

03;07;12

## Интерференция сигналов когерентного рассеяния при лазерном ВКР—КАРС мониторинге концентрации водорода в газовых смесях

© Г.М. Михеев, Д.Г. Калюжный, А.Ю. Попов, Т.Н. Могилева

Институт прикладной механики УрО РАН,  
426067 Ижевск, Россия  
e-mail: gmmikheev@udmnet.ru

(Поступило в Редакцию 23 марта 2004 г.)

Исследована возможность измерения примесных концентраций водорода в плотных газовых смесях методом когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) с применением бигармонической лазерной накачки на эффекте вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) в сжатом водороде. Установлено, что регистрируемый сигнал из-за интерференции вкладов когерентного рассеяния от молекул буферного газа и молекул детектируемой примеси может зависеть от концентрации водорода по параболическому закону, имеющему минимум и приводящему к неоднозначности результата. Показано, что указанная неоднозначность может быть устранена за счет определенной частотной отстройки бигармонической лазерной накачки, возникающей в ВКР генераторе, от частоты молекулярных колебаний водорода в исследуемой газовой смеси. В газовой смеси водород—воздух при нормальном давлении получена чувствительность 5 ppm. Представлены измеренные относительно азота коэффициенты нерезонансной кубической гиперполяризуемости молекул и атомов целого ряда газообразных сред.

### Введение

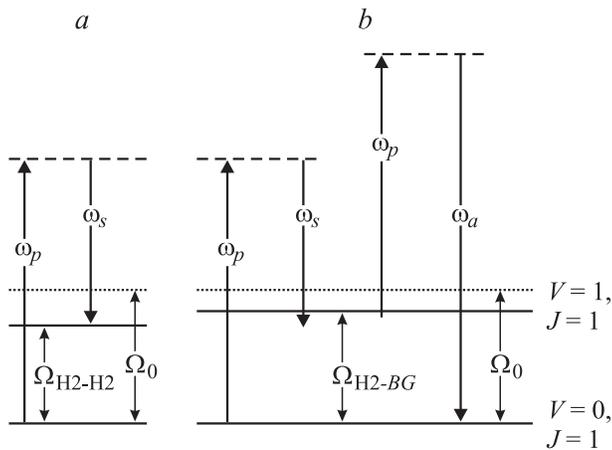
Проблема селективной и экспресс-диагностики водорода в конденсированных средах и газовых смесях в настоящее время является актуальной для различных практических приложений [1–6]. Кроме того, при проведении целого ряда физических экспериментов, связанных с изучением особенностей взаимодействия водорода с металлами, сплавами и полупроводниковыми материалами, часто возникает необходимость в экспресс мониторинге молекулярного водорода в газовых смесях [7]. К таким экспериментам, например, относятся поиск способов предотвращения утечек трития из стенок термоядерных реакторов, а также исследования, связанные с разработкой покрытий различной природы для защиты стали от наводороживания, охрупчивания и разрушения. Обычно в подобных экспериментах определение нестационарных потоков водорода, диффундирующего через мембрану в вакуумную полость, осуществляется манометрическим методом при постоянной скорости откачки вакуумного насоса или же довольно простым способом, при котором под микроскопом наблюдают и регистрируют пузырьки водорода на выходной стороне мембраны, контактирующей с глицерином или спиртом. Очевидно, что эти методы регистрации и другие, достаточно хорошо известные, такие как масс-спектрометрический, хроматографический, а также весьма оригинальный метод селективной регистрации газообразного водорода в газовой смеси, основанный на измерении отклонения пробного луча лазера от приповерхностной области пассивного пленочного палладиевого датчика, нагреваемого модулированным излучением аргонового лазера [2], имеют весьма ограниченную область применения и не позволяют осуществить многие физические эксперименты, где требуется дистанционный селективный мониторинг водорода в газовых смесях в реальном масштабе времени.

Поэтому для указанных и некоторых других экспериментов, например для изучения выделения водорода из металлов при импульсном лазерном расплавлении [8], привлекательно применение метода когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) в своем упрощенном варианте, где необходимая бигармоническая лазерная накачка (БЛН) создается с помощью вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) в сжатом водороде [9–12]. В связи с этим представляет интерес дальнейшее усовершенствование указанной нелинейно-оптической методики ВКР—КАРС для диагностики водорода в газовых смесях. Необходимо отметить, что методика ВКР—КАРС может стать привлекательной и для диагностики других газов в связи с разработкой в последнее время полых микроструктурированных световодов [13], открывающих уникальные возможности в области нелинейной оптики и спектроскопии вещества [14,15].

Целью данной работы является изучение влияния интерференции нелинейных восприимчивостей на ВКР—КАРС мониторинг концентрации водорода в плотных газовых смесях.

### 1. Теоретическое рассмотрение задачи

КАРС — это четырехфотонный параметрический процесс, при котором в среде, обладающей кубической нелинейной восприимчивостью  $\chi^{(3)}$ , в результате смешения двух лазерных пучков на частотах  $\omega_p$  и  $\omega_s$  генерируется когерентное направленное излучение на антистоксовой частоте  $\omega_a = 2\omega_p - \omega_s$  [16,17]. При диагностике водорода методом ВКР—КАРС исследуемая среда зондируется бигармонической лазерной накачкой



**Рис. 1.** Схематическое взаимное расположение энергетических уровней комбинационно-активного колебательного перехода  $Q_{01}$  (1) водорода, находящегося в ВКР генераторе (a) и в разреженной газовой смеси (b), а также квантовые диаграммы, иллюстрирующие методы ВКР (a) и КАРС (b).

на частотах  $\omega_p$  и  $\omega_s$ , удовлетворяющей следующему условию приблизительного резонанса:

$$\omega_p - \omega_s \approx \Omega_{H_2-BG}, \quad (1)$$

где  $\Omega_{H_2-BG}$  — частота колебательного перехода  $Q_{01}$  (1) водорода, находящегося в газовой смеси буферного газа, имеющей плотность  $\rho_{H_2-BG}$  (рис. 1).

Необходимая бигармоническая лазерная накачка создается в ВКР генераторе при фокусировке мощного монохроматического лазерного излучения на частоте  $\omega_p$  в кювету со сжатым водородом при давлении  $P_{H_2}$  ( $\omega_p - \omega_s = \Omega_{H_2-H_2}$ ,  $\Omega_{H_2-H_2} < \Omega_0$ , где  $\Omega_{H_2-H_2}$  и  $\Omega_0$  — частоты колебательного перехода  $Q_{01}$  (1) водорода при давлении  $P_{H_2}$  и при плотности газа, приведенной к нулю, соответственно). При этом интенсивность рассеянного излучения  $I_a$  на частоте  $\omega_a$  определяется соотношением

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

где  $I_p, I_s$  — интенсивности излучения на частотах  $\omega_p$  и  $\omega_s$  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;  $\chi^{(3)NR} = n_{BG} \gamma_{BG}$ ;  $\chi^{(3)R} = n_{H_2} \gamma_r$ ;  $\gamma_r, \gamma_{BG}$  — кубическая гиперполяризуемость частиц исследуемого и буферного газов соответственно;  $n_{H_2}, n_{BG}$  — концентрация молекул для детектируемой примеси и буферного газа (BG) соответственно (предполагается, что справедливо следующее соотношение:  $n_{H_2} \ll n_{BG}$ ). Кубическая резонансная восприимчивость  $\chi^{(3)R}$  определяется следующим выражением [16]:

$$\chi^{(3)R} = \frac{1}{3} \Delta_k^n \frac{2\pi n_{H_2} c^4}{h \Gamma \omega_s^4} \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{\Gamma}{\Omega_{H_2-BG} - (\omega_p - \omega_s) - i\Gamma}, \quad (3)$$

где  $\Gamma$  — полуширина линии комбинационно-активного перехода, определяемая на половинном уровне;  $\Delta_k^n$  —

разность населенностей уровней;  $d\sigma/d\Omega$  — молекулярное сечение спонтанного комбинационного рассеяния света (СКР) на указанном переходе.

Из выражения (2) и (3) следует, что при  $\rho_{H_2-BG} \ll 1$  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 [16]. Это обстоятельство будет существенно проявляться при мониторинге примесных концентраций водорода в газовых средах. Однако насколько нам известно, ранее этот вопрос применительно к ВКР–КАРС диагностике водорода в газовых смесях другими авторами не рассматривался.

С учетом (3) выражение (2) можно привести к следующему виду [18]:

$$\frac{I_a}{I_p^2 I_s} = b \left( \frac{\gamma^2}{1 + \Delta^2} n_{H_2}^2 - \frac{2n_{BG} \gamma_{BG} \Delta}{1 + \Delta^2} n_{H_2} + n_{BG}^2 \gamma_{BG}^2 \right), \quad (4)$$

где  $b$  — коэффициент, имеющий размерность,

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

$$\Delta = \frac{\Omega_{H_2-H_2} - \Omega_{H_2-BG}}{\Gamma}. \quad (6)$$

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:

$$n_{H_2}^{\min} = \frac{n_{BG} \gamma_{BG}}{\gamma} \Delta. \quad (7)$$

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

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

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:

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

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

Следует отметить, что в соответствии (8) тангенс угла наклона экспериментальной зависимости  $[I_a/(I_p^2 I_s)]^{1/2}$  от  $n_{\text{BG}}$  к оси абсцисс пропорционален нерезонансной гиперполяризуемости частиц  $\gamma_{\text{BG}}$  исследуемого буферного газа. Это позволяет определить отношение коэффициентов кубической гиперполяризуемости частиц различных газов.

## 2. Техника эксперимента

Эксперименты проводились по оптической схеме ВКР–КАРС диагностики водорода, описанной в [12]. Схема эксперимента, представленная в упрощенном виде, показана на рис. 2. Генератором накачки 1 служил одностотный YAG : Nd<sup>3+</sup> лазер с пассивной модуляцией добротности на кристалле LiF:F<sub>2</sub><sup>-</sup> с поляризационным выводом излучения из резонатора, выполненный на одном активном элементе [19]. Излучение указанного лазера преобразовывалось во вторую гармонику с помощью кристалла КТР. При этом максимальная энергия в импульсе на длине волны  $\lambda_p = 532$  nm составляла 40 мДж, длительность импульса по полувысоте  $\tau_p = 16$  ns, расходимость около 0.6 mrad. Излучение лазера на длине волны 532 nm с помощью поворотного зеркала 2 и линзы 3 ( $F_1 = 0.66$  m) фокусировалось в ВКР кювету 4 ( $L_1 = 0.86$  m) со сжатым молекулярным водородом при давлении 4 bar ( $T = 295$  K). БЛН, возникающая в кювете 4 в результате ВКР на колебательном переходе  $Q_{01}$  (1), после коллимирования линзой 5 отделялась от других компонент ВКР с помощью фильтра 6 и фокусировалась в измерительную кювету 10 ( $L_2 = 0.21$  m) объективом 9 ( $F_2 = 0.1$  m). В случае появления необходимости ослабления интенсивности БЛН использовалась система фильтров 8. Антистоксова компонента, возникающая в кювете 10 в результате КАРС, с помощью линзы 11 и призмы 12 направлялась на вход монохроматора 13. Далее сигнал регистрировался с помощью ФЭУ 14 и многоканальной системы регистрации

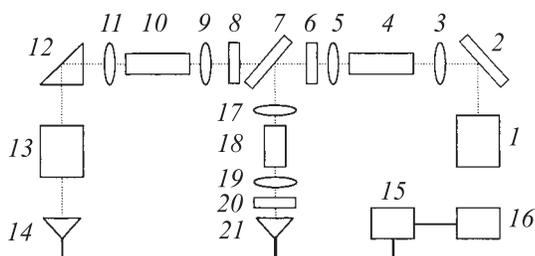


Рис. 2. Схема эксперимента.

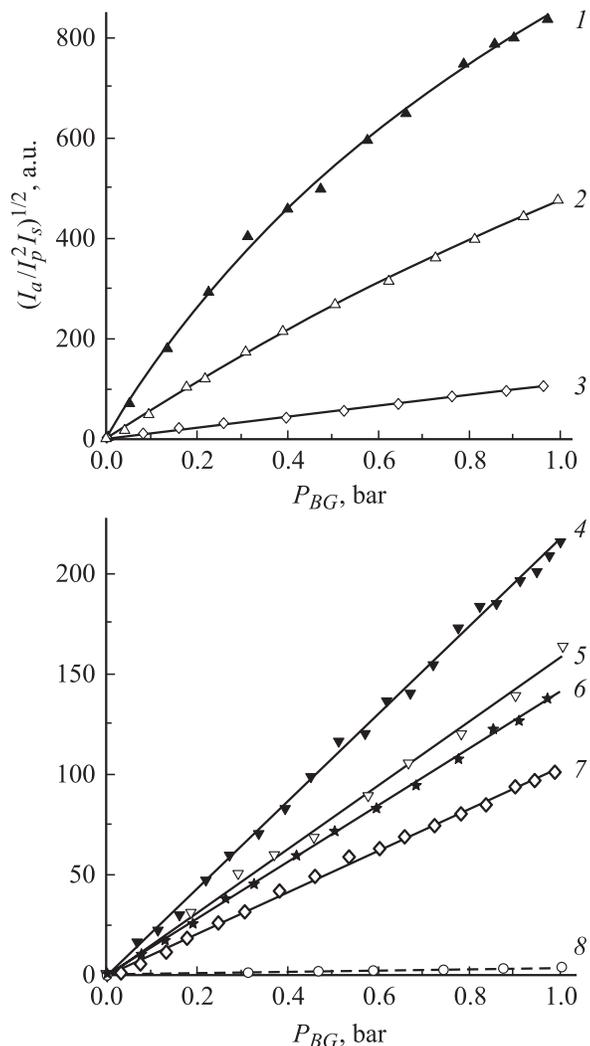
энергии лазерных импульсов 15, сопряженной с компьютером IBM PC 16 [7]. После расщепления пластиной 7 часть БЛН фокусировалась линзой 17 в центр опорной кюветы 18 с фиксированным давлением 4 bar. Антистоксова компонента рассеяния, возникающая в опорной кювете 18, линзой 19 направлялась на фотодиод 21, а набор фильтров 20 осуществлял ее частотную селекцию. Эта дополнительная оптическая ветвь, состоящая из элементов 17–21, позволяла нормировать сигнал, возникающий в измерительной кювете 10, и исключить влияние флуктуации интенсивности возбуждающего ВКР лазера. Необходимо отметить, что применение опорной оптической ветви 17–21 по существу позволяет измерять сигнал ВКР–КАРС в измерительной кювете, пропорциональный  $(I_a/I_p^2 I_s)^{1/2}$ , без соответствующего измерения интенсивностей компонент БЛН.

Перед началом всех экспериментов в измерительной кювете создавалось разрежение до уровня менее 0.1 кПа. После этого в измерительную кювету до определенного давления  $P_{\text{BG}}$  вводился буферный газ (BG), в качестве которого использовались воздух, азот, аргон, гелий, двуокись углерода, неон, пропан, этан, эллегаз. Давление  $P_{\text{BG}}$  в измерительной кювете измерялось с помощью деформационного манометра. Первоначальная концентрация водорода в указанных газах предварительно измерялась с помощью хроматографа и составляла менее 1 ppm. При изучении нерезонансного фона в различных буферных газах от давления  $P_{\text{BG}}$  измеряемый сигнал  $(I_a/I_p^2 I_s)^{1/2}$  калибровался относительно сигнала воздуха. Для этого после измерений буферный газ откачивался из кюветы и вводился туда воздух, находящийся при комнатной температуре и атмосферном давлении. Далее при неизменных других условиях производилось измерение нерезонансного фона воздуха, что позволяло осуществить упомянутую калибровку.

При изучении интерференции вкладов когерентного рассеяния от молекул буферного газа и молекул детектируемой примеси в измерительную кювету с буферным газом, находящуюся при некотором давлении, с помощью хроматографического шприца последовательно вводились порции молекулярного водорода. При этом после каждой порции напущенного молекулярного газа измерения производились не менее чем через 15 min. За это время имеющийся в измерительной кювете буферный газ и введенный водород успевали равномерно перемешиваться. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Первоначально в экспериментах изучались зависимости нерезонансного сигнала  $[I_a/(I_p^2 I_s)]^{1/2}$  от давления буферного газа  $P_{\text{BG}}$ . Полученные результаты представлены на рис. 3. Видно, что зависимости  $[I_a/(I_p^2 I_s)]^{1/2}$  от  $P_{\text{BG}}$  для гелия, воздуха, аргона, углекислого газа, эллегаса и азота в достаточной степени носят линейный



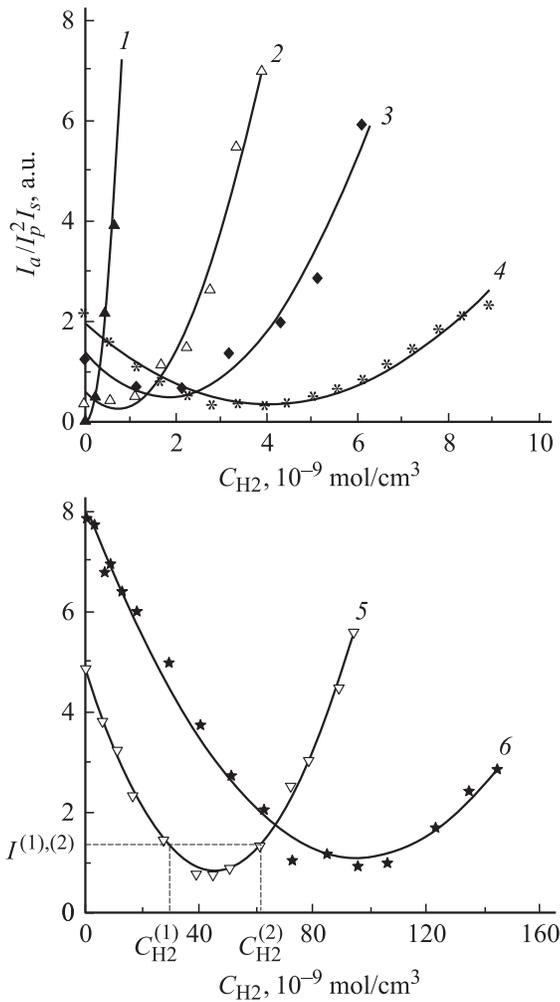
**Рис. 3.** Зависимости нерезонансного сигнала  $[I_a / (I_p^2 I_s)]^{1/2}$  от давления буферного газа  $P_{BG}$  (1 — пропана, 2 — этана, 3 — азота, 4 — эллегаса, 5 — углекислого газа, 6 — аргона, 7 — воздуха 8 — гелия).

характер, но имеют различные углы наклона к оси абсцисс. Наименьшим уровнем нерезонансного фона обладают гелий (рис. 3, кривая 8) и неон (на рис. 3 не показано), а нерезонансный фон в этане и пропане во много раз больше. Необходимо отметить, что эти существенно различающиеся значения нерезонансного фона в принципе позволяют изучать процессы взаимной диффузии газов, например этана, пропана, эллегаса в газообразном гелии и неоне, с применением методики ВКР–КАРС. Из рис. 3 хорошо видно, что зависимости  $[I_a / (I_p^2 I_s)]^{1/2}$  от  $P_{BG}$  для этана и пропана заметно отличаются от линейной, что можно объяснить нелинейной зависимостью плотности частиц от давления для указанных газов при фиксированной температуре. Экспериментальные результаты, представленные на рис. 3, позволяют определить отношения нерезонансных гиперполяризуемостей частиц исследованных газов. Полученные результаты приведены в таблице.

В экспериментах по исследованию интерференции сигналов когерентного рассеяния изучались зависимости  $I = I_a / (I_p^2 I_s)$  от примесной концентрации водорода при различных давлениях следующих буферных газов: азот, аргон, гелий, воздух, двуокись углерода, неон, пропан, этан, эллегаз. Для примера на рис. 4 и 5 представлены зависимости  $I_a / (I_p^2 I_s)$  от молярной концентрации водорода  $C_{H_2}$  при различных давлениях буферного газа этана (рис. 4) и аргона (рис. 5). При давлении этана  $P_{et} = 0.12$  bar зависимость  $I_a / (I_p^2 I_s)$  от  $C_{H_2}$  является монотонно возрастающей функцией (рис. 4, кривая 1). Однако при других более высоких значениях давления этана в измерительной кювете ( $P_{et} = 0.2, 0.3, 0.52, 0.76$  и 1 bar) введение небольших концентраций водорода приводит к уменьшению сигнала ВКР–КАРС. При некотором  $C_{H_2}^{min}$ , зависящем от  $P_{et}$ , сигнал рассеяния принимает минимальное значение, а с дальнейшим увеличением  $C_{H_2}$  возрастает по параболическому закону. Таким образом, для этана уже при давлениях 0.2 bar и более возникает неоднозначность регистрируемого сигнала рассеяния от концентрации водорода. Эта неоднозначность проявляется в том, что при малых уровнях сигнала  $I_a / (I_p^2 I_s)$  одному и тому же значению будут соответствовать две различные концентрации водорода. Действительно, как показано на рис. 4 (кривая 5), при двух различных концентрациях водорода в этане  $C_{H_2}^{(1)}$  и  $C_{H_2}^{(2)}$  регистрируемый сигнал принимает одно и то же значение  $I^{(1),(2)}$ . Из рис. 4 также следует, что чем больше  $P_{et}$ , тем при более высоких значениях концентрации водорода наблюдается минимум в зависимостях  $I_a / (I_p^2 I_s)$  от  $C_{H_2}$ . Аналогичные результаты были получены и для других смесей водорода с буферным газом (аргоном, азотом, воздухом, двуокисью углерода, пропаном, эллегазом). Для всех этих газов при давлениях менее 0.1 bar зависимости  $I_a / (I_p^2 I_s)$  от  $C_{H_2}$  проявляли монотонно возрастающий характер. Однако критическое давление, выше которого наблюдается неоднозначность сигнала от концентрации водорода, для различных буферных газов различно. Так, в этане указанная неоднозначность проявляется уже при давлении 0.2 bar (рис. 4, кривая 2),

Отношения нерезонансных гиперполяризуемостей газов  $\gamma_{BG}$  к значению для нерезонансных гиперполяризуемостей азота  $\gamma_{N_2}$ , полученные в данной работе при  $\lambda_p = 532$  nm, и соответствующие значения при  $\lambda_p = 694.3$  nm, рассчитанные из данных [16].

Буферные газы	$\gamma_{BG} / \gamma_{N_2}, \lambda_p = 532$ nm	$\gamma_{BG} / \gamma_{N_2}, \lambda_p = 694.3$ nm [16]
N <sub>2</sub>	1	1
He	0.06	0.064
Ne	0.07	—
Воздух	0.98	—
Ar	1.3	1.14
CO <sub>2</sub>	1.5	1.34
SF <sub>6</sub>	2.0	1.84
NH <sub>3</sub>	4.7	—
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.3	4.6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	12.0	—



**Рис. 4.** Зависимости ВКР–КАРС сигнала  $I_a/(I_p^2 I_s)$  от примесной молярной концентрации водорода  $C_{H_2}$  при различных давлениях этана (1 — 0.12, 2 — 0.2, 3 — 0.3, 4 — 0.52, 5 — 0.76, 6 — 1 bar).

а в аргоне при всех давлениях ниже 0.5 bar зависимость  $I_a/(I_p^2 I_s)$  от  $C_{H_2}$  является монотонно возрастающей функцией (рис. 5, кривая 1). Примечательно, что в газовых смесях  $H_2$ –BG (гелий, неон) во всем диапазоне давлений буферного газа от 0 до 1 bar экспериментальные зависимости  $I_a/(I_p^2 I_s)$  от  $C_{H_2}$  имели монотонно возрастающий характер.

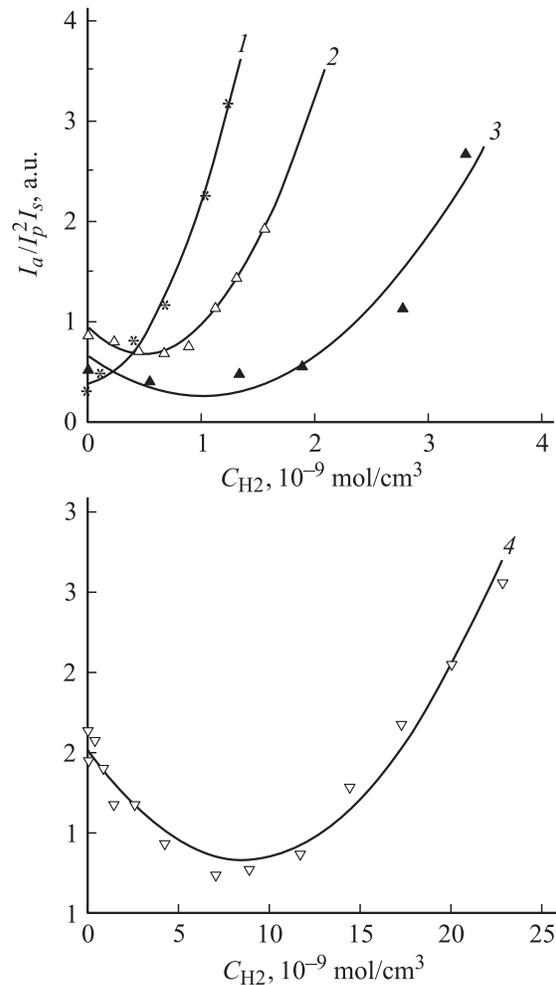
Все эти экспериментальные результаты находятся в согласии с формулой (4) с учетом того, что параметр  $\Delta$  зависит как от давления водорода в ВКР генераторе, так и от давления исследуемой газовой смеси. Действительно, учитывая, что давление в исследуемой газовой смеси определяется давлением буферного газа, и используя результаты из [20] в первом приближении, величину  $\Delta$  можно выразить следующим образом:

$$\Delta = \frac{a_{H_2-H_2} \rho_{H_2-H_2} - a_{H_2-BG} \rho_{H_2-BG}}{\Gamma}, \quad (10)$$

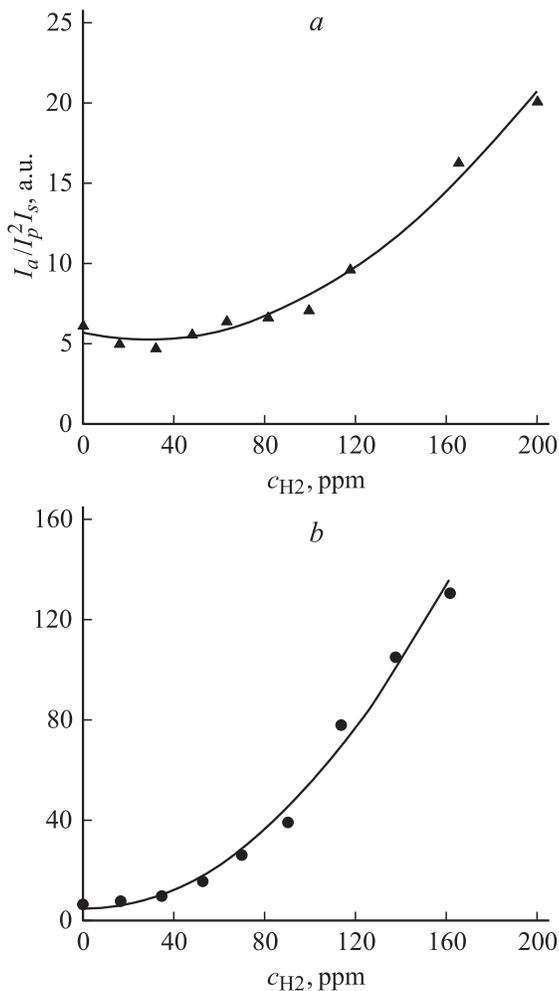
где  $a_{H_2-H_2}$  — коэффициент, характеризующий смещение энергетического уровня  $\Omega_{H_2-H_2}$  за счет столкновений

молекул водорода друг с 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  $\Omega_{H_2-BG}$  за счет столкновений молекул водорода с частицами буферного газа;  $\rho_{H_2-BG}$  — плотность газовой смеси водород–буферный газ.

В соответствии с [20–22] 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  $\Delta$  при малых  $\rho_{H_2-BG}$  принимает отрицательные значения, а при больших — положительные значения. В соответствии с формулой (4) это означает, что при малых плотностях буферного газа  $\rho_{BG}$  экспериментальная зависимость  $I_a/(I_p^2 I_s)$  от  $C_{H_2}$  при увеличении примесной концентрации водорода монотонно возрастает (рис. 4 и 5, кривая 1). При более высоких значениях  $\rho_{BG}$ , удовлетворяющих условию  $\rho_{BG} \geq \rho_{BG}^{crit}$ , где  $\rho_{BG}^{crit}$  — некоторая критическая плотность буферного газа, указанная зависимость имеет иной характер. Сначала измеряемый сигнал  $I_a/(I_p^2 I_s)$  с увеличением  $C_{H_2}$  уменьшается, далее принимает ми-



**Рис. 5.** Зависимости ВКР–КАРС сигнала  $I_a/(I_p^2 I_s)$  от примесной молярной концентрации водорода  $C_{H_2}$  при различных давлениях аргона (1 — 0.48, 2 — 0.6, 3 — 0.76, 4 — 1 bar).



**Рис. 6.** Зависимости сигнала ВКР–КАРС  $I_a / (I_p^2 I_s)$  от относительной концентрации водорода  $c_{H_2}$  в воздухе при атмосферном давлении, полученные с помощью кюветы ВКР генератора, заполненной до давления 4 bar ( $T = 295$  К) чистым  $H_2$  (a) и газовой смесью  $H_2$ –Ar ( $H_2$  — 87%, Ar — 13%) (b).

нимальное значение, после чего начинает монотонно возрастать (рис. 4, кривые 2–6 и рис. 5, кривые 2–4).

Для газовых смесей  $H_2$ –He,  $H_2$ –Ne коэффициенты  $a_{H_2-BG}$  положительны. Следовательно, для указанных газовых смесей параметр  $\Delta$  является отрицательным числом при всех  $\rho_{BG}$ . Это означает, что при любом давлении газообразной среды гелия или неона с увеличением в ней концентрации примесного водорода измеряемый сигнал  $I_a / (I_p^2 I_s)$  монотонно возрастает в соответствии с формулой (4). Все это находится в согласии с полученными экспериментальными результатами.

Критическую плотность буферного газа  $\rho_{BG}^{crit}$ , выше которой наблюдается минимум в зависимости  $I_a / (I_p^2 I_s)$  от концентрации водорода, можно поднять либо за счет увеличения давления водорода в ВКР кювете, либо за счет добавления в нее подходящего буферного газа (например, аргона), смещающего частоту колебательного перехода  $Q_{01}(1)$  в сторону уменьшения. В экспериментальной зависимости  $I_a / (I_p^2 I_s)$  от относитель-

ной концентрации водорода  $c_{H_2}$  ( $c_{H_2} = n_{H_2} / N$ ,  $N$  (число Лошмидта) =  $2.68 \cdot 10^{19}$  частиц/ $cm^3$ ), полученной в воздухе при атмосферном давлении с помощью ВКР генератора при  $P_{H_2} = 4$  bar (рис. 6, a), имеется минимум. В аналогичной зависимости, полученной с помощью кюветы ВКР преобразователя ( $T = 295$  К), находящейся при общем давлении газовой смеси  $H_2$ –Ar ( $H_2$  — 84%, Ar — 16%), равном 4 bar, с увеличением  $c_{H_2}$  сигнал  $I_a / (I_p^2 I_s)$  монотонно возрастает (рис. 6, 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 [7], и оптимизация состава и давления газовой смеси в кювете ВКР генератора позволила нам достичь чувствительности до 5 ppm при регистрации водорода на воздухе при атмосферном давлении. Это более чем на один порядок лучше результата, полученного в [10].

### Заключение

Таким образом, в данной работе представлены результаты исследований по диагностике газовых смесей методом ВКР–КАРС. Изучены зависимости нерезонансного сигнала ВКР–КАРС от давления различных газов. Показано, что при мониторинге малых концентраций водорода в плотных газовых смесях методом ВКР–КАРС на регистрируемый сигнал существенное влияние оказывает интерференция резонансных и нерезонансных нелинейных восприимчивостей. Это влияние проявляется в том, что в газовых смесях ( $H_2$ –Ar,  $H_2$ – $N_2$ ,  $H_2$ – $C_2H_6$ , ...), в которых частота комбинационно-активного колебательного перехода  $H_2$  уменьшается с увеличением давления газовой смеси, при достижении определенных давлений возникает неоднозначность сигнала рассеяния от примесной концентрации водорода. В газовых смесях  $H_2$ –He и  $H_2$ –Ne, где частота колебательного перехода  $H_2$  возрастает с увеличением давления газовой смеси, указанная неоднозначность отсутствует. Показано, что неоднозначность сигнала ВКР–КАРС может быть устранена за счет определенной частотной отстройки бигармонической лазерной накачки при соответствующем подборе давления и состава сжатого газа в ВКР генераторе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 04-02-96011 и 01-02-96461).

### Список литературы

- [1] Okuno K., Uda T., O'Hira S., Naruse Y. // J. Nucl. Sci. and Technol. 1991. Vol. 28. P. 509–516.
- [2] Kalli K., Othonos A., Christofides C. // Rev. Sci. Instrum. 1997. Vol. 68. N 9. P. 3544–3552.
- [3] Михеев Георг. М., Михеев Г. М. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т. 67. № 6. С. 38–41.

- [4] *Mikheev G.M., Mikheev Geor.M., Kulikov A.N., Nikitin S.F.* // Proc. SPIE. 2002. Vol. 4749. P. 178–182.
- [5] *Михеев Г.М., Михеев Георг.М., Фатеев Е.Г., Попов А.Ю.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. № 10. С. 73–78 (Technical Physics. 2002. Vol. 47. N 10. P. 1277–1282).
- [6] *Воронина Э.И., Привалов В.Е., Шеманин В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 5. С. 14–17.
- [7] *Михеев Г.М., Могилева Т.Н., Попов А.Ю., Калюжный Д.Г.* // ПТЭ. 2003. № 2. С. 101–107 (Instrum. and Exper. Techn. 2003. Vol. 46. N 2. P. 233–239).
- [8] *Mikheev G.M., Mogileva T.N.* // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24. N 9. P. 833–837.
- [9] *Regnier P.R., Taran J.P.E.* // Appl. Phys. Lett. 1973. Vol. 23. N 5. P. 240–242.
- [10] *Иванов А.А., Поляков Г.А., Воронин В.Б.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1993. Т. 57. № 2. С. 165–171.
- [11] *Михеев Г.М., Могилева Т.Н.* // Квантовая электрон. 1996. Т. 23. № 10. С. 943–946. (Quantum Electronics. 1996. Vol. 26. N 10. P. 919–922).
- [12] *Михеев Г.М., Михеев Георг.М., Могилева Т.Н., Калюжный Д.Г.* // Квантовая электроника. 2002. Т. 32. № 1. С. 39–44 (Quantum Electronics. 2002. Vol. 32. N 1. P. 39–44).
- [13] *Bagaev S.N., Dmitriyev A.K., Cherpurov S.V. et. al.* // Laser Phys. 2001. Vol. 11. P. 1270–1282.
- [14] *Benabid F., Knight J.C., Antonopolos G., Russell P.S.J.* // Science. 2002. Vol. 298 (5592). P. 399–402.
- [15] *Konorov S.O., Fedotov A.B., Sidorov-Biryukov D.A., Beloglazov V.I., Skibina N.B., Shcherbakov A.V., Zheltikov A.M.* // J. Raman Spectr. 2003. Vol. 34. P. 688–692.
- [16] *Ахманов С.А., Коротеев Н.И.* Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981. 543 с.
- [17] *Hall R.J., Eckbreth A.C.* // Laser applications. 1984. Vol. 5. P. 213–309.
- [18] *Михеев Г.М., Калюжный Д.Г., Попов А.Ю.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 24. С. 62–68.
- [19] *Михеев Г.М., Малеев Д.И., Могилева Т.Н.* // Квантовая электрон. 1992. Т. 19. № 1. С. 45–47 (Sov. J. Quantum Electron. 1992. Vol. 22. P. 37).
- [20] *May A.D., Degen V., Stryland J.C., Welsh H.L.* // Can. J. Phys. 1961. Vol. 39. P. 1769–1783.
- [21] *Berger J.Ph., Saint-Loup R., Berger H. et. al.* // Phys. Rev. A. 1994. Vol. 49. N 5. P. 3396–3406.
- [22] *Sinclair P.M., Berger J.Ph., Michaut X. et. al.* // Phys. Rev. A. 1996. Vol. 54. N 1. P. 402–412.