu.N., Stepanov A.N., Tikhomirov A.B., Tikhomirov B.A.* Non-linear absorption of power femtosecond radiation by molecular gases and air // *XV Int. Symp. «HighRus»: Abstracts*. Tomsk: SB RAS, 2006. P. 56.

A.B. Tikhomirov, B.A. Tikhomirov. A set of time-resolved photoacoustic laser spectrometers.

A set of photoacoustic spectrometers in order to study the weak aerosol and molecular absorption of laser pulses by atmospheric air in UV, Visible and near infrared spectral regions is designed. The common element of spectrometers is a photoacoustic detector with a temporal resolution of signals and a built-in acoustic hub consisting of two parabolic mirrors. The detector is characterized by a high sensitivity (minimum measured value of the absorption coefficient reaches $\sim 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ at a laser beam radius of 1.5 mm and a laser pulse energy of 50 mJ) and by lack of background signals associated with the absorption of radiation at the inner surface of the photoacoustic cell. Some results of measurements of non-selective molecular and aerosol absorption in gases and air, including non-linear absorption of high-power femtosecond laser pulses are presented.