

03;07

Интерференция нелинейных восприимчивостей при лазерной (ВКР—КАРС) диагностике водорода в газовых смесях

© Г.М. Михеев, Д.Г. Калюжный, А.Ю. Попов

Институт прикладной механики УО РАН, Ижевск
E-mail: gmmikheev@udmnet.ru

Поступило в Редакцию 26 мая 2003 г.

Изучена возможность измерения малых концентраций водорода в плотных газовых смесях методом когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) с применением бигармонической лазерной накачки на основе вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР). Установлено, что регистрируемый сигнал из-за интерференции нелинейных восприимчивостей молекул буферного и детектируемого газов может зависеть от концентрации водорода по параболическому закону, приводящему к неоднозначности результата анализа. Показано, что указанная неоднозначность может быть устранена за счет соответствующего подбора состава и давления газовой смеси в кювете ВКР-генератора бигармонической лазерной накачки. В газовой смеси водород—воздух при нормальном давлении достигнута чувствительность 5 ppm.

Проблема селективной и экспресс-диагностики водорода в конденсированных средах и газовых смесях, например, на воздухе при атмосферном давлении, в настоящее время является актуальной [1,2]. В связи с этим представляет интерес дальнейшее усовершенствование относительно простой методики когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) с применением вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) [3–6] для лазерной диагностики водорода в газовых смесях. Целью данной работы является изучение влияния интерференции нерезонансной и резонансной нелинейных восприимчивостей на ВКР—КАРС диагностику водорода в плотных газовых смесях.

КАРС — это четырехфотонный параметрический процесс, при котором в среде, обладающей кубической нелинейной восприимчивостью $\chi^{(3)}$, в результате смешения двух лазерных пучков на частотах ω_p

и ω_s генерируется когерентное направленное излучение на антистоксовой частоте $\omega_a = 2\omega_p - \omega_s$ [7]. При диагностике водорода методом ВКР–КАРС исследуемая среда зондируется бигармонической лазерной накачкой на частотах ω_p и ω_s , удовлетворяющей следующему условию приближенного резонанса:

$$\omega_p - \omega_s \approx \Omega_{\text{H}_2-\text{BG}}, \quad (1)$$

где $\Omega_{\text{H}_2-\text{BG}}$ — частота колебательного перехода $Q_{01}(1)$ водорода, находящегося в газовой смеси буферного газа, имеющей плотность $\rho_{\text{H}_2-\text{BG}}$. Необходимая бигармоническая лазерная накачка предварительно создается в ВКР-генераторе при фокусировке мощного монохроматического лазерного излучения на частоте ω_p в кювету со сжатым водородом при давлении P_{H_2} ($\omega_p - \omega_s = \Omega_{\text{H}_2-\text{H}_2}$, где $\Omega_{\text{H}_2-\text{H}_2}$ — частота колебательного перехода $Q_{01}(1)$ водорода при давлении P_{H_2}). При этом интенсивность рассеянного излучения I_a на частоте ω_a определяется соотношением

$$I_a \sim |\chi^{(3)R} + \chi^{(3)NR}|^2 I_p^2 \cdot I_s, \quad (2)$$

где I_p, I_s — интенсивности излучения на частотах ω_p и ω_s соответственно; $\chi^{(3)R}$ — кубическая резонансная восприимчивость молекул исследуемого газа; $\chi^{(3)NR}$ — кубическая нерезонансная восприимчивость, обусловленная электронным вкладом и связанная главным образом с участием в акте рассеяния молекул буферного газа; $\chi^{(3)NR} = n_{\text{BG}}\gamma_{\text{BG}}$; $\chi^{(3)R} = n_{\text{H}_2}\gamma_r$; $\gamma_r, \gamma_{\text{BG}}$ — кубическая гиперполяризуемость молекул исследуемого и буферного газов соответственно; $n_{\text{H}_2}, n_{\text{BG}}$ — плотность числа молекул для детектируемой примеси и буферного газа (BG) соответственно (предполагается, что справедливо следующее соотношение: $n_{\text{H}_2} \ll n_{\text{BG}}$). Кубическая резонансная восприимчивость $\chi^{(3)R}$ определяется следующим выражением [7]:

$$\chi^{(3)R} = \frac{1}{3} \cdot \Delta_k^n \cdot \frac{2\pi n_{\text{H}_2} c^4}{h\Gamma \omega_s^4} \cdot \frac{d\sigma}{do} \cdot \frac{\Gamma}{\Omega_{\text{H}_2-\text{BG}} - (\omega_p - \omega_s) - i\Gamma}, \quad (3)$$

где Γ — полуширина линии комбинационно-активного перехода, определяемая на половинном уровне; Δ_k^n — разность населенностей уровней; $d\sigma/do$ — молекулярное сечение спонтанного комбинационного рассеяния света (СКР) на указанном переходе.

Из выражений (2) и (3) следует, что при $\rho_{\text{H}_2-\text{BG}} \ll 1$ амага (случай разреженной газовой смеси) нерезонансным вкладом $\chi^{(3)NR}$ можно

пренебречь и величина $[I_a/(I_p^2 I_s)]^{1/2}$, определяемая из выражения (2), зависит от концентрации водорода n_{H_2} линейно. Однако при регистрации малых концентраций водорода в среде буферного газа в области атмосферных давлений, когда вклад нерезонансной части $\chi^{(3)NR}$ существен, зависимость $[I_a/(I_p^2 I_s)]^{1/2}$ от n_{H_2} может оказаться нелинейной из-за интерференции нелинейных восприимчивостей. В силу когерентности процесса рассеяния при КАРС вклады от различных типов молекул среды в интенсивность рассеянного сигнала не суммируются, а интерferируют [7]. Однако, насколько нам известно, ранее этот вопрос применительно к ВКР–КАРС диагностике водорода в газовых смесях не рассматривался.

С учетом (3) выражение (2) можно привести к следующему виду:

$$\frac{I_a}{I_p^2 \cdot I_s} = b \cdot \left(\frac{\gamma^2}{1 + \Delta^2} \cdot n_{\text{H}_2}^2 - \frac{2n_{\text{BG}} \cdot \gamma \cdot \gamma_{\text{BG}} \cdot \Delta}{1 + \Delta^2} \cdot n_{\text{H}_2} + n_{\text{BG}}^2 \cdot \gamma_{\text{BG}}^2 \right), \quad (4)$$

где b — некоторый коэффициент,

$$\gamma = \frac{1}{3} \cdot \Delta_k^n \cdot \frac{2\pi c^4}{h\Gamma\omega_s^4} \cdot \frac{d\sigma}{d\omega}, \quad (5)$$

$$\Delta = \frac{\Omega_{\text{H}_2-\text{H}_2} - \Omega_{\text{H}_2-\text{BG}}}{\Gamma}. \quad (6)$$

Из формулы (4) следует, что при $\Delta \leq 0$ зависимость $I_a/(I_p^2 I_s)$ от n_{H_2} является монотонно возрастающей функцией. Однако при $\Delta > 0$ функция (4) имеет минимум при следующей концентрации детектируемой примеси:

$$n_{\text{H}_2}^{\min} = \frac{n_{\text{BG}} \cdot \gamma_{\text{BG}}}{\gamma} \cdot \Delta. \quad (7)$$

В отсутствие молекул детектируемой примеси сигнал ВКР–КАРС определяется нерезонансным рассеянием на частицах буферного газа:

$$\frac{I_a}{I_p^2 \cdot I_s} = b \cdot (n_{\text{BG}}^2 \cdot \gamma_{\text{BG}}^2). \quad (8)$$

При $\Delta > 0$ введение водорода в состав буферного газа будет приводить к уменьшению сигнала, величина которого в точке экстремума будет

принимать минимальное значение и определяться следующим выражением:

$$\left(\frac{I_a}{I_p^2 \cdot I_s}\right)_{\min} = b \cdot \left(\frac{n_{\text{BG}}^2 \cdot \nu_{\text{BG}}^2}{1 + \Delta^2}\right). \quad (9)$$

При дальнейшем увеличении концентрации водорода регистрируемый сигнал монотонно возрастает. Таким образом, при $\Delta > 0$ возникает неоднозначность анализа, так как при малых концентрациях детектируемой примеси ($n_{\text{H}_2} < 2n_{\text{H}_2}^{\min}$) одному и тому же уровню сигнала будут соответствовать два значения концентрации водорода. Однако эта неоднозначность устраняется при условии $\Delta \leq 0$.

Эксперименты проводились по оптической схеме ВКР–КАРС диагностики водорода, описанной в [6]. Давление водорода P_{H_2} в ВКР-генераторе составляло 4 atm. Изучались зависимости $I_a/(I_p^2 I_s)$ от n_{H_2} при различных давлениях газовых смесей H_2 –BG, где BG — азот, аргон, гелий, воздух, двуокись углерода, неон, пропан, этан, эллегаз. Для примера на рис. 1 представлены зависимости $I_a/(I_p^2 I_s)$ от относительной концентрации водорода C_{H_2} при различных давлениях аргона, где $C_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}/N$, $N = 2.68 \cdot 10^{19}$ частиц/см³ (число Лошмидта). Видно, что при давлениях P_{Ar} аргона, больших 0.5 atm (рис. 1, *a, b*), введение небольших концентраций водорода в измерительную кювету приводит к уменьшению сигнала ВКР–КАРС. При некотором $C_{\text{H}_2}^{\min}$, зависящем от P_{Ar} , сигнал рассеяния принимает минимальное значение а с дальнейшим увеличением C_{H_2} возрастает по параболическому закону. Похожие результаты были получены для газовых смесей H_2 –BG (BG — азот, аргон, воздух, двуокись углерода, пропан, этан, эллегаз). В газовых смесях H_2 –He и H_2 –Ne во всем диапазоне давлений буферного газа от 0 до 1 atm зависимость $I_a/(I_p^2 I_s)$ от C_{H_2} монотонно возрастала.

Эти экспериментальные результаты находятся в согласии с формулой (4) с учетом того, что параметр Δ зависит как от давления водорода в ВКР-генераторе, так и от давления исследуемой газовой смеси. Действительно, используя результаты из [8], в первом приближении величину Δ можно выразить следующим образом:

$$\Delta = \frac{a_{\text{H}_2\text{-H}_2} \rho_{\text{H}_2\text{-H}_2} - a_{\text{H}_2\text{-BG}} \rho_{\text{H}_2\text{-BG}}}{\Gamma}, \quad (10)$$

где $a_{\text{H}_2\text{-H}_2}$ — коэффициент, характеризующий смещение энергетического уровня $\Omega_{\text{H}_2\text{-H}_2}$ за счет столкновений молекул водорода друг с

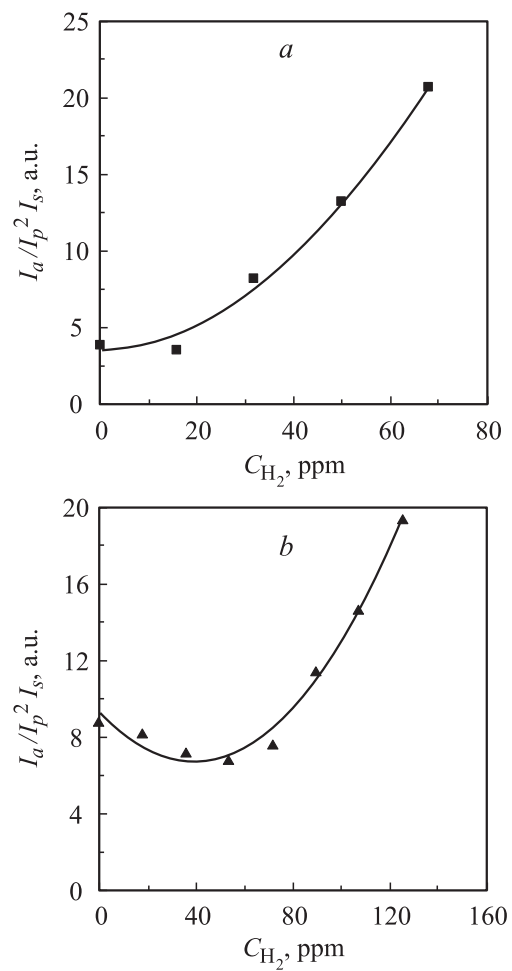


Рис. 1. Зависимости сигнала ВКР–КАРС $I_a / (I_p^2 I_s)$ от концентрации водорода C_{H_2} в газовой смеси водород–аргон при давлениях аргона 0.54 (a), 0.76 (b), 1.0 (c) atm ($T = 295$ K).

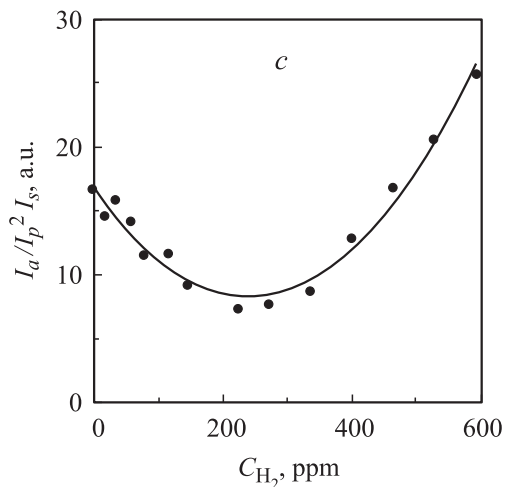


Рис. 1 (продолжение).

другом ($a_{H_2-H_2} < 0$); $\rho_{H_2-H_2}$ — плотность водорода в ВКР-генераторе; a_{H_2-BG} — коэффициент, характеризующий смещение энергетического уровня Ω_{H_2-BG} за счет столкновений молекул водорода с частицами буферного газа, ρ_{H_2-BG} — плотность газовой смеси водород-буферный газ. В соответствии с [8–10] для газовых смесей H_2-Ar , H_2-N_2 коэффициенты a_{H_2-BG} отрицательны, а для H_2-He , H_2-Ne положительны. Следовательно, для смесей H_2-Ar , H_2-N_2 величина Δ при малых ρ_{H_2-BG} принимает отрицательные значения, а при больших — положительные значения. Для H_2-He , H_2-Ne при всех ρ_{H_2-BG} параметр Δ положителен. Все это находится в согласии с полученными результатами.

Критическую плотность буферного газа, выше которой наблюдается минимум в зависимости $I_a / (I_p^2 I_s)$ от C_{H_2} , можно поднять либо за счет увеличения давления водорода в ВКР-кювете, либо за счет добавления в нее подходящего буферного газа (например, аргона), уменьшающего частоту колебательного перехода Q_{01} (1). В экспериментальной зависимости $I_a / (I_p^2 I_s)$ от C_{H_2} , полученной на воздухе при атмосферном давлении с помощью ВКР-генератора при $P_{H_2} = 4 \text{ atm}$ ($T = 295 \text{ K}$) (рис. 2, а), имеется минимум. В аналогичной зависимости, получен-

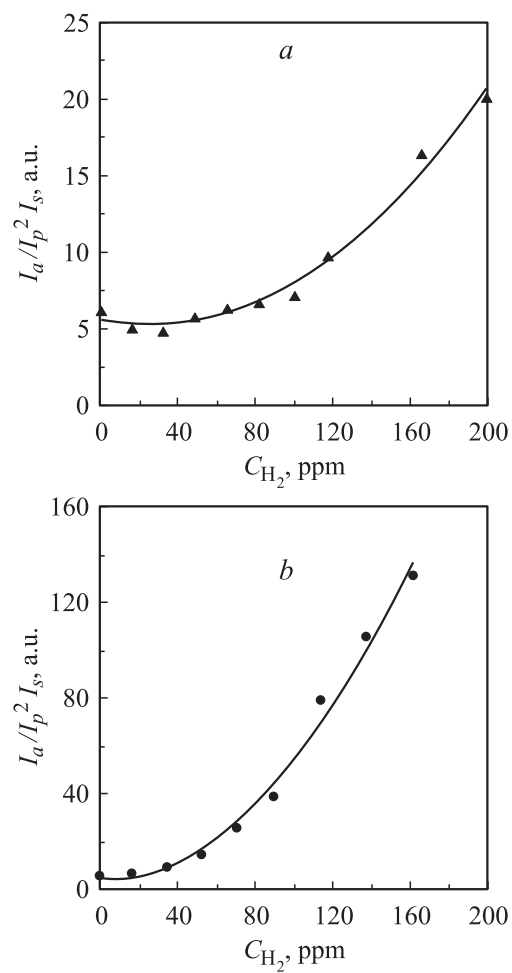


Рис. 2. Зависимости сигнала ВКР–КАРС $I_a/(I_p^2 I_s)$ от концентрации водорода C_{H_2} в воздухе при атмосферном давлении, полученные с помощью кюветы ВКР-преобразователя, заполненной до давления 4 atm ($T = 295$ K) чистым H_2 (a) и газовой смесью H_2 –Ar (87% H_2 –13% Ar) (b).

ной с помощью кюветы ВКР-преобразователя, заполненной газовой смесью H_2-Ar (87% $H_2-13\% Ar$) до 4 atm, с увеличением C_{H_2} сигнал $I_a/(I_p^2 I_s)$ монотонно возрастает (рис. 2, b). Таким образом, подбор состава и давления газовой смеси водорода в ВКР-кювете позволяет избавиться от неоднозначности при регистрации водорода в плотных газовых смесях. Применение автоматизированной лазерной системы для ВКР-КАРС диагностики, представленной в [11], и оптимизация состава и давления газовой смеси в кювете ВКР-генератора позволили нам достичь чувствительности до 5 ppm при регистрации водорода на воздухе при атмосферном давлении. Это более чем на один порядок лучше результатов, полученных в [2,4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 01-02-96461).

Список литературы

- [1] Okuno K., Uda T., O'Hira S., Naruse Y. // J. Nucl. Sci. and Technol. 1991. V. 28. P. 509–516.
- [2] Kalli K., Othonos A., Christofides C. // Rev. Sci. Instrum. 1997. V. 68. N 9. P. 3544–3552.
- [3] Regnier P.R., Taran J.P.E. // Appl. Phys. Lett. 1973. V. 23. N 5. P. 240–242.
- [4] Иванов А.А., Поляков Г.А., Воронин В.Б. // Изв. РАН. Сер. Физ. 1993. Т. 57. № 2. С. 165–171.
- [5] Михеев Г.М., Могилева Т.Н. // Квантовая электроника. 1996. Т. 23. № 10. С. 943–946. (Quantum Electronics. 1996. V. 26. N 10. P. 919–922).
- [6] Михеев Ген.М., Михеев Георг.М., Могилева Т.Н., Калюжный Д.Г. // Квантовая электроника. 2002. Т. 32. № 1. С. 39–44. (Quantum Electronics. 2002. V. 32. N 1. P. 39–44).
- [7] Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981. 543 с.
- [8] May A.D., Degen V., Stryland J.C., Welsh H.L. // Can. J. Phys. 1961. V. 39. P. 1769–1783.
- [9] Berger J.Ph., Saint-Loup R., Berger H. et al. // Phys. Rev. A. 1994. V. 49. P. 3396–3406.
- [10] Sinclair P.M., Berger J.Ph., Michaut X. et al. // Phys. Rev. A. 1996. V. 54. P. 1–8.
- [11] Михеев Г.М., Могилева Т.Н., Попов А.Ю., Калюжный Д.Г. // ПТЭ. 2003. № 2. С. 101–107. (Instruments and Experimental Techniques. 2003. V. 46. N 2. P. 233–239).