

ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕНИ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ГАЗАХ С ПОМОЩЬЮ РЕЗОНАНСНЫХ ЛАЗЕРНЫХ СПЕКТРОФОНОВ

В. П. Жаров и С. Г. Монтанари

Предложен и описан ряд методов определения времени колебательно-поступательной релаксации в газах с использованием резонансных лазерных спектрофонов. Методы основаны на измерении оптико-акустических сигналов на одной или нескольких резонансных акустических модах при различных давлениях газа. Приведены результаты практической демонстрации этих методов с использованием непрерывного CO_2 -лазера, молекул CO_2 и резонансного спектрофона цилиндрической формы. Предложено использовать рассмотренные методы измерения для повышения селективности оптико-акустического детектирования микропримесей в газах.

Одной из важных спектроскопических задач является определение времени колебательно-поступательной релаксации в газах τ_{v-T} , что необходимо, например, для более глубокого понимания механизмов кинетики химических реакций, для выбора наиболее оптимальных активных сред и переходов в молекулярных лазерах, при изучении процессов взаимодействия мощного лазерного излучения с веществом и т. п.

Существует достаточно большое количество методов определения τ_{v-T} [1], среди которых преимуществом при определенных условиях обладает оптико-акустический (ОА) метод. Этот метод основан на определении поглощенной энергии в газе по изменению давления газа в замкнутом объеме камеры спектрофона [2]. Физической основой этого метода является преобразование части энергии возбужденных резонансным излучением молекул в тепловую энергию среды за счет безызлучательных переходов, т. е. формирование ОА сигнала, и его временные параметры непосредственно связаны с процессами колебательно-поступательной релаксации в газах, что и обусловило широкое применение этого метода для измерения τ_{v-T} .

При использовании некогерентных источников излучения наибольшее распространение получил фазовый метод определения τ_{v-T} [3]. Однако практическая реализация всех потенциальных возможностей ОА метода в этом плане стала доступной лишь с использованием лазерных источников излучения. Лазеры позволяют селективно возбуждать определенные квантовые состояния в молекулах, за счет повышения чувствительности исследовать слабопоглощающие среды и расширить аналитические возможности метода при малых давлениях газа и высоких частотах модуляции, изучать кинетику образования ОА сигналов в режиме коротких лазерных импульсов и т. п.

В настоящей работе проведен краткий анализ возможностей ОА метода для определения τ_{v-T} с лазерными источниками излучения и описан метод определения τ_{v-T} с использованием резонансных лазерных спектрофонов.

В непрерывном режиме работы лазера определение τ_{v-T} с помощью ОА метода возможно на основе измерения фазы ОА сигнала [3, 4], амплитудно-частотной характеристики спектрофона [5] и зависимости ОА сигнала от давления газа [6, 7].

Характерной особенностью фазового метода определения τ_{v-T} является необходимость исключения аппаратного сдвига фазы из-за влияния тепловой постоянной спектрофона τ_T . Это требует специальных методик измерения и довольно трудоемких расчетов. Трудность измерения τ_{v-T} по соответствующему наклону частотной характеристики обусловлена существенным падением чувствительности спектрофона при высоких частотах модуляции ω . Определение τ_{v-T} по зависимости ОА сигнала (P) от давления (P_0) связано с трудностью интерпретации результатов измерения из-за сложного вида этой зависимости $P \sim \tau_{\text{ред.}} \tau_T / \tau_{v-T} [(1 + \omega^2 \tau_T^2) \times (1 + \omega^2 \tau_{v-T}^2)]^{1/2}$, причем $\tau_T \sim P_0^{-1}$, $\tau_{v-T} \sim P_0^{-1}$, где $\tau_{\text{ред.}} = (\tau_{\text{рад.}}^{-1} + \tau_{v-T}^{-1} + \tau^{-1/\varepsilon})^{-1}$, $\tau_{\text{ред.}}$ — радиационное время жизни, ε — коэффициент аккомодации, причем для точных количественных расчетов необходимо иметь информацию о многих параметрах, включая τ_T , ε , и характере зависимости чувствительности микрофона и коэффициента поглощения κ от давления газа.

В импульсном режиме работы лазера определение τ_{v-T} основано на измерении длительности переднего фронта импульсного ОА сигнала. Этот метод успешно опробован в работе [8], а позднее в [9].

Характерной особенностью последнего метода по сравнению с предыдущими является прямое определение τ_{v-T} при отсутствующем влиянии параметра τ_T (при $\tau_T \gg \tau_{v-T}$).

В непрерывном режиме работы лазера возможным способом исключения влияния τ_T является переход к сравнительно высоким частотам модуляции. Например, в методе определения τ_{v-T} по зависимости ОА сигнала от давления достаточно выполнить условие $\omega \tau_T \gg 1$. Однако, как уже указывалось, с увеличением частоты модуляции существенно падает чувствительность спектрофона. Наиболее перспективным путем исключения этого недостатка является использование резонансных спектрофонов, в которых при формировании ОА сигналов используются резонансные акустические свойства рабочей камеры [10, 11]. Благодаря высокой добротности ($Q \sim 800$) достигается существенное возрастание амплитуды ОА сигналов при совпадении частоты модуляции с одной из резонансных частот объема, а из-за преимущественно объемного резонансного механизма формирования ОА сигналов практически исключается влияние термодинамического механизма, при котором газ должен прогреваться во всем объеме камеры (а не только в окрестности луча, как в первом случае).

Одной из простейших конструкций резонансного спектрофона, хотя и не самой оптимальной, является спектрофон с камерой цилиндрической формы, в которой возможно возбуждение ряда резонансных колебаний, с частотами, определяемыми из соотношения [10, 11]

$$f_{k, m, n} = V_{\text{зв.}} [(k/2L)^2 + (\alpha_{m, n}/2R)^2]^{1/2}, \quad (1)$$

где $V_{\text{зв.}}$ — скорость звука в газе; L, R — длина и радиус камеры; k, m, n — номера соответственно продольных азимутальных и радиальных типов колебаний; коэффициент $\alpha_{m, n}$ определяется из решения уравнения $dJ_m(\alpha_{m, n} \rho/R)/d\rho = 0$ при $\rho = R$, где ρ — текущий радиус камеры, J_m — функция Бесселя m -го порядка. Как показали результаты предварительных испытаний, наибольшей чувствительностью обладает цилиндрический резонансный спектрофон при работе на радиальных модах. Выражение

для ОА сигнала на этих модах можно получить на основе обобщения результатов работ [9, 11]

$$P = \frac{(\gamma - 1) \alpha I e^{-\mu_n} J_0(\pi \alpha_0, n^2/k) Q \delta}{J_0^2(\pi \alpha_0, n) \pi R^2 \omega_{m, n} \sqrt{1 + (\omega_{m, n} \tau_{v-T})^2}}, \quad \alpha L \ll 1, \quad (2)$$

где Q — фактор добротности; γ — отношение теплоемкостей газа при постоянном объеме и давлении; для лазерного пучка с гауссовым распределением интенсивности в поперечном сечении $\mu_n = (w/R)^2 (2\pi \alpha_0, n)^{-2}$, w — характеристический радиус лазерного пучка (на уровне $1/e^2$); I — средняя мощность излучения в камере спектрофона, δ — глубина модуляции. Согласно виду выражений (1) и (2), частотная характеристика рассматриваемого спектрофона в области высоких частот имеет линейчатый характер. При этом возможны следующие три методики определения τ_{v-T} .

1. Определение τ_{v-T} на основе сравнения двух ОА сигналов P_1 и P_2 на одной из резонансных частот ω_i соответственно в условиях влияния ($\omega_i \tau_{v-T} \gg 1$) и при отсутствии влияния ($\omega_i \tau_{v-T} \ll 1$) релаксационных процессов в газе. Выражение для определения τ_{v-T} при этом имеет следующий вид:

$$\tau_{v-T}^0 = \frac{P_0}{\omega} \sqrt{\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^2 - 1}, \quad (3)$$

где τ_{v-T}^0 — время релаксации при определенном фиксированном давлении (обычно при 1 атм), P_0 — давление газа при измерении.

В общем случае для определения P_2 необходимо осуществить калибровку спектрофона с быстрорелаксирующим газом. Для ряда молекул это можно сделать более просто путем добавки в небольших количествах к исследуемым молекулам паров воды, ускоряющих колебательно-поступательную релаксацию большинства многоатомных молекул до двух-трех порядков [8].

2. Определение τ_{v-T} на основе измерения отношения ОА сигналов на нескольких резонансных частотах. Например, при измерении на двух частотах ω_1 и ω_2 ($\omega_2 > \omega_1$) из (2) легко получить

$$\tau_{v-T}^0 = P_0 \sqrt{\frac{A^2 - 1}{\omega_2^2 - A^2 \omega_1^2}}, \quad (4)$$

где $A = P_1 \omega_1 Q_2 / P_2 \omega_2 Q_1$; P_1 , P_2 , Q_1 , Q_2 — соответственно амплитуды ОА сигналов и добротности спектрофона на частотах ω_1 и ω_2 .

3. Определение τ_{v-T} на основе анализа формы (характерных точек перегиба) амплитудно-частотной характеристики спектрофона (2). Если результаты измерений построить в логарифмическом масштабе, то по точке перегиба на графике (т. е. когда зависимость $1/\omega$ сменяется на $1/\omega^2$) можно определить τ_{v-T} . Для реализации этого способа желательно иметь спектрофон с перестраиваемой резонансной частотой, например, на основе изменения геометрии рабочей камеры. Некоторой модификацией этого способа является изменение произведения $\omega \tau_{v-T}$ не вариацией ω , а изменением τ_{v-T} путем вариации давления газа, так как $\tau_{v-T} \sim P_0^{-1}$. Для удобства обработки результатов измерений целесообразно выражение (2) представить в следующем виде:

$$\frac{1}{PC} = (\omega \tau_{v-T}^0) \frac{1}{P_0^2} + 1, \quad (5)$$

где в постоянный множитель C сведены все члены, не зависящие от τ_{v-T} . Таким образом, если результаты измерений представить в графической форме в координатах $1/P$ от $1/P_0^2$, то получается прямая, точка пересечения которой с осью абсцисс определяет величину давления $|P^*|$, однозначно связанную с τ_{v-T}^0 соотношением

$$\tau_{v-T} = |P^*|/\omega. \quad (6)$$

На основе анализа приведенных выше выражений легко определить оптимальные условия измерения, при которых ошибка в определении τ_{V-T} минимальна. Например, в первом способе выбором частоты модуляции и давлением газа необходимо обеспечить условие $\omega \tau_{V-T} \gg 1$ (при измерении сигнала P_1), во втором способе целесообразно частоты ω_1 и ω_2 выбирать из условия $\omega_1 \tau_{V-T} \ll 1$ и $\omega_2 \tau_{V-T} \gg 1$, а в третьем способе — желательно обеспечить $\omega \tau_{V-T}/P_0 \sim 1$.

Экспериментальные результаты

Экспериментальная проверка описанных методов определения осуществлялась с использованием цилиндрического резонансного спектрофона. Размеры камеры спектрофона: длина $L=200$ мм, радиус $R=30$ мм. Торцевые окна выполнены из КРС-5. В центре камеры в боковой стенке размещался промышленный конденсаторный микрофон диаметром 13 мм и чувствительностью 10 мВ/Па, причем имелась возможность перемещать его по вертикали. Герметичность подвижного соединения обеспечивалась применением силфона. В качестве источника излучения использовался

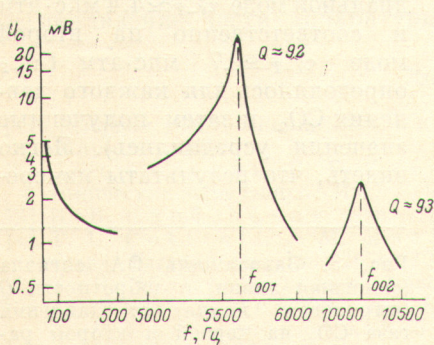


Рис. 1. Частотная характеристика резонансного спектрофона на низких частотах модуляции и контуры первой и второй радиальных мод.

Давление CO_2 — 760 тор; линия излучения CO_2 -лазера — R (16) полосы 9,6 мкм.

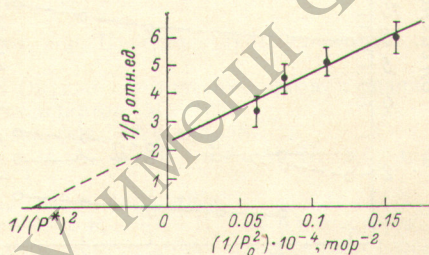


Рис. 2. Результаты измерений оптико-акустического сигнала как функции давления CO_2 на первой радиальной акустической моде.

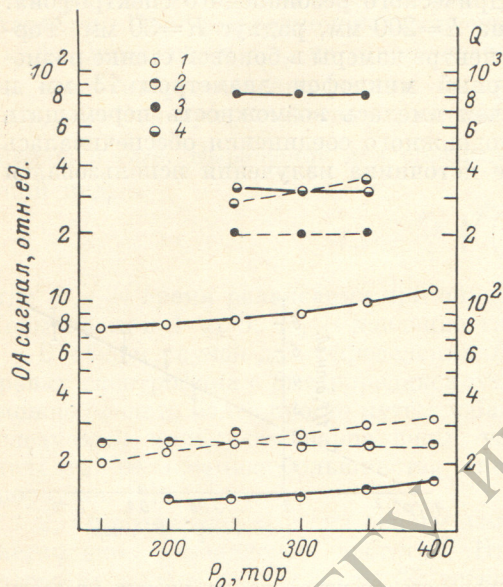
непрерывный CO_2 -лазер с мощностью около 1 Вт, перестраиваемый по частоте путем разворота внутрирезонаторной дифракционной решетки. Модуляция излучения осуществлялась электрооптическим модулятором типа МЛ-8. После микрофона сигнал поступал на высокоомный малошумящий предусилитель на полевых транзисторах, усиливался в избирательном усилителе и регистрировался с помощью синхронного детектора.

Лазерный луч пропускался коаксиально через камеру спектрофона. При этом наиболее эффективно возбуждались радиальные акустические колебания [2]. Регулировка положения микрофона осуществлялась по максимуму выходного сигнала, который достигался приблизительно при совпадении поверхности чувствительной мембраны с поверхностью боковой стенки (при этом член $J_0(\pi \alpha_{0,n} \rho/R)$ в числителе (2), который в функции радиуса ρ носит осциллирующе затухающий характер, имеет максимум).

В качестве исследуемого газа был взят CO_2 , для которого большинство спектроскопических параметров в диапазоне генерации CO_2 -лазера, включая и время τ_{V-T} , хорошо известны. Для примера на рис. 1 приведены полученные с использованием газа CO_2 при давлении 760 тор частотная характеристика спектрофона в области низких частот и контуры первой и второй радиальных мод с частотами $f_{001} \approx 5520$ Гц и $f_{002} \approx 10250$ Гц. Пороговая чувствительность спектрофона на первой радиальной моде составляла порядка $(I \times)_{\text{пор.}} = 10^{-7}$ Вт·см $^{-1}$.

Оценка τ_{v-T} по третьему способу проводилась в области давлений CO_2 от 200 до 400 тор, выбранной с учетом минимизации ошибки при измерении на первой радиальной моде. После обработки результатов измерений по описанной выше методике (рис. 2) было получено значение $\tau_{v-T}^0 = 12.4$ мкс·атм, что в пределах точности 15–20% удовлетворительно согласуется с результатами измерений по другим методикам (например, в [8] $\tau_{v-T}^0 = 10.8$ мкс·атм). Следует отметить, что при измерении на второй радиальной моде получена большая погрешность определения τ_{v-T}^0 (около 40%), что объясняется нарушением условия минимизации ошибки.

Оценка величины τ_{v-T}^0 по первому способу проводилась при давлениях CO_2 250, 300 и 350 тор (рис. 3). Вначале определялась величина ОА сигнала и Q для чистого CO_2 , затем



для смеси $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в отношении 40 : 1 при том же давлении CO_2 и далее по формуле (3) рассчитывалось τ_{v-T}^0 . Были получены следующие результаты: при измерении на первой радиальной моде $\tau_{v-T}^0 \approx 4.4$ мкс·атм и соответственно на второй моде $\tau_{v-T}^0 \approx 9.7$ мкс·атм (τ_{v-T}^0 определялось для каждого давления CO_2 и затем полученные значения усреднялись). Легко видеть, что результаты измере-

Рис. 3. Зависимость ОА сигнала (сплошная линия) и добротности Q (штриховая линия) от давления газа CO_2 на первой и второй радиальных модах соответственно без H_2O (1, 2) и с H_2O (3, 4).

ния на второй моде хорошо согласуются с литературными, что объясняется лучшим выполнением условия минимизации погрешности.

Анализ представленных результатов позволяет сделать следующие выводы. Наиболее универсальным является третий способ измерения τ_{v-T} , в котором довольно просто минимизировать ошибку в определении τ_{v-T} выбором условий эксперимента. Более простым является первый способ, однако он требует быстрорелаксирующей добавки к исследуемому газу, что не всегда приемлемо. Второй способ при видимой простоте требует предварительной корректной калибровки и большого различия в резонансных частотах. Для этого требуется дополнительная оптимизация параметров резонансного спектрофона.

Полученные выше экспериментальные результаты не претендуют на точное измерение τ_{v-T} для CO_2 , а являются лишь доказательством правомерности описанных методик определения параметра с помощью резонансных лазерных спектрофонов. Следует отметить, что для более детального описания кинетики релаксационных процессов в CO_2 при возбуждении CO_2 -лазером необходимо воспользоваться более сложными аналитическими зависимостями, учитывающими $v-v$ и каскадные процессы. К числу достоинств описанных методик измерения τ_{v-T} следует отнести сравнительную простоту (необходимо лишь заранее пронормировать характеристики спектрофона путем соответствующей калибровки), возможность работы при сравнительно высоких давлениях газа и отсутствие необходимости исключать влияние аппаратурной погрешности из-за τ_T . По существу, в описанных методах определение τ_{v-T} основано на измерении амплитуды ОА сигнала всего на двух резонансных частотах, или на одной при нескольких

значений давления, что значительно упрощает расчет τ_{v-T} в сравнении с другими известными методиками.

Наряду с определением τ_{v-T} представляет интерес применение описанных методик измерения и для решения других важных задач, например, для повышения селективности оптико-акустического метода детектирования микропримесей в газах, во-первых, на основе идентификации отдельных типов молекул по параметру τ_{v-T} , а во-вторых, на основе подавления ОА сигнала от молекул с большим значением τ_{v-T} выбором частоты модуляции ω из условия $\omega\tau_{v-T} \gg 1$, при котором, однако, еще не пропадает сигнал от сравнительно быстрорелаксирующих молекул, подлежащих детектированию. Для повышения чувствительности при этом целесообразно воспользоваться резонансным спектрофоном с более оптимальной формой так называемой *H*-геометрии, в которой возбуждаются радиальные и продольные моды в боковых камерах [12]. Например, таким образом можно повысить на несколько порядков чувствительность обнаружения ряда органических продуктов, в том числе и NH_3 с помощью CO_2 -лазера в условиях, когда предельную чувствительность ОА метода ограничивает фоновое поглощение от молекул CO_2 в смеси (так как $\tau_{v-T}^{\text{CO}_2}/\tau_{v-T}^{\text{NH}_3} \sim 10^3$ [8]).

В заключение авторы выражают благодарность О. Н. Компанцу за предоставление части аппаратуры при проведении измерений.

Литература

- [1] Лазерная спектроскопия атомов и молекул, сер. Проблемы прикладной физики. «Мир», М., 1979.
- [2] Д. О. Горелик, Б. Б. Сахаров. Оптико-акустический эффект в физико-химических измерениях. Изд. Комитета стандартов, М., 1969.
- [3] П. В. Слободская. Изв. АН СССР, сер. физ., 42, 656, 1948.
- [4] T. L. Cottrell, J. M. Macfarlane, A. W. Read, A. N. Young. Trans. Faraday Soc., 62, 2655, 1966.
- [5] T. E. Hunter. J. Amer. Chem. Soc., 1967A, 1804, 1974.
- [6] А. Б. Антипов, В. А. Капитанов, Ю. Н. Пономарев, В. А. Сапожникова. В сб.: Лазерная спектроскопия атмосферных газов, с. 113, Томск, 1978.
- [7] T. Aoki, M. Katauma. Japan. J. Appl. Phys., 10, 1303, 1971.
- [8] В. П. Жаров. Автореф. канд. дисс., МВТУ, М., 1977.
- [9] C. F. Dewey Jr., R. D. Kamm, C. E. Hackett. Appl. Phys. Lett., 23, 633, 1973.
- [10] R. D. Kamm, J. Appl. Phys., 47, 3550, 1976.
- [11] А. С. Гоменюк, В. П. Жаров, В. С. Летохов. Тр. советско-французского симпозиума по новым спектральным приборам, с. 78, М., 1976.

Поступило в Редакцию 11 марта 1980 г.