

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194:539.196.3

Кинетика тепловыделения при поглощении лазерного импульса бинарной смесью молекулярных газов с различными временами колебательно-поступательной релаксации

О.Ю. Никифорова[✉], Ю.Н. Пономарев*

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

Поступила в редакцию 29.07.2024;
после доработки 08.08.2024;
принята к печати 08.08.2024

Оптико-акустический (ОА) метод широко применяется при исследовании поглощения оптического излучения различными средами. Как правило, предполагается, что полезный сигнал формируется при релаксации колебательно-возбужденных молекул с общим характерным временем τ_{VT} . Рассмотрена кинетика тепловыделения в ОА-ячейке при поглощении лазерного импульса в смеси двух молекулярных газов с двумя независимыми каналами колебательно-поступательной релаксации с сильно различающимися временами. Приведен пример расчетов кинетики тепловыделения для смеси H_2O и CO_2 при поглощении моноимпульса излучения CO_2 -лазера при вариациях концентраций газов. Установлено, что при интерпретации результатов ОА-измерений необходимо учитывать соотношение между длительностью импульса возбуждающего лазерного излучения и характерными временами колебательно-поступательной релаксации в исследуемой смеси газов. Полученные результаты применимы для оценки потерь лазерного излучения и изменения оптических характеристик многокомпонентной газовой среды (в том числе воздуха) в канале распространения мощного лазерного импульса.

Ключевые слова: газоанализ, длительность импульса излучения, оптико-акустический сигнал, молекулярное поглощение, VT-релаксация, CO_2 -лазер; gas analysis, laser pulse duration, photoacoustic signal, molecular absorption, VT relaxation, CO_2 laser.

Введение

Импульсные лазеры широко применяются для анализа веществ и объектов окружающей среды [1–3]. Для решения задач, связанных с поглощением оптического излучения различными средами, распространен оптико-акустический (ОА) метод [3–7], в котором регистрируемый сигнал пропорционален коэффициенту поглощения исследуемого вещества. Процесс генерации ОА-сигнала при возбуждении исследуемого вещества лазерным импульсом хорошо описан в литературе [4, 5, 8, 9]. Основное внимание при этом уделяется именно генерации акустического сигнала [10–13]. Преобразование поглощенной энергии лазерного излучения в кинетическую энергию молекул и возникновение теплового сигнала на первоначальном этапе происходят благодаря колебательно-поступательной релаксации с общим характерным временем τ_{VT} .

Представляет интерес более детальное исследование тепловыделения в смеси газов, в которой присутствуют несколько поглощающих лазерное излучение компонентов. Характерным примером такой среды является, например, атмосферный воздух, так как спектры поглощения его составляющих перекрываются во многих диапазонах. Наиболее общий подход к описанию формирования ОА-сигнала в многоуровневой среде предложен в [14], однако такой подход довольно сложен в реализации и требует знания многих параметров, поэтому при решении задач ОА-газоанализа, как правило, ограничиваются более простыми моделями.

Цель настоящей работы — описание кинетики тепловыделения в ОА-ячейке при поглощении лазерного импульса двумя газами, имеющими независимые каналы колебательно-поступательной (VT) релаксации с сильно различающимися временами. Такая ситуация вполне реальна в атмосферных исследованиях, например при поглощении излучения CO_2 -лазера, так как присутствующие в воздухе углекислый газ и водяной пар поглощают лазерное излучение и их времена VT-релаксации отличаются более чем в 100 раз [15].

* Ольга Юрьевна Никифорова (nik@iao.ru); Юрий Николаевич Пономарев (yurpon@iao.ru).

Анализ кинетики тепловыделения

Поглощение ИК-излучения молекулами приводит к возбуждению их колебательно-вращательных уровней в основном электронном состоянии. Для описания возникающего ОА-сигнала часто применяется двухуровневая модель и предполагается, что возбуждение является слабым, так что изменением концентрации невозбужденных молекул можно пренебречь. При этом уравнение для плотности возбужденных молекул N^* в ячейке имеет вид [5]:

$$\frac{dN^*}{dt} = \frac{ka^2 I(t)}{h\nu r_0^2} - \frac{N^*}{\tau_{vib}}, \quad (1)$$

где $I(t)$ — интенсивность возбуждающего оптического излучения; $h\nu$ — энергия кванта; a — радиус пучка; k — коэффициент поглощения исследуемого газа; τ_{vib} — характерное время релаксации колебательного возбуждения, $1/\tau_{vib} = 1/\tau_{VT} + 1/\tau_d = w_{VT} + w_d$, w_{VT} — вероятность колебательно-поступательной (VT) релаксации, приводящей к возникновению ОА-сигнала, w_d — вероятность релаксации за счет других механизмов дезактивации колебательного уровня.

При возбуждении прямоугольным импульсом длительностью T_p изменение концентрации возбужденных молекул описывается выражением

$$N^*(t) = \frac{ka^2 I}{h\nu r_0^2} \frac{1}{w_{VT} + w_d} \times \begin{cases} 1 - e^{-(w_{VT} + w_d)t}, & t \leq T_p; \\ e^{-(w_{VT} + w_d)(t - T_p)} - e^{-(w_{VT} + w_d)t}, & t > T_p. \end{cases} \quad (2)$$

Лишь часть колебательно-возбужденных молекул, определяемая вероятностью колебательно-поступательной релаксации w_{VT} , обеспечивает выделение тепла в объеме газа, поэтому плотность тепловых источников определяется соотношением

$$H = N^* \cdot w_{VT} \cdot h\nu, \quad (3)$$

и ее максимум наблюдается в момент окончания импульса излучения.

Результаты и обсуждение

Кинетика тепловыделения может меняться в зависимости от соотношения длительности импульса излучения и времен VT-релаксации поглощающих газов в исследуемом образце. В смеси 2 поглощающих газов с независимыми каналами VT-релаксации суммарное тепловыделение H обусловлено вкладами каждого из газов: $H = H_1 + H_2$. На рис. 1 представлен вклад (Δ) газа с более быстрой VT-релаксацией в суммарное тепловыделение

$$\Delta = \frac{H_2}{H_1 + H_2} \quad (4)$$

в зависимости от соотношения между длительностью импульса излучения и временем VT-релаксации газа

с более медленным тепловыделением τ_1 для нескольких соотношений между временами VT-релаксации обоих газов τ_1/τ_2 . В расчетах предполагалось, что характерное время других механизмов дезактивации колебательного возбуждения для обоих газов не различается и в 100 больше, чем τ_1 , а коэффициенты поглощения газов $k_1 = 1$ усл. ед и $k_2 = 0,1$ усл. ед.

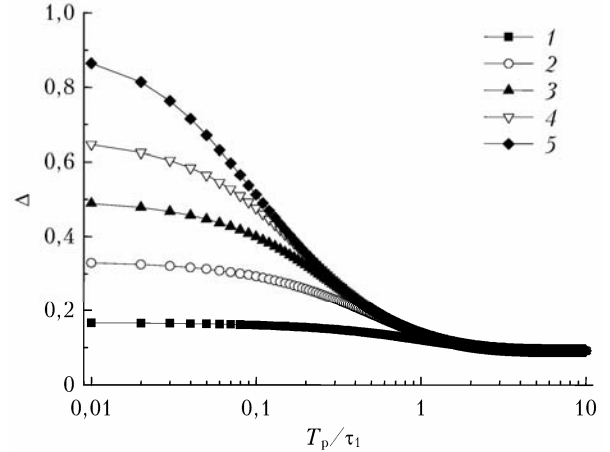


Рис. 1. Доля газа с более быстрой VT-релаксацией в суммарном тепловыделении в ОА-ячейке в смеси двух поглощающих газов с различными временами VT-релаксации; $\tau_d = 100\tau_1$, $k_1/k_2 = 10$, $\tau_1/\tau_2 = 2$ (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 100 (5)

Из рис. 1 видно, что вклады газов в суммарное тепловыделение соответствуют соотношению их коэффициентов поглощения ($k_2/(k_1 + k_2) = 0,09$), только если длительность импульсов излучения больше времен релаксации обоих газов. Для более коротких импульсов вклад газа со слабым поглощением, но с более быстрой VT-релаксацией может доминировать в суммарном тепловыделении.

На рис. 2 представлена кинетика тепловыделения в ОА-ячейке, заполненной смесью двух поглощающих газов. Время VT-релаксации τ_1 первого газа в два раза больше длительности импульса, время VT-релаксации τ_2 второго газа в пять раз меньше длительности импульса излучения. Характерное время для других механизмов дезактивации колебательного возбуждения τ_d для обоих газов достаточно велико и вся поглощенная оптическая энергия преобразуется в полезный сигнал. Коэффициенты поглощения газов k_1 и k_2 равны или относятся как 1:5 и 5:1. Из рис. 2 видно, что максимальное значение сигнала обусловлено в основном поглощением газа с более быстрой VT-релаксацией, а вклад медленно релаксирующего газа доминирует лишь на временах, на порядок превышающих время VT-релаксации газа с быстрой релаксацией.

В атмосферных исследованиях в процессах поглощения энергии импульса излучения CO_2 -лазера и последующей генерации тепловых импульсов могут участвовать пять атмосферных газов: H_2O , NH_3 , CO_2 , N_2 и O_2 . В зависимости от линии генерации лазера первые три могут поглощать лазерное излучение; время колебательной релаксации H_2O и NH_3

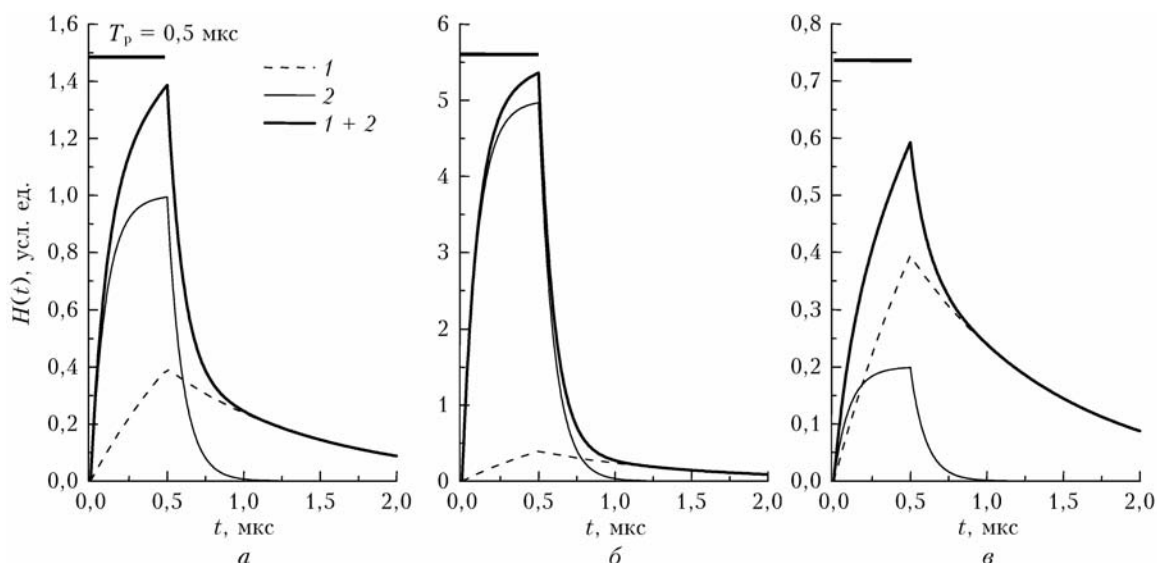


Рис. 2. Кинетика тепловыделения в ОА-ячейке в смеси двух поглощающих газов с различающимися временами VT-релаксации: 1 – $\tau_1 = 1$ мкс, $k_1 = 1$; 2 – $\tau_2 = 0,1$ мкс, $k_2 = 1$ (а), 5 (б), 0,2 (в)

при столкновениях с N_2 и O_2 в атмосферных условиях < 100 нс. CO_2 при столкновениях с N_2 передает колебательное возбуждение молекуле N_2 , релаксация которой значительно медленнее [15]. В этом случае при поглощении излучения CO_2 -лазера с частотой модуляции 1 кГц и скважностью 5 (т.е. длительность импульса ~ 200 мкс) или лазерного моноимпульса смесью 1% H_2O и 500 ppm CO_2 тепловыделение в N_2 , обусловленное поглощением водяным паром, происходит с характерным временем $\tau \approx 0,1$ мкс, а поглощением углекислым газом — со временем $\tau \approx 0,7$ мс или медленнее [15].

При генерации лазера на линии $10R(20)$ и указанных концентрациях газов поглощение водяным паром ($k \approx 6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$) примерно в шесть раз больше поглощения углекислым газом ($k \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$), однако тепловыделение, обусловленное поглощением H_2O , к концу импульса излучения для линии $10R(20)$ превосходит вклад CO_2 в 25 раз. Для линии генерации лазера $10R(18)$, на которой коэффициент поглощения водяным паром почти в 100 раз меньше, чем на линии $10R(20)$, а коэффициент поглощения CO_2 тот же, поглощение H_2O в 15–16 раз меньше, а вклад H_2O в тепловыделение меньше вклада CO_2 лишь в 2,5 раза.

Для более влажной смеси 3% H_2O и 400 ppm CO_2 в N_2 (концентрации водяного пара и углекислого газа соответствуют атмосферному воздуху при температуре 30 °C и относительной влажности 70%) вклад H_2O в максимальное значение тепловыделения при поглощении излучения лазера на линии $10R(20)$ является доминирующим (доля CO_2 лишь около 1%), а на линии $10R(18)$ вклады обоих газов приблизительно равны.

На рис. 3 представлена доля водяного пара в суммарном тепловыделении смеси 1% H_2O и 500 ppm CO_2 в N_2 в зависимости от длительности импульса излучения для двух длин волн, соответствующих линиям генерации CO_2 -лазера $10R(18)$ (1) и $10R(20)$ (2)

и $10R(20)$. Видно, что при длительности импульса излучения меньше 0,5 мс вклад водяного пара в суммарное тепловыделение более 90% на линии $10R(20)$, где поглощение H_2O доминирует, и превосходит 10% на линии $10R(18)$, хотя обусловленное им поглощение в 16 раз меньше поглощения углекислым газом.

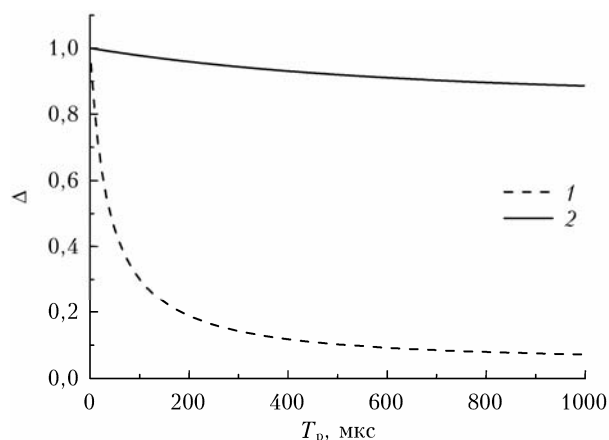


Рис. 3. Доля H_2O в суммарном тепловыделении смеси 1% H_2O и 500 ppm CO_2 в N_2 в зависимости от длительности импульса возбуждающего излучения для двух длин волн, соответствующих линиям генерации CO_2 -лазера $10R(18)$ (1) и $10R(20)$ (2)

Кинетика тепловыделения в ячейке может влиять на форму регистрируемого ОА-сигнала и его максимальное значение. Это влияние может оказаться существенным при проведении абсолютных измерений, когда предварительно сигнал калибруется по величине поглощения газа с известной концентрацией, а затем определяется концентрация этого газа в анализируемых смесях, где присутствуют другие поглощающие компоненты.

На рис. 4 представлены тепловыделение H_1 , обусловленное поглощением исследуемого газа с коэффициентом поглощения k_1 , в зависимости от его

концентрации c_1 и суммарное тепловыделение $H_1 + H_2$, обусловленное поглощением исследуемого газа и быстро релаксирующего газа ($k_2 \cdot c_2 = 0,02$). При расчетах предполагалось, что времена релаксации газов $\tau_1 = 1$ мс и $\tau_2 = 1$ мкс, а $\tau_d = 10$ мс.

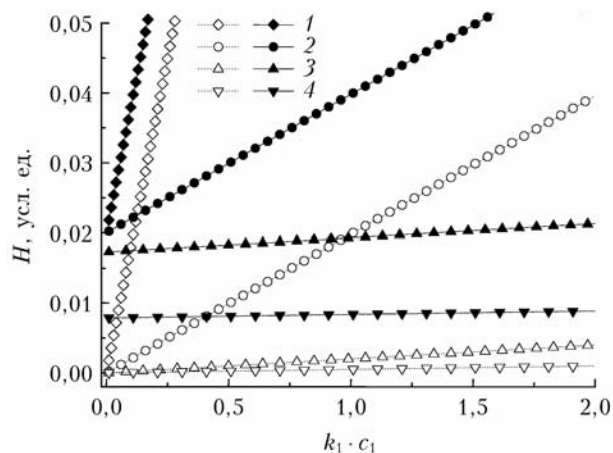


Рис. 4. Тепловыделение H_1 , обусловленное только исследуемым газом (с коэффициентом поглощения k_1 и концентрацией c_1) — светлые символы; суммарное тепловыделение $H_1 + H_2$, обусловленное поглощением исследуемого газа и быстро релаксирующего газа ($k_2 \cdot c_2 = 0,02$) — темные символы. Длительность импульса излучения $T_p = 200$ (1), 20 (2), 2 (3) и 0,5 мкс (4); $\tau_1 = 1$ мс, $\tau_2 = 1$ мкс, $\tau_d = 10$ мс

Из рис. 4 видно, что в зависимости от длительности импульса излучения доминирующий вклад в суммарное тепловыделение обусловлен поглощением газа, время релаксации которого сопоставимо с длительностью импульса возбуждающего излучения.

Заключение

Выполненный анализ кинетики генерации тепловыделения при поглощении импульсного лазерного излучения смесью молекулярных газов с различными временами релаксации показал необходимость учета соотношения между длительностью импульса излучения и характерными временами колебательно-поступательной релаксации поглощающих компонент смеси.

При использовании импульсного излучения целесообразно учитывать соотношение между длительностью возбуждающего импульса и характерными временами колебательно-поступательной релаксации поглощающих газов для правильной оценки концентраций молекул в исследуемом образце оптико-акустическими газоанализаторами. В этом случае влияние каждого из газов должно учитываться при калибровке и оценке погрешности измерений.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН

Список литературы

1. Немец В.М., Пастор А.А. Лазеры в аналитике: возможности и перспективы развития импульсных лазеров ультракороткого диапазона // Химическая физика. 2017. Т. 36, № 2. С. 70–74. DOI: 10.7868/S0207401X17020157.
2. Hongda Li., Коновалов И.Н., Панченко Ю.Н., Пучикин А.В., Андреев М.В., Бобровников С.М. Импульсный CO_2 -лазер с накачкой продольным разрядом в переменном магнитном поле // Оптика атмосф. и океана. 2023. Т. 36, № 11. С. 953–957. DOI: 10.15372/AOO20231112; Hongda Li, Kononov I.N., Panchenko Yu.N., Puchikin A.V., Andreev M.V., Bobrovnikov S.M. Pulsed CO_2 laser pumped by a longitudinal discharge in an alternating magnetic field // Atmos. Ocean. Opt. 2024. V. 37, N 1. P. 118–122.
3. Gao R., Liu Ya., Qi S., Song L., Meng J., Liu Ch. Influence mechanism of the temporal duration of laser irradiation on photoacoustic technique: A review // J. Biomed. Opt. 2024. V. 29, N S1. P. S11530–S11530-19. DOI: 10.1117/1.JBO.29.S1.S11530.
4. Козинцев В.И., Белов М.Л., Городничев В.А., Федотов Ю.В. Лазерный оптико-акустический газоанализ многокомпонентных газовых смесей. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. 352 с.
5. Пономарев Ю.Н., Азеев Б.Г., Зигрист М.В., Капитанов В.А., Куртуа Д., Никифорова О.Ю. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в газах / под ред. Л.Н. Синицы. Томск: РАСКО, 2000. 200 с.
6. Mitrayana D., Nikita J.G., Wasono M.A.J., Satriawan M. CO_2 laser photoacoustic spectrometer for measuring ethylene, acetone, and ammonia in the breath of patients with renal disease // Sens. Bio-Sens. Res. 2020. V. 30, N 100387. DOI: 10.1010/j.sbsr.2020.100387.
7. Азеев Б.Г., Сапожникова В.А., Груздев А.Н., Савчук Д.А. Хронологии газовых составляющих в древесных кольцах спилов лиственных деревьев // Оптика атмосф. и океана. 2023. Т. 36, № 7. С. 602–609. DOI: 10.15372/AOO20230710; Ageev B.G., Sapozhnikova V.A., Gruzdev A.N., Savchuk D.A. Chronologies of gas components in deciduous tree rings // Atmos. Ocean. Opt. 2023. V. 36, N 6. P. 816–823.
8. Буренин А.В. Теоретический анализ газовой ячейки радиоспектроскопа с акустическим детектором // Изв. вузов. Радиофиз. 1974. Т. XVII, № 9. С. 1291–1303.
9. Верещина Л.Н., Жаров В.П., Шипов Г.И., Штепа В.И. Особенности импульсного оптико-акустического эффекта в газах // Журн. теор. физ. 1984. Т. 54, № 2. С. 342–347.
10. Cotterell M.I., Ward G.P., Hibbins A.P., Haywood J.M., Wilson A., Langridge J.M. Optimizing the performance of aerosol photoacoustic cells using a finite element model. Part 1: Method validation and application to single-resonator multipass cells // Aerosol Sci. Tech. 2019. V. 53, N 10. P. 1107–1127. DOI: 10.1080/02786826.2019.1650161.
11. Liu X., Wu H., Dong L. Methodology and applications of acousto-electric analogy in photoacoustic cell design for trace gas analysis // Photoacoustics. 2023. V. 30. P. 100475. DOI: 10.1016/j.pacs.2023.100475.
12. Протасевич А.Е. Уточнение некоторых аналитических решений для оптико-акустического сигнала в жидко-

- стях и газах // Оптика атмосф. и океана. 2010. Т. 23, № 11. С. 1021–1026.
13. *Куряк А.Н., Помазкин Д.А., Тихомиров Б.А.* Генерация сигнала оптико-акустического детектора в смесях поглощающего газа с водородом // Оптика атмосф. и океана. 2022. Т. 35, № 9. С. 730–734. DOI: 10.15372/AOO20220906.
 14. *Bauer H.-J.* Son et lumiere or the optoacoustic effect in multilevel systems // J. Chem. Phys. 1972. V. 57, N 8. P. 3130–3145.
 15. *Rooth R.A., Verhage A.J.L., Wouters L.W.* Photoacoustic measurement of ammonia in the atmosphere: Influence of water vapor and carbon dioxide // Appl. Opt. 1990. V. 29, N 25. P. 3643–3653.

O.Yu. Nikiforova, Yu.N. Ponomarev. **Kinetics of heat release at absorption of laser pulse by binary mixture of molecular gases with different vibrational-translational relaxation times.**

The photoacoustic (PA) method is widely used in studies of the absorption of optical radiation by various media. As a rule, it is assumed that the PA signal is formed due to the relaxation of vibrationally excited molecules with a common characteristic time τ_{VT} . The kinetics of heat release in a PA cell at absorption of a laser radiation pulse in a mixture of two molecular gases with two independent channels of vibrational-translational relaxation with very different times is considered. An example of calculations of the kinetics of heat release for a mixture of H_2O and CO_2 at absorption of a CO_2 laser radiation pulse and variations in gas concentrations is presented. It is shown that it is necessary to take into account the relationship between the laser pulse duration and the characteristic times of vibrational-translational relaxation in the gas mixture under study.