

Ю.Н. Пономарев¹, В.А. Капитанов¹, А.И. Карапузиков², И.В. Шерстов²

Измерения уширения и сдвига линий поглощения молекул столкновениями с селективно возбужденными молекулами буферного газа. I. Экспериментальный стенд

¹ *Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

² *Институт лазерной физики СО РАН, г. Новосибирск*

Поступила в редакцию 4.08.2004 г.

Для исследований уширения и сдвига колебательно-вращательных линий поглощения молекул столкновениями с селективно возбужденными молекулами буферного газа предложено использовать оптико-акустический детектор с дифференциальным резонатором Гельмгольца. Дано описание конструкции и технических характеристик оптико-акустического лазерного спектрометра, включающего лазерный источник для возбуждения молекул буферного газа на фиксированной частоте излучения и перестраиваемый узкополосный диодный лазер для регистрации формы и характеристик контура линии поглощения, а также методики измерений.

Введение

Одной из актуальных задач спектроскопии молекулярных взаимодействий в газах является исследование поведения контура спектральных линий поглощения молекул при вариациях типа и состояния партнера по столкновению, температуры и давления газа, воздействия внешних электромагнитных полей. Совокупность данных о форме контура спектральной линии, ее столкновительной ширине и сдвиге позволяет получить количественную информацию о виде и параметрах потенциала межмолекулярного взаимодействия, электрооптических характеристиках поглощающей и буферной молекул в возбужденных состояниях, сечениях столкновений. Такие данные необходимы для развития теории молекулярных столкновений, анализа процессов релаксации в многокомпонентных газовых смесях, разработки новых прецизионных методов аналитической спектроскопии, молекулярных стандартов частоты и могут использоваться в других приложениях.

В настоящее время практически все эксперименты по исследованию влияния столкновений на уширение, сдвиг и форму контура линий поглощения молекул проводятся в условиях, когда с помощью слабого пробного поля регистрируется контур линии поглощения определенного типа молекул, испытывающих столкновения с буферными частицами, находящимися в невозбужденном электронно-колебательно-вращательном состоянии [1, 2]. По экспериментальным значениям, например коэффициентов сдвига колебательно-вращательных линий молекул, удается определить значение поляризуе-

мости поглощающей молекулы в возбужденных колебательных состояниях [3].

Эксперименты, в которых прослеживается влияние возбуждения молекул буферного газа на контур линий поглощающей молекулы, могут внести ясность в понимание процессов столкновения многоатомных молекул в газах при наличии каналов квазирезонансного обмена энергией и помочь разработке методов оценки электрооптических характеристик молекул не только поглощающего, но и уширяющего газа в зависимости от энергии возбуждения.

Целью настоящей работы является обсуждение идеи постановки эксперимента и результатов разработки и реализации высокочувствительного лазерного оптико-акустического (ОА) спектрометра для исследования спектра слабого поглощения пробного излучения в присутствии мощного излучения накачки, возбуждающего молекулы буферного газа.

Схема эксперимента

Схема эксперимента по оценке влияния столкновений возбужденных молекул буферного газа с поглощающими молекулами, основанная на особенностях дифференциального ОА-детектора (ОАД) типа резонатора Гельмгольца, приведена на рис. 1. Используется ОА-детектор, в котором две цилиндрические кюветы с исследуемой газовой средой соединены двумя капиллярами. В боковую стенку каждой из кювет вмонтирован чувствительный микрофон. Амплитуда электрического сигнала U на выходе каждого из микрофонов описывается выражением

$$U = R(\omega) k_v W_0, \quad (1)$$

где $R(\omega)$ – чувствительность ОА-детектора; k_v – коэффициент поглощения исследуемого газа; W_0 – мощность излучения лазера на входе в ОАД; ω – частота модуляции лазерного излучения.

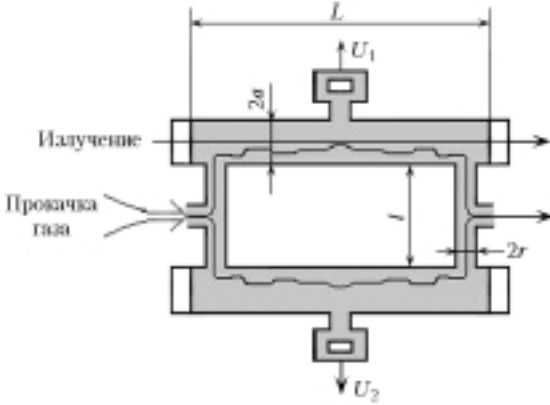


Рис. 1. Схема опико-акустического детектора с дифференциальным резонатором Гельмгольца

В стандартной схеме измерения спектра поглощения модулированное по амплитуде (или частоте) лазерное излучение проходит только через одну из поглощающих кювет ОАД. В случае если частота модуляции совпадает с резонансной частотой дифференциального резонатора Гельмгольца ОАД, амплитуда электрического сигнала микрофона в 1-й ячейке равна [2]:

$$U_1 = R(\omega_p) k_v W_0 + U_{nc},$$

а во второй

$$U_2 = -R(\omega_p) k_v W_0 + U_{nc}, \quad (2)$$

где U_{nc} – неселективный шумовой (фоновый) сигнал. Разность амплитуд электрических сигналов

$$\Delta U = U_1 - U_2 = 2R(\omega_p) k_v W_0 + \Delta U_{nc} \quad (3)$$

пропорциональна коэффициенту поглощения и вводимой в объем ОАД мощности лазерного излучения. Здесь ΔU_{nc} – разность неселективных шумовых (фоновых) сигналов, $\Delta U_{nc} \ll U_{nc}$.

Как показано в [4, 5], даже однопроходный дифференциальный ОАД в виде резонатора Гельмгольца позволяет увеличить чувствительность измерений коэффициента поглощения до минимально детектируемой величины $10^{-9} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2}$ при отношении сигнал-шум ~ 1 при использовании даже стандартных коммерческих микрофонов, например фирмы Knowless.

Схема экспериментального стенда для исследования двухкомпонентного молекулярного газа, состоящего из поглощающих молекул, спектр поглощения которых записывается с помощью перестраиваемого по частоте узкополосного диодного лазера, и молекул буферного газа, возбуждаемых

излучением другого лазера, показана на рис. 2. В этой схеме используется дискретно перестраиваемый по частоте достаточно мощный (~ 10 Вт) лазер на CO_2 . Пучок излучения этого лазера делится на два равных по мощности пучка. Первый пучок пропускается через первую кювету ОАД, второй – через вторую. С помощью этих мощных пучков происходит возбуждение определенного колебательного состояния молекул буферного газа в режиме насыщения поглощения (или близком к нему) для того, чтобы обеспечить стационарную концентрацию возбужденных молекул буферного газа $\sim 0,1 \div 0,2$ от полного числа молекул.

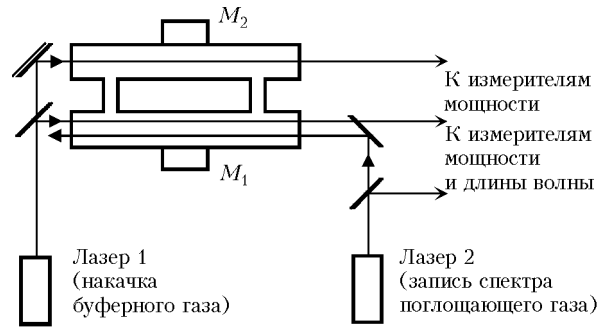


Рис. 2. Схема экспериментального стенда

Пучок излучения перестраиваемого по частоте узкополосного лазера пропускается только через одну кювету ОАД. В случае модуляции амплитуды излучения частота модуляции настраивается в резонанс с собственной частотой ОАД.

Тогда амплитуда электрического сигнала в 1-й и 2-й ячейках:

$$U_1 = R(\omega_p) k_v W_1 + R(\omega_p) k_{\text{бyf}} W_2 + U_{nc}, \quad (4)$$

$$U_2 = -R(\omega_p) k_v W_1 + R(\omega_p) k_{\text{бyf}} W_2 + U_{nc},$$

а их разность

$$\Delta U = 2R(\omega_p) k_v W_1 + \Delta U_{\text{бyf}} + \Delta U_{nc}, \quad (5)$$

где $k_{\text{бyf}}$ – коэффициент поглощения излучения накачки молекулами буферного газа; $\Delta U_{\text{бyf}}$ и ΔU_{nc} – разности сигналов, соответствующие поглощению излучения лазера накачки буферным газом и шумовых (фоновых) сигналов в первой и второй ячейках; $\Delta U \gg \Delta U_{\text{бyf}}$; ΔU_{nc} , а $W_1 \approx W_2$.

Экспериментальный стенд и его основные системы

Ключевыми элементами экспериментального стенда являются: CO_2 -лазер частотно-импульсного действия для возбуждения молекул буферного газа; узкополосный перестраиваемый по длине волны диодный лазер ближнего ИК-диапазона; ОА-детектор с дифференциальным резонатором Гельмгольца. Дадим краткое описание конструкции этих систем и их основных характеристик.

Волноводный CO_2 -лазер с дискретной перестройкой длины волны излучения

Корпус лазера выполнен из трубы, материал — нержавеющая сталь. Он служит вакуумной оболочкой и основой оптического резонатора. К обоим торцам корпуса приварены фланцы, на которых смонтированы оптические элементы лазера с вакуумными уплотнителями.

Металлокерамический волновод лазера размерами $2,2 \times 2,2 \times 450$ мм образован двумя плоскими электродами из оксидированного алюминия и двумя плоскими пластинами из полированного лейкосапфира. Нижний электрод соединен с корпусом, имеет нулевой потенциал, охлаждается проточной водой. Верхний электрод изолирован от корпуса, охлаждается благодаря высокой теплопроводности лейкосапфировых пластин. При подаче ВЧ-напряжения на верхний электрод в волноводе поджигается емкостной разряд, который используется для возбуждения газовой среды лазера. Для выравнивания напряженности ВЧ-поля вдоль электродов использовано несколько индуктивностей, подключенных параллельно электродам в определенных местах. Для согласования импедансов ВЧ-генератора и нагрузки использована схема согласования. Излучение лазеров с металлокерамическими волноводами имеет линейную поляризацию, вектор которой направлен параллельно металлическим электродам.

Для построения резонатора перестраиваемого волноводного лазера вместо сферического зеркала использована просветленная плосковыпуклая линза из ZnSe с фокусным расстоянием, примерно в два раза превышающим фокусное расстояние соответствующего зеркала. За линзой на расстоянии $z_1 = 35$ мм установлена плоская отражательная дифракционная решетка, работающая в автоколлимационном режиме. Выходное зеркало плоское, коэффициент отражения 0,96. Длина резонатора равна 66 см, что соответствует межмодовому интервалу $c/2L = 227$ МГц.

В лазере использована дифракционная решетка с золотым покрытием с периодом 150 мкм^{-1} . Эффективность отражения решетки в первый порядок дифракции по отношению к падающей мощности для s-поляризации составила 0,93–0,95.

Решетка установлена в прецизионном поворотном узле рычажного типа, длина рычага 80 мм. Поворот решетки производился серийным линейным толкателем с приводом от шагового двигателя (модель 8MS00-25, «EKSMА Со.»), имеющим полный ход 25 мм, шаг микровинта 0,25 мм, шаговый двигатель 200 шагов на оборот. В линейном толкателе встроены механические датчики начального и конечного положений, однако точность включения этих датчиков составила приблизительно ± 5 шагов. Для повышения точности определения нулевого положения решетки на вал шагового двигателя был установлен оптический датчик, имевший точность позиционирования 1 шаг. Таким образом, угловое

перемещение решетки составило $\Delta\varphi \approx 16$ мкрад/шаг, что позволило с высокой точностью настраивать угловое положение решетки при перестройке лазера по линиям генерации. Совокупность технических характеристик лазера накачки приведена ниже.

Режим работы	Непрерывный, импульсно-периодический
Спектральный диапазон излучения для изотопа $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, мкм	9,2–10,8
Мощность излучения на линиях, Вт:	
сильных	3–5
слабых	Не менее 1
Количество линий излучения	Не менее 60
Модовый состав излучения	Одномодовый, одночастотный
Поляризация излучения	Линейная
Диаметр пучка на выходе, мм	2
Расходимость (полная, e^{-2}), мрад	9–10
Мощность ВЧ-генератора накачки, Вт	150
Охлаждение (излучатель + ВЧ-генератор)	Водяное, 2 л/мин
Питание/потребляемая мощность, В/Вт	+24/400
Габаритные размеры:	
излучателя, мм	840×90×150
ВЧ-генератора накачки, мм	433×100×42
Масса:	
излучателя, кг	10
ВЧ-генератора накачки, кг	3

Диодный лазер для регистрации спектра

Для регистрации спектра и формы контура отдельной линии поглощения исследуемого газа в эксперименте используется диодный лазер фирмы Sacher Lasertechnik ТЕС-100 с внешним резонатором, работающий в режиме непрерывной перестройки длины волны. Диапазон грубого изменения длины волны составляет от 10 до 90 нм. В узких участках этого диапазона от 0,3 до 0,5 нм длина волны перестраивается плавно. Выходная мощность излучения на длине волны 1,63 мкм достигает 10 мВт. Ширина спектра одномодовой генерации равна 10^{-4} см^{-1} . Лазер перекрывает диапазон длин волн от 1,595 до 1,65 мкм.

ОА-детектор с дифференциальным резонатором Гельмгольца

На рис. 1 показана принципиальная схема ОАД с дифференциальным резонатором Гельмгольца (ДРГ). Детектор состоит из двух идентичных ячеек диаметром $2a = 7,2$ мм длиной 150 мм, соединенных одинаковыми капиллярами диаметром $2r = 5$ мм длиной 100 мм. На торцах ячеек вакуумно-плотно крепятся окна из BaF_2 или ZnSe . Наполнение и откачка ОАД производятся через штуцеры, расположенные в середине капилляров. В стенках ячеек ОАД установлены микрофоны фирмы Knowless ЕК3027, имеющие чувствительность 20 мВ/Па. Подробное описание конструкции такого ОАД приведено в [4].

На рис. 3 представлены нормированные расчетная и экспериментальная зависимости чувствительности ОА-детектора от частоты модуляции.

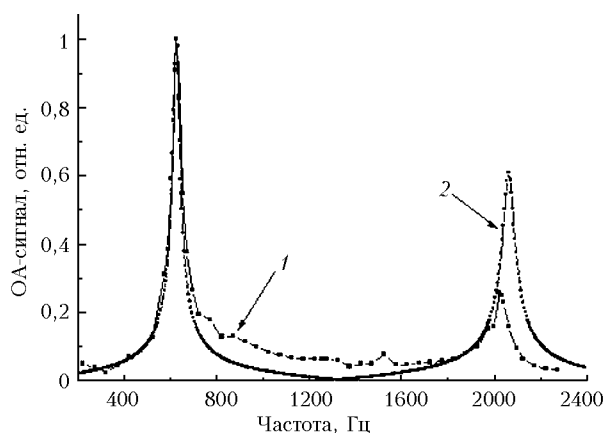


Рис. 3. Нормированная зависимость чувствительности ОА-детектора с ДРГ от частоты модуляции излучения лазера: 1 – эксперимент; 2 – расчет

В диапазоне частот 200–2300 Гц наблюдались два резонанса. Наиболее интенсивный резонанс на частоте 627 Гц имел ширину на полувысоте 60 Гц. Второй резонанс на частоте 2020 Гц имел ширину на полувысоте 120 Гц и интенсивность в 3 раза меньше.

Концентрационная чувствительность ДРГ ОА-детектора определяется выражением [4]:

$$C_{\min} = \Lambda \Delta f^{1/2} / (W_0 \sigma), \quad (6)$$

где $\Lambda = (U_{\text{ш}}^2)^{1/2} / R$, Вт · см⁻¹ · Гц^{1/2}; $(U_{\text{ш}}^2)^{1/2}$ – среднеквадратическое значение напряжения шума ОАД, В; R – чувствительность детектора, В · Вт⁻¹ · см; Δf – ширина полосы пропускания, Гц; σ – сечение поглощения молекул газа.

Пороговая чувствительность описанного выше ОАД равняется $3 \cdot 10^{-9}$ Вт · см⁻¹ · Гц^{-1/2}. Для газовых сред, поглощающих излучение СО₂-лазера, таких как этилен, аммиак, гексафторид серы, эта

чувствительность обеспечивает регистрацию коэффициентов поглощения $\sim 10^{-9}$ см⁻¹.

Заключение

Оптико-акустический детектор с дифференциальным резонатором Гельмгольца обеспечивает регистрацию слабого контура линии поглощения на неселективном фоне, на порядки превышающем селективный сигнал от линии поглощения. С учетом этого свойства резонансного ОА-детектора предложена новая схема эксперимента по определению влияния колебательного возбуждения молекул буферного газа на величину индуцированного столкновениями сдвига контура линии поглощающего газа. Разработанный лазерный спектрометр обеспечивает проведение таких экспериментов с разрешением 10^{-4} см⁻¹ и минимально детектируемым коэффициентом поглощения $\leq 10^{-9}$ см⁻¹.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 04-03-32627) и Программы РАН № 2.10 «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты».

1. Avetisov V.G., Nadezhdinskii A.I., Khusnutdinov A.N., Omarova P.M., Zyrianov M.V. Diode laser spectroscopy of water vapor in 1,8 mm: line profile measurements // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 160. N 2. P. 326–334.
2. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в газах / Ю.Н. Пономарев, Б.Г. Агеев, М.В. Зигрист, В.А. Капитанов, О.Ю. Никифорова. Томск: МГП «РАСКО», 2000. 200 с.
3. Броуэлл Э.В., Гроссман Б.Э., Быков А.Д., Капитанов В.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Синица Л.Н., Коротченко Е.А., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А. Исследование сдвигов линий поглощения Н₂О в видимой области спектра давлением воздуха // Оптика атмосф. 1990. Т. 3. № 7. С. 675–690.
4. Song K., Cha H.K., Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N., Rostov A.P., Courtois D., Parvite B., Zeninari V. Differential Helmholtz resonant photoacoustic cell for spectroscopy and gas analysis with room-temperature diode lasers // Appl. Phys. B. 2002. V. 75. P. 215–227.
5. Агеев Б.Г., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н. Оптико-акустические лазерные газоанализаторы // Наука производству. 2003. № 9. С. 30–38.

Yu.N. Ponomarev, V.A. Kapitanov, A.I. Karapuzikov, I.V. Sherstov. Measurements of molecular absorption line broadening and shift induced by collisions with selectively excited buffer gas molecules. Part I. Experimental setup.

A photoacoustic detector with a differential Helmholtz resonator is proposed to study the broadening and shift of molecular absorption rotational-vibrational lines induced by collisions with selectively excited buffer gas molecules. The design and specifications of a photoacoustic laser spectrometer, including a laser source for excitation of buffer gas molecules at a fixed frequency and a tunable narrow-band diode laser for recording of absorption line shape and characteristics, as well as the measurement technique are described.