

# Определение локальных концентраций молекул $\text{H}_2\text{O}$ и температуры газа в процессе нагрева водородно-кислородной газовой смеси методами линейной и нелинейной лазерной спектроскопии

Д.Н.Козлов, В.Д.Кобцев, О.М.Стельмах, В.В.Смирнов, Е.В.Степанов

С применением методов линейной спектроскопии поглощения и нелинейной спектроскопии четырехволнового смешения с помощью лазерно-индуцированных решеток одновременно измерены локальные концентрации молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и температура газа в процессе нагрева смеси  $\text{H}_2\text{--O}_2$ . При измерениях температурной зависимости константы скорости столкновительной дезактивации молекулами  $\text{H}_2$  возбужденных наносекундным лазерным импульсом молекул синглетного кислорода  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$  в диапазоне 294–850 К совместное использование двух методов позволило определять степень окисления водорода при данной температуре. Молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  появляются по мере нагрева смеси в результате «темновой» реакции молекул  $\text{H}_2$  с молекулами  $\text{O}_2$  в основном состоянии. Эксперименты показали, что измерение поглощения излучения перестраиваемого по частоте диодного лазера вдоль оптического пути через пространственно-неоднородно прогретую смесь в газовой кювете позволяет с хорошей точностью определить локальную концентрацию молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в объеме лазерного возбуждения молекул  $\text{O}_2$ , если температура газа в нем известна. При исследовании столкновительной дезактивации молекул  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$  необходимые измерения локальной температуры газа могут выполняться с помощью лазерно-индуцированных решеток, появляющихся в результате пространственно-периодического возбуждения молекул  $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$  в состоянии  $b^1\Sigma_g^+$  излучением лазера накачки спектрометра четырехволнового смешения.

**Ключевые слова:** лазерная спектроскопия поглощения, спектроскопия четырехволнового смешения, лазерно-индуцированные решетки, оптическая диагностика газовых сред, температура, концентрация, молекулы воды.

## 1. Введение

Описание и моделирование сложных разветвленных химических процессов в газовой фазе, например таких, как горение, требуют знания скоростей элементарных реакций между исходными веществами, промежуточными и конечными продуктами. В частности изучать реакции с участием молекул  $\text{O}_2$  в синглетных электронно-возбужденных состояниях  $b^1\Sigma_g^+$  или  $a^1\Delta_g$  в газовых смесях необходимо для уточнения кинетических схем, используемых при моделировании процессов горения для ряда важных практических применений, например направленных на интенсификацию цепных реакций, воспламенения и горения [1, 2]. Одной из простейших реакций этого типа является реакция  $\text{H}_2 + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$  в водородно-кислородной смеси.

Измерение констант скорости физической и химической дезактивации возбужденных молекулярных компонентов требует знания состава и температуры реагирующей смеси. При относительно низких температурах реакции протекают медленно и соотношение реагентов может заведомо считаться постоянным, а именно заданным начальными условиями эксперимента. Повышение темпе-

ратуры смеси приводит к ускорению всех химических процессов, хотя и в различной степени. В этом случае при нахождении констант скорости необходимо непосредственно определять концентрации основных компонентов смеси, которые могут изменяться в результате побочных реакций, что необходимо учитывать в расчетах при обработке экспериментальных результатов. Так, в проводимых нами измерениях температурной зависимости константы скорости дезактивации молекулами  $\text{H}_2$  возбужденных импульсом лазерного излучения в состоянии  $b^1\Sigma_g^+$  молекул  $\text{O}_2$  в смеси  $\text{H}_2\text{--O}_2$  побочной является «темновая» реакция окисления  $2\text{H}_2 + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ , протекающая в нагретом газе без воспламенения. Она приводит к уменьшению концентрации  $\text{H}_2$  в кювете и к появлению молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , физически дезактивирующих состояние  $b^1\Sigma_g^+$  с константой скорости примерно в семь раз большей, чем у молекулы  $\text{H}_2$  [3]. Таким образом, при измерениях константы скорости дезактивации молекул  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$  наряду с нахождением локальной температуры газа в объеме возбуждения молекул  $\text{O}_2$  необходимо контролировать в нем концентрацию молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

Целью данной работы являлось выяснение возможности одновременного определения локальных концентраций молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и температуры газа в процессе нагрева смеси  $\text{H}_2\text{--O}_2$  в диапазоне температур 294–850 К при совместном использовании линейной спектроскопии поглощения излучения перестраиваемого по частоте диодного лазера [4] и нелинейной спектроскопии четырехволнового смешения с помощью лазерно-индуцированных решеток (см. обзор [5]). Диодная лазерная спектроскопия (ДЛС) применялась для определения локальной концен-

Д.Н.Козлов, В.Д.Кобцев, О.М.Стельмах, В.В.Смирнов, Е.В.Степанов.  
Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991  
Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: dnk@kapella.gpi.ru,  
kobtsev.vitaly@gmail.ru, stelmakh@kapella.gpi.ru,  
vvs@kapella.gpi.ru, EugeneStepanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 1 августа 2012 г.

трации молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в объеме возбуждения при известной температуре газа в нем по спектрам поглощения. Нелинейная спектроскопия четырехволнового смешения (ЧВС) с использованием резонансно-возбужденных лазерно-индуцированных решеток (ЛИР) – пространственно-периодических модуляций показателя преломления – позволяла одновременно определять локальные значения температуры газа и концентрации молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

Следует отметить, что ДЛС, в которой используется только один перестраиваемый лазер, является более простым методом и с точки зрения эксперимента, и с точки зрения обработки результатов измерений. Однако, как хорошо известно, регистрируемые спектры поглощения формируются вдоль всего оптического пути лазерного излучения до приемника и являются, вообще говоря, интегральной, а не локальной характеристикой распределений концентрации поглощающих молекул и температуры газа, особенно в случае пространственно-неоднородного прогрева среды. Напротив, экспериментально более сложный нелинейно-оптический метод с использованием ЛИР, реализация которого требует точного совмещения пучков излучения импульсного возбуждающего и непрерывного пробного лазеров и нахождения в пространстве направления распространения дифрагирующего на решетке сигнального пучка, обеспечивает одновременные измерения указанных параметров смеси непосредственно в зондируемом объеме. В проводимых нами экспериментах этот метод используется прежде всего для измерений зависимости от температуры константы скорости столкновительной дезактивации состояния  $b^1\Sigma_g^+$  молекул  $\text{O}_2$  после их лазерного возбуждения в смеси с  $\text{H}_2$ , а также температуры газа. Дополнительно он предоставляет возможность верифицировать измерения концентрации молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , осуществляемые

с помощью ДЛС. Этим обусловлен интерес к возможностям совместного применения указанных дополняющих друг друга спектроскопических методов для нахождения локальных характеристик газовой смеси.

## 2. Эксперимент

Комплекс диагностической аппаратуры состоит из диодного лазерного спектрометра поглощения и спектрометра четырехволнового смешения.

Диодный лазерный спектрометр включает в себя (рис.1) перестраиваемый по длине волны вблизи 1.36 мкм диодный лазер с распределенной обратной связью на основе соединения InGaAsP, снабженный аналоговым стабилизатором температуры его корпуса и драйвером тока накачки, малошумящий неохлаждаемый фотодиод (InGaAs, площадка  $1 \times 1$  мм), цифровой программируемый блок управления и регистрации, персональный компьютер. Частота  $\nu(t)$  излучения диодного лазера, работающего в импульсно-периодическом режиме генерации, в течение импульса тока накачки с линейно возрастающей амплитудой линейно изменяется во времени со скоростью  $d\nu(t)/dt \approx 1000 \text{ см}^{-1}/\text{с}$  в результате разогрева лазерного кристалла. Длительность лазерных импульсов составляет 3.5 мс, а частота следования – 100 Гц, при этом средняя мощность излучения достигает 0.5 мВт. Временная развертка сигнала с фотоприемника записывается с использованием 16-битного сигма-дельта АЦП с частотой дискретизации 5 МГц. Спектральное разрешение спектрометра по оценке превышает  $0.001 \text{ см}^{-1}$ . Более детально состав спектрометра и работа его элементов описаны в [4, 6]. Настройка рабочего спектрального диапазона диодного лазера позволяет регистрировать поглощение ИК излучения парами воды в области  $7353 - 7356.5 \text{ см}^{-1}$ , кото-

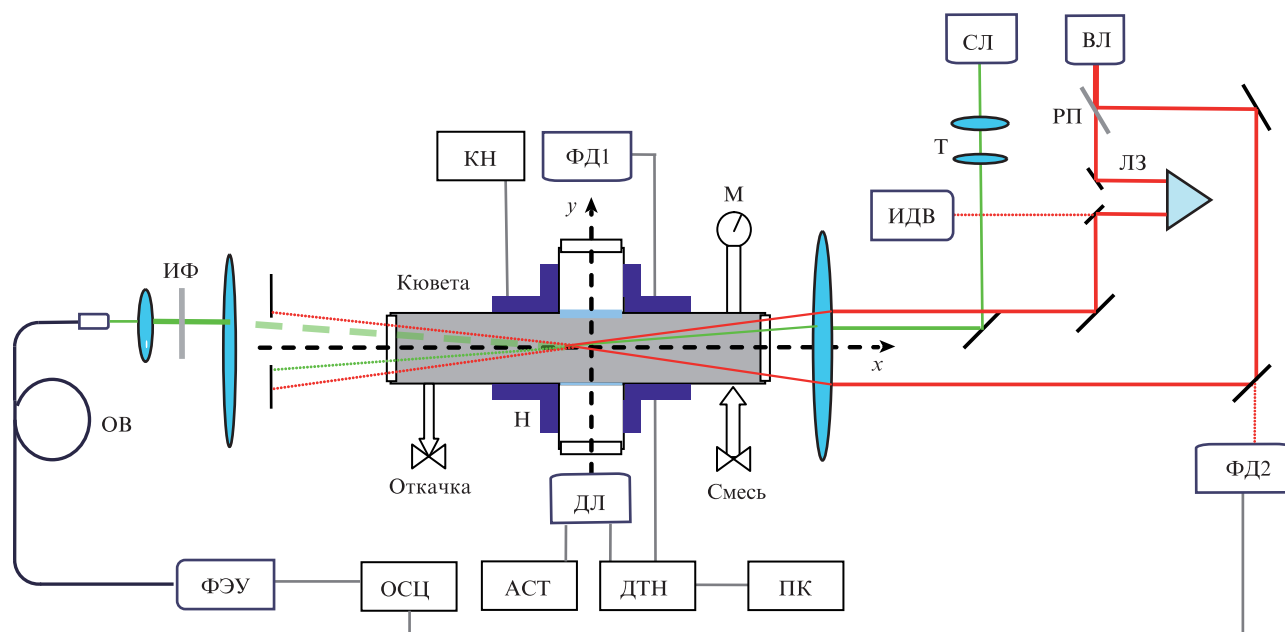


Рис.1. Схема экспериментальной установки.

Диодный лазерный спектрометр поглощения: ДЛ – диодный лазер; АСТ – аналоговый стабилизатор температуры; ДТН – драйвер тока накачки; ФД1 – фотодиод; ПК – персональный компьютер. Спектрометр четырехволнового смешения: ВЛ – перестраиваемый лазер возбуждения на кристалле  $\text{Ti}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$  с удвоенным по частоте лазером накачки на кристалле  $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ ; ИДВ – измеритель длин волн; РП – расщепитель пучка; СЛ – считывающий  $\text{Ag}^+$ -лазер; Т – телескоп; ЛЗ – линия задержки; ИФ – интерференционный фильтр; ОВ – оптическое волокно; ФЭУ – фотоэлектронный умножитель; ОСЦ – цифровой осциллограф; ФД2 – фотодиод синхронизации. Нагреваемая кювета: Н – нагреватель; КН – контроллер нагревателя с термопарным датчиком; М – цифровой манометр.

рая содержит несколько колебательно-вращательных линий поглощения молекул H<sub>2</sub>O в составной полосе  $\nu_1 + \nu_3$ , или (101): две сильные линии  $|6\ 0\ 6\rangle \leftarrow |5\ 0\ 5\rangle$  ( $7355.57865\text{ см}^{-1}$ ) и  $|6\ 1\ 6\rangle \leftarrow |5\ 1\ 5\rangle$  ( $7354.58745\text{ см}^{-1}$ ), с интенсивностями  $10.8 \times 10^{-21}$  и  $3.4 \times 10^{-21}\text{ см}^{-1}\cdot\text{молек.}^{-1}\cdot\text{см}^2$  при температуре  $T = 300\text{ К}$ , а также несколько более слабых линий [7]. Здесь и ниже для вращательных уровней молекул H<sub>2</sub>O используются принятые в литературе обозначения  $|J\ K_a\ K_c\rangle$ , где  $J$ ,  $K_a$  и  $K_c$  – квантовые числа полного углового момента асимметричного волчка и двух его проекций.

Спектрометр ЧВС с использованием лазерно-индуцированных решеток состоит (см. рис.1) из перестраиваемого по длине волны узкополосного лазера возбуждения на кристалле Ti<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LT-2211A, Lotis ТП), накачиваемого излучением второй гармоники Nd<sup>3+</sup>:YAG-лазера (LS-2137/2, Lotis ТП) с частотой следования импульсов 10 Гц, непрерывного считывающего Ar<sup>+</sup>-лазера (ILA 120-1, Carl Zeiss Jena), быстродействующего фотоэлектронного умножителя (XP2020, Philips), цифрового осциллографа (TDS 620B, Tektronix) с полосой пропускания 500 МГц и частотой оцифровки до 2 ГГц, синхронизованного по времени с импульсом излучения накачки при помощи быстродействующего фотодиода, а также измерителя длин волн на основе интерферометра Физо (LM-007, ООО «Кластер»).

Набор используемых оптических элементов включает в себя расщепляющие и сводящие лазерные пучки зеркала и призмы, телескоп для согласования конфокальных параметров пучков возбуждения и считывания, фокусирующие и коллимирующие линзы, диафрагмы, интерференционный фильтр и многомодовое оптическое волокно. Энергия возбуждающих импульсов на длине волны  $\lambda_p \approx 785\text{ нм}$  достигает 20 мДж при длительности  $\tau_L \approx 10\text{ нс}$ , а их спектральная ширина равна  $\sim 0.04\text{ см}^{-1}$ . Мощность непрерывного считывающего излучения ( $\lambda_r = 515\text{ нм}$ ) составляет 200 мВт. Решетки возбуждаются излучением на частоте  $12741.3955\text{ см}^{-1}$  ( $\lambda_p = 784.843\text{ нм}$ ), совпадающей с частотой однофотонного колебательно-вращательного перехода  $|8\ 2\ 6\rangle \leftarrow |7\ 2\ 5\rangle$  молекул H<sub>2</sub>O в составной полосе  $\nu_2 + 3\nu_3$ , или (013), с интенсивностью  $2.7 \times 10^{-25}\text{ см}^{-1}\cdot\text{молек.}^{-1}\cdot\text{см}^2$  при  $T = 300\text{ К}$  [7].

Измерения проводились в крестообразной кювете, сваренной из кварцевых трубок с диаметром 27 мм и толщиной стенок 1.5 мм, с двумя парами оптических окон, оси которых расположены под углами 90° друг к другу (см. рис.1). Расстояния между парами окон составляют 225 и 400 мм. Конструкция кюветы позволяет регистрировать излучение люминесценции из объема лазерного возбуждения молекул O<sub>2</sub>, а также зондировать этот объем с использованием спектроскопии лазерно-индуцированной флуоресценции и спонтанного комбинационного рассеяния. Центральная часть кюветы находится внутри нагревателя и может быть нагрета до температуры 900–1000 К. При этом стабилизация температуры внешней поверхности нагретых стенок в центральной части кюветы обеспечивается термоконтроллером с термопарным датчиком и микропроцессорным ПИД-регулятором (ТС4L, Autonics). Кроме того, отдельной термопарой измеряется температура вынесенных за пределы нагревателя оптических окон, которая, например, может достигать  $\sim 360\text{ К}$  при прогреве центральной части кюветы до  $\sim 850\text{ К}$ . Кювета снабжена цифровым манометром и системой подачи и откачки газовой смеси.

При измерении линейного поглощения пучок коллимированного излучения диодного лазера диаметром 3 мм проходит вдоль оси короткой части кюветы (в поперечном направлении, ось  $y$ ) и фокусируется на приемную площадку фотодиода. Регистрируемый спектр пропускания (временная развертка импульса прошедшего излучения) представляет собой частотную зависимость интегрального поглощения излучения вдоль всего оптического пути между источником и приемником.

В спектрометре ЧВС вертикально поляризованное импульсное излучение лазера возбуждения расщепляется на два параллельных пучка примерно одинаковой интенсивности, которые, проходя через фокусирующую линзу ( $f \approx 1100\text{ мм}$ ), направляются в кювету вдоль ее длинной части (в продольном направлении, ось  $x$ ) так, чтобы пересечься в фокусе линзы, находящемся в центре наиболее нагретой части кюветы на ее оси, под углом  $\theta_p \approx 0.96^\circ$ . При этом пространственный период модуляции интенсивности возбуждающего излучения в области пересечения пучков диаметром  $\sim 0.5\text{ мм}$  и длиной  $\sim 20\text{ мм}$  есть  $\Lambda = \lambda_p / 2\sin(\theta_p/2) \approx 47\text{ мкм}$ . Пучок непрерывного считывающего излучения направляется на линзу параллельно пучкам возбуждения таким образом, чтобы угол его падения на плоскость интерференционных полос был равен углу Брэгга  $\theta_r \approx 0.31^\circ$ , определяемому из соотношения  $\sin\theta_r = \lambda_r / 2\Lambda$ . Часть считывающего излучения, дифрагированная возбуждаемыми ЛИР, проходит вдоль длинной части кюветы, коллимируется, спектрально и пространственно фильтруется и регистрируется фотоумножителем. Временная форма импульсного сигнала фотоумножителя (сигнал ЛИР) длительностью несколько микросекунд записывается с помощью цифрового осциллографа. Форма сигнала ЛИР содержит информацию о локальных температуре и концентрации поглощающих молекул в области пересечения пучков накачки (область зондирования).

В процессе проведения измерений кювета заполнялась водородно-кислородной смесью при комнатной температуре до давления, соответствующего определенной концентрации частиц, а затем постепенно нагревалась. Измерения проводились в диапазоне температур 294–850 К в смеси H<sub>2</sub>–O<sub>2</sub> с мольной долей водорода  $c_{H_2} = 4.3\%$  при плотностях 1, 1.5 и 2 Амага. Поскольку конструкция кюветы позволяет производить нагрев только центральной её части, то при нагревании в кювете возникает градиент температуры, а следовательно, и градиент плотности. Для того чтобы плотность в области зондирования, расположенной в наиболее нагретой зоне внутри кюветы, оставалась примерно на заданном уровне, по мере повышения температуры давление смеси увеличивалось путем дополнительного напуска газа. При этом необходимая для расчета нужного давления величина температуры газа в области зондирования оценивалась по показаниям термопарного датчика, который был проградуирован путем одновременного измерения температуры в центральной части кюветы с использованием сигналов ЛИР.

### 3. Физические принципы и методика измерений

Интенсивности и спектральные ширины линий поглощения ИК излучения молекулами зависят при данном давлении смеси от локальной температуры газа  $T$ . Наличие градиента температуры вдоль трассы измерения поглощения приводит к тому, что спектральная погло-

щательная способность  $A(v(t))$  определяется как пространственным распределением концентрации поглощающих молекул, так и суперпозицией по-разному уширенных спектральных линий и описывается интегральным выражением

$$A(v(t)) \equiv -\ln[I(v(t))/I_0(v(t))] = \int_0^L \sigma(v(t), T(y))n(T(y))dy. \quad (1)$$

Здесь  $I(v(t))$  и  $I_0(v(t))$  – мощности излучения диодного лазера, зарегистрированные фотоприемником в присутствии и без поглощающих молекул вдоль оптического пути;  $\sigma(v(t), T(y))$  [см<sup>2</sup>/молек.] и  $n(T(y))$  [молек./см<sup>3</sup>] – спектральное сечение поглощения и концентрация поглощающих молекул в данной точке с координатой  $y$  вдоль оси измерения поглощения;  $L$  – длина оптического пути от излучателя до приемника. В качестве примера на рис.2 показаны развертки по времени (и, соответственно, по частоте в диапазоне 7353–7356.5 см<sup>-1</sup>) сигналов с фотоприемника  $I_0(t)$  и  $I(t)$ , записанные с усреднением по 10 им-

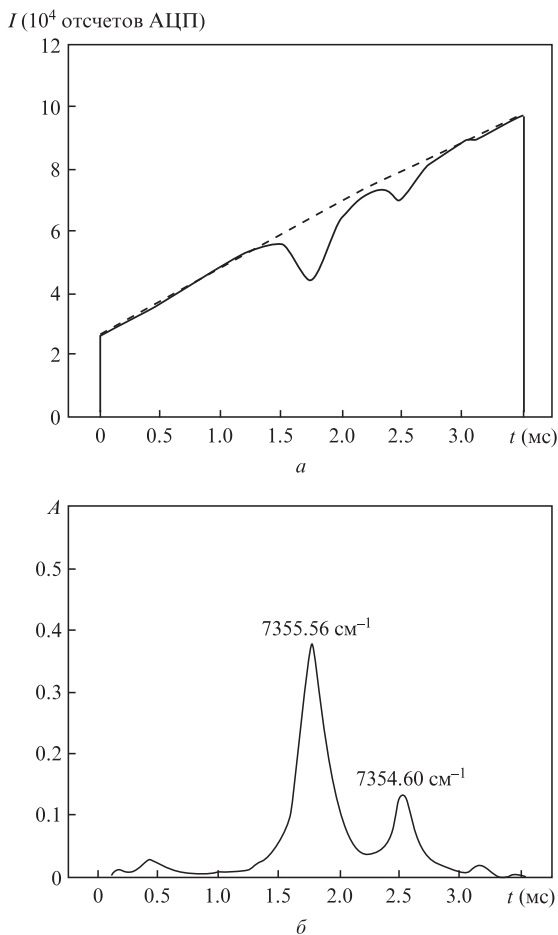


Рис.2. Регистрируемые сигналы с фотоприемника – усредненная по 10 измерениям мощность излучения диодного лазера в отсутствие поглощения  $I_0(t)$  (штриховая линия) и при наличии паров  $H_2O$  в кювете (давление смеси 5.65 бар, температура нагретых стенок в центре кюветы 823 К, температура окон 352 К)  $I(t)$  (сплошная кривая) (а), а также рассчитанная спектральная поглощательная способность паров  $H_2O$  вдоль оптического пути,  $A(t)$ ; приведены частоты наиболее сильных линий поглощения молекул  $H_2O$  в выбранном диапазоне (б).

пульсам, а также рассчитанной поглощательной способности  $A(t)$  паров  $H_2O$  при давлении смеси в кювете  $P = 5.65$  бар и температуре стенок в ее наиболее нагретой части 823 К, т.е. при плотности смеси около 1.9 Амага. В этих условиях происходит частичное перекрытие спектральных линий за счет столкновительного уширения.

Можно считать, что в данной точке на оси (т.е. при данной температуре  $T(y)$ ) площадь под контуром сечения поглощения  $\sigma(v)$  в достаточно широком по сравнению с однородными ширинами линий ( $\sim 0.4$  см<sup>-1</sup> при используемых плотностях) спектральном диапазоне  $\nu_1(t_1) - \nu_2(t_2)$ , в котором зарегистрирован спектр, определяется интенсивностями попадающих в этот диапазон линий поглощения  $S_k(T)$  [см<sup>-1</sup>·молек.<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>],  $k = 1, 2, \dots$ . Температурные зависимости  $S_k(T)$  для молекул  $H_2O$  хорошо известны (см., напр., [7]). Таким образом, вычисленная интегральная по спектру поглощательная способность  $A_i$  будет выражаться соотношением

$$A_i = \int_{\nu_1}^{\nu_2} A(v) dv = \int_{t_1}^{t_2} A(t) \left( \frac{dv}{dt} \right) dt \approx \int_0^{L_c} n(T(y)) \sum_k S_k(T(y)) dy + A_{i0}, \quad (2)$$

где  $L_c$  – длина кюветы;  $dv/dt$  – скорость перестройки частоты;  $A_{i0}$  – калибровочная константа, определяемая поглощением лазерного излучения вдоль короткого оптического пути в атмосфере вне кюветы, которое за время измерений можно считать постоянным. Если температура газа  $T$  в кювете одинакова во всем ее объеме, то соотношение (2) упрощается, и концентрацию поглощающих молекул в кювете можно рассчитать по формуле

$$n(T) = \frac{A_i - A_{i0}}{L_c \sum_k S_k(T)}. \quad (3)$$

Так, измерение поглощения излучения в воздухе при температуре 296.5 К и относительной влажности 54% и расчет концентрации молекул  $H_2O$  с использованием (3) дают  $n_{H_2O} = 3.0 \times 10^{17}$  молек./см<sup>3</sup>. Принимая во внимание то, что точность приведенных в [7] интенсивностей линий  $S_k$  составляет  $\sim 10\%$ , можно считать, что полученное значение удовлетворительно совпадает с табличным –  $3.8 \times 10^{17}$  молек./см<sup>3</sup>.

В условиях нагрева, при наличии градиентов температуры и плотности газа, оценить концентрацию молекул  $H_2O$  в однородно прогретой наиболее горячей части смеси в центре кюветы с температурой  $T_{max}$  по формуле (3) нельзя. В то же время, если предварительно установить соответствие между температурой  $T_{max}$  и показаниями термометрического датчика температуры нагретых стенок кюветы и определить размеры области однородного нагрева, то, задавшись линейным законом убывания температуры смеси  $T$  вдоль оси кюветы от границы этой области до окон, температура которых измеряется непосредственно, аппроксимируя температурные зависимости  $S_k(T)$  полиномом третьей степени и полагая, что  $n_{H_2O}(T) = n_{H_2O}(T_{max}) (T_{max}/T)$ , можно вычислить интеграл в правой части соотношения (2) и найти величину  $n_{H_2O}(T_{max})$  в центральной части кюветы. Такой подход позволяет измерять температурную зависимость концентрации молекул  $H_2O$ , являющихся в процессе нагрева смеси  $H_2-O_2$ .



Как было сказано выше, для точного измерения температуры газа в центре кюветы использовался спектрометр ЧВС. Возникновение в области интерференции пересекающихся возбуждающих пучков лазерно-индуцированных решеток обусловлено как нерезонансным, так и резонансным взаимодействием излучения со средой [5]. Так, нерезонансный вклад в модуляцию показателя преломления появляется в результате адиабатического сжатия газа за счет электрострикции. Резонансные вклады могут быть обусловлены изменением поляризуемости молекул при их возбуждении, а также процессами тепловыделения в результате столкновительной релаксации энергии неравновесно-возбужденных внутренних степеней свободы молекул. Интерференция различных вкладов обуславливает характер временной эволюции решетки и ее дифракционной эффективности (т.е. сигнала ЛИР).

Формирование ЛИР при резонансном лазерном возбуждении молекул H<sub>2</sub>O на вращательные уровни высоколежащих составных колебательных состояний в газовых смесях детально рассматривалось в [8]. Там же приведено выражение для временной формы сигнала ЛИР  $S(t)$  (мощность излучения, дифрагированного решеткой) в условиях слабого затухания модуляций показателя преломления. Основными входящими в него параметрами являются: безразмерная амплитуда  $M_e$  электрострикционного вклада; частота  $\Omega_a$  акустических волн, вызванных быстрыми пространственно-периодическими изменениями плотности газа за счет электрострикции и тепловыделения; безразмерные амплитуды  $M_i$  и  $M_f$  вкладов, связанных с «мгновенным» и «быстрым» тепловыделениями; характерное время  $\tau_f$  эволюции ЛИР, обусловленное «быстрым» тепловыделением и диффузией возбужденных молекул поперек «штрихов» решетки; характерное время теплопроводности  $\tau_{th}$ , а также ряд других параметров, характеризующих скорости выхода акустических волн из объема зондирования и их затухания в газе.

Пример сигнала ЛИР, зарегистрированного при  $\lambda_p = 784.84$  нм в центральной части кюветы в смеси с температурой  $T_{max} = 790$  К при  $P = 5.65$  бар, представлен на рис.3. Наблюдаемая регулярная осцилляция дифракционной эффективности возбуждаемой ЛИР связана с возникновением в зондируемом объеме стоячей акустической волны. Характерная временная форма сигнала, с чередующимися интенсивностями четных и нечетных пиков

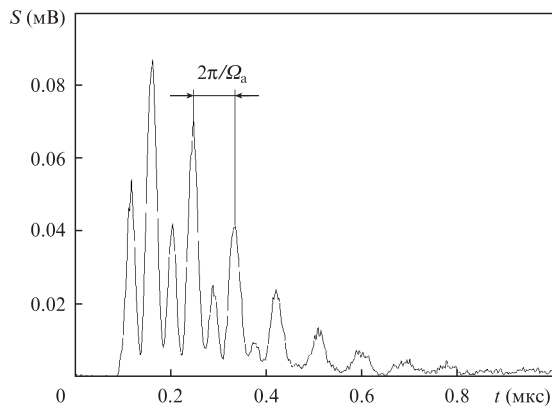


Рис.3. Сигнал ЛИР при температуре газа  $T_{max} = 790$  К и давлении смеси H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 5.65 бар. Осцилляции амплитуды сигнала обусловлены возникновением стоячей акустической волны за счет электрострикции и тепловыделения.

осцилляции, определяется интерференцией электрострикционного и теплового вкладов в решетку. Появление теплового вклада обусловлено наличием в смеси некоторого количества молекул H<sub>2</sub>O, образовавшихся в процессе нагрева. Период осцилляции  $T_{LIG}$  в начальной части сигнала ( $t \leq 0.4$  мкс) определяется адиабатической скоростью звука  $v_s$  в газе:

$$T_{LIG} = \frac{2\pi}{2\Omega_a} = \frac{\Lambda}{2v_s}. \tag{4}$$

Видно, что при  $t > 0.4$  мкс, когда после затухания электрострикционного вклада остается только тепловой вклад, величина периода удваивается, т.е.  $T_{LIG} = 2\pi/\Omega_a \equiv T_a$ .

Проведя анализ временной формы сигнала ЛИР, можно найти частоту  $\Omega_a$  и, зная период ЛИР  $\Lambda$  и полагая, что он остается постоянным при изменениях давления и температуры газа, определить скорость звука в зондируемом объеме. В идеальном газе адиабатическая скорость звука не зависит от давления и выражается известным соотношением

$$v_s = \sqrt{\gamma \frac{R}{M} T}, \tag{5}$$

где  $\gamma = c_p/c_v$  – отношение удельных теплоемкостей (показатель адиабаты);  $R = 8.31441$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> – универсальная газовая постоянная;  $M$  – молярная масса. В смесях газов величины  $M$  и удельных теплоемкостей  $c_p$  и  $c_v$  являются суммами соответствующих величин для компонентов смеси, умноженных на их молярные доли. При этом очевидно, что в случае относительно небольшого количества молекул примеси, содержащихся в буферном газе, величина  $v_s$  будет близка к своему значению в чистом газе. Следует также отметить, что зависимость  $\gamma$  от температуры  $T$  достаточно слаба и при необходимости может быть учтена путем аппроксимации табличных значений [9] полиномом. Таким образом, определив из сигнала ЛИР скорость звука, можно, считая исследуемую смесь идеальным газом, найти из соотношения (5) ее локальную температуру.

Частота  $\Omega_a$  достаточно просто определяется из фурье-спектра  $F(\Omega)$  временной формы сигнала  $S(t)$ :  $F(\Omega) = |\int S(t) \exp(-i\Omega t) dt|$ . Тогда с учетом (4) и (5) температуру  $T$  можно рассчитать из соотношения

$$T = T_0 \left( \frac{\Omega_a}{\Omega_{a0}} \right)^2 \left( \frac{\gamma_0}{\gamma} \right), \tag{6}$$

где  $\Omega_{a0}$  и  $\gamma_0$  – значения параметров при комнатной температуре  $T_0$ .

Из приведенных в [8] выражений для амплитуд  $M_e$  и  $M_i$  электрострикционного и теплового вкладов в сигнал в условиях резонансного возбуждения лазерно-индуцированных решеток можно сделать вывод, что в пренебрежении слабой температурной зависимостью удельной теплоемкости смеси  $c_p(T)$  справедливо соотношение  $(M_i/M_e) \times (P/P_0)^2 (T_0/T) (S(T_0)/S(T)) \propto n(T)$ , где  $P_0$  – давление при комнатной температуре  $T_0$ . Таким образом, проведя подгонку временной формы сигнала ЛИР и найдя отношение параметров  $M_i$  и  $M_e$ , можно, зная давление  $P$  и температуру  $T$  и используя известную температурную зависимость  $S(T)$  [7], рассчитать в относительных единицах ло-

кальную концентрацию молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в наиболее нагретой части кюветы,  $n_{\text{H}_2\text{O}}^+(T_{\text{max}})$ . Для расчета этой величины в абсолютных единицах ( $\text{см}^{-3}$ ) нужны калибровочные измерения в кювете, заполненной смесью с известной концентрацией  $\text{H}_2\text{O}$  при известной температуре.

#### 4. Результаты

Локальные измерения температурной зависимости скорости дезактивации молекул  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$  молекулами  $\text{H}_2$  в смеси  $\text{H}_2\text{--O}_2$  с использованием сигналов ЛИР при  $\lambda_p = 760.565$  нм проводились на оси  $y$  кюветы, в ее самой прогретой части. В этой же части кюветы наиболее эффективно происходит химическое превращение молекул  $\text{H}_2$  в молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , обеспечивающие большую, чем  $\text{H}_2$ , скорость дезактивации состояния  $b^1\Sigma_g^+$ . Для выбора положения зондируемого объема в нагретой кювете были определены профили температуры газа вдоль осей  $x$  и  $y$  и установлены размеры областей равномерного прогрева, знание которых необходимо для нахождения концентраций  $n_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{max}})$  с помощью ДЛС. Эти измерения также осуществлялись с применением ЛИР, но при  $\lambda_p = 784.84$  нм, в смеси с температурой  $T_{\text{max}} \approx 625$  К и давлением  $P = 4.64$  бар (плотность 2.1 Амага). Для нахождения частоты  $\Omega_a$  использовалась встроенная функция быстрого фурье-преобразования сигнала цифрового осциллографа с усреднением по 200 импульсам, а для расчета температуры – соотношение (6). Пример фурье-спектра представленного на рис.3 сигнала ЛИР приведен на рис.4,а. Спектр отражает интерференцию электрострикционного (определяет высокочастотный пик на частоте  $2\Omega_a = 144$  мкс $^{-1}$ ) и теплового (обуславливает низкочастотный пик на частоте  $\Omega_a = 72$  мкс $^{-1}$ ) вкладов в сигнал. В спектрах сигналов, регистрируемых при разных температурах, амплитуда низкочастотного пика возрастает по мере роста плотности паров воды с повышением температуры, так что в принципе отношение амплитуд пиков в фурье-спектре сигнала ЛИР можно использовать в качестве меры концентрации молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Следует отметить, что таким методом можно проводить измерения в реальном времени с периодом 1–10 с (в зависимости от требуемого числа усреднений).

Измерения профиля температуры вдоль оси  $x$  показывают, что центр наиболее прогретой области, с температурой  $T_{\text{max}}^x$ , смещен вдоль оси  $x$  от перекрестия кюветы ( $x = y = 0$ ) примерно на 30 мм, а ее длина  $L_h^x \approx 40$  мм заметно превышает длину зондируемого объема ( $\sim 20$  мм). Область однородного прогрева вдоль оси  $y$  расположена симметрично относительно начала координат и имеет длину  $L_h^y \approx 16$  мм. При этом температура  $T_{\text{max}}^y$  в ней практически такая же, как и в наиболее прогретой области:  $T_{\text{max}}^y \approx 0.96T_{\text{max}}^x$ .

Соответствие между температурой  $T_{\text{max}}^x$  в газе и показаниями датчика температуры нагретых стенок кюветы, показанное на рис.4,б, было установлено в диапазоне  $T_{\text{max}} \leq 790$  К в калибровочных измерениях с резонансным возбуждением молекул  $\text{O}_2$  при  $\lambda_p = 760.565$  нм и плотности смеси 1.9 Амага. Обработка усредненных по 200 импульсам сигналов проводилась с использованием быстрого преобразования Фурье, а температура рассчитывалась из соотношения (6). С очень хорошей точностью указанное соответствие описывается линейной зависимостью. Нагрев смеси выше 790 К сопровождается одновре-

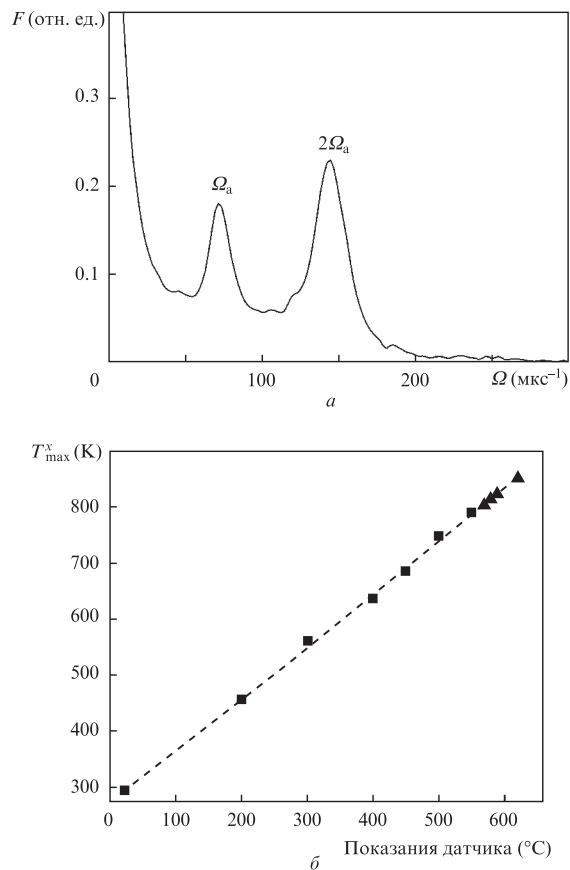


Рис.4. Локальные измерения температуры с использованием ЛИР: фурье-спектр сигнала ЛИР при температуре газа 790 К и давлении 5.65 бар, показаны частоты теплового ( $\Omega_a$ ) и электрострикционного ( $2\Omega_a$ ) пиков (а) и соответствие между температурой  $T_{\text{max}}^x$  в газе и показаниями датчика температуры нагретых стенок кюветы: ■ – экспериментальные точки, штриховая линия – результат их подгонки линейной функцией, ▲ – результат экстраполяции экспериментальных данных в область значительных концентраций паров воды (б).

менным появлением заметного ( $c_{\text{H}_2\text{O}} \leq 1\%$ ) количества молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и уменьшением концентрации молекул  $\text{H}_2$ , что приводит к изменению состава смеси и, как следствие, закона возрастания скорости звука с температурой – настолько, что величина  $\Omega_a$  остается примерно постоянной в диапазоне 790–820 К. Это не позволяет с прежней точностью определять температуру с использованием ЛИР, поэтому при температурах выше 790 К величина  $T_{\text{max}}^x$  рассчитывалась с помощью линейной экстраполяции зависимости, полученной при низких концентрациях  $\text{H}_2\text{O}$ , в высокотемпературную область.

Подгонка временной формы сигнала ЛИР с нахождением его характерных параметров требует знания пространственного периода решетки  $\Lambda$ . Период  $\Lambda = 46.50 \pm 0.04$  мкм был определен из соотношения (4) по величине  $\Omega_a$ , найденной из электрострикционных сигналов ЛИР, зарегистрированных с усреднением по 100 импульсам при комнатной температуре  $T = 294$  К в газовой смеси известного состава. При обработке временной формы сигналов ЛИР в нагретом газе эта величина  $\Lambda$  была фиксирована.

Одновременное определение локальной температуры газа и концентрации молекул  $\text{H}_2\text{O}$  по мере нагрева смеси  $\text{H}_2\text{--O}_2$  с использованием ЛИР проводилось в том же диапазоне температур, в котором изучалась температурная

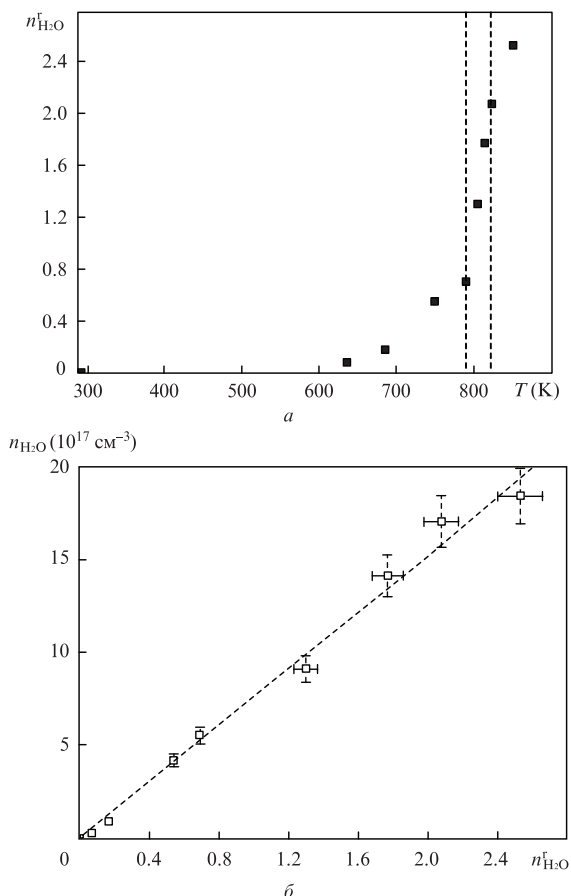


Рис.5. Концентрации молекул H<sub>2</sub>O в наиболее прогретой области кюветы в зависимости от температуры, найденные с использованием ЛИР (а), и соответствие концентраций  $n_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{max}}^y)$  и  $n_{\text{H}_2\text{O}}^r(T_{\text{max}}^x)$  (б).

зависимость скорости дезактивации молекул  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$  молекулами  $\text{H}_2$ . Анализ временной формы зарегистрированных сигналов ЛИР с нахождением входящих в модель параметров позволяет по величине  $\Omega_a$  определить температуру  $T_{\text{max}}^x$ , а отношение  $M_i/M_e$  с учетом интенсивности линии  $S(T_{\text{max}}^x)$  дает возможность описанным выше способом найти локальную концентрацию молекул  $\text{H}_2\text{O}$  при данной температуре в относительных единицах,  $n_{\text{H}_2\text{O}}^r(T) = (M_i/M_e)(P/P_0)^2(T_0/T)(S(T_0)/S(T))$ . Результаты таких измерений  $n_{\text{H}_2\text{O}}^r(T_{\text{max}}^x)$ , показывающие, что эффективная переработка молекул  $\text{H}_2$  в  $\text{H}_2\text{O}$  происходит в узком диапазоне температур 790–820 К, представлены на рис.5,а.

В процессе нагрева смеси наряду с регистрацией сигналов ЛИР, из временной формы которых определялись локальные температура газа и концентрации молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , записывался спектр пропускания кюветы с газом, обработка которого также позволяла рассчитать концентрацию  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  в наиболее прогретой центральной части кюветы. В этом расчете  $n_{\text{H}_2\text{O}}$ , выполняемом на основе соотношений (1) и (2), используются функция  $I_0(v(t))$  – мощность излучения диодного лазера, зарегистрированная в отсутствие поглощающих молекул по пути лазерного пучка, и калибровочная константа  $A_{i0}$ , определяемая поглощением лазерного излучения в атмосфере вне кюветы. Поскольку излучение диодного лазера всегда проходит небольшой путь через окружающий воздух, содержащий некоторое количество паров воды, то экспериментально зарегистрировать сигнал  $I_0(v(t))$  не удастся. Поэтому фун-

кция  $I_0(v(t))$  интерполируется полиномом третьей степени по значениям сигнала  $I(v(t))$ , полученного при откачанной кювете, в области частот, лежащей вне регистрируемых линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ , после чего рассчитывается калибровочная константа  $A_{i0}$ . Для спектра поглощения, зарегистрированного при данной температуре  $T_{\text{max}}^y$ , в выбранном диапазоне вычисляется интегральная по спектру поглощательная способность  $A_i$  (левая часть соотношения (2)) и, с использованием описанной выше аппроксимации зависимости  $T(x)$ , вычисляется интеграл в правой части соотношения (2), а затем находится величина  $n_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{max}}^y)$ . Соответствие концентраций  $n_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{max}}^y)$  в наиболее прогретой области кюветы, определенных с помощью ДЛС, и концентраций  $n_{\text{H}_2\text{O}}^r(T_{\text{max}}^x)$  (в относительных единицах), полученных с использованием ЛИР, показано на рис.5,б. Как и предполагалось, это соответствие в пределах ошибок измерений описывается линейной зависимостью  $n_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{max}}^y) = (6.7 \pm 0.2) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} n_{\text{H}_2\text{O}}^r(T_{\text{max}}^x)$ .

Полученные результаты показывают, что применение ДЛС, несмотря на наличие градиентов температуры в кювете, обеспечивает хорошую точность определения изменений концентрации молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в наиболее прогретой области кюветы. Необходимые для расчетов значения температуры газа в этой области могут быть получены из сигналов ЛИР или, с меньшей точностью, на основе показаний датчика температуры нагретых стенок кюветы. Таким образом, для достаточно точного количественного контроля появления молекул  $\text{H}_2\text{O}$  по мере нагрева смеси  $\text{H}_2$ – $\text{O}_2$  при измерении температурной зависимости скорости дезактивации возбужденных лазерным излучением молекул  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$  в описанной экспериментальной конфигурации можно ограничиться применением трассового диодного лазерного спектрометра. При этом спектрометр ЧВС используется для резонансного пространственно-периодического лазерного возбуждения молекул  $\text{O}_2$  и генерации ЛИР, что позволяет локально измерять температуру газа.

## 5. Заключение

В работе изучены возможности совместного использования спектроскопии поглощения излучения и четырехволнового смешения с помощью лазерно-индуцированных решеток для диагностики физико-химических процессов в газовых средах с пространственно-неоднородным распределением температуры и плотности. При измерениях температурной зависимости константы скорости столкновительной дезактивации возбужденных лазерным излучением молекул  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$  молекулами  $\text{H}_2$  линейная спектроскопия поглощения и нелинейная спектроскопия четырехволнового смешения применялись для одновременного определения локальных концентрации молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и температуры газа. Измерения проводились в кювете в процессе нагрева смеси  $\text{H}_2$ – $\text{O}_2$  с мольной долей водорода  $c_{\text{H}_2} = 4.3\%$  в диапазоне 294–850 К без ее воспламенения. Молекулы воды появлялись при этом в результате темновой реакции окисления водорода кислородом.

Спектроскопия поглощения излучения перестраиваемого по частоте диодного лазера применялась для определения локальной концентрации молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в объеме лазерного возбуждения молекул  $\text{O}_2$  при известной температуре газа. Измерения осуществлялись по спектрам поглощения излучения молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  вдоль оптического пути через пространственно-неоднородно прогретую смесь

в газовой кювете. Спектроскопия четырехволнового смешения с использованием резонансно возбужденных ЛИР применялась для определения температуры газа в объеме возбуждения, а также независимого нахождения концентрации молекул  $H_2O$ .

Использованные спектроскопические методы, дополняя друг друга, позволили характеризовать степень окисления водорода при данной температуре газа с высокой чувствительностью и пространственным разрешением. Полученные результаты показали, что ДЛС, несмотря на наличие градиентов температуры, обеспечивает хорошую точность определения концентрации молекул  $H_2O$  в наиболее прогретой области кюветы при нахождении температуры газа в этой области по временной форме сигнала ЛИР.

Авторы выражают благодарность А.Н.Климову за предоставление  $Ar^+$ -лазера для проведения измерений и А.В.Ковалю за помощь в настройке и запуске диодного лазерного спектрометра. Работа поддержана РФФИ (гранты № 10-08-01316-а, № 11-02-01296\_а), а также Федеральной целевой программой «Научные и педагогические кадры инновационной России» (госконтракт № 16.740.11.0010).

1. Старик А.М., Титова Н.С. *ЖТФ*, **73**, 59 (2003).
2. Попов Н.А. *ТБТ*, **45**, 296 (2007).
3. Wayne R.P. *Reactions of Singlet Molecular Oxygen in the Gas Phase, in Singlet  $O_2$ . Vol. 1. Physical-chemical Aspects*. Ed. by Frimer A.A. (Boca Raton, FL: CRC Press Inc., 1985).
4. Степанов Е.В. *Диодная лазерная спектроскопия и анализ молекул-биомаркеров* (М.: Физматлит, 2009).
5. Stampanoni-Panariello A., Kozlov D.N., Radi P.P., Hemmerling B. *Appl. Phys., B*, **81**, 113 (2005).
6. Stepanov E.V., Zyrianov P.V., Milyaev V.A. *Phys. Wave Phenomena*, **18**, 33 (2010).
7. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Champion J.-P., Chance K., Coudert L.H., Dana V., Devi V.M., Fally S., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman A., Jacquemart D., Kleiner I., Lacombe N., Lafferty W., Mandin J.-Y., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Miller C.E., Moazzen-Ahmadi N., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V.I., Perrin A., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Rotger M., Simeckova M., Smith M.A.H., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.C., Vander Auwera J. *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transfer*, **110**, 533 (2009); <http://www.hitran.com>.
8. Hemmerling B., Kozlov D.N., Stel'makh O.M., Attal-Trétout B. *Chem. Phys.*, **320**, 103 (2006).
9. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.