

Определение времени колебательно-поступательной релаксации молекул по длительности импульса сжатия оптико-акустического сигнала: влияние погрешностей измерения давления газа

А.Е. Протасевич, Б.А. Тихомиров*

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

Поступила в редакцию 28.04.2016 г.

Методом численного моделирования формы импульсного оптико-акустического сигнала исследовано влияние погрешностей измерения давления газа в камере оптико-акустического детектора на точность восстановления времени быстрой колебательно-поступательной релаксации молекул. На примере релаксации молекул H_2O из нижнего возбужденного колебательного состояния установлено, что при типичных в экспериментах с микрофоном МК-301 значениях радиуса гауссова лазерного пучка $w_0 \sim 1$ мм время релаксации величиной $\tau_{VT}^0 \sim 10^{-6}$ с · мбар можно восстановить из зависимостей длительности импульса сжатия оптико-акустического сигнала от давления исследуемого газа с относительной ошибкой $\delta\tau_{VT}^0 \leq 10\%$, если систематическая погрешность измерений давления не превышает 0,03 мбар. Ошибка восстановления τ_{VT}^0 меняется прямо пропорционально времени распространения звука через освещенную область.

Ключевые слова: оптико-акустический метод, колебательно-поступательная релаксация молекул, ошибка восстановления; photoacoustic method, vibration-translational (VT) relaxation of molecules, error of restoration.

Введение

Данные о константах релаксации колебательно-возбужденных молекул представляют большой интерес для специалистов в области распространения мощного лазерного излучения в атмосфере [1], в создании молекулярных газовых лазеров [2] и изучении фотохимических реакций [3]. Самостоятельный интерес представляют разработка и развитие методов исследования кинетических процессов в газах, из которых широко применяются оптические: флуоресцентный метод [4, 5], метод двойного резонанса [6], разновидности оптико-акустического (ОА) метода [7–12] и др.

Основой для практической реализации ОА-методов являются зависимости параметров ОА-сигнала от характеристик поглощаемого излучения либо характеристик исследуемого газа. В последнем случае чаще всего используются зависимости параметров ОА-сигнала от давления. Таким способом в работах [10–12] получены данные о времени колебательно-поступательной (VT) релаксации τ_{VT}^0 молекул H_2O^* из колебательного состояния $v_1 + 3v_3$. Значения $\tau_{VT}^0 \sim 10^{-6}$ с · мбар для столкновений « $\text{H}_2\text{O}^* - \text{H}_2\text{O}$ », полученные с использованием микрофона МК-301 как фазовым ОА-методом [11],

так и из зависимостей длительности импульса сжатия ОА-сигнала от давления H_2O [12], на два порядка меньше значений τ_{VT}^0 , полученных амплитудным ОА-методом [10]. В то же время результаты работ [11, 12] по порядку величины согласуются с результатами флуоресцентных измерений для основных колебательных состояний H_2O [4, 5]. Анализ этих результатов можно найти в [13].

Значения τ_{VT}^0 из работы [11] примерно в 1,5 раза превышают значения, полученные в [12]. Отличие может быть обусловлено не только проявлением инструментального эффекта в экспериментах [11], связанного с ростом сопротивления газа движению мембраны при увеличении давления газа в камере ОА-детектора, но и недостаточной точностью измерений давления. В экспериментах [12] давление водяного пара измерялось вакуумметром DVR-5 с погрешностью $\Delta P = 0,1$ мбар. Нами было установлено, что искусственное смещение экспериментальных графиков [12] по оси абсцисс на величину $\Delta P = 0,1$ мбар приводит к изменению восстанавливаемого значения τ_{VT}^0 примерно в 1,5 раза (относительная ошибка $\delta\tau_{VT}^0 \sim 50\%$).

Цель настоящей работы — путем численного моделирования формы импульсного ОА-сигнала определить требования к систематической погрешности измерения давления газа в камере ОА-детектора, при которой значения τ_{VT}^0 , определяемые из зависимости длительности импульса сжатия

* Протасевич Александр Евгеньевич (A.E.Protasevich@mail.ru); Борис Александрович Тихомиров (bat@iao.ru).

ОА-сигнала от давления исследуемого газа, можно восстанавливать с относительной погрешностью $\delta\tau_{VT}^0$, не превышающей 10%.

Методика вычислений

Анализ влияния погрешности измерения давления ΔP на величину ошибки восстановления времени релаксации τ_{VT}^0 производился с использованием выражения для формы импульсного ОА-сигнала [14], которое без учета влияния диффузии колебательно возбужденных молекул из освещенной области с точностью до несущественного в настоящей работе сомножителя можно записать как

$$p_l(r, t) \propto \alpha E \int_0^\infty \exp\left(-\frac{k^2 \omega_0^2}{8} - \frac{t^2}{\tau^2}\right) \frac{J_0(kr)}{1 + (kv_{зв} \tau_{VT})^2} \times \\ \times \left\{ \operatorname{Re} \left(e^{-z^2} \operatorname{erfc}(-iz) \right) \Big|_{z=\frac{kv_{зв}\tau}{2} - i\frac{t}{\tau}} - e^{x^2} \operatorname{erfc}(x) \Big|_{x=\frac{\tau}{2\tau_{VT}} - \frac{t}{\tau}} \right\} + \\ + kv_{зв} \tau_{VT} \operatorname{Im} \left(e^{-z^2} \operatorname{erfc}(-iz) \right) \Big|_{z=\frac{kv_{зв}\tau}{2} - i\frac{t}{\tau}} \Big\} k dk, \quad (1)$$

где t — время; r — расстояние от центра лазерного пучка до точки наблюдения; $v_{зв}$ — скорость звука; α — коэффициент поглощения; E — энергия лазерного импульса; ω_0 — радиус лазерного пучка; τ — длительность лазерного импульса; $J_0(r)$ — цилиндрическая функция нулевого порядка первого рода; $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$ — дополнительный интеграл вероятностей; $\tau_{VT} = \tau_{VT}^0/P$. Гауссово пространственно-временное распределение интенсивности лазерного излучения бралось в виде [15]:

$$I(r, t) = \frac{2E}{\pi^{3/2} \omega_0^2 \tau} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_0^2} - \frac{t^2}{\tau^2}\right).$$

Выражение (1) получено для экспоненциального закона релаксации населенности возбужденного состояния.

При фиксированных значениях параметров газовой среды ($\tau_{VT}^0, v_{зв}$) и гауссова лазерного импульса (ω_0, τ) по формуле (1) рассчитывались ОА-сигналы в области изменения давления газа $P = 0,1 \div 10$ мбар (обычная область измерений с водяным паром при комнатной температуре) с шагом $\Delta P = 0,1$ мбар. Из формы сигналов для каждого P_i определялось значение $(\tau_{0,5})_i$ длительности импульса сжатия на половине высоты (см. [12, рис. 1]) и формировался исходный набор данных $\{(\tau_{0,5})_i, P_i\}$. На основе этих данных строился график зависимости $\tau_{0,5}(P)$. График $\tau_{0,5}(P)$ искусственно сдвигался по шкале абсцисс на величину ΔP , и формировался «ошибочный» набор данных $\{(\tau_{0,5})_i, P_i + \Delta P\}$, который подгонялся с использованием метода наименьших квадратов (МНК) модельной функцией $(\tau_{0,5})_i = \tau_{0,5}(P_i)$, получаемой с использованием (1) численно на компьютере. В результате подгонки

восстанавливалось «ошибочное» значение времени VT -релаксации $\tau_{VT}^{\text{МНК}}$.

Результаты и их обсуждение

Расчеты влияния систематической погрешности измерения давления P на ошибку восстановления τ_{VT}^0 производились для колебательно-поступательной релаксации молекул H_2O (столкновения « $\text{H}_2\text{O}^* - \text{H}_2\text{O}$ »). При расчете использовались исходные данные: $\tau_{VT}^0 = 10^{-6}$ с · мбар, $v_{зв} = 417$ м · с $^{-1}$, $\tau = 5 \cdot 10^{-8}$ с, $r = 10$ мм, и четыре значения радиуса лазерного пучка $\omega_0 = 0,25; 0,5; 1$ и 2 мм. Результаты расчетов представлены на рис. 1. Область изменения систематической погрешности измерений давления такова, что «ошибочные» значения $\tau_{VT}^{\text{МНК}}$ отличаются от истинных значений τ_{VT}^0 на величину, не превышающую 20% ($|\delta\tau_{VT}^0| = |(\tau_{VT}^{\text{МНК}} - \tau_{VT}^0)/\tau_{VT}^0| \leq 0,2$). На рисунке также представлены доверительные интервалы восстановленных значений времени VT -релаксации молекул $\tau_{VT}^{\text{МНК}}$, соответствующие вероятности 0,95.

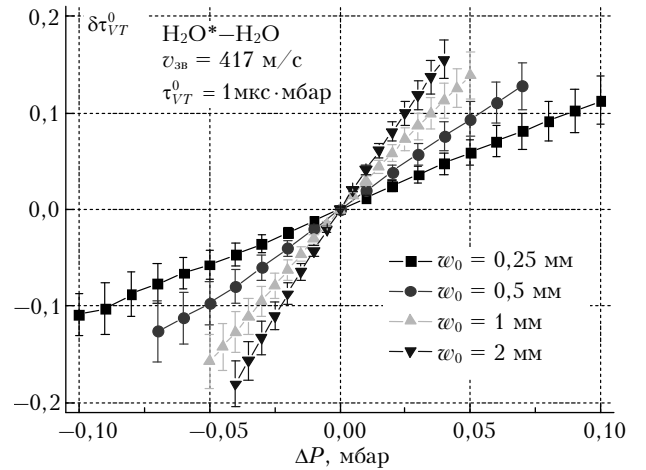


Рис. 1. Относительная ошибка восстановления времени VT -релаксации молекул H_2O^* (столкновения « $\text{H}_2\text{O}^* - \text{H}_2\text{O}$ ») в зависимости от величины систематической погрешности измерений давления водяного пара в камере ОА-детектора

Анализ данных на рис. 1 показывает, что $\delta\tau_{VT}^0$ растет с увеличением ω_0 и для всех четырех значений ω_0 ошибка восстановления τ_{VT}^0 не превышает 10% при значениях ΔP в несколько раз меньших систематической погрешности измерений давления в экспериментах [12]. Так, при радиусе лазерного пучка $\omega_0 = 1$ мм ошибка $\delta\tau_{VT}^0 \leq 0,1$, если $\Delta P \leq 0,03$ мбар.

Необходимо отметить, что для зависимости $\delta\tau_{VT}^0(\Delta P)$ определяющим является не размер пучка ω_0 , а время распространения звука через освещенную область $\tau_{зв} \approx 2\omega_0/v_{зв}$. На рис. 2 представлена зависимость $\delta\tau_{VT}^0$ от времени распространения звука через поперечное сечение лазерного пучка радиусом $\omega_0 = 1$ мм. В бинарных смесях молекул воды с молекулярными или инертными газами (М) время VT -релаксации возбужденных молекул H_2O^*

в столкновениях «H₂O*–M» на 1–2 порядка больше, чем в столкновениях «H₂O*–H₂O» (см., например, [4]). Здесь мы полагаем $\tau_{VT}^0(\text{H}_2\text{O}^*-\text{M}) = 10^{-5}$ с. Также полагаем, что парциальное давление водяного пара $P_{\text{H}_2\text{O}} \ll P_{\text{общ}}$, где $P_{\text{общ}}$ – общее давление смеси. Систематическая погрешность измерений давления смеси в камере ОА-детектора $\Delta P_{\text{общ}} = 0,1$ мбар.

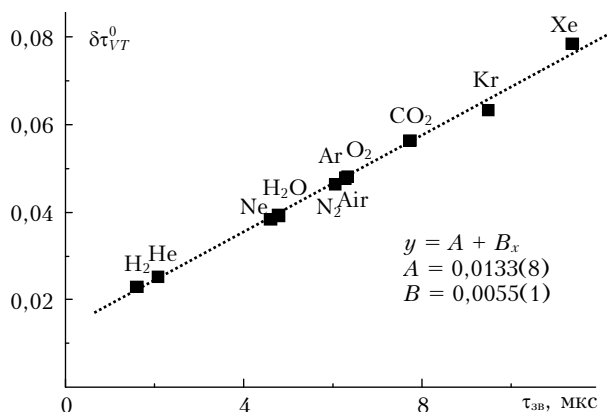


Рис. 2. Относительная ошибка восстановления времени VT-релаксации молекул H₂O* (столкновения «H₂O*–M», M – молекула (атом) буферного газа) в зависимости от времени распространения звука через поперечное сечение лазерного пучка (расчет при $w_0 = 1$ мм, $\tau_{VT}^0 = 10$ мкс, $r = 10$ мм и $\Delta P = 0,1$ мбар)

Анализ данных на рис. 2 показывает, что $\delta\tau_{VT}^0$ ведет себя прямо пропорционально τ_{zv} и увеличивается от 2% для смеси H₂O с водородом ($v_{zv} = 1248$ м · с⁻¹) до 8% для смеси H₂O с ксеноном ($v_{zv} = 176$ м · с⁻¹). В расчетах использовались справочные данные для скорости звука в газах [16].

Заключение

Проанализировано влияние погрешностей измерения давления газа в камере ОА-детектора на точность восстановления величины времени VT-релаксации молекул τ_{VT}^0 из зависимостей длительности импульса сжатия ОА-сигнала от давления исследуемого газа. На примере быстрой релаксации молекул H₂O*, происходящей по экспоненциальному закону, установлено, что при типичных для экспериментов с микрофоном МК-301 значениях радиуса лазерного пучка $w_0 \sim 1$ мм время релаксации величиной $\tau_{VT}^0 \sim 10^{-6}$ с · мбар можно восстановить с относительной ошибкой $\delta\tau_{VT}^0 \leq 10\%$, если систематическая погрешность измерений давления

не превышает 0,03 мбар. Полученное значение ΔP примерно в три раза меньше погрешности измерений давления $\Delta P = 0,1$ мбар в экспериментах [12]. Ошибка восстановления τ_{VT}^0 меняется прямо пропорционально времени распространения звука через освещенную область.

1. Зуев В.Е. Распространение лазерного излучения в атмосфере. М.: Радио и связь, 1981. 288 с.
2. Акулин В.М., Карлов Н.В. Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. 288 с.
3. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 560 с.
4. Finzi J., Hovis F.E., Panfilov V.N., Hess P., Moore C.B. Vibrational relaxation of water vapor // J. Chem. Phys. 1977. V. 67, N 9. P. 4053–4061.
5. Zittel P.F., Masturzo D.E. Vibrational relaxation of H₂O from 295 to 1020 K // J. Chem. Phys. 1989. V. 90, N 2. P. 977–989.
6. Menard-Bourcin F., Doeynnette L., Menard J. Vibrational energy transfers in ozone excited into (101) state from double-resonance measurements // J. Chem. Phys. 1994. V. 101, N 10. P. 8636–8645.
7. Слободская П.В. Определение скорости перехода колебательной энергии молекул в энергию поступательного движения с помощью спектрофона // Изв. АН СССР. 1948. Т. 12, № 5. С. 656–661.
8. Aoki T., M. Katayama M. Impulsive optic-acoustic effect of CO₂, SF₆ and NH₃ molecules // Jap. J. Appl. Phys. 1971. V. 10, N 10. P. 1303–1310.
9. Beck K.M., Gordon R.J. Theory and application of time-resolved optoacoustics in gases // J. Chem. Phys. 1988. V. 89, N 9. P. 5560–5567.
10. Агеев Б.Г., Никифорова О.Ю., Пономарев Ю.Н. Измерения времени релаксации колебания (103) H₂O на оптико-акустическом спектрометре с рубиновым лазером // Квант. электрон. 1983. Т. 10, № 3. С. 608–611.
11. Kapitanov V.A., Tikhomirov B.A. Pulse photoacoustic technique for the study of vibrational relaxation in gases // Appl. Opt. 1995. V. 34, N 6. P. 969–972.
12. Тихомиров Б.А. Восстановление формы сигнала давления из микрофонного импульсного сигнала // Оптика атмосфер. и океана. 2013. Т. 26, № 7. С. 541–546.
13. Пономарев Ю.Н., Никифорова О.Ю. Столкновительная релаксация селективно-возбужденного составного колебания (103) молекулы H₂O // Оптика атмосфер. и океана. 2003. Т. 16, № 2. С. 105–112.
14. Протасевич А.Е. Уточнение некоторых аналитических решений для оптико-акустического сигнала в жидкостях и газах // Оптика атмосфер. и океана. 2010. Т. 23, № 11. С. 1021–1026.
15. Heritier J.-M. Electrostrictive limit and focusing effects in pulsed photoacoustic detection // Opt. Commun. 1983. V. 44, N 4. P. 267–272.
16. Дубровский И.М., Егоров Б.В., Рябошапка К.П. Справочник по физике. Киев: Наук. думка, 1986. 560 с.

A. Protasevich, B. Tikhomirov. Determination of the VT-relaxation time of molecules from the compression pulse width of a photoacoustic signal: the effect of gas pressure measurement errors.

The influence of gas pressure measurement errors in the chamber of a photoacoustic detector on accuracy of restoration of fast VT-relaxation time of molecules is investigated with the use of numerical simulation of a shape of photoacoustic signal. Using the relaxation of water vapor molecules from the lower excited vibrational state as an example, it is found that for values of the radius of the Gaussian laser beam $w_0 \sim 1$ mm, typical in experiments with МК-301 microphone, the relaxation time $\tau_{VT}^0 \sim 10^{-6}$ s · mbar can be restored from the dependencies of duration of photoacoustic compression pulse on gas pressure with a relative errors $\delta\tau_{VT}^0 \leq 10\%$, if systematic measurement error of pressure does not exceed 0.03 mbar. An error of restoration is directly proportional to the propagation time of sound through the illuminated area.