

# ЛИДАРНЫЙ МОНИТОРИНГ ФТОРОВОДОРОДА В АТМОСФЕРЕ

В.Привалов, Санкт-Петербургский государственный  
политехнический университет, vaevpriv@yandex.ru;  
В.Шеманин, Кубанский государственный  
технологический университет, vshemanin@nbkstu.org.ru,  
Новороссийск

Для предприятий, чье производство связано с образованием токсичных высокотемпературных фторсодержащих газов, контроль содержания HF в воздухе всегда актуален. Лидар способен на дистанциях до 10 км обнаружить в воздушном бассейне атмосферы молекулы HF. С целью выбора оптимального варианта лидарной системы для различных реальных условий проведена оценка ее потенциальных возможностей.

Для дистанционного зондирования атмосферного воздуха и определения в нем содержания молекул HF используют два типа приборов: лидары комбинационного рассеяния света и лидары дифференциального поглощения и рассеяния излучения ИК-диапазона. Волновое число, соответствующее полосе валентного колебания молекулы HF в спектре комбинационного рассеяния света, равно  $3959 \text{ см}^{-1}$  [1]. Для зондирования молекул HF методом дифференциального поглощения и рассеяния можно выбрать длину волны максимума ИК-полосы поглощения исследуемых молекул HF ( $\lambda=2,3958 \text{ мкм}$ ) и длину волны чисто вращательного перехода в этой молекуле R(26) ( $\lambda=10,4578 \text{ мкм}$ ) [2]. Для этих трех

вариантов и была сделана оценка потенциальных возможностей лидаров для зондирования молекул HF в воздушном бассейне при различных экспериментальных условиях.

Оптическая схема лидарной системы комбинационного рассеяния света была уже описана [1]. Для выбора оптимального варианта рабочих параметров установки зондирования комбинационного рассеяния света было выполнено численное решение лидарного уравнения (1) типа, рассмотренного в работах [3, 4]:

$$E(\lambda, R) = E_L \cdot K_1 \cdot \Delta R \cdot A_0 \cdot T(\lambda_L, R) \times T(\lambda, R) \cdot \xi(\lambda) \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \cdot N_a / R^2 \quad (1)$$

В выражении (1)  $E(\lambda, R)$  – мощность сигнала комбинационного рассеяния, поступающая на фотоприемник на длине волны  $\lambda$  с расстояния  $R$ ;  $E_L$  – мощность лазера и  $\lambda_L$  – длина волны его излучения;  $K_1$  – постоянная лидара;  $\Delta R = c \cdot \tau_L / 2$  – шаг по расстоянию;  $c$  – скорость света, а  $\tau_L$  – время одного измерения, причем его минимальное значение определяется длительностью лазерного импульса;  $A_0$  – площадь приемного телескопа;  $T(\lambda_L, R)$  и  $T(\lambda, R)$  – пропускание атмосферы на длинах волн лазерного излучения  $\lambda_L$  и сигнала комбинационного рассеяния  $\lambda$ ;  $(d\sigma/d\Omega)$  – дифференциальное сечение комбинационного рассеяния исследуемой молекулы на длине волны лазера и  $N_a$  – концентрация молекул.

Значения параметров расчетной модели для длин волн лазеров и полос комбинационного рассеяния света молекулами фтороводорода

Источник излучения	Длина волны $\lambda$ , нм	Коэффициент ослабления в атмосфере $k(\lambda, R)$ , $\text{км}^{-1}$	Спектральная чувствительность фотокатода ФЭУ $\xi(\lambda)$ , отн.ед	Спектральная яркость солнечного фона $S_b(\lambda)$ , $\text{Вт/м}^2 \cdot \text{ср} \cdot \text{нм}$	Дифференциальное сечение $\frac{d\sigma(\lambda_L)}{d\Omega} 10^{30}$ , $\text{см}^2/\text{ср}$
Лазер	266	0,785	Не измерялась	Не измерялась	2,576
	355	0,310	Не измерялась	Не измерялась	0,812
	532	0,160	Не измерялась	Не измерялась	0,161
HF	297	0,480	0,290	$6 \cdot 10^{-6}$	Нет
	413	0,220	0,945	$114 \cdot 10^{-6}$	Нет
	674	0,145	0,270	$9 \cdot 10^{-3}$	Нет

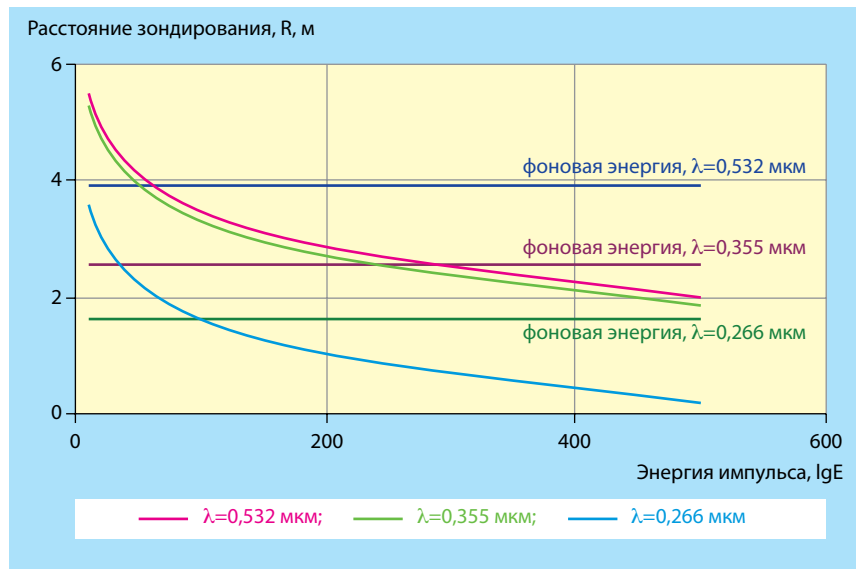


Рис. 1. Зависимость энергии импульса комбинационного рассеяния света в направлении назад от расстояния зондирования для разных длин волн лазерного излучения (концентрация молекул  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ )

Для расчетов мощности излучения комбинационного рассеяния света в направлении назад молекулами HF были выбраны четвертая, третья и вторая гармоники YAG:Nd-лазера с длинами волн лазерного излучения: 266, 355 и 532 нм. Значения пропускания атмосферы на длинах волн лазеров и комбинационного рассеяния света рассчитывались по методике, описанной в [4]. Значения коэффициентов ослабления в атмосфере, относительной спектральной чувствительности ФЭУ, рассчитанные для этих длин волн лазеров и полос комбинационного рассеяния света исследуемыми молекулами HF [5], сведены в табл. 1. В связи с тем, что экспериментальные данные о дифференциальном сечении комбинационного рассеяния света молекулой HF отсутствуют, эти величины были оценены по значениям интенсивностей комбинационного рассеяния света молекулами фтороуглеродов [6] и с учетом зависимости  $d\sigma = f(1/\lambda_L^4)$  приведены в последнем столбце таблицы. Остальные параметры задачи были, как и ранее в [4], следующими: энергия импульса лазерного излучения  $E_L = 10 \text{ мДж}$ ; шаг по расстоянию  $\Delta R = 7,5 \text{ м}$  для времени измерения  $\tau_L = 50 \text{ нс}$ ; постоянная лида  $K_2 = 0,495$  на длине волны

532 нм; площадь приемного телескопа  $A_0 = 0,12 \text{ м}^2$ .

Использование в уравнении (1) этих значений параметров после выполнения численных расчетов для молекулы HF позволило обнаружить зависимость энергии импульса комбинационного рассеяния света в направлении назад от расстояния зондирования R. Эти результаты представлены на рис.1 для концентрации молекул фторводорода  $N_a = 10^{16} \text{ см}^{-3}$  для выбранных длин волн YAG:Nd-лазера и принятого диапазона расстояний  $R = 10\text{--}500 \text{ м}$ .

Для оценки мощности солнечного фона используем уравнение, приведенное в [1], которое для рассматриваемого случая имеет вид:

$$E_b(\lambda, R) = S_b(\lambda) \cdot T(\lambda, R) \cdot K_2 \times \xi_p(\lambda) \cdot A_0 \cdot \Omega(R) \cdot \Delta\lambda \cdot \tau \quad (2)$$

где  $\Omega(R)$  – телесный угол поля зрения приемного телескопа, причем  $\Omega(R) = A_0 / R^2$ ; а  $A_0$  – площадь приемного телескопа,  $\Delta\lambda$  – спектральная ширина приемного тракта. По значениям спектральной яркости фона  $S_b(\lambda)$ , заимствованным из работы [3], были рассчитаны значения фоновой энергии на фотоприемнике  $E_b(\lambda, R)$  для выбранных длин волн и приведены

на рис.1 в виде прямых линий, параллельных оси абсцисс.

Эти результаты показывают, что возможности лидара комбинационного рассеяния света в режиме однократного зондирования молекул HF с концентрацией порядка  $N_a = 10^{16} \text{ см}^{-3}$  на соответствующих длинах волн в дневное время суток ограничены расстояниями: на длине волны  $\lambda = 532 \text{ нм}$  – расстоянием 7 м; на  $\lambda = 355 \text{ нм}$  – 289 м; на  $\lambda = 266 \text{ нм}$  – 611 м.

Значения дифференциальных сечений колебательных полос комбинационного рассеяния света газовыми молекулами имеют величины порядка  $10^{-30} \text{ см}^2$  и поэтому требуют довольно больших концентраций молекул для получения достаточного отношения сигнала к шуму. Поэтому нужны более эффективные методы зондирования. Из всех известных спектроскопических эффектов наибольшим сечением взаимодействия обладает резонансное поглощение в видимой и ИК-области спектра [7]. Этим и определяются возможности лидара дифференциального поглощения и рассеяния для дистанционных измерений на больших расстояниях зондирования малых концентраций молекул.

В отличие от лидара комбинационного рассеяния света, в лидаре дифференциального поглощения и рассеяния используются два лазерных луча с различными длинами волн, причем одна длина волны должна попадать в максимум полосы поглощения молекулы HF, вторая – вне этой полосы, и ослабление этих лучей определяется по сигналам упругого рассеяния в направлении назад [3].

Уравнение лазерного зондирования для упругого молекулярного рассеяния в направлении назад запишем, согласно [1, 3, 7], в виде

$$P(\lambda, R) = P_L(\lambda_L) \cdot K_1 \cdot A_0 \cdot T^2(\lambda_L, R) \cdot \rho / R^2 \quad (3)$$

где  $P(\lambda, R)$  – мощность сигнала обратного рассеяния на фотоприемнике на длине волны  $\lambda_L$ , приходящая с расстояния R;

$P_L(\lambda_L)$  – мощность лазера и его длина волны;  $K_1$  – постоянная лидара;  $A_0$  – площадь приемного телескопа;  $T(\lambda_L, R)$  – пропускание атмосферы на длине волны лазерного излучения и сигнала обратного рассеяния;  $\rho$  – коэффициент отражения топографической мишени или суммарный коэффициент упругого рассеяния Ми и молекулярного рассеяния Рэлея. Информация о концентрации фтороводорода содержится в сомножителе  $T^2(\lambda_L, R)$ , который в общем случае может быть представлен в виде

$$T^2(\lambda_L, R) = \exp \left[ -2 \int_0^R k(\lambda_L, R) dR \right] \quad (4)$$

где коэффициент ослабления в атмосфере  $k(\lambda_L, R)$  определяется соотношением вида [3]

$$k(\lambda_L, R) = k_A(\lambda_L, R) + N_a(R) \cdot \sigma_0(\lambda_L) \quad (5)$$

Здесь первое слагаемое является коэффициентом ослабления атмосферы на длине волны лазерного излучения за вычетом исследуемых молекул HF, а второе – произведение их концентрации на сечение резонансного поглощения этих молекул.

Далее, следуя идее метода дифференциального поглощения и рассеяния [7], возьмем два лидарных уравнения типа (3) для двух длин волн лазерного излучения  $\lambda_0$  и  $\lambda_1$ , причем вторая длина волны находится вне полосы поглощения HF, и разделим одно на другое. В результате деления получим уравнение для самого общего случая дифференциального поглощения и рассеяния в предположении о различии всех сомножителей, зависящих от длины волны, как и в [1, 7]:

$$\int_0^R N_a(R) dR = \frac{1}{2\sigma_0} \ln \left[ \frac{P(\lambda_1, R) \cdot P_0 \cdot K_{10} \cdot \rho_0}{P(\lambda_0, R) \cdot P_1 \cdot K_{11} \cdot \rho_1} \right] - \frac{1}{\sigma_0} \int_0^R [k_A(\lambda_0, R) - k_A(\lambda_1, R)] dR \quad (6)$$

Было выполнено численное решение уравнения (6) с целью выбора параметров лидара дифференциального поглощения и рассеяния для зондирования молекулярного йода в атмосфере. Информация о распределении концентрации исследуемых молекул в атмосфере рассчитывается по оптической плотности, регистрируемой на этих двух длинах волн в достаточно узком спектральном интервале [5, 7].

Определим теперь значения величин, входящих в уравнение (5) в нашем случае. Для зондирования молекул HF методом дифференциального поглощения и рассеяния были выбраны длины волн: максимум ИК-полосы поглощения исследуемых молекул HF – 2,3958 мкм и длина волны чисто вращательного перехода в этой молекуле R(26)  $\lambda=10,4578$  мкм [2]. Длина волны лазерного излучения вне этих полос для первого случая была взята равной 2,1 мкм, а для второго – 10,6 мкм, чтобы попасть в область прозрачности атмосферы [2]. Расчеты выполнены последовательно для пар 2,4 и 2,1 мкм и 10,46 и 10,6 мкм. Для экспериментальной реализации такого лидара можно использовать параметрический генератор на кристалле ниобата лития LiNbO<sub>3</sub> с накачкой второй гармоникой YAG:Nd-лазера [1], YAG:Cr:Er, импульсный твердотельный лазер на активных элементах YAG:Cr:Ho и CO<sub>2</sub>-лазеры [2, 8].

В уравнении (5) все остальные параметры имеют следующие значения: постоянная лидара  $K_1=0,4$  на длинах волн 2,4 и 2,1 мкм и  $K_1=0,35$  на длине волны 10,6 мкм [4], значения спектральной чувствительности лавинного фотодиода ЛФД-2 на выбранных длинах волн взято из [2], пиковая мощность лазерного импульса  $P_L=10$  кВт; диапазоны расстояний зондирования  $R=0,1-10$  км; концентрации исследуемых молекул  $10^5-10^{15}$  см<sup>-3</sup>; значения коэффициентов ослабления  $k_A(\lambda_L, R)$  взяты из [2] и для интересующих нас длин волн 2,1 мкм  $k_A=0,09$  км<sup>-1</sup>, для  $\lambda=2,4$  мкм  $k_A=0,085$  км<sup>-1</sup>, для 10,6 мкм  $k_A=0,045$  км<sup>-1</sup>; оценка сечения резонансного поглощения молекул HF проведена по данным работы [1]:  $\sigma_0=1,923 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup> для 2,4 мкм и  $\sigma_0=10^{-18}$  см<sup>2</sup> для длины волны 10,6 мкм; коэффициент отражения (суммарный коэффициент упругого рассеяния в атмосфере) определен ранее [4] и равен  $10^{-7}$ .

На основе этих данных были выполнены численные расчеты оптической плотности диффе-

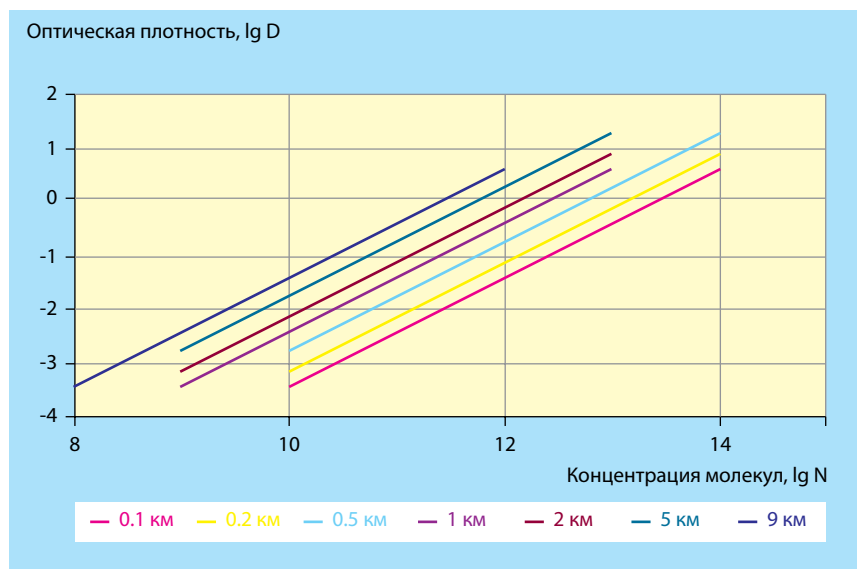


Рис.2. Зависимость оптической плотности молекул фтороводорода в воздушной атмосфере от их концентрации (диапазон расстояний зондирования  $R=0,1-10$  км,  $\lambda=2,4$  мкм)

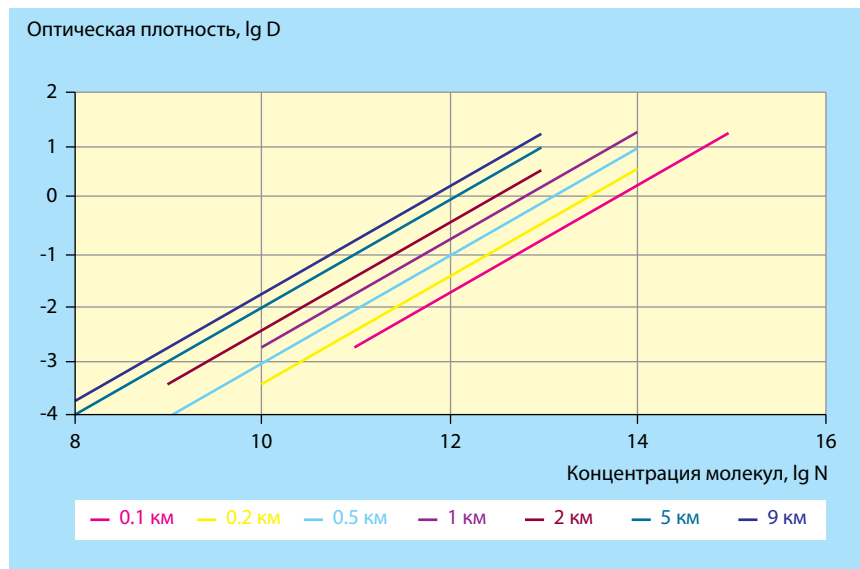


Рис.3. Зависимость оптической плотности молекул фтороводорода в воздушной атмосфере от их концентрации (диапазон расстояний зондирования  $R=0,1-10$  км,  $\lambda=10,6$  мкм)

ренициального поглощения и рассеяния в уравнении (5) и найдены их зависимости от концентраций молекул HF в диапазоне  $10^5-10^{15}$  см<sup>-3</sup> и расстояний зондирования  $R=100-10000$  м на основе. Результаты расчетов для случая  $\lambda=2,4$  мкм приведены на рис.2, а для  $\lambda=10,6$  мкм – на рис.3.

Детальный анализ графических зависимостей позволил определить чувствительность лидара по концентрации, которая оказалась на  $\lambda=2,4$  мкм равна  $4 \cdot 10^{-13}$  см<sup>3</sup>, а на  $\lambda=10,6$  мкм –  $10^{-12}$  см<sup>3</sup>. А чувствительность лидара по расстоянию на уровне концентрации  $10^{10}$  см<sup>-3</sup> соответственно –  $(dD/dR) = 3,72 \cdot 10^{-3}$  км<sup>-1</sup> и  $2 \cdot 10^{-3}$  км<sup>-1</sup>. Из графиков рис.2 и 3 следует, что молекулы HF с концентрациями в диапазоне  $10^8-10^{14}$  см<sup>-3</sup> можно зондировать в обоих случаях во всем диапазоне расстояний, а с меньшей концентрацией  $10^{15}$  см<sup>-3</sup> – только на расстояниях до 100 м.

Таким образом, полученные результаты подтвердили эффективность зондирования на расстояниях до 1 км атмосферного воздуха с HF-молекулами реальных концентраций лидарами комбинационного рассеяния света и лидарами дифференциального поглощения и рассеяния. Для зондирования малых концентраций HF-молекул или

для определения фтороводорода в воздухе, находящемся на больших расстояниях от наблюдателя, более эффективным будет метод дифференциального поглощения и рассеяния. Причем выбор того или иного метода для измерения концентраций молекул HF в атмосфере зависит от условий реальной экспериментальной задачи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Воронина Э., Привалов В., Фотиади А., Шеманин В. Ла-

зерные приборы дистанционного зондирования молекул загрязняющих веществ в атмосфере. – Новороссийск: НПИ, 2009.

2. Справочник по лазерам./Под ред. Прохорова А.М. Т. I и II. – М.: Советское радио, 1978.

3. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. – М.: Мир, 1987.

4. Воронина Э., Привалов В., Шеманин В. Лазерное зондирование молекул HF в атмосфере: вопросы численного моделирования. – Оптика атмосферы и океана, 2007, т. 20, №8.

5. Privalov V., Voronina E. and Shemanin V. HF Molecules Laser Sensing in Gaseous Flows. – Optical Memory and Neural Networks (Information Optics), 2008, v. 17, № 1.

6. Свердлов Л., Ковнер М., Крайнов Е. Колебательные спектры многоатомных молекул. – М.: Наука, 1970.

7. Зуев В., Катаев М., Макогон М., Мицель А. Лидарный метод дифференциального поглощения. Современное состояние исследований. – Оптика атмосферы и океана, 1995, т. 8, № 8.

8. Weber H., Bass M., Varitimos T., Bua D. Laser action from Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup> in YAlO<sub>3</sub>. – IEEE J. Quantum Electron., 1973. v. QE-9, №11.