

В.А. Капитанов, В. Зенинари*, Д. Куртуа*, Ю.Н. Пономарев

РЕЗОНАНСНАЯ ФОТОАКУСТИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА ГЕЛЬМГОЛЬЦА ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ СЛАБО ПОГЛОЩАЮЩИХ ГАЗОВ И ГАЗОАНАЛИЗА

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск, Россия

** Университет Шампань-Арден, г. Реймс, Франция*

Поступила в редакцию 11.08.99 г.

Представлены результаты разработки фотоакустических ячеек резонансного типа (резонатор Гельмгольца и дифференциальный резонатор Гельмгольца) и экспериментального исследования зависимости чувствительности этих ячеек от давления газа, частоты модуляции возбуждающего излучения и геометрии ячеек. Описана простая конструкция резонатора Гельмгольца для измерений спектров поглощения и концентраций молекул в режиме прокачки газовой среды через измерительную ячейку. Теоретический анализ характеристик резонансных фотоакустических ячеек выполнен по методу электроакустической аналогии.

Приведены данные испытаний разработанных фотоакустических ячеек с лазером на CO₂ и диодным лазером ближнего ИК-диапазона.

1. Введение

Благодаря исключительно высокой чувствительности, большому динамическому диапазону и сравнительно простой технической реализации лазерная фотоакустическая (ФА) спектроскопия представляет собой широко используемый в настоящее время метод для построения спектроаналитических приборов контроля загрязнения атмосферы. Порог обнаружения фотоакустической аппаратуры при этом полностью определяется конструкцией фотоакустической ячейки и параметрами используемого лазерного источника. Наиболее широко в настоящее время в качестве источников используются мощные молекулярные газовые лазеры (CO₂- и СО-лазеры) и непрерывно перестраиваемые по длине волны диодные лазеры. Оптимальная конструкция ФА-ячеек должна удовлетворять следующим, скорее практическим, требованиям [1, 2]:

1. Высокая чувствительность ФА-ячейки и большое отношение сигнал-шум.
2. Низкая скорость адсорбции (десорбции) детектируемого газа стенками ФА-ячейки.
3. Возможность измерений в режиме прокачки воздуха через ФА-ячейку (особенно в случае высокой скорости адсорбции (десорбции) стенками).
4. Возможность проведения измерений при большом уровне внешнего шума, например в движущемся транспорте.
5. Возможность проведения измерений при пониженном давлении для увеличения спектральной селективности при проведении анализа в многокомпонентных смесях [3].
6. Простота конструкции и низкая стоимость оборудования.

При конструировании ФА-ячеек, удовлетворяющих этим требованиям, широко используется явление акустического резонанса в объеме ячейки, например возбуждение продольных мод при однопроходном [3–5] или внутрирезонаторном [6] освещении ФА-ячейки, радиальных мод [1, 2], азимутальных мод в открытой (без окон) ФА-ячейке [7] и т.д. Почти все резонансные ФА-ячейки имеют достаточно сложные конструкции, обеспечивающие, в частно-

сти, подавление внешнего акустического шума, обусловленного, например, прокачкой газа через ФА-ячейку [1, 2]. В настоящей статье обсуждается возможность использования ФА-ячеек, выполненных в виде широко известного акустического резонатора Гельмгольца (РГ) [8].

2. Резонатор Гельмгольца

Резонатор Гельмгольца имеет простую конструкцию и состоит из двух замкнутых ячеек, соединенных между собой тонким капилляром, в одной из которых расположен микрофон. По сравнению с другими акустическими резонаторами объемы ячеек РГ малы, а резонансная частота низка и может перестраиваться изменением геометрических размеров капилляра и ячеек. Кроме того, имеется возможность существенного увеличения отношения сигнал-шум применением различных дифференциальных схем.

Впервые резонанс Гельмгольца в ФА-ячейках был использован при анализе твердых образцов для разделения объема с микрофоном и объема с образцом [8, 9]. Анализ акустических сигналов РГ, основанный на уравнении гармонического осциллятора [10] и на методе электроакустической аналогии [11–13], описывает с экспериментальной точностью как частотные зависимости сигналов, так и значения добротностей акустического резонатора. Удвоить амплитуду сигнала и существенно, по крайней мере на 1–2 порядка, уменьшить величину внешних шумов позволяет дифференциальный резонатор Гельмгольца [14] (ДРГ, выполненный в виде двух идентичных ячеек, в каждой из которых расположен микрофон и регистрируется разность сигналов микрофонов). Использование двойного дифференциального резонатора Гельмгольца (ДДРГ) [15] дает возможность полностью исключить фоновый сигнал.

В настоящей статье представлены результаты экспериментальных исследований чувствительностей ФА нерезонансного, РГ- и ДРГ-детекторов применяемых для обнаружения следов газов в атмосфере, а также теоретический анализ чувствительностей как функций частоты модуляции, давления газа в ячейке и ее геометрии. Теоретический

анализ чувствительности нерезонансного детектора и ее зависимости от давления основан на результатах исследований [16–21], для анализа сигналов резонаторов Гельмгольца использованы результаты [11–13].

В статье предложены также простая конструкция резонатора Гельмгольца для измерений в режиме прокачки воздуха и оптическая схема, позволяющая удвоить фотоакустический сигнал РГ или ДРГ-детекторов. Увеличение акустического сигнала достигается заменой обычного обтюлятора (черный диск с отверстиями) зеркальным и использованием той половины интенсивности источника излучения, которая поглощается обычным обтюрато- ром, для освещения в противофазе второй ячейки РГ- или ДРГ зеркальным обтюрато- ром. Теоретический анализ акустических сигналов такой ФА-системы проведен с использованием метода электроакустической аналогии [11–13].

Кроме того, проведены экспериментальные и теоретические исследования зависимостей чувствительности РГ и ДРГ ФА-детекторов от давления газа и влияния дополнительных объемов при работе в режиме прокачки.

Кроме того, проведены экспериментальные и теоретические исследования зависимостей чувствительности РГ и ДРГ ФА-детекторов от давления газа и влияния дополнительных объемов при работе в режиме прокачки.

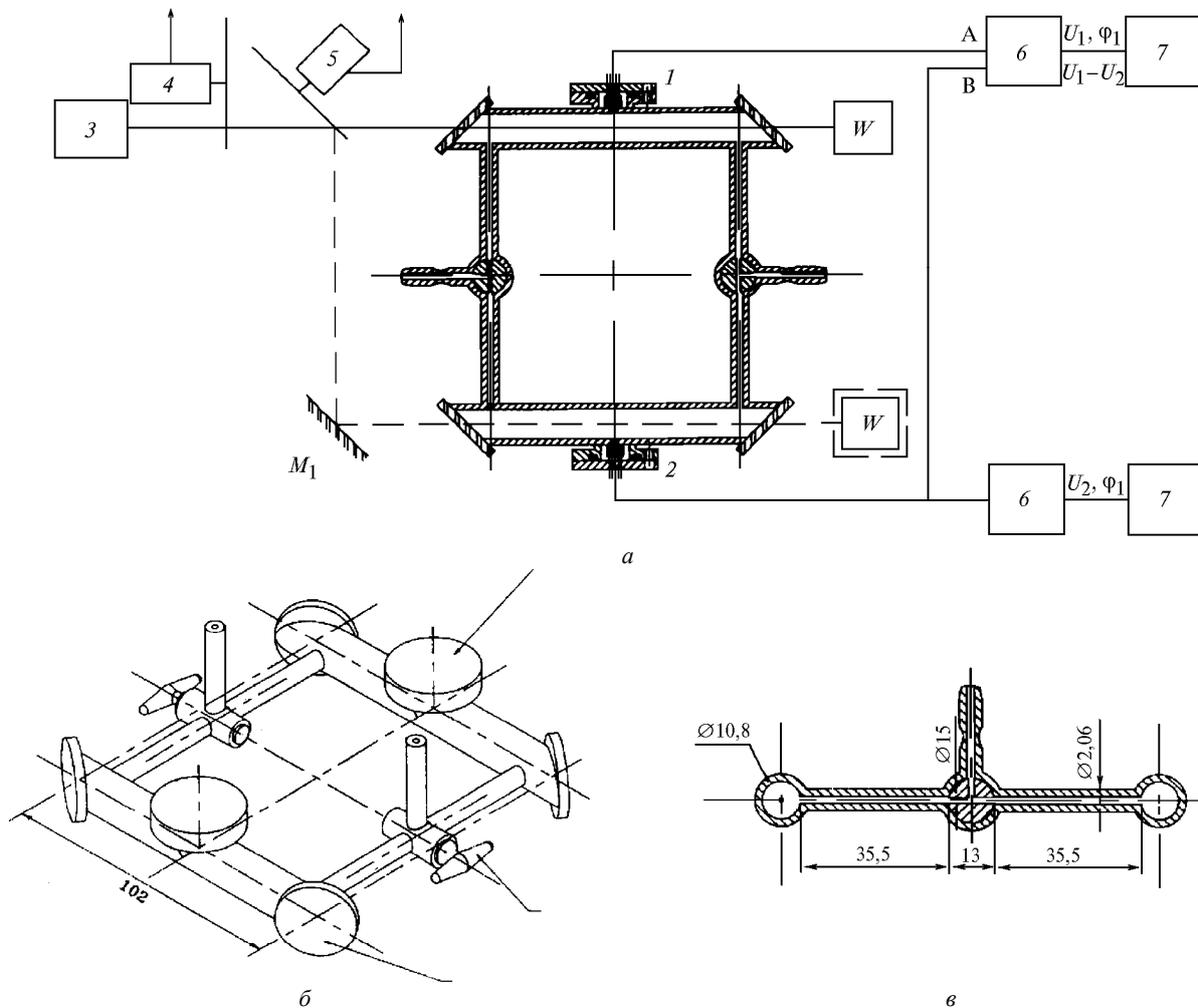


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: *a* – 1, 2 – микрофоны; *W* – измерители мощности лазерного излучения; M_1 – поворотное зеркало; 3 – лазер на изотопе CO_2 ; 4 – механический модулятор; 5 – зеркальный модулятор; *b* – селективные усилители; 7 – самописцы; *b* – трехмерное изображение ФА-ячейки ДРГ; *в* – схема отдельного капилляра

3. Эксперимент

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1, *a*. Излучение ($\nu = 1068,942 \text{ см}^{-1}$, 9P20, мощность $\approx 1 \text{ Вт}$) непрерывного волноводного SAT C7 $O^{18}C^{12}O^{18}$ -лазера модулируется высокочастотным механическим обтюрато- ром (EG&G, model 197) с частотой 20–300 Гц. Лазерный луч проходит через первую ячейку ФА-детектора, выполненного в виде ДРГ, и направляется на измеритель мощности. Длина волны излучения контролируется CO_2 -спектроанализатором.

Для удвоения акустического сигнала РГ и ДРГ ФА-детекторов механический модулятор заменяется зеркальным модулятором с напыленным золотом секторным диском и используется 100%-е отражающее зеркало M_1 для освещения второй ячейки РГ или ДРГ модулированным в противофазе (по отношению к первой ячейке) лазерным излучением.

Для исследования параметров нерезонансного, РГ и ДРГ ФА-детекторов и реализации возможности работы в режиме прокачки воздуха ФА-детектор (рис. 1, *b*) сконструирован в виде двух идентичных стеклянных ФА-ячеек. Каждая ячейка оборудована недорогим коммерческим

электретным микрофоном Knowles EK3024 и BaF₂-окнами, расположенными под углом Брюстера. Ячейки соединены между собой двумя идентичными стеклянными капиллярами с трехходовыми вакуумными кранами (рис. 1, в) так, чтобы конструкция детектора была симметрична относительно вращений. Трехходовые краны позволяют легко изменять конфигурацию ФА-детектора и исследовать как каждый нерезонансный детектор отдельно, так и РГ и ДРГ ФА-детекторы с одним или двумя капиллярами, проводить измерения в режиме прокачки.

Параметры ФА-детекторов (чувствительность как функция частоты модуляции, давления и типа уширяющего газа в детекторе) различных конфигураций исследовались с использованием смесей газообразного этилена (наиболее близкая линия поглощения: $\nu = 1068,9959 \text{ см}^{-1}$, $S = 8,42 \cdot 10^{-21} \text{ см}^{-1} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{см}^2$) как поглощающего газа и азота как буферного газа, приготовленных в лабораторном вакуумном посту. Измерения давления проводились манометром AW 1000 мбар Effa, перед измерениями смеси выдерживались порядка 3–4 ч. Для определения коэффициентов поглощения на лазерной длине волны использовались смеси с достаточно высокой концентрацией этилена. Амплитуды и фазы ФА-сигналов $U_0, U_1, U_2, U_1 - U_2, \phi_1, \phi_2$ как функции частоты модуляции измерялись двумя синхронными детекторами (EG&G, model 5301, $\tau = 1 \text{ с}, Q = 20$).

4. Теоретический анализ чувствительности нерезонансной ячейки

Аналитические возможности ФА-детекторов во многом определяются такими важными характеристиками [23], как чувствительность R (В·Вт⁻¹·м) и пороговая чувствительность $\Lambda = \sqrt{u_n^2 R}$ (Вт·м⁻¹·Гц^{-1/2}), где $\sqrt{u_n^2}$ – среднеквадратическое значение напряжения шумов регистрирующей системы, (В·Гц^{-1/2}), приведенное ко входу предусилителя. При анализе слабо поглощающих сред $K_V \cdot l_C \ll 1$, где K_V – коэффициент поглощения, м⁻¹; и l_C – длина ячейки, м, и отсутствия эффектов насыщения чувствительность R характеризует эффективность преобразования поглощенной мощности в выходной электрический сигнал акустического датчика [21] и представляет собой амплитуду электрического сигнала, генерируемого датчиком на единицу мощности, поглощенной исследуемой средой на единицу длины. Пороговая чувствительность Λ – минимальная величина поглощенной на единицу длины мощности, обнаруживаемой ФА-детектором при заданных отношении сигнал-шум (обычно принимается равным 1), частоте модуляции и полосе частот. Для регистрации осцилляций давления широко используются чувствительные конденсаторные микрофоны, и в этом случае целесообразно представить чувствительность ФА-детектора как произведение чувствительностей микрофона R_m (В·Па⁻¹) и ячейки $R_C = \Delta P / W K_V$, где ΔP – среднеквадратическое повышение давления газа в ячейке, Па; W_0 – мощность излучения источника, Вт. В предложенной форме эта характеристика не зависит от мощности источника и коэффициента поглощения исследуемого газа, а определяется, в основном, геометрическими размерами ячейки, чувствительностью микрофона, термодинамическими параметрами макросостава газовой среды (из них наиболее важными и варьируемыми являются давление и температура) и свойствами исследуемых молекул.

Несмотря на большое количество работ по анализу процессов генерации сигналов давления и оптимизации конструкций ФА-ячеек, вопросы зависимости чувствительности от термодинамических параметров среды, в частности давления, исследованы недостаточно [21, 24–26]. Из параметров газа обычно учитываются только теплоемкость и теплопроводность.

Основными процессами, определяющими возникновение осцилляций давления ΔP при взаимодействии модулированного излучения с поглощающей газовой средой, находящейся в замкнутом объеме ФА-детектора, являются:

1. Изменение населенности резонансных с лазерным излучением энергетических уровней молекул;
2. Трансформация энергии возбужденных лазерным излучением молекул при их релаксации в исходное состояние в тепловую энергию среды.
3. Осцилляции температуры и давления среды в объеме ячейки.

Анализ сигналов ФА-детектора ΔP и, соответственно, чувствительностей R_C нерезонансных и резонансных ячеек для когерентных источников был проведен в [16–21, 27]. Авторы [16] впервые получили выражение для среднего повышения давления ΔP , генерируемого в длинной цилиндрической ячейке ($l_C \gg a$, где a – радиус ячейки, м) при поглощении излучения, модулированного прямоугольной функцией с частотой $\omega \ll \tau_T^{-1}$. Они также определили такой важный параметр ФА-детектора, как время тепловой релаксации газа в ячейке $\tau_T = a^2 / 5,76 k$, где k – коэффициент температуропроводности, м²·с⁻¹. В дальнейшем эти результаты были использованы для измерений коэффициентов температуропроводности азота и аргона при температуре 293 К [28] и в диапазоне 290–423 К [29], k определялся из соотношения $\tau_T = a^2 / 6,046 k$. Анализ кинетических уравнений при возбуждении молекул синусоидально модулированным светом с малой глубиной модуляции ($\delta \ll 1$), так же, как и анализ фоновых сигналов, броуновского шума мембраны микрофона, джоуновского шума электрических цепей, был проведен в [17]. Для оценки времени тепловой релаксации использовалось соотношение $\tau_T = C_V a^2 / (40 \cdot K)$, где $C_V = c_V \rho$, K – теплоемкость, Дж К⁻¹, и коэффициент теплопроводности, Вт·м⁻¹·К⁻¹ соответственно. В [18–20] представлена модель, описывающая осцилляции давления в ячейке ФА-детектора, вызванные поглощением излучения, модулированного трапецидальной функцией, и проведен анализ предельной чувствительности по концентрации примесей. Влияние релаксации колебательно возбужденных молекул на стенках ячейки и чувствительность ФА-детектора при пониженном давлении рассмотрены в [21].

При модуляции интенсивности излучения механическим обтюратором зависимость интенсивности от времени имеет трапецидальную форму и среднеквадратическое повышение давления $\Delta P(\omega)$ на частоте первой гармоники можно представить в виде [18, 20]:

$$\Delta P(\omega) = \frac{2^{1/2}(\gamma - 1) d W_0 K_V l_C Q(\omega) \tau_T}{\pi V \tau_C (\tau_C^{-1} + \tau_R^{-1}) [1 + (\omega \tau_T)^2]^{1/2} \{1 + [\omega(\tau_C^{-1} + \tau_R^{-1})^{-1}]^2\}^{1/2}} \quad (1)$$

где γ – показатель адиабаты; $d = \sin(t_r / T_\omega) (t_r / T_\omega)^{-1}$ – коэффициент, характеризующий отклонение трапецидальной формы от прямоугольной (t_r, T_ω – время нарастания и период трапецидальной функции соответственно); $Q(\omega)$ – добротность акустического резонатора; $V = \pi a^2 l_C$ – внутренний

объем ФА-ячейки; τ_C – время колебательно-поступательной релаксации, с; t_R – время радиационной релаксации, с; W_0 , Вт – мощность источника излучения (в том случае, если измеряется средняя мощность модулированного излучения на выходе ячейки W_m , $W_0 = 2W_m/\theta$, где θ – пропускание окон ячейки). Множитель $[\tau(\tau_C^{-1} + \tau_R^{-1})]^{-1}$ в выражении (1) определяет ту часть поглощенной энергии, которая трансформируется в тепловую энергию исследуемой среды и осцилляции давления. Характер зависимости $\Delta P(\omega)$ от термодинамических параметров макросостава среды и свойств молекул определяется соотношениями между скоростями релаксации энергии возбужденных молекул, тепловой релаксации ячейки и частотой модуляции.

При пониженном давлении становится существенным дезактивация энергии возбужденных молекул на стенках ячейки [21, 27], или гетерогенная релаксация, и результирующая скорость релаксации τ_S^{-1} определяется

$$\tau_S^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_C^{-1} + \tau_{\text{het}}^{-1}. \quad (2)$$

Скорости релаксации энергии возбужденных молекул (за исключением радиационной скорости) зависят от давления P (Па) в ФА-ячейке. Времена колебательно-поступательной, гетерогенной и тепловой релаксации как функции давления можно записать в виде:

$$\tau_C = \tau_C^0/P; \quad \tau_{\text{het}} = \tau_{\text{het}}^0/P; \quad \tau_T = \tau_T^0/P, \quad (3)$$

где τ_C^0 , τ_{het}^0 и τ_T^0 – соответствующие времена релаксации, приведенные к давлению, равному 1 Па ((с·Па); (с·Па⁻¹); (с·Па⁻¹)). Значения времен релаксации для большинства молекул в видимом и ИК-диапазонах при атмосферном давлении находятся в пределах $\tau_R \cong 10^{-0} - 10^{-2}$ с, $\tau_C \cong 10^{-4} - 10^{-7}$ с, τ_{het} , $\tau_T \cong 10^{-1} - 10^{-3}$ с и, как правило, условия

$$\tau_R^{-1} \ll (\tau_C^{-1} + \tau_{\text{het}}^{-1}); \quad \tau_C^{-1} \gg \tau_T^{-1} \quad (4)$$

выполняются в достаточно широком диапазоне давлений ($10^3 - 10^5$ Па). Используя соотношения (2), (3) в кинетических уравнениях для населенности уровней энергии возбужденных молекул [17] и принимая во внимание вышесказанное, чувствительность ячейки R_C как функции частоты и давления можно записать

$$R_C = \frac{2\Delta P(\omega)}{\theta W_m K_v} = \frac{1}{1,11 \cdot \theta \pi a^2} \times \frac{(\gamma - 1) Q(\omega) (\tau_{\text{het}}^0/\tau_C^0) P^2 \tau_T^0 P}{\left(1 + \frac{\tau_{\text{het}}^0}{\tau_C^0} P^2\right) (1 + (\omega \tau_T^0)^2 P^2)^{1/2} \left[1 + \omega^2 \left(\frac{\tau_{\text{het}}^0 P}{1 + \tau_{\text{het}}^0 P^2/\tau_C^0}\right)\right]}. \quad (5)$$

Время гетерогенной релаксации τ_{het} определяется временем диффузии возбужденных молекул к стенкам ячейки и может быть оценено [21, 27, 30] из

$$\tau_{\text{het}} = \varepsilon \frac{a^2}{5,76 D} \cong \varepsilon \tau_T; \quad D \cong \frac{K}{\rho c_V}, \quad (6)$$

где ε – коэффициент аккомодации (вероятность релаксации энергии возбужденной молекулы при столкновении со стенкой ячейки $\varepsilon \cong 1$); D – коэффициент диффузии, м²·с⁻¹ и ρ – плотность газа, кг·м⁻³.

Для нерезонансных ячеек в выражении (5) добротность акустического резонатора $Q(\omega) = 1$ [20], $\tau_T = a^2/(6,047k) = a^2 \rho c_V/(6,047K)$ [28, 29], $\rho c_V = P/(\gamma - 1)T$, и в области давлений и частот, модуляции для которых

$$\varepsilon \tau_T^0 P^2/\tau_C^0 \gg 1 \quad (7)$$

$$\text{и} \quad \omega \ll (\tau_T^0 P)^{-1}, \quad (8)$$

$$\omega \ll (\tau_C^0/P)^{-1}, \quad (9)$$

чувствительность нерезонансной ячейки R_{C0} не зависит от частоты и обратно пропорциональна давлению [16]:

$$R_{C0} = P/(6,716\pi K T \theta), \quad (10)$$

где T – температура газовой среды в ячейке.

При низких давлениях ($\varepsilon \tau_T^0 P^2/\tau_C^0 \ll 1$ и $\lambda \cong a$, где λ – длина свободного пробега) теплопроводность начинает прямо пропорционально зависеть от давления $K \cong K'P$ и чувствительность ячейки пропорциональна квадрату давления [21, 27]:

$$R_{C0} = \varepsilon \tau_T^0 P^2/(\tau_C^0 6,716\pi K' T \theta). \quad (11)$$

При достаточно высоких частотах модуляции

$$(\tau_T^0 P)^{-1} \ll \omega \ll (\tau_C^0/P)^{-1} \quad (12)$$

чувствительность

$$R_{C0} = (\gamma - 1)/(1,110\pi a^2 \omega) \quad (13)$$

не зависит от давления, обратно пропорциональна частоте модуляции и квадрату радиуса ячейки и зависит от показателя адиабаты основного газа, заполняющего ячейку [17, 27].

Однако в области низких давлений, высоких частот модуляции и больших времен колебательно-поступательной релаксации поглощающих молекул, так что $(\tau_C^0/P)^2 \geq 1$, чувствительность

$$R_{C0} = \frac{(\gamma - 1)}{1,110\pi a^2 \omega [1 + (\omega \tau_C^0/P)^2]^{1/2}} \quad (14)$$

начинает зависеть от давления и при достаточно больших частотах модуляции $R_{C0} \approx \omega^{-2}$. Такое изменение характера зависимости чувствительности от частоты может быть использовано для определения времен колебательно-поступательной релаксации молекул [33]. Необходимо отметить, что в зависимости от давления газа в ячейке и времен релаксации характер зависимости чувствительности рис. 2 от частоты изменяется от независимого от частоты до $R_{C0} \approx \omega^{-2}$, что объясняет результаты, полученные в [19, 21, 31]. В области малых давлений, где существует конкуренция колебательно-поступательной релаксации в газе и дезактивации возбужденных излучением молекул на стенках ФА-ячейки, вид зависимости R_{C0} от давления при фиксированной частоте (рис. 3) существенно зависит от τ_C , что успешно использовано для измерения времен колебательно-поступательной релаксации [21].

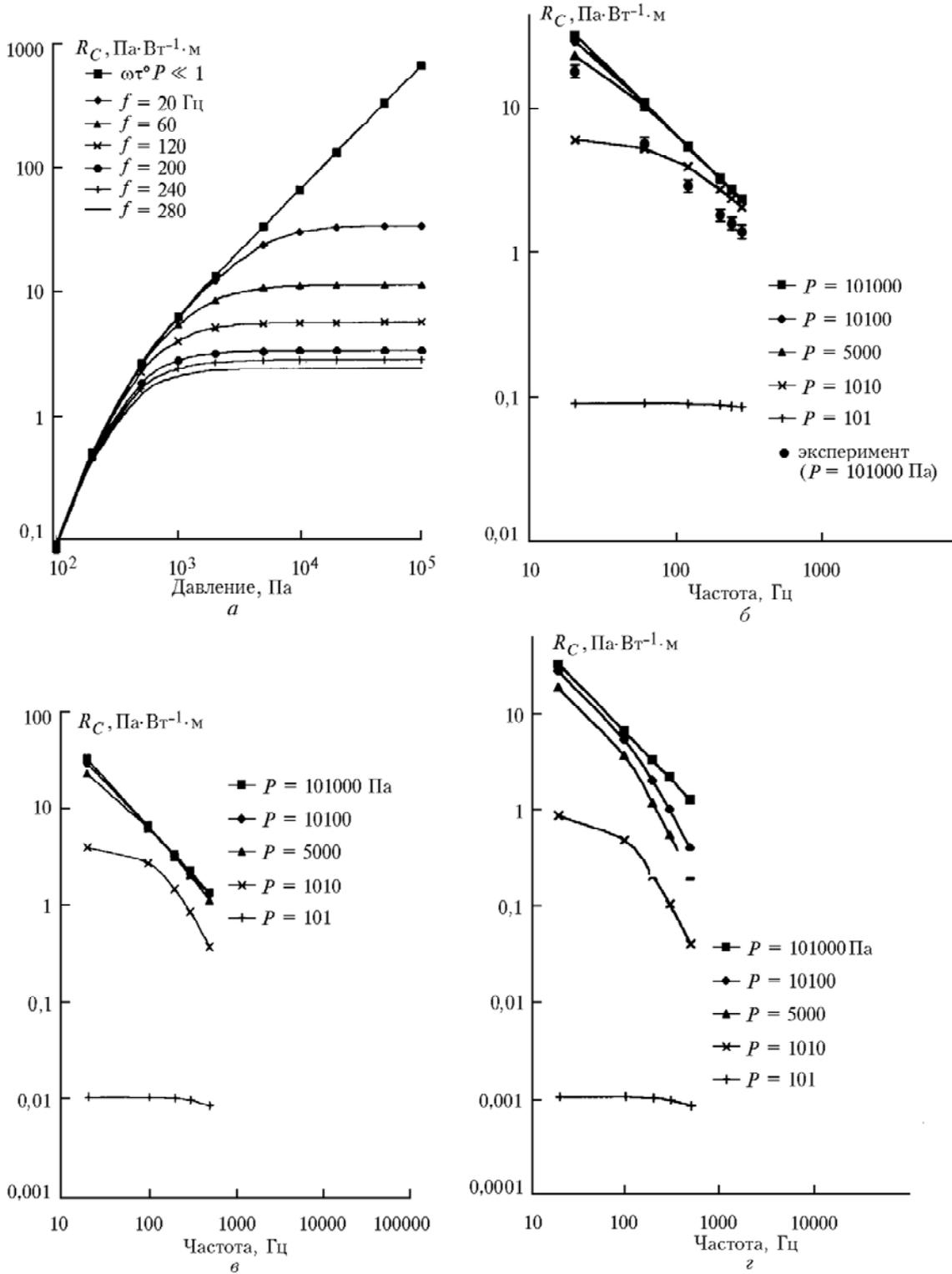


Рис. 2. Зависимость чувствительности ФА-ячейки от давления газа в ней (а) и от частоты модуляции (б, в, г). При расчете по (5) использованы следующие значения: $\tau_c^0 = 10^{-1}$ Па·с; $\tau_c = 10^{-6}$ с (а, б), 10^{-5} с (в) и 10^{-4} с (г)

Расчеты чувствительности нерезонансной ФА-ячейки согласно соотношению (5) как функции частоты и давления газа (азот) представлены на рис. 2, 3. Для вычислений использовались значения физических констант [22] (таблица) и $\theta = 0,95$, $(\gamma - 1) = 0,4$,

$$a = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}, \quad Q(w) = 1, \quad \tau_T^0 = \frac{a^2}{6,047 k_{N_2} 1,01 \cdot 10^5} \text{ Па}^{-1} \cdot \text{с},$$

$$\tau_{\text{het}}^{-1} = \varepsilon \tau_T^0 \cong \tau_T^0 = 1,59 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1} \cdot \text{с}, \quad \text{и} \quad \tau_T^0 = \tau_c \cdot 1,01 \cdot 10^5 \cong 10^{-1} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

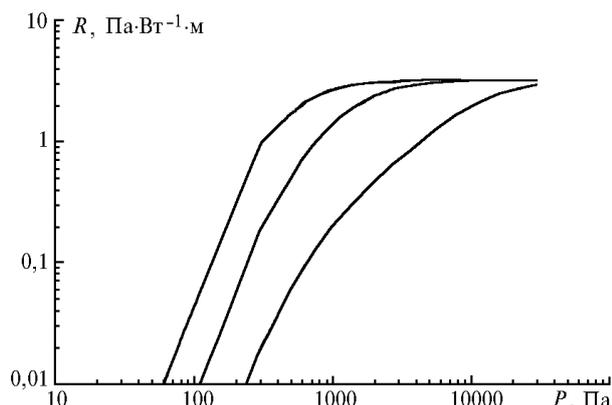


Рис. 3. Зависимость чувствительности от давления газа в ней при различных значениях: 1 – $r_c = 10^{-6}$; 2 – 10^{-5} ; 3 – 10^{-4} с. Частота модуляции 200 Гц

Характеристики газов, акустической ячейки и электрических цепей, используемые в расчетах

Параметр	C ₂ H ₄	N ₂
Теплопроводность K, В/(м·К)		2,598·10 ⁻²
Коэффициент диффузии k, м ² /с		0,3·10 ⁻⁴
C _p /C _v = γ		1,4
C _v , Дж/(кг·К)		718
Время релаксации τ _c , с	10 ⁻⁶	
Скорость звука v _s , м/с	329 [22]	346 [22]
Удельный вес ρ, кг/м ³	1,1746 [22]	1,1662 [22]
Вязкость η, м ⁻¹ ·кг·с ⁻¹	1,04·10 ⁻⁵ [22]	1,79·10 ⁻⁵ [22]
Эквивалентная емкость C _{1,2} , м ⁴ ·с ² ·кг ⁻¹	7,55·10 ⁻¹¹	6,88·10 ⁻¹¹
Эквивалентное сопротивление R, кг·м ⁴ ·с ⁻¹	6,30·10 ⁶	8,79·10 ⁶
Эквивалентная индуктивность L, кг·м ⁴	33663	33422
Резонансная частота, Гц	200	210

При атмосферном давлении ФА-сигнал ΔP и чувствительность нерезонансной ФА-ячейки R_{C0} пропорциональны ω⁻¹ см рис. 2, б в широком диапазоне изменения времен колебательно-поступательной релаксации и давления.

5. Метод электроакустической аналогии

Анализ ФА-сигналов, обусловленных поглощением модулированного излучения в резонансных ячейках, наиболее удобно и просто проводить с помощью метода электроакустической аналогии [34], [11–13], основанного на сходстве дифференциальных уравнений, описывающих состояния акустических систем и электрических колебательных контуров. На основании сопоставления сходных уравнений составляется таблица соответствия электрических и акустических аналогов. В случае, когда длина акустических волн превышает геометрические размеры акустической системы, эквивалентный электрический колебательный контур состоит из дискретных элементов с таблицей соответствий, в которой амплитуде колебаний напряжения U сопоставляется амплитуда осцилляций давления, Па; электрическому току I – объемная скорость, м³·с⁻¹; индуктивности L – акустическая масса, кг·м⁻⁴; емкости C – акустическая податливость, м⁴·с²·кг⁻¹, активному сопротивлению R – сопротивление акустических потерь, кг·м⁻⁴·с⁻¹.

Источником энергии ФА-эффекта, вызывающим гармонические осцилляции давления в нерезонансной ФА-

ячейке, являются поглощение модулированного излучения и последующая трансформация поглощенной энергии в тепло. Если, согласно таблице соответствий, амплитуде осцилляций давления ΔP сопоставить амплитуду колебаний напряжения на емкости U_c, то источник тепла будет эквивалентен источнику переменного тока I₀ = I₀ sin ωt (источнику эдс с большим внутренним сопротивлением R_{вн}), поскольку согласно соотношениям (1) и (13) и определению чувствительности (при выполнении условия (12)) амплитуда и фаза осцилляций давления в нерезонансной ячейке

$$\Delta P_0 = \frac{(\gamma - 1) W_0 K_v}{1,11 \pi a^2 \omega} \sin(\omega t - \varphi), \tag{15}$$

$$\varphi = -\arctg \omega \tau_T \tag{16}$$

зависят от частоты так же, как амплитуда и фаза напряжения на емкости эквивалентной электрической схемы, представленной на рис. 4, б:

$$U_0 = I_0 \sin(\omega t - \varphi) / (C\omega), \tag{17}$$

$$\varphi = -\arctg \omega R_{вн} C. \tag{18}$$

В предположении, что длина акустических волн значительно превышает размеры ячеек ФА-детектора, эквивалентные емкость C_i, активное сопротивление R и индуктивность L резонатора Гельмгольца, состоящего из двух одинаковых объемов V_i соединенных капиллярами длиной l и радиусом r (масса воздуха в капиллярах колеблется с частотой модуляции между объемами), определяются как [11–13]:

$$R_1 = \frac{8\rho l \omega}{(\pi r)^3} (d_v + (\gamma - 1)d_t); \quad L_1 = \frac{\rho l}{\pi r^2}; \quad C_i = \frac{V_i}{v_s^2 \rho}; \tag{19}$$

где v_s – скорость звука; ρ – плотность газа, заполняющего ячейку. Толщины d_v и d_t вязкостного и теплового пограничных слоев у стенок капилляров определяются из

$$d_v = \sqrt{2\eta / (\rho\omega)} \quad \text{и} \quad d_t = \sqrt{2K / (\rho\omega c_p)}, \tag{20}$$

где η – динамическая вязкость, м⁻¹·кг·с⁻¹; K – коэффициент теплопроводности; c_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении, Дж·кг⁻¹·К⁻¹. Учитывая (15), (17) и (19), эквивалентную амплитуду колебаний тока I₀ можно выразить как

$$I_0 = (\gamma - 1) W_0 K_v l_C / (1,11 \rho v_s^2). \tag{21}$$

Эквивалентные значения R₁ и L₁ определяются только геометрическими размерами капилляра и молекулярными параметрами газа, заполняющего ФА-ячейку, и при расчете их значений учитывались особенности конструкции капилляров (см. рис. 1, в) (R₁ и L₁ – последовательное соединение сопротивлений и индуктивностей, соответствующих разным участкам капилляра). Величины емкостей C_i определяются как объемом ячеек, так и объемами капилляров, и для нашей конструкции РГ V₁ = V₂ = (πa²l_C + πr²l). Представленная конструкция ФА-ячейки позволяет формировать различные типы ФА-детекторов: нерезонансные, РГ и ДРГ с одним или двумя капиллярами, ДРГ с режимом прокачки, и использовать для модуляции излучения обычный обтюратор или зеркальный (рис. 4).

Как отмечено выше, для регистрации осцилляций давления в ячейке ФА-детекторов широко используются

конденсаторные микрофоны, чувствительность R_m которых существенно зависит от частоты (особенно это касается используемых в работе микрофонов в области частот 20–300 Гц) [32] и давления [21] и которые вносят неконтролируемый сдвиг фазы, также зависящий от частоты и давления. Кроме того, амплитуда и фаза колебаний тока эквивалентно-

го источника I_0 (21) также зависят от частоты и давления. Чтобы исключить влияние микрофонов и ФА-эффекта в нерезонансной ячейке и исследовать резонансные свойства самих РГ и ДРГ, необходима коррекция их ФА-сигналов $U_1(\omega)$, $U_2(\omega)$ и фаз $\varphi_1(\omega)$, $\varphi_2(\omega)$ сигналами $U_0(\omega)$ и фазами $\varphi_0(\omega)$ нерезонансного ФА-детектора.

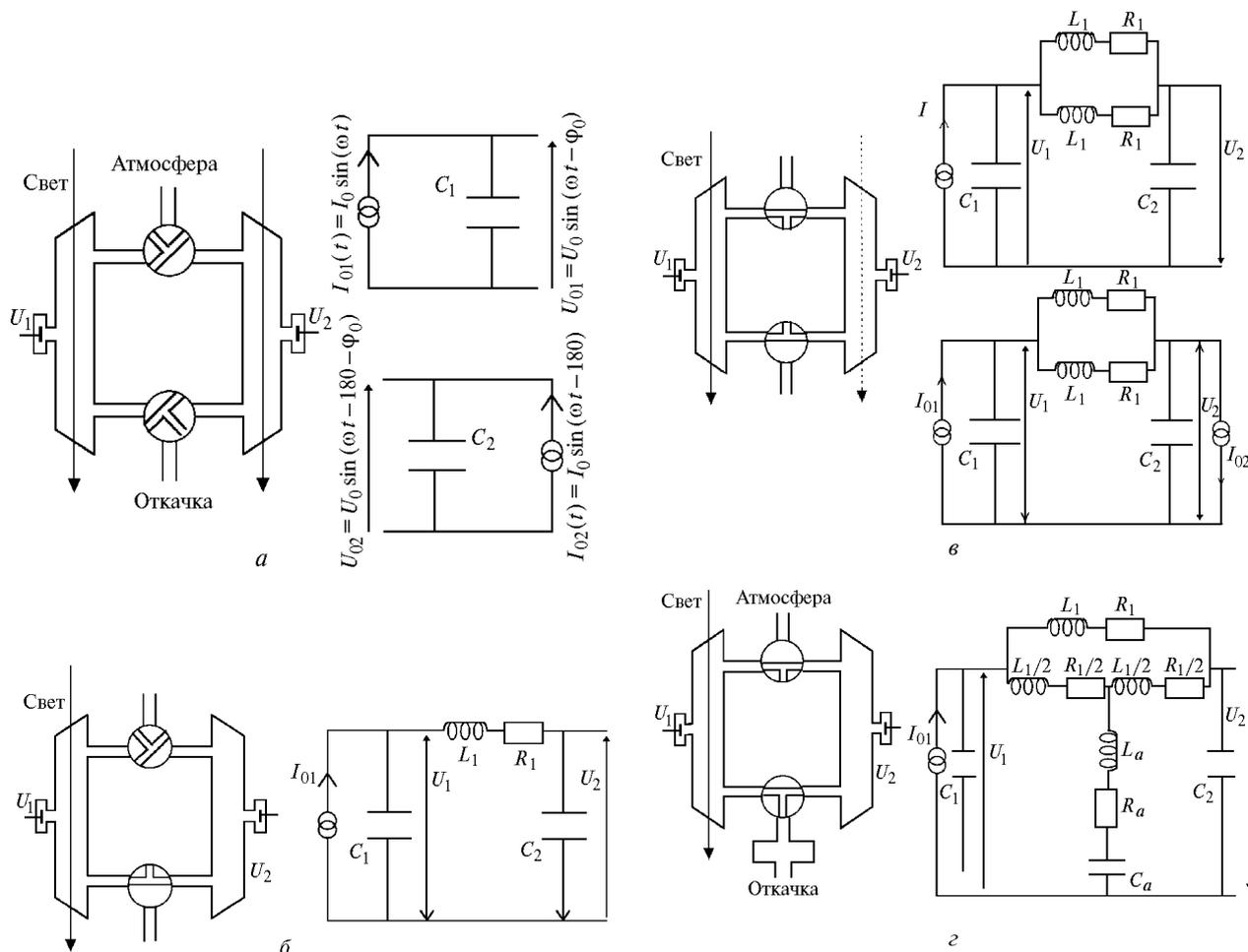


Рис. 4. Схематические изображения ФА-детекторов и их эквивалентные электрические схемы: а – схема двухкамерной нерезонансной ФА-ячейки (вторая ячейка освещается в противофазе относительно первой) и аналоговые электрические схемы для первой и второй ячеек. Генерация акустического сигнала вследствие ФА-эффекта и сигнал с микрофона соответствуют источнику переменного тока I_0 и напряжению U_0 на емкости; б – оптическая и аналоговая электрические схемы двух ФА-ячеек, связанных одним капилляром; в – оптическая и аналоговая схемы двух ФА-ячеек, связанных двумя идентичными капиллярами. Пунктирная линия на оптической схеме соответствует случаю дополнительного освещения второй ФА-ячейки излучением, модулированным в противофазе зеркальным модулятором. Верхняя электрическая схема соответствует случаю модуляции возбуждающего излучения механическим модулятором, нижняя – зеркальным; г – оптическая и аналоговая электрические схемы открытой ФА-ячейки для измерений в потоке газа. Дополнительные объемы связаны с ФА-детектором. Дополнительный объем – тонкая (диаметр 6 мм, длина 1,1 м) вакуумная трубка ($V = 30 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, $C = 220 \text{ пФ}$). Дополнительный капилляр соответствует примерно половине капилляра, соединяющего ФА-ячейки ($L_a = 14400 \text{ Гн}$, $R_a = 3,9 \cdot 10^6 \lambda$)

В рамках метода электроакустической аналогии частотные зависимости нормализованных амплитуд $U_1(\omega)/U_0(\omega)$; $U_2(\omega)/U_0(\omega)$; $(U_1(\omega) - U_2(\omega))/U_0(\omega)$ и относительных фазовых сдвигов $\varphi_1(\omega) - \varphi_0(\omega)$; $\varphi_0(\omega) - \varphi_2(\omega)$; $\varphi_1(\omega) - \varphi_2(\omega)$ ФА-сигналов определены прямыми вычислениями. Для прямых вычислений использовались соотношения работы [12] и вычислительная версия 6.3 of MicroSim Pspice Analog/Digital Simulation and MicroSim Schematics (MicroSim corporation, California, USA).

6. Результаты и обсуждение

6.1. Чувствительность нерезонансной ФА-ячейки

Частотные зависимости чувствительности R при давлениях в ячейке, равных 1000, 500 и 100 мбар, представлены на рис. 5, а. Значения чувствительности R ($P = 1000 \text{ мбар}$) были получены из измерений концентрационных характеристик для каждой из фиксированных частот с использованием смесей этилена в азоте

при парциальных давлениях этилена 0,3; 3; 10; 15; 80 и 125 мбар.

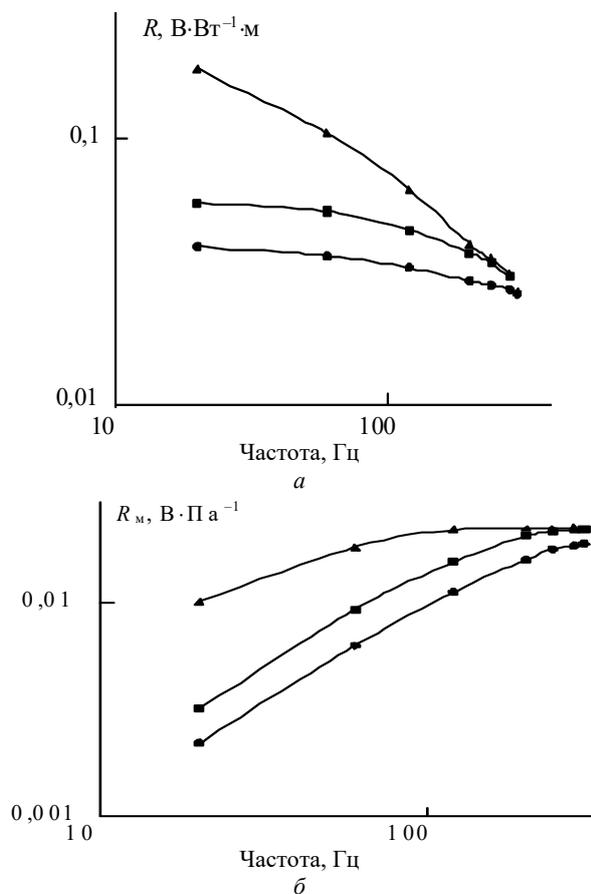


Рис. 5. Зависимость чувствительности ФА-ячейки (а) и микрофона (б) от частоты модуляции излучения при различных давлениях газа в ячейке: \circ – 0,1; \square – 0,5; \triangle – 1 атм. Чувствительность микрофона при малых давлениях определялась соотношением $R_m(\omega) = R(\omega)/R_C(\omega)$, где R_C не зависит от давления

Пример концентрационной характеристики на частоте 200 Гц показан на рис. 6. Нормированный на мощность источника ФА-сигнал линейно зависит от концентрации в диапазоне, перекрывающем почти 4 порядка. Отличие от линейной зависимости при низких концентрациях ($0,3 \cdot 10^{-4}$) обусловлено большим фоновым сигналом (ФА-сигнал, связанный с поглощением в окнах и на стенках ячейки) – одним из основных лимитирующих факторов, определяющих пороговую чувствительность по концентрации в ФА-системах с CO_2 -лазерами [1, 2]. В отсутствие излучения измеренное среднеквадратическое напряжение шума на выходе микрофона составило примерно 1 мкВ, при облучении ячейки с чистым азотом на частоте модуляции 200 Гц значение отношения сигнал/мощность составило $0,160 \text{ мВ} \cdot \text{Вт}^{-1}$, что на 2 порядка больше значения уровня шума. Коэффициент поглощения этилена на лазерной длине волны ($\nu_L = 1068,9425 \text{ см}^{-1}$) был определен из измерений пропускания ФА-ячейки при больших концентрациях этилена и составил $K_V = (0,21 \pm 0,02) \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Частотная зависимость чувствительности R значительно отличается от линейной, и для определения $R_{C0} = R/R_m$ была использована типовая частотная характеристика микрофона Knowles EK3024

[32], представленная на рис. 5, б. Частотная зависимость $R_{C0} \approx f^{-1}$, где $f = \omega/2\pi$, показана на рис. 2, б в сравнении с расчетом по соотношению (5). Отличие экспериментальных и расчетных значений вероятнее всего связано с вариациями чувствительности микрофона ($\pm 3 \text{ дБ}$) [32].

Чувствительность R при пониженном давлении 100 мбар исследовалась с использованием чистого этилена, что связано с необходимостью измерений коэффициента поглощения, а затем этилен разбавлялся азотом до давления 500 мбар. Определенные из измерений пропускания ФА-ячейки значения коэффициентов составили $K_V = (0,009 \pm 0,001)$ и $(0,019 \pm 0,002) \text{ см}^{-1}$ соответственно. При пониженном давлении R значительно отличается от R при атмосферном давлении. Как показано в [21], R_m сильно зависит от давления и растет с его понижением. Принимая во внимание, что при выполнении условий (12) R_{C0} не зависит от давления (13) и значения показателя адиабаты азота и этилена отличаются незначительно, экспериментальные значения R были использованы для определения частотных характеристик микрофона Knowles EK3024 при пониженном давлении (см. рис. 5, б). Представленные результаты показывают, что R_m сильно зависит от давления и растет с его понижением, особенно в области малых частот. К сожалению, мы не смогли провести измерения сдвига фазы ФА-сигналов из-за неконтролируемого сдвига фазы, вносимого микрофоном.

Экспериментально измеренные и вычисленные значения чувствительности представлены относительно среднеквадратического значения мощности промодулированного излучения. Для получения данных, относящихся к мощности источника, представленные значения необходимо уменьшить в 2 раза.

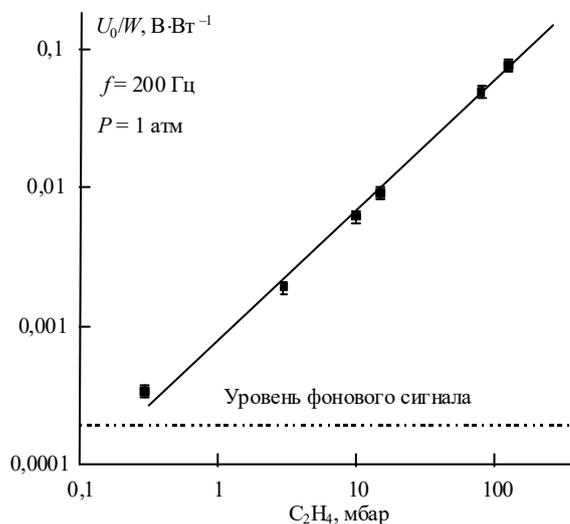


Рис. 6. Концентрационная характеристика нерезонансного ФА-детектора. Частота модуляции 200 Гц, давление в ячейке 1 атм

6.2. Частотные характеристики РГ и ДРГ ФА-детекторов

Как было указано выше, для исключения влияния частотных характеристик нерезонансной ячейки и микрофона и выделения частотных характеристик собственно резонаторов Гельмгольца необходимо проводить измерения отношений ФА-сигналов резонансных и нерезонансного детекторов и их разности фаз. Учитывая это,

измерения ФА-сигналов для всех типов ФА-детекторов (нерезонансных, РГ и ДРГ с одним и двумя капиллярами, с обычным и зеркальным модуляторами) для каждой частоты проводили одновременно, используя возможность представленной конструкции ячейки легко и просто изменять конфигурацию резонатора Гельмгольца. Для каждого значения частоты вначале измерялись ФА-сигнал U_0 и фаза φ_0 нерезонансного детектора, далее открывался один капилляр, затем второй и для каждой конфигурации резонатора измерялись ФА-сигналы U_1 ,

U_2 , фазы φ_1 , φ_2 (РГ-конфигурация), $(U_1 - U_2)$ (ДРГ-конфигурация) и вычислялись отношение сигналов $A_1 = U_1/U_0$, $A_2 = U_2/U_0$, $A_{12} = (U_1 - U_2)/U_0$ и разность фаз $(\varphi_1 - \varphi_0)$, $(\varphi_0 - \varphi_2)$ и $(\varphi_1 - \varphi_2)$.

Экспериментально полученные значения частотных характеристик отношений A_1 , A_2 , A_{12} и разностей фаз РГ- и ДРГ-конфигураций с одним и двумя капиллярами (рис. 7) с экспериментальной точностью описываются рассчитанными частотными характеристиками соответствующих эквивалентных схем (см. рис. 4).

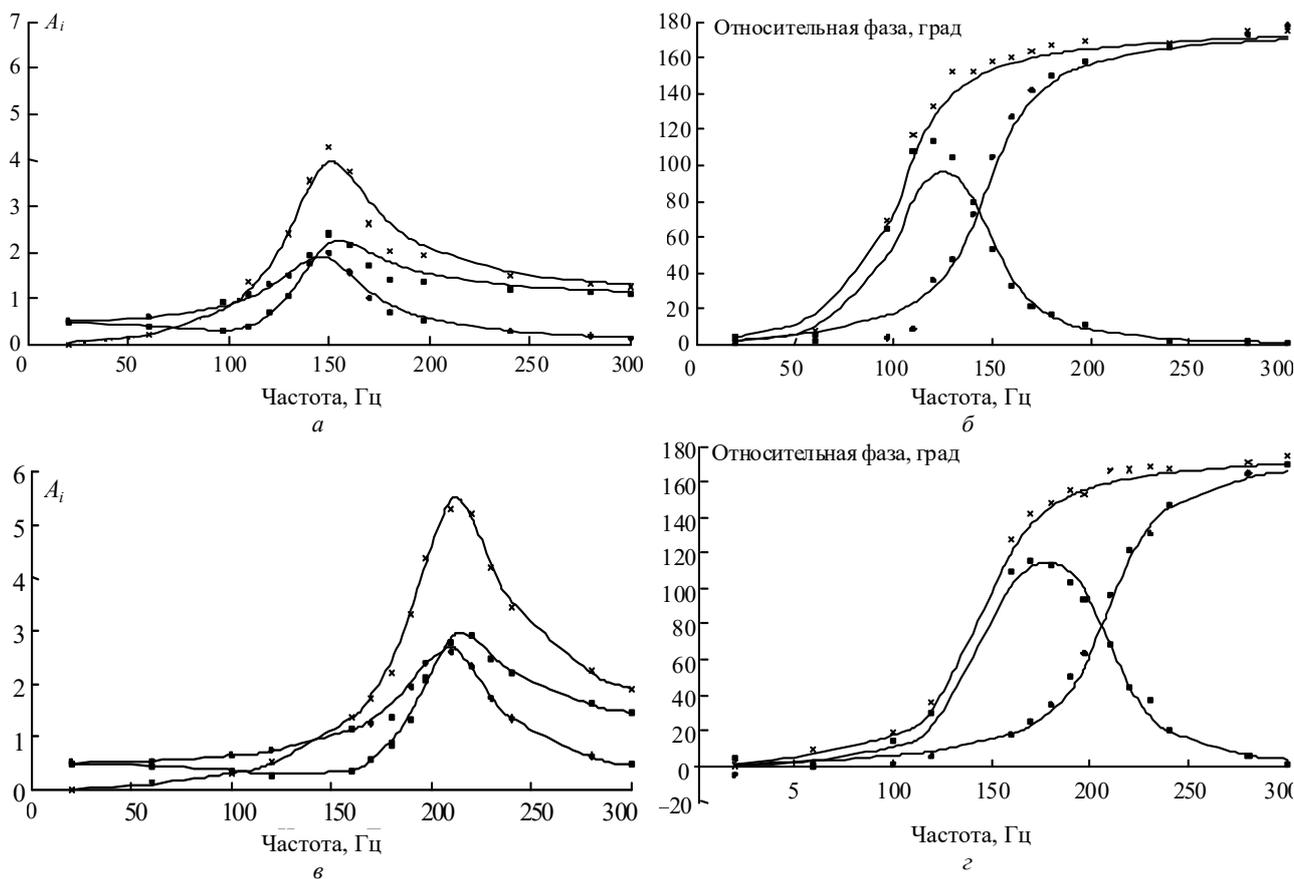


Рис. 7. Частотные характеристики (относительная амплитуда и разность фаз) РГ- и ДРГ-детекторов с одним (а, б) и двумя (в, г) капиллярами соответственно. ■ – U_1/U_0 , $\varphi_1 - \varphi_0$; ● – U_2/U_0 , $\varphi_0 - \varphi_2$ (РГ) и × – $(U_1 - U_0)/U_0$, $\varphi_1 - \varphi_2$ (ДРГ) – усредненные экспериментальные значения для различных смесей $C_2H_4:N_2$. Сплошные линии – частотные характеристики эквивалентных электрических схем, рис. 4 б, в

Параметры газовых сред [22] и соответствующие рассчитанные значения параметров эквивалентных электрических схем с учетом конструктивных особенностей капилляров приведены в таблице. В соответствии с определением чувствительность резонансного ФА-детектора можно представить как

$$R = U_1 / (K_v W_0) = A_i R_0 \quad (22)$$

в отличие от определения, приведенного в [13, 18–20] и используемого в соотношении (5).

Экспериментальные и теоритические значения акустических добротностей резонаторов Гельмгольца $Q_i = \omega_0 / \Delta_i \omega$ примерно в 2 раза выше соответствующих отношений A_i , и при определении чувствительности РГ и ДРГ необходимо использовать соотношение (22).

Для проверки моделей РГ и ДРГ, основанных на электроакустической аналогии и выражениях (19), (20), описывающих эквивалентные электрические параметры, были проведены измерения частотных характеристик РГ и ДРГ с чистым этиленом при атмосферном давлении. Физические константы этилена отличаются от констант азота: скорости звука и плотности примерно равны, но вязкость этилена меньше вязкости азота примерно в 1,7 раза. Эквивалентная схема рис. 4, б позволяет рассчитать частотные характеристики РГ и ДРГ с экспериментальной точностью (рис. 8).

При атмосферном давлении уширение спектральных линий давлением существенно ограничивает спектральную селективность мониторинга загрязнений, особенно в тех спектральных диапазонах, где есть значительное поглощение молекулами основных атмосферных газов, таких как атмосферный водяной пар и углекислый

газ. При пониженном давлении ширина линий уменьшается пропорционально P^{-1} и появляется возможность разделения линий поглощения загрязнителей от линий поглощения основных газовых компонентов атмосферы. В области давлений 1000–100 мбар уменьшение плотности измеряемого газа компенсируется сужением ширины спектральной линии, и уменьшение коэффициента поглощения в центре линии составит всего порядка 30%. Величина пороговой чувствитель-

ности ФА спектрометров-газоанализаторов при пониженном давлении будет определяться только свойствами акустического резонатора (выше показано, что R_{C0} не зависит, а R_m растет с понижением давления). Частотные характеристики РГ и ДРГ при пониженном давлении представлены на рис. 9. При низких давлениях (100 мбар) наблюдается резонанс Гельмгольца и отношение A_{12} равно примерно 3, причем значение резонансной частоты не зависит от давления.

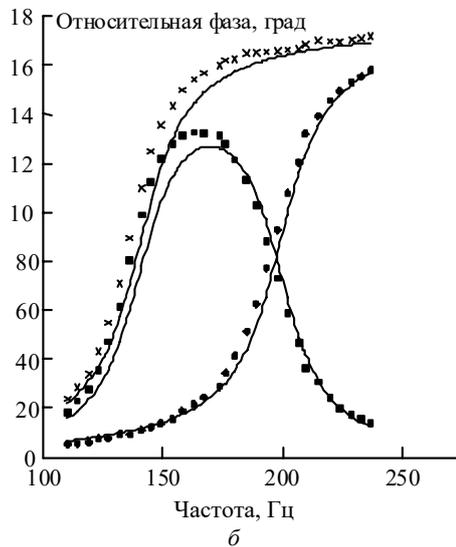
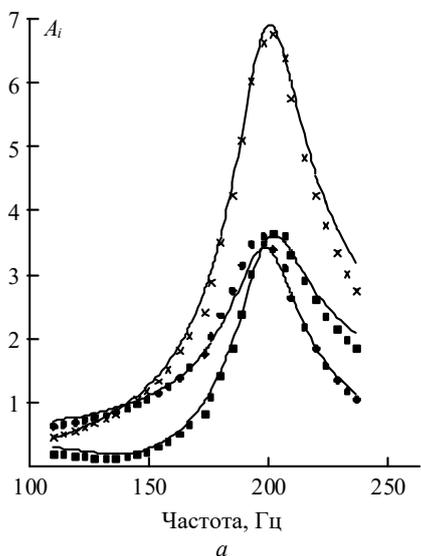


Рис. 8. Частотные характеристики РГ и ДРГ с двумя капиллярами. Ячейки заполнены чистым C_2H_4 при давлении 1 атм. Обозначения соответствуют рис. 7

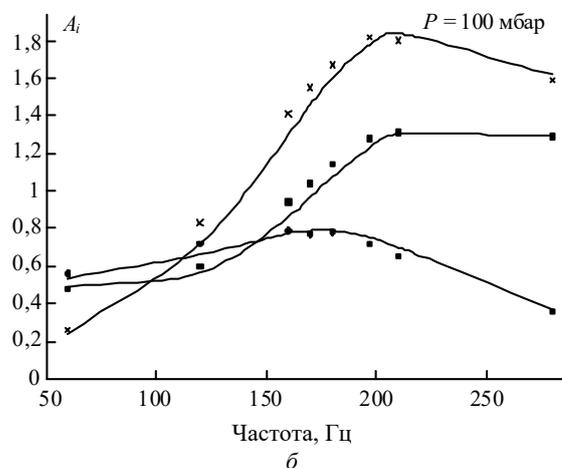
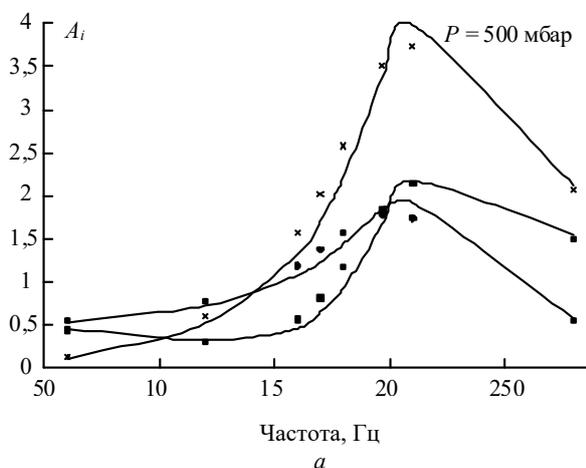


Рис. 9. Частотные характеристики РГ и ДРГ с двумя капиллярами для давления в ячейках: $a - 0,5$ атм ($C_2H_4:N_2 = 1:4$); $b - 0,1$ атм (чистый C_2H_4). Обозначения соответствуют рис. 7

Однако то, что ФА-сигналы (а именно осцилляции давления) в разных ячейках противоположны по фазе, впервые дает возможность использовать ту половину мощности источника излучения, которая поглощалась секторным диском обычного обтюлятора, для повышения ФА-сигнала. Используя зеркальный секторный диск вместо обычного и поворотное зеркало, мы осветили обе ячейки модулированным излучением, строго противоположным по фазе, и получили удвоение отношений A_1, A_2, A_{12} на резонансной частоте, что фактически, согласно (22),

соответствует удвоению чувствительности R . Введение дополнительного теплового источника во вторую ячейку соответствует включению в эквивалентную электрическую схему дополнительного источника тока, подключенного к второй емкости (см. рис. 4, в). Предложенная модель также описывает частотные характеристики резонаторов с экспериментальной точностью (см. рис. 10), причем отношения A_1, A_2 эквивалентны и равны нулю в области частот меньших резонансной, а разность фаз равна π во всем диапазоне частот.

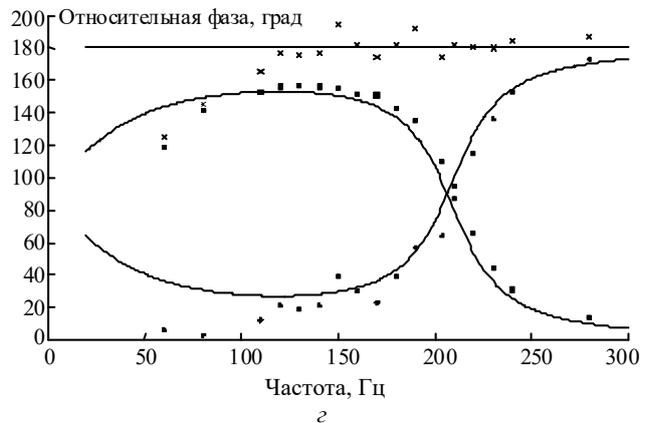
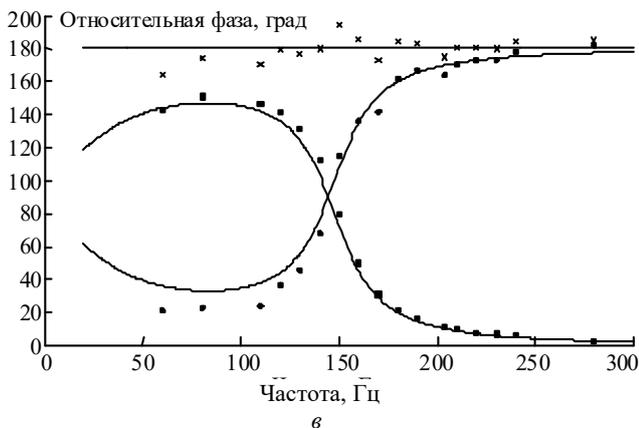
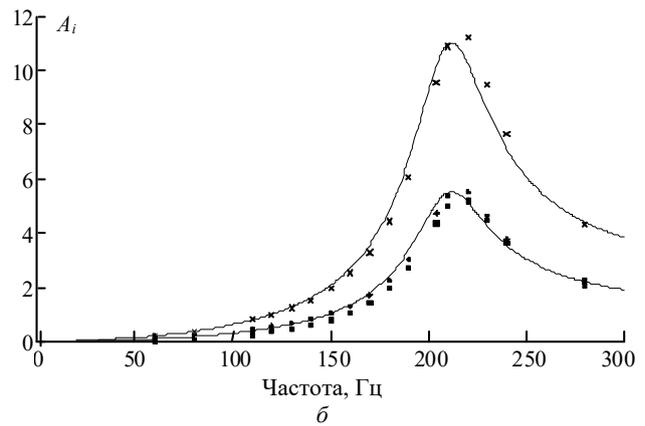
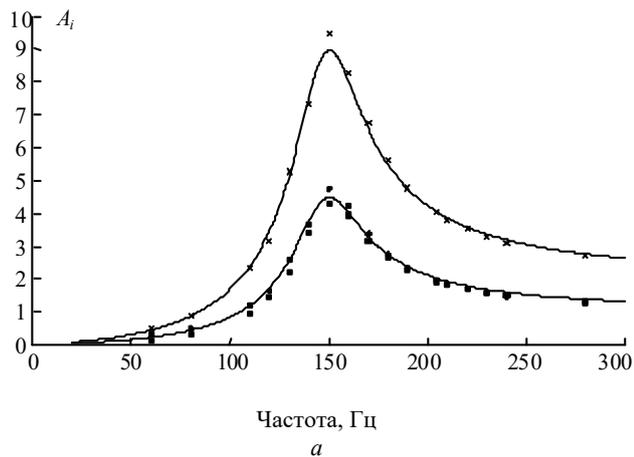


Рис. 10. Частотные характеристики РГ и ДРГ с одним (а, б) и двумя (в, г) капиллярами. Обе ячейки ФА-детектора освещаются в противофазе зеркальным модулятором. Ячейки заполнены смесью $C_2H_4:N_2 = 1,7/1000$, давление 1 атм. Обозначения соответствуют рис. 7

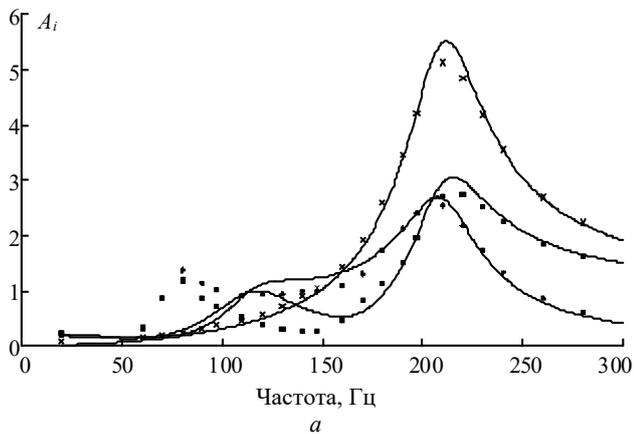


Рис. 11. Частотные характеристики РГ и ДРГ с двумя капиллярами при измерениях в режиме прокачки. Обозначения соответствуют рис. 7. Эквивалентная схема приведена на рис. 4, г

Масса газа в капилляре, соединяющем два одинаковых объема ФА-ячейки, на резонансной частоте движется подобно поршню, сжимая газ в одном из объемов, в то время как газ в другом расширяется. ФА-сигналы в разных объемах будут поэтому противоположны по фазе (рис. 7, 8, 10, 11). Авторы [14] использовали этот факт для удвоения амплитуды сигнала и полного подавления синфазного шума, предложив

регистрировать разность сигналов с микрофонов в разных ячейках.

Процессы адсорбции и десорбции детектируемого газа стенками ячеек детекторов существенно изменяют его концентрацию в замкнутом объеме. Для исключения влияния этих процессов на точность измерений измерения проводят, как правило, в режиме непрерывной прокачки смеси через измерительный объем. В ФА спектрометрах-газоанализаторах работа в режиме прокачки приводит к су-

щественному увеличению (на 1–3 порядка) величины внешнего акустического шума, и для его уменьшения используются весьма изощренные конструкции ФА-ячеек [1, 2, 7, 8].

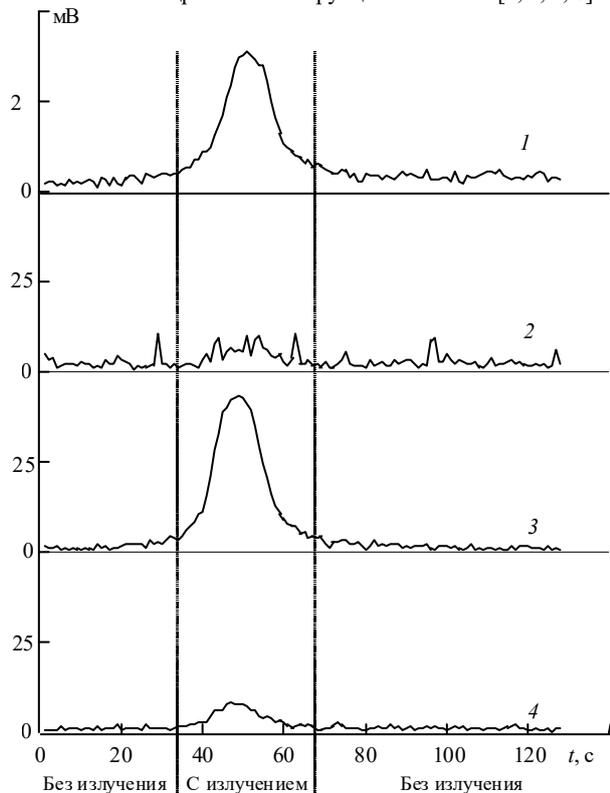


Рис. 12. Подавление шума в ДРГ при работе в режиме прокачки: 1 – ДРГ-ячейка с прокачкой; 2 – нерезонансная ФА-ячейка с прокачкой; 3 – ДРГ-ячейка без прокачки; 4 – нерезонансная ячейка без прокачки

ДРГ ФА-ячейки представляют прекрасную возможность для работы в режиме прокачки. Представленная конструкция ФА-ячейки симметрична относительно входа и выхода потока газа. Объемы ячеек, через которые проходит газ, идентичны и, таким образом, вызванные этими потоками синфазные осцилляции давления в ячейках ДРГ будут вычитаться так же, как и внешний синфазный акустический шум. Схематическое изображение ФА-детектора при работе в режиме прокачки и эквивалентная электрическая схема представлены на рис. 4, з. Дополнительные дискретные элементы электрической схемы L_a , R_a , C_a соответствуют части капилляра (см. рис. 1, в) и дополнительному объему, присоединенному к капилляру (вакуумная трубка диаметром 6 мм и длиной 1,1 м). Экспериментальные значения и частотные характеристики эквивалентной схемы для РГ совпадают в области основного резонанса и имеют отличающиеся дополнительные резонансы в области низких частот модуляции (см. рис. 11), причем экспериментальное значение резонансной частоты ниже расчетной. Геометрические размеры дополнительного объема (длина 1,1 м) сравнимы с длиной акустической волны (порядка 3,5 м), и в этом случае необходимо использовать модели эквивалентных электрических цепей с распределенными параметрами [12, 13]. Экспериментальные и рассчитанные частотные характеристики ДРГ не имеют дополнительного резонанса, что связано с синфазностью сигналов РГ в области низких частот. Рис. 12 иллюстрирует подавление

уровня шума в ФА ДРГ-детекторе при работе в режиме прокачки (скорость прокачки порядка $2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$) комнатного воздуха в сравнении с нерезонансным детектором.

7. Заключение

Результаты испытаний ФА-детектора в виде дифференциального резонатора Гельмгольца продемонстрировали его преимущества и перспективность использования как для лазерных газоанализаторов, так и для спектроскопии слабо поглощающих газов. Разработанная относительно простая конфигурация ДРГ ячейки в сочетании с зеркальным модулятором излучения вместо обычного механического модулятора-прерывателя дает возможность вдвое увеличить амплитуду полезного сигнала и уменьшить отношение сигнал-шум на порядок величины. Такая конструкция ФА-детектора позволяет создать малогабаритные спектрометры-газоанализаторы с диодными лазерами малой мощности, работающие в том числе и в режиме непрерывной прокачки исследуемой газовой среды через аналитическую кювету. В [35] нами была продемонстрирована эффективность применения ДРГ-детектора для исследования трансформации контура линий поглощения метана давлением посторонних газов при использовании в качестве источника излучения диодного лазера, работающего при комнатной температуре, с выходной мощностью менее 1 мВт, причем пороговая чувствительность по концентрации метана составила 60 ppm.

Технические характеристики ДРГ с двумя капиллярами

Длина одной ФА-ячейки, мм	102
Диаметр, мм	10,8
Длина капилляра, мм	83
Диаметр, мм	2,06
Резонансная частота (f_R), Гц	210
Добротность (Q)	5,4
Чувствительность микрофона на частоте 210 Гц (R_m), Па^{-1}	10
Чувствительность ДРГ (R_c), $\text{Па} \cdot \text{Вт}^{-1} \cdot \text{см}$	6600
Уровень акустического шума, $\text{мкВ} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$	1
Предельная чувствительность по поглощению, $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Предельно детектируемый коэффициент поглощения с диодным лазером мощностью 0,7 мВт, см^{-1}	$2 \cdot 10^{-5}$
Детектируемая концентрация CH_4 с диодным лазером 1,65 мкм при выходной мощности лазера 0,7 мВт, ppm	~ 60

Для теоретического описания характеристик ДРГ-ячеек открытого типа были уточнены и дополнены уравнения, описывающие генерацию акустического сигнала, в частности корректно учтен канал релаксации возбужденных молекул на стенках ячейки. Это позволило получить очень хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных, не выходящее за пределы погрешностей эксперимента, по зависимости чувствительности ФА-ячеек от давления газа, частоты модуляции возбуждающего излучения и их геометрии.

Наконец, нами было проверено, что метод электроакустических аналогий с дискретными параметрами электрических цепей является эффективным для исследования акустических резонаторов Гельмгольца различных конфигураций.

Авторы статьи выражают признательность сотрудникам лаборатории спектроскопии молекул и атмосферы Университета Шампань-Арденн г. Реймса (Франция) Ан-

туану Луна, Ксавье Томасу, Пьеру Ван-дер-Хайдену за помощь в проведении измерений.

Исследования, результаты которых отражены в статье, частично поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 98-05-64068 и 96-05-98476).

1. Meyer P.L., Sigrist M.W. // Rev. Sci. Instrum. 1990. V. 61. P. 1779.
2. Thony A., Sigrist M.W. // Infrared Phys. Technol. 1995. V. 36. P. 585.
3. Feher M., Jiang Y., Maier J.P., Miklos A. // Appl. Optics. 1994. V. 33. P. 1655.
4. Harren F.J.M., Bijnen F.G.C., Reuss J., Voesenek L.A.C.J., Blom C.W.P.M. // Appl. Phys. B: Photophys. and Laser Chem. 1990. V. 50. P. 137.
5. Rooth R.A., Verhage A.J.L., Wouters L.W. // Appl. Optics. 1990. V. 29. P. 3643.
6. Henningsen J., Migelberg T., Hammerich M. // J. de Phys. IV. 1994. V. 4. P. 499.
7. Angeli G.Z., Bozoki Z., Miklos A., Lorincz A., Thony A., Sigrist M.W. // Rev. of Scie. Instruments. 1991. V. 62. P. 810.
8. Quimby R.S., Selzer P.M., Yen W.M. // Appl. Opt. 1977. V. 16. P. 2630.
9. Fernelius N.C. // Appl. Opt. 1979. V. 18. P. 1784.
10. McClenny W.A., Bennett Jr.C.A., Russwurm G.M., Richmond R. // Appl. Opt. 1981. V. 20. P. 650.
11. Nordhaus O., Pelzl J. // Appl. Phys. 1981. V. 25. P. 221.
12. Pelzl J., Klein K., Nordhaus O. // Appl. Opt. 1982. V. 21. P. 94.
13. Kastle R., Sigrist M.W. // Appl. Phys. B. 1996. V. 63. P. 389.
14. Busse G., Herboeck D. // Appl. Opt. 1979. V. 18. P. 3959.
15. Pereira D., Scalabrin A. // Infrared Phys. 1992. V. 33. P. 549.
16. Kerr E.L., Atwood J.G. // Appl. Opt. 1968. V. 7. P. 915.
17. Kreuzer L.B. // J. of Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 2934.
18. Rosengren L.G. // Infrared Pys. 197333. V. 13. P. 109.
19. Max E., Rosengren L.G. // Opt. Commun. 1974. V. 11. P. 422.
20. Rosengren L.G. // Appl. Opt. 1975. V. 14. P. 1960.
21. Анпинов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А. // Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1984. 128 с.
22. Handbook of Chemistry and Physics 72nd Edition/ David R. Lide, Editor in chief. Boston: CRC Press, 1991–1992.
23. Dewey Jr.C.F. // Opt. Eng. 1974. V. 13. P. 483.
24. Patel C.K.N., Kerl R.J. // Appl. Phys. Lett. 1977. V. 30. P. 578.
25. Miklos A., Bozoki Z., Jiang Y., Feher M. // Appl. Phys. B: Lasers and opt. 1994. V. 58. P. 483.
26. Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N., Courtois D., Zeninari V. // Infrared Phys. and Technology. 1999. V. 40. P. 1.
27. Zharov V.P., Letokhov V.S. Laser Optoacoustic Spectrosc. Berlin: Springer-Verlag, 1986. 280 p.
28. Stephan K., Rothacker V., Hurdelbrink W. // Chem. Eng. Process. 1989. V. 26. P. 257.
29. Stephan K., Biermann J. // Intern. of Heat and Mass Transfer. 1992. V. 35. P. 605.
30. Margottin-Maclou M., Doyennette L., Henry L. // Appl. Opt. 1971. V. 10. P. 1768.
31. Aamodi L.C., Murphy J.C. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. P. 927.
32. Knowles Electronics Co. 73 Victoria Road, Burgess Hill, RH15 9LP, England.
33. Parker L.G., Ritke D.N. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 3713.
34. Сапожков М.А. Электроакустика. М.: Связь, 1978, 272 с.
35. Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N., Courtois D., Zeninari V. // 13-th International Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy: Thesis. Tomsk, 1999. E.6. P. 22.

V.A. Kapitanov, V. Zeninari, D. Courtois, Yu.N. Ponomarev. **Resonant Photoacoustic Helmholtz Cell for Spectroscopy of Weakly Absorbing Gases and Gas-analysis.**

The paper presents the results of development of photoacoustic cells of resonant type (Helmholtz cell and Helmholtz differential cell) as well as experimental investigation of these cell's sensitivity to gas pressure, frequency of modulation of exciting radiation and the cell's geometry. A simple design of the Helmholtz cell is described, which is intended for flow measurements of the absorption spectra and molecules' concentration. The PA cells characteristics have been analyzed theoretically by analogy with electroacoustic ones. The data on the worked out cells testing with CO₂-laser and near IR diode laser are presented.