

М.А. Мерзляков

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ИК-СПЕКТРОМЕТР/ГАЗОАНАЛИЗАТОР «ИКС-ГАЗ»

Из общих уравнений гидродинамики получено описание процессов в резонансной оптико-акустической ячейке. Результаты компьютерного моделирования фотоакустического эффекта для одномерного случая хорошо согласуются с экспериментальными данными. Разработан основанный на этом эффекте высокочувствительный ИК-спектрометр/газоанализатор «ИКС-ГАЗ» с порогом детектирования по коэффициенту поглощения $3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ в режиме непрерывной продувки пробы. Для газов с сильными линиями поглощения в диапазоне длин волн 9,2...10,8 мкм такая чувствительность соответствует концентрациям на уровне 10^{-10} объемных процентов.

Введение

Оптико-акустическая (ОА) спектроскопия с применением лазеров находит все более разнообразное применение в анализе газового состава атмосферы из-за универсальности и высокой чувствительности метода [1, 2]. Приборная реализация потенциальных возможностей метода наталкивается на ряд технических трудностей, таких как поглощение излучения в окнах ячейки, влияние шумов и др. Предложенная нами ранее П-образная ОА-ячейка [3–7] позволяет на 2–3 порядка снизить фоновый сигнал от окон и разместить ячейку внутри резонатора лазера, что наряду с резким увеличением чувствительности позволяет работать в режиме непрерывной продувки анализируемой смеси. Выигрыш достигнут отказом от традиционной формы ОА-ячейки.

Усложнение формы и переход к высоким частотам модуляции излучения потребовали иного подхода к расчету акустических полей в ячейке. Переход к резонансным частотам ОА-ячейки делает важным учет диссипативных процессов, определяемых формой и размером ячейки. Другой особенностью поставленной задачи является необходимость учитывать сложную структуру объемного источника звука, определяемую распределением интенсивности в луче лазера, и существенно нестационарный характер процессов. Задача решена методами газодинамики, т.е. акустика рассматривается как частный случай движения газа, и все акустические эффекты должны следовать из общих уравнений гидродинамики.

Моделирование

Уравнения движения вязкого сжимаемого газа весьма сложны. По этой причине только небольшое число задач имеет точное решение. Такие задачи, как правило, отличаются геометрической простотой и определенными условиями симметрии. Весь же огромный комплекс остальных задач газодинамики вязкого газа приходится решать приближенными аналитическими методами или численным моделированием на ЭВМ.

Наиболее общий вид уравнения движения вязкого газа [8]

$$R \left[\frac{\partial v_i}{\partial \tau} + v_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k} \right] = - \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left\{ \eta \left[\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \frac{\partial v_l}{\partial x_l} \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\zeta \frac{\partial v_l}{\partial x_l} \right], \quad (1)$$

где τ – время; η и ζ – коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости; $R(\bar{r}, \tau)$, $P(\bar{r}, \tau)$ и $\bar{v}(\bar{r}, \tau)$ – плотность, давление и скорость газа в точке с координатами (x_1, x_2, x_3) в момент времени τ ; i, k, l – векторные и тензорные индексы (по дважды повторяющимся индексам здесь и далее подразумевается суммирование); δ_{ik} – единичный тензор.

В большинстве случаев изменение коэффициентов вязкости незначительно, и уравнение (1) сводится к уравнению Навье–Стокса. Если же совсем пренебречь вязкостью, что оправдано для ряда задач, то получаем

$$R \left[\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + (\bar{v} \nabla) \bar{v} \right] = - \text{grad } P. \quad (2)$$

В силу малости колебаний в звуковой волне скорость \bar{v} мала, так что членом $(\bar{v} \nabla) \bar{v}$ можно пренебречь:

$$R \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} = - \text{grad } P. \quad (3)$$

Закон сохранения вещества для сжимаемого газа в гидродинамике выражается уравнением непрерывности

$$\frac{\partial R}{\partial t} + \text{div } R \bar{v} = 0. \quad (4)$$

Закон сохранения энергии принимает вид

$$R \frac{dW}{dt} = \lambda \Delta T - P \text{div } \bar{v} + \alpha'_{ik} \frac{\partial v_k}{\partial x_k} + Q(\bar{r}, t), \quad (5)$$

где W – плотность внутренней энергии; α'_{ik} – тензор вязких напряжений; Q – плотность мощности тепловых источников; λ – коэффициент теплопроводности; Δ обозначает оператор ∇^2 . При отсутствии вязкости (5) переходит в

$$R \frac{dW}{dt} = \lambda \Delta T - P \text{div } \bar{v} + Q(\bar{r}, t). \quad (6)$$

Для замыкания системы добавим уравнение состояния газа

$$P = P(R, T) \quad (7)$$

и выражение для внутренней энергии газа

$$W = W(R, T). \quad (8)$$

Итак, невязкий газ в замкнутом объеме описывается системой уравнений (3), (4), (6), (7), (8) и граничными условиями $T|_s = T_0$ и $v_\perp|_s = 0$, где T_0 – температура стенок.

На первом этапе работ выбран упрощенный вариант модели термооптического возбуждения звука. Рассмотрен одномерный случай. Состояние газа описывается уравнением $P = nkT$, где k – постоянная Больцмана. После конкретизации выражения для внутренней энергии в виде $W = FkT/2$, где F – число степеней свободы, дающих вклад в теплоемкость, линеаризации вблизи состояния $Q = 0$

$$T = T_0 (1 + t); \quad R = R_0 (1 + \rho); \quad W = W_0 (1 + w); \quad P = P_0 (1 + p)$$

и отбрасывания членов второго порядка малости получаем

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = - \frac{\partial v}{\partial x}, \quad \frac{\partial v}{\partial \tau} = - \frac{P_0}{R_0} \frac{\partial \rho}{\partial x},$$

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{R_0} \frac{T_0}{W_0} \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} - \frac{P_0}{R_0 W_0} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{Q_0}{R_0 W_0};$$

$$p = \rho + t; \quad w = t; \quad t(0, \tau) = 0; \quad t(L, \tau) = 0; \quad v(0, \tau) = 0; \quad v(L, \tau) = 0.$$

Для решения этой системы была разработана программа, реализующая метод конечных разностей. Входными параметрами программы являются: длина ячейки, температура стенок ячейки, теплопроводность газа, плотность газа в равновесных условиях, масса молекулы газа, число степеней свободы молекулы, дающих вклад в теплоемкость, константа Больцмана, распределение плотности, температуры и скорости в начальный момент времени, функция тепло-

выделения в пространстве и во времени, шаг вычислений по времени, шаг вычислений по пространству, частота вывода кадров на дисплей и на диск.

Программа не имеет подгоночных параметров. Все процессы полностью определяются вышеперечисленными входными параметрами. Каждый кадр содержит пространственное распределение функций тепловыделения, скорости газа, температуры и плотности. Текущие значения этих функций выводятся в графическом виде на экран, что позволяет в процессе численного эксперимента оперативно анализировать результаты. Есть возможность прервать численный эксперимент (при этом текущее состояние записывается на диск) и продолжить его в любое время. Реализован режим просмотра фильма, насчитанного ранее и записанного на магнитный накопитель.

Моделировались свободные колебания выведенного из равновесия газа. Просмотр насчитанного фильма позволил идентифицировать эти колебания со стоячей волной, при которой на длине ячейки укладывается одна длина волны (2-я гармоника собственных колебаний резонатора). По интервалу времени между кадрами был определен период колебаний 2-й гармоники модельного газа. По длине волны и периоду была определена его скорость звука $C = 323$ м/с, значение которой хорошо согласуется со справочными данными о реальных газах.

При увеличении коэффициента теплопроводности наблюдалось сильное затухание колебаний из-за усиления диссипативных процессов.

Моделирование вынужденных колебаний газа имитировало термооптическую генерацию звука в ОА-ячейке при воздействии на поглощающий газ модулированного по амплитуде лазерного пучка. Вид функции тепловыделения был выбран гауссовым с максимумом в центре ячейки, модуляция во времени – меандр. Наблюдалась картина возбуждения колебаний из равновесных начальных условий. Отмечено быстрое нарастание амплитуды скорости, заметно возбуждалась и четвертая гармоника. При несовпадении частоты меандра с собственной частотой колебаний газа в ячейке возникали биения, период которых определялся расстройкой. Амплитуда вынужденных колебаний падала с ростом частоты (рис. 1), затем резко увеличивалась вблизи резонанса.

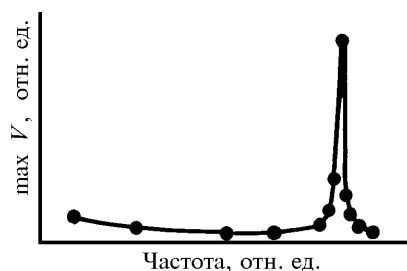


Рис. 1. Зависимость амплитуды скорости газа в звуковой волне от частоты модуляции излучения

Сравнение с экспериментом

Для проверки адекватности разработанной модели термооптической генерации звука проведены экспериментальные исследования этого явления. П-образная ОА-ячейка заполнялась углекислым газом и подвергалась воздействию модулированного по амплитуде излучения с длиной волны 10,6 мкм. Зависимость акустического сигнала от частоты модуляции показана на рис. 2.

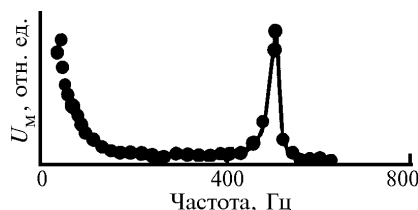


Рис. 2. Зависимость ОА-сигнала U_m от частоты модулятора

Учитывая ограниченные возможности сравнения результатов экспериментов в реальной 3-мерной ячейке с численным экспериментом размерности 1, отметим ряд общих закономер-

ностей. В обоих случаях под действием периодического источника излучения в ячейке возникают колебания газа, амплитуда которых падает с ростом частоты.

При приближении частоты возбуждающей силы к частоте собственных колебаний ячейки наблюдается резонансное усиление отклика. И в том, и в другом случаях первый резонанс наблюдается при длине звуковой волны, совпадающей с суммарной длиной ОА-ячейки. Таким образом, модель воспроизводит наблюдаемые экспериментально эффекты, а близость вычисленного значения скорости звука к экспериментальному позволяет говорить о количественном описании возбуждения звука при поглощении лазерного излучения.

Приборная реализация

ИК-спектрометр/газоанализатор «ИКС-ГАЗ» состоит из трех блоков: оптического модуля, источника питания ИЛГН-711 и IBM PC совместимого компьютера. Оптический модуль (рис. 3) содержит активный лазерный элемент 4 типа ИЛГН-716, в котором выходное зеркало заменено окном Брюстера. Дифракционная решетка 1 (100 штрихов/мм) выполняет функцию селективного зеркала. Угол наклона решетки к оптической оси задается шаговым двигателем, управляемым от компьютера 6. Внутри резонатора размещены П-образная ОА-ячейка 2 с конденсаторным микрофоном 8 типа М101 и вращающийся диск с прорезями 3 для модуляции излучения. Пирозлектрический приемник 5 измеряет мощность излучения, которая существенно меняется при перестройке длины волны генерации лазера.

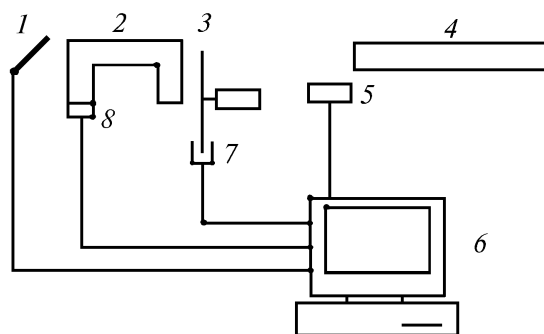


Рис. 3. Схема спектрометра: 1 – дифракционная решетка; 2 – ОА-ячейка; 3 – модулятор; 4 – лазерная трубка; 5 – пирозлектрический приемник; 6 – компьютер; 7 – датчик опорного сигнала; 8 – микрофон

При зажигании разряда в лазерной трубке возникает генерация ИК-излучения, длина волны которого определяется углом наклона дифракционной решетки. Получена генерация на колебательно-вращательных переходах молекулы CO_2 (P - и R -ветви в полосах 00^01-10^00 и 00^01-02^00). Излучение модулируется по амплитуде с частотой, совпадающей с акустическим резонансом ОА-ячейки. При поглощении излучения газовой смесью в ячейке возбуждается стоячая звуковая волна, амплитуда и фаза которой преобразуются микрофоном в электрический сигнал U_m . После аналого-цифрового преобразования сигналы с микрофона 8 и пирозлектрического приемника 5, а также опорный сигнал с модулятора 7 поступают в компьютер 6 для последующей обработки. Результаты анализа в графической и цифровой форме отображаются на экране дисплея, записываются на магнитный носитель и печатаются в виде графиков или протоколов.

Для определения порога детектирования в режиме непрерывной продувки в ОА-ячейку поступала смесь углекислого газа с азотом при атмосферном давлении и комнатной температуре. Излучение настраивалось на линию $P20$ перехода 00^01-10^00 (длина волны 10,6 мкм). Варьировалось содержание CO_2 в N_2 . Поглощение смеси оценивалось по концентрации CO_2 и коэффициенту из работы [9]. Предельно детектируемый коэффициент поглощения оказался равным $3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$.

Габаритные размеры оптического модуля равны 40×20×175 см.

Заключение

Разработанная математическая модель генерации звука лазерным излучением учитывает распределение интенсивности в луче лазера и дает полную картину эволюции состояния газа в ячейке произвольной формы, а также описывает нестационарные процессы. Сравнения стендовых измерений и численного эксперимента с одномерным вариантом модели показали, что

модель описывает все важнейшие эффекты и находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами.

Аппаратура «ИКС-ГАЗ» позволяет измерять ИК-поглощение газов на линиях генерации CO₂-лазера в диапазоне длин волн 9,2...10,8 мкм. Реализован режим измерения при непрерывной продувке пробы. Достигнут предельно детектируемый коэффициент поглощения $3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$. Для газов с сильными линиями поглощения такая чувствительность соответствует порогу обнаружения на уровне концентраций 10^{-10} объемных процентов. «ИКС-ГАЗ» позволяет эффективно проводить непрерывный анализ газовых смесей в автоматическом режиме и наглядно отображать результаты на экране дисплея или в виде протокола. Легко интегрируется стандартными средствами в измерительные сети.

Работа выполнена при частичной поддержке Конкурсным центром фундаментального естествознания Госкомвуза России при Санкт-Петербургском государственном университете (грант 2-94-3-14).

1. Агеев Б. Г., Астафурова Т. П., Пономарев Ю. Н. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. № 7. С. 986–990.
2. Thony A., Sigrist M. W. // Infrared Phys. Technol. 1995. V. 36. P. 585–615.
3. Мерзляков М. А. Новый тип резонансных спектрофонов // 7 Всесоюзный симпозиум по распространению лазерного излучения в атмосфере. Томск, 1983. С. 253–255.
4. А. с. № 864965 СССР. МКИ G01 N 21/37 Резонансный спектрофон / Мерзляков М. А. // Открытия и изобретения. № 13. 1983 г. Приоритет от 6.05.80.
5. Мерзляков М. А. Резонансный спектрофон внутри резонатора CO₂-лазера для контроля загрязнений атмосферы // Применение лазеров в науке и технике. Материалы IV Всесоюзного семинара, Самара–Гольяты, 1991. С. 35–36
6. Merzlyakov M. A. Photoacoustic in trace gas analyses // Второй международный семинар «Siberian Haze», Россия. Новосибирск, 14–18 сент. 1993 г.
7. Мерзляков М. А. Развитие оптико-акустического метода контроля микропримесей в газах. Грант 2-94-3-14 // Реферативный сборник избранных работ по грантам в области фундаментального естествознания. Государственный комитет Российской Федерации по высшему образованию и Конкурсный центр фундаментального естествознания при С.-Петербургском государственном университете. Спб., 1994. С. 104–105.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
9. Арэфьев В. Н., Сизов Н. И. // Квантовая электроника. 1977. Т. 4. № 6. С. 521–526.

Новосибирский государственный университет

Поступила в редакцию
15 июля 1996 г.

M. A. Merzlyakov. **Ultrasensitive IR Spectrometer/Gas Analyzer «IRS-GAS».**

A mathematical model has been developed from the general equations of hydrodynamics to describe resonant opto-acoustic cell. 1-D case of photoacoustic phenomena has been simulated by computer. Good agreement with experimental results is detected. Ultrasensitive IR Spectrometer/Gas Analyzer for ppt level trace gas detection based on CO₂ laser and resonant opto-acoustic cell is built and tested. The detectable limit of absorption is equal to $3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ for flow mode operation.