

Лидарное зондирование смеси молекул сероводорода и метана в атмосфере с летающей платформы

© В.Е. Привалов¹, В.Г. Шеманин^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Новороссийский политехнический институт (филиал) Кубанского государственного технологического университета, 353900 Новороссийск, Россия

e-mail: vaevpriv@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.04.2019 г.

В окончательной редакции 12.07.2019 г.

Принята к публикации 09.09.2019 г.

Представлены результаты численного решения лидарного уравнения для комбинационного рассеяния света молекулами газовой смеси сероводорода и метана в направлении 180° при зондировании молекул сероводорода и метана в атмосферном пограничном слое с концентрациями в диапазоне $10^{10} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ с летающей платформы на высотах до 500 м в режиме синхронного счета фотонов. Показано, что за время измерения 10 с при зондировании на длине волны лазерного излучения 405 нм и высоты полета платформы в диапазоне до 500 м может быть зарегистрирована концентрация исследуемых молекул сероводорода и метана ниже уровня ПДК для такого варианта лидара комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: лидар, уравнение, комбинационное рассеяние света, молекула, сероводород, метан, концентрация, летающая платформа, счет фотонов.

DOI: 10.21883/OS.2019.12.48707.153-19

В Черном море существует обширный слой жидкого сероводорода [1,2], который расположен на разных глубинах от 90 до 150 м в разных частях моря. Уровень сероводородного слоя постоянно пульсирует, поднимается иногда до уровня 75 м, потом снижается. Поэтому возможно повышение концентрации молекул сероводорода и загрязнение ими атмосферного воздуха над морем. Параллельно с этим процессом идет эмиссия метана со дна [3]. Все это представляет серьезную проблему в связи с высокой токсичностью и взрывоопасностью этих газов.

Поэтому становится актуальной задача разработки новых вариантов лидаров для измерения концентрации молекул H_2S и CH_4 на уровне от предельно допустимых концентраций (ПДК) до тысяч ПДК в атмосферном воздухе. Для сероводорода это значение ПДК всего 0.008 mg/m^3 или порядка $1.4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, а ПДК метана — 200.0 mg/m^3 или $7.6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [4].

Ранее в [4–6] было отмечено, что лидар комбинационного рассеяния света может использоваться для дистанционного измерения концентрации молекул на уровне сотен и тысяч ПДК. А мониторинг газовых молекул с беспилотной летающей платформы может стать эффективным способом решения этой проблемы за счет большой площади охвата на поверхности моря или большого измерительного объема в атмосферном пограничном слое [5] для обнаружения молекул сероводорода и метана на уровне концентрации порядка ПДК и выше с летающей платформы в диапазоне высот до 500 м.

Поэтому целью настоящей работы является оценка параметров лидара комбинационного рассеяния света для зондирования смеси молекул метана и сероводорода в атмосферном пограничном слое на уровне ПДК и выше с летающей платформы на высотах порядка сотен метров в режиме синхронного счета фотонов.

Для этого было выполнено компьютерное моделирование спектра комбинационного рассеяния света молекулами сероводорода и метана, предложен вариант лидара для решения такой задачи и численно решено лидарное уравнение для комбинационного рассеяния света молекулами метана и сероводорода в направлении 180° для выбора длины волны лазерного излучения, параметров лидара и получения минимального значения концентрации исследуемых молекул на заданном расстоянии зондирования.

Значения максимумов и полуширин полос валентных SH-колебаний молекул H_2S и симметричных валентных CH-колебаний молекул CH_4 взяты из [3,7] и равны соответственно 2611, 2914, 3017 cm^{-1} . Значения полуширин этих полос рассчитаны как в [9] и равны соответственно 0.033, 0.054 и 0.056 cm^{-1} . Коэффициенты ослабления излучения в атмосфере для этих длин волн $\alpha(\lambda_0, z)$ и $\alpha(\lambda, z)$ и величины дифференциальных сечений колебательного комбинационного рассеяния света из [4,8] собраны в таблице. Для нашей экспериментальной ситуации возьмем время измерения 10 с. Поперечное сечение зеркала приемного телескопа лидара — 0.13 m^2 , а шаг по расстоянию — 7.5 м.

Длины волн, nm	Дифференциальное сечение КР ($d\sigma/d\Omega$) 10^{30}cm^2			Коэффициент ослабления		Относительная спектральная чувствительность ФП $\xi(\lambda)$	
	H ₂ S	CH ₄ CH sym	CH ₄ CH asym	$\alpha_a(\lambda_0, z), \text{km}^{-1}$	$\alpha_a(\lambda, z), \text{km}^{-1}$		
655	1.33	1.47	0.98	0.14			
790.1						0.11	0.28
809.5						0.106	0.25
816.3						0.104	0.22
532	3.06	3.39	2.26	0.16			
617.8						0.15	0.48
629.6						0.136	0.42
633.7						0.131	0.4
405	9.12	10.08	6.72	0.24			
452.9						0.21	0.8
459.2						0.173	0.84
461.4						0.16	0.86
ν, cm^{-1}	2611	2914	3017				
Γ, cm^{-1}	0.033	0.054	0.056				

Длины волн лазерного излучения и полос КРС молекул сероводорода и метана, дифференциальные сечения колебательного комбинационного рассеяния света для этих полос, коэффициенты ослабления в атмосфере на этих длинах волн и относительная спектральная чувствительность фотоприемника.

На первом этапе по этим данным была выполнена компьютерная реконструкция спектра комбинационного рассеяния света молекулами газовой смеси в предположении, что концентрации исследуемых молекул равны 1 ПДК и полосы хорошо описываются функцией Гаусса [4] в виде

$$A(\nu, H) = CN(H) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) 1/\Gamma \exp[-(\nu - \nu_0)^2/2\pi\Gamma^2],$$

в котором $A(\nu, H)$ — интенсивность полосы комбинационного рассеяния света в относительных единицах, ν — волновое число, ν_0 — волновое число в максимуме полосы, Γ — полуширина полосы, C — константа, $N(H)$ — концентрация исследуемых молекул и $(d\sigma/d\Omega)$ — дифференциальное сечение комбинационного рассеяния света исследуемыми молекулами. Для того чтобы представить все три полосы комбинационного рассеяния света молекулами газовой смеси на одном графике, пришлось взять концентрацию сероводорода 10^4 ПДК, так как эта величина на 4 порядка меньше уровня ПДК для метана [4]. Это видно на рис. 1.

Для регистрации такого спектра рассмотрим оптическую схему варианта лидара из [1,4], приведенную на рис. 2.

Для зондирования молекул метана в атмосферном пограничном слое на уровне ПДК и выше достаточно зарегистрировать только одну полосу комбинационного рассеяния света и как более интенсивная была выбрана полома симметричного валентного СН-колебания с волновым числом 2914cm^{-1} . В качестве возможных

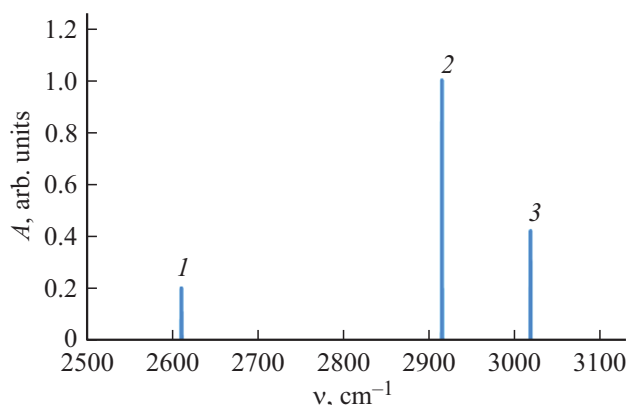


Рис. 1. График реконструированного спектра комбинационного рассеяния света газовой смеси сероводорода с концентрацией 10^4 ПДК и метана-1 ПДК (полосы валентного SH-колебания (1), симметричного валентного СН-колебания (2) и антисимметричного валентного СН-колебания (3)) с соответствующими значениями полуширин этих полос Γ и дифференциальных сечений комбинационного рассеяния света ($d\sigma/d\Omega$) из таблицы.

вариантов рассмотрим использование второй гармоники YAG:Nd-лазера (длина волны 532 nm) с накачкой полупроводниковым лазером и полупроводниковых лазеров с длинами волн 405 и 655 nm с длительностью импульсов 10 ns и энергиями в импульсе до 100 мкДж при частоте следования лазерных импульсов f до 1 Мгз [4]. Малая мощность не представляла опасности для глаз. Излучение лазера 8 направлялось зеркалом 5 вдоль оси приемного телескопа, а излучение комбинационного рассеяния света молекулами сероводорода и метана в атмосферном пограничном слое в направлении назад собиралось приемным телескопом типа Ньютона со сферическим зеркалом 1 и фокусировалось линзовым объективом 9 на светоделитель 2, который направлял

два луча каждый на свой интерференционный светофильтр 3 и фотоприемники 4, напряжения с которых U_1 и U_2 записывались в память микроконтроллера. Часть лазерного излучения направлялась стеклянной пластиной 5 через стеклянный светофильтр 7 на свой фотоприемник 4, напряжение U_0 с которого также записывалось в память микроконтроллера для контроля энергии каждого лазерного импульса и формирования начала отсчета времени измерения или расстояния. В этом варианте лидара зондирование ведется только на двух длинах волн, соответствующих максимумам полос валентных SH-колебаний молекул H_2S и симметричных валентных CH-колебаний молекул CH_4 из таблицы.

Лидарное уравнение для комбинационного рассеяния света исследуемыми молекулами в направлении назад в режиме счета фотонов запишем для чисел фотонов в виде [3]

$$n(\lambda, H) = n_0 K_1 \Delta H G(H) f t_d S_0 \exp \left[- \int_0^H \alpha(\lambda_0, z) dz - \int_0^H \alpha(\lambda, z) dz \right] N(H) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) / H^2, \quad (1)$$

где $n(\lambda, H)$ — число фотонов, зарегистрированное фотодетектором лидара на длине волны комбинационного рассеяния света λ с высоты H ; n_0 — число фотонов на длине волны лазерного излучения λ_0 , K_1 — лидарная константа на длине волны λ , которая определялась как произведение спектрального пропускания приемного телескопа из [6] на величину относительной спектральной чувствительности фотоприемника $\xi(\lambda)$ [4] из таблицы, шаг по расстоянию $\Delta H = c \tau_0 / 2 = 7.5 \text{ m}$, S_0 — площадь приемной апертуры телескопа, равная 0.13 m^2 ; $G(H)$ —

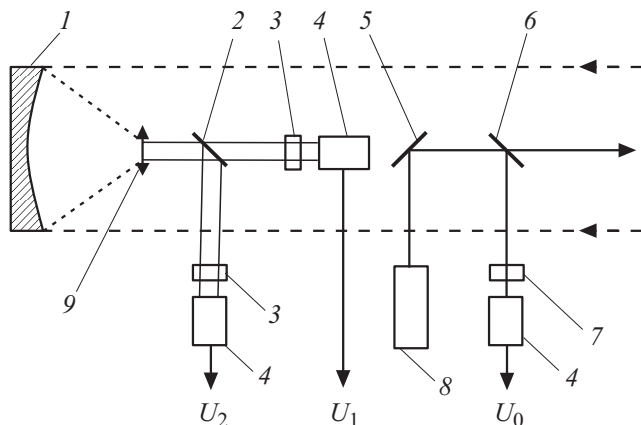


Рис. 2. Оптическая схема лидара комбинационного рассеяния света: 1 — сферическое зеркало приемного телескопа, 2 — интерференционный светоделитель 618/630 nm, 3 — интерференционные светофильтры, 4 — фотоприемники, 5 — глухое зеркало, 6 — стеклянная пластина, 7 — светофильтр, 8 — лазер, 9 — линзовый объектив.

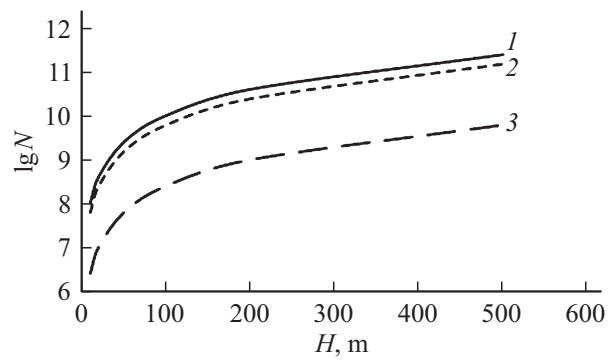


Рис. 3. Графики рассчитанной по уравнению (2) логарифмической зависимости зарегистрированной концентрации $N(H)$ (в cm^{-3}) от расстояния зондирования H (в m) для полос антисимметричного валентного CH-колебания (1) и симметричного валентного CH-колебания (3) молекулы метана, полосы валентного SH-колебания (2) молекулы сероводорода и для длины волны лазерного излучения 532 nm при зондировании в атмосфере.

геометрическая функция лидара, t — время измерения, $\alpha(\lambda_0, z)$ и $\alpha(\lambda, z)$ — коэффициенты ослабления на частотах лазерного излучения и комбинационного рассеяния света молекулами сероводорода и метана из таблицы. Для нашей экспериментальной ситуации возьмем время измерения 10 s. Остальные обозначения те же, что и ранее.

Будем рассматривать однократное комбинационное рассеяние и однородную среду [4,10]. В качестве меры эффективности лидара возьмем значение минимальной концентрации, которое можно зарегистрировать на расстоянии зондирования H . Тогда из уравнения (1) выразим эту концентрацию исследуемых молекул в атмосферном воздухе в виде

$$N(H) = n(\lambda, H) H^2 / \left[n_0 K_1 \Delta H G(H) f t_d S_0 \times \exp \left[- \int_0^H \alpha(\lambda_0, z) dz - \int_0^H \alpha(\lambda, z) dz \right] \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \right]. \quad (2)$$

Рассмотрим численное решение уравнения (2) в предположении, что $G(H)$ для нашего случая равно 1, время измерения 10 s и за это время измерения t будут зарегистрированы 10 фотонов. Результаты решения уравнения (2) для этого случая представлены на рис. 3.

Как следует из графика рис. 3, спектральные зависимости величин, входящих в уравнение (2), дают минимальное значение концентрации на всех расстояниях зондирования для полосы симметричного валентного CH-колебания молекулы CH_4 и возрастанию этого значения концентрации для полосы валентного SH-колебания молекулы H_2S и затем — для полосы антисимметричного валентного CH-колебания молекулы

CH_4 , причем на первых 100 м это значение растет в ряду $2.7 \cdot 10^8 - 6.7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3} - 1.1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ за время измерения 10 с.

Причем за это время измерения на длине волны лазерного излучения 532 нм при частоте следования лазерных импульсов 1 МГц и времени одного измерения 50 нс (шага по высоте $\Delta H = 7.5 \text{ m}$) такой вариант лидара комбинационного рассеяния света позволит зарегистрировать молекулы сероводорода с концентрацией, равной ПДК только до высоты 420 м, а молекулы метана — на всех высотах. Уменьшение концентрации молекул H_2S на больших расстояниях (до 500 м) возможно за счет увеличения времени измерения до 12 с или увеличения частоты следования лазерных импульсов, или увеличения их энергии.

Рассмотрим зависимость минимальной концентрации исследуемых молекул от длины волны лазерного излучения для молекул сероводорода и метана.

Как следует из графиков рис. 4, 5, спектральные зависимости величин, входящих в уравнение (2), приводят к увеличению минимально зарегистрированной концентрации $N(H)$ для молекулы H_2S в ряду длин волн лазерного излучения 405–532–655 нм, а для молекулы CH_4 в ряду длин волн лазерного излучения 532–405–655 нм.

Минимальное значение концентрации молекулы H_2S можно получить на длине волны 405 нм; для 50 м это значение составит почти $4.5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$, для 100 м — $1.8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$, а для 500 м — $4.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ при частоте следования лазерных импульсов 1 МГц и времени одного измерения 50 нс, что меньше ПДК. В то же время минимальное значение концентрации молекулы CH_4 получается на длине волны 532 нм; для 50 м это значение составит почти $6.7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$, для 100 м — $2.7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$, а для 500 м — $6.7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ при зондировании по полосе симметричного валентного СН-колебания молекулы метана, что почти на шесть порядков меньше ПДК. Следовательно, время измерения для зондирования молекул метана по полосе симметричного валентного СН-колебания может быть уменьшено до десятков микросекунд, как и ранее в [4].

Для высот от 10 до 500 м, на которых летают различные беспилотные летательные аппараты, время, необходимое для регистрации сигнала с концентрацией ПДК молекул сероводорода для длины волны 405 нм, составит 10 с. При этом за 10 с смещение летательного аппарата, движущегося со скоростью 10 м/с, составит 100 м и приведет к увеличению измерительного объема до почти 5000 m^3 с высотой 500 м, а на 7.5 м высоты придется около 667 m^3 . Движение летающей платформы приводит к заметному увеличению измерительного объема с 500 m^3 до 5000 m^3 или на порядок по сравнению с неподвижной платформой.

Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что за время измерения 10 с при зондировании на длине волны лазерного излучения 405 нм, высоты

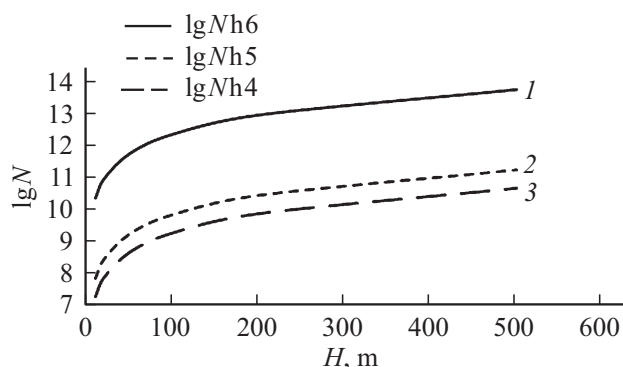


Рис. 4. Графики рассчитанной по уравнению (2) зависимости зарегистрированной концентрации $N(H)$ валентного СН-колебания молекулы сероводорода для длин волн лазерного излучения 655 (1), 532 (2) и 405 (3) нм при зондировании в атмосфере.

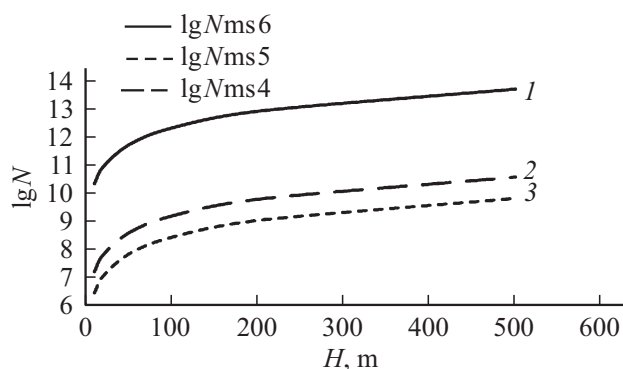


Рис. 5. Графики рассчитанной по уравнению (2) логарифмической зависимости зарегистрированной концентрации $N(H)$ (в cm^{-3}) от расстояния зондирования H (в м) для полосы симметричного валентного СН-колебания молекулы метана для длин волн лазерного излучения 655 (1), 405 (2) и 532 (3) нм при зондировании в атмосфере.

полета платформы в диапазоне до 500 м может быть зарегистрирована концентрация исследуемых молекул сероводорода и метана ниже уровня ПДК для такого варианта лидара комбинационного рассеяния света. Поэтому можно вести речь о регистрации таким лидаром с летающей платформы за времена менее 10 с с высоты 100 м концентрации исследуемых молекул сероводорода ниже уровня ПДК.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными [9] и отражают различие в уровнях ПДК исследованных молекул углеводородов [4], а разработка новых вариантов фотоприемников лидаров открывает потенциальные возможности для дистанционного зондирования концентраций молекул сероводорода и метана на уровне ПДК в атмосферном пограничном слое с летающей платформы.

Финансирование работы

Работа была частично поддержана в рамках Основной части Гос. задания Министерства образования и науки РФ № 5.7721.2017/БЧ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Privalov V.E., Shemanin V.G.* // Opt. Spectrosc. 2018. V. 125. N 4. P. 590–593. doi 10.1134/S0030400X18100181
- [2] *Иванов А.* Из Черного моря уходит жизнь. <http://svpressa.ru/society/article/155858/?cbr=1> 06.09.2016.
- [3] *Шнюков Е.Ф., Старостенко В.И., Гожик П.Ф.* // Геофиз. журн. 2001. № 4. С. 7–14.
- [4] *Привалов В.Е., Фотиади А.Э., Шеманин В.Г.* Лазеры и экологический мониторинг атмосферы. СПб.: Лань, 2013. 288 с.
- [5] *Привалов В.Е., Шеманин В.Г.* // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. № 6. С. 941.
- [6] *Privalov V.E., Shemanin V.G.* // Proc. SPIE. 1998. V. 3345. P. 6.
- [7] *Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 562 с.
- [8] *Зуев В.Е., Макушкин Ю.С., Пономарев Ю.Н.* Спектроскопия атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 247 с.
- [9] *Межерис Р.* Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987. 550 с.
- [10] *Донченко В.А., Кабанов М.В., Кауль Б.В., Самохвалов И.В.* Атмосферная электрооптика. Томск: Изд-во НТЛ, 2010. С. 178–181.