

УДК 535.36

# Исследование возможности определения концентрации молекул сероводорода в атмосфере

© 2017 г. **В. Е. Привалов\***, ДОКТОР ФИЗ.-МАТ. НАУК;  
**В. Г. Шеманин\*\***, ДОКТОР ФИЗ.-МАТ. НАУК

\*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург

\*\*Новороссийский политехнический институт Кубанского государственного технологического университета, Новороссийск

E-mail: vaepriv@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.11.2016

Выполнено численное решение лидарного уравнения для комбинационного рассеяния света молекулами сероводорода в направлении  $180^\circ$  в условиях дневного зондирования для выбора длины волны лазерного излучения, параметров лидара и получения максимальной мощности комбинационного рассеяния света или минимально возможного времени измерения концентрации исследуемых молекул сероводорода. Для нашего варианта лидара комбинационного рассеяния света оптимальной является длина волны лазерного излучения 266 нм, которая позволяет зарегистрировать концентрацию молекул  $10^{13} \text{ см}^{-3}$  за время порядка 100 с.

**Ключевые слова:** лидарное уравнение, комбинационное рассеяние света, молекулы сероводорода, атмосфера, длина волны лазерного излучения, время измерения.

**Коды OCIS:** 010.0010, 140.0140, 280.0280.

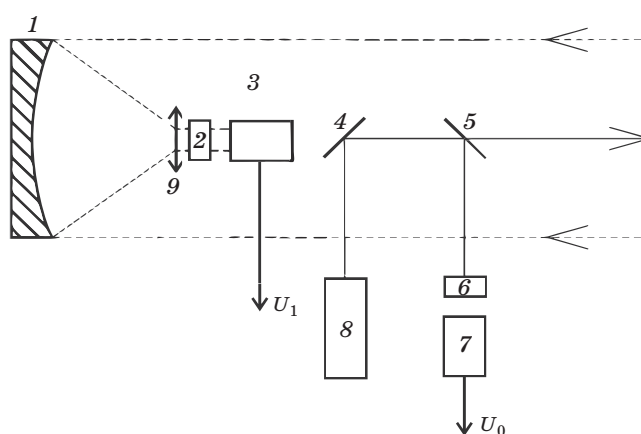
Мониторинг сероводорода в атмосфере представляет большую проблему в связи с очень низким значением предельно-допустимых концентраций (ПДК) до  $10^{-3} \text{ мг/м}^3$  [1] и его высокой токсичностью. Ранее, в работах [1–4] был выполнен анализ результатов лазерного зондирования молекул водорода и предельных углеводородов и получено, что лидар комбинационного рассеяния света может использоваться для дистанционного измерения концентрации молекул на уровне десятков и сотен ПДК в атмосфере. Оценка потенциальных возможностей лидара комбинационного рассеяния света молекулами сероводорода позволит найти оптимальное решение задачи регистрации заданной концентрации исследуемых молекул на заданном расстоянии зондирования в атмосфере.

Поэтому целью настоящей работы является выбор оптимального режима работы лидара комбинационного рассеяния света для зондирования молекул сероводорода в атмосфере.

Для этого было выполнено численное решение лидарного уравнения для комбинационного рассеяния (КР) света молекулами сероводорода в направлении  $180^\circ$  в условиях дневного зондирования для выбора длины волны лазерного излучения,

параметров лидара и получения максимальной мощности КР на фотоприёмнике лидара.

Рассмотрим оптическую схему моностатического лидара комбинационного рассеяния света [1, 3], приведенную на рис. 1. В этой схеме оптическая ось приёмного телескопа направлена вдоль



**Рис. 1.** Оптическая схема лидара комбинационного рассеяния света. 1 — сферическое зеркало, 2, 6 — интерференционные светофильтры, 3 — ФЭУ, 4 — зеркало с  $R \approx 1$ , 5 — стеклянная пластина, 7 — фотодиод, 8 — лазер, 9 — объектив.

лазерного луча. В качестве возможных вариантов рассмотрим использование гармоник Nd-YAG-лазера с длинами волн 532, 355 и 266 нм с длительностью импульсов 10 нс и энергиями в импульсе до 50 мДж [2, 3].

Как и ранее в [1, 5], лидар будем характеризовать энергией импульса посылаемого в атмосферу лазерного излучения  $E_0$ , длительностью импульса лазера  $\tau_L$ . Площадь приёмной апертуры телескопа обозначим  $S_0$ . Оптические характеристики атмосферы на трассе зондирования  $z$  зададим коэффициентом ослабления  $\alpha(v, z)$ , а молекул сероводорода — дифференциальным сечением комбинационного рассеяния света молекулой  $d\sigma/d\Omega$  и их концентрацией  $N(z)$ . Будем рассматривать однократное комбинационное рассеяние и однородную атмосферу [5, 6].

Лидарное уравнение для комбинационного рассеяния света исследуемыми молекулами в направлении назад возьмём в виде [5]:

$$P(\lambda, z) = \frac{c\tau_L}{2z^2} E_0 S_0 G(z) N(z) f \xi(\lambda_R) \times \exp \left[ - \int_0^z \{ \alpha(\lambda_0, r) + \alpha(\lambda_R, r) \} dr \right] \frac{d\sigma(\lambda_0, \lambda_R)}{d\Omega}, \quad (1)$$

где  $E_0$  — энергия лазерного импульса длительностью  $\tau_L$ ,  $c$  — скорость света,  $G(z)$  — геометрическая функция лидара,  $N(z)$  — концентрация исследуемых молекул на расстоянии  $z$  от лидара,  $f$  — частота следования лазерных импульсов,  $\xi(\lambda)$  — спектральная чувствительность фотоприёмника,  $\alpha(\lambda_0, r)$  и  $\alpha(\lambda_R, r)$  — коэффициенты ослабления на длинах волн лазерного излучения и комбинационного рассеяния света молекулами углеводородов,  $d\sigma/d\Omega$  — дифференциальное сечение комбинационного рассеяния света исследуемыми молекулами.

Будем считать, что лазер работает с частотой следования импульсов  $f = 1$  кГц и для обнаружения низких уровней концентрации исследуемых молекул регистрация сигнала ведётся в режиме синхронного счёта фотонов [3]. Частоты собствен-

ных валентных SH колебаний исследуемых молекул  $H_2S$  ( $\nu = 2611 \text{ см}^{-1}$ ) взяты из [1, 7] и приведены в таблице. По этим значениям были рассчитаны длины волн полос КР исследуемых молекул  $\lambda_R$  для выбранных длин волн лазеров  $\lambda_0$  [3], и их значения также приведены в таблице.

Дифференциальные сечения колебательного КР молекулы сероводорода  $d\sigma/d\Omega$  для длин волн выбранных лазеров были рассчитаны по экспериментально измеренным значениям сечений для длины волны излучения азотного лазера  $\lambda_0 = 337,1$  нм из [1, 8] и так же представлены в последней строке таблицы.

Введём в уравнении (1) числа фотонов [3] и получим

$$n(z) = \frac{c\tau_L}{2} \frac{n_0 S_0}{z^2} G(z) f T_d N(z) \xi(\lambda) \times \exp \left[ - \int_0^z \{ \alpha(\lambda_0, r) + \alpha(\lambda_R, r) \} dr \right] \frac{d\sigma(\lambda_0, \lambda_R)}{d\Omega}, \quad (2)$$

где  $n(z)$  — число фотонов, зарегистрированное фотодетектором лидара на длине волны комбинационного рассеяния света  $\lambda_R$  с расстояния  $z$ ;  $n_0$  — число фотонов лазерного излучения на длине волны  $\lambda_0$ . Причём это число фотонов определяется выражением  $n_0 = E_0 / h\nu_0$ , где  $E_0$  — энергия импульса лазерного излучения,  $h$  — постоянная Планка и  $\nu_0 = c/\lambda_0$  — частота лазерного излучения.

В предположении, что атмосфера однородна, а длина волны зондирующего излучения такова, что поглощение молекулами атмосферных газов на длинах волн  $\lambda_0$  и  $\lambda_R$  мало и слабо зависит от длины волны в выбранном спектральном диапазоне, перепишем выражение (2)

$$n(z) = \frac{c\tau_L}{2} \frac{n_0 S_0}{z^2} G(z) f T_d N(z) \xi(\lambda) \times \exp \left[ - \int_0^z [ \alpha(\lambda_0, r) + \alpha(\lambda_R, r) ] dr \right] \frac{d\sigma(\nu_0, \nu_R)}{d\Omega}. \quad (3)$$

**Длины волн лазерного излучения и полос КР молекул сероводорода, дифференциальные сечения колебательного КР для этих полос, коэффициенты ослабления в атмосфере на этих длинах волн и относительная спектральная чувствительность фотоприёмника**

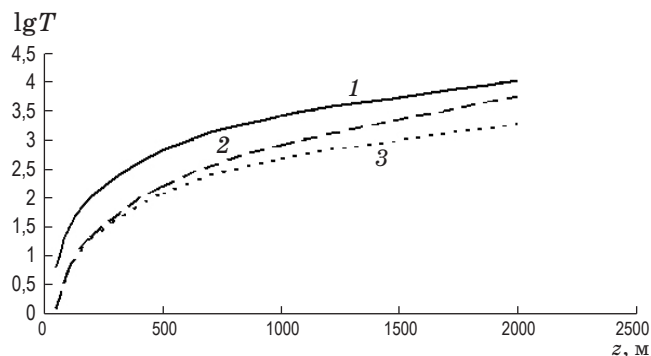
Длины волн, нм	Дифференциальное сечение КР $d\sigma/d\Omega \cdot 10^{30} \text{ см}^2$	Коэффициент ослабления $\alpha(\lambda_0, r)$ , $\text{км}^{-1}$	Коэффициент ослабления $\alpha(\lambda_R, r)$ , $\text{км}^{-1}$	Относительная спектральная чувствительность ФП $\xi(\lambda)$
532	3,1	0,16		
617,8			0,15	0,48
355	15,4	0,31		
391,3			0,25	0,8
266	49,0	0,79		
285,9			0,56	0,34
337,1	19,0			

Из этого уравнения (3) получим выражение для времени измерения  $T_d$  с помощью нашего лидара

$$T_d = 2n(z)z^2 / \left( c\tau_L n_0 S_0 G(z) fN(z) \xi(\lambda) \times \exp \left[ - \int_0^z [\alpha(\lambda_0, r) + \alpha(\lambda_R, r) dr] \right] \frac{d\sigma(v_0, v_R)}{d\Omega} \right). \quad (4)$$

На первом этапе рассмотрим численное решение уравнения (4), полагая, что  $G(z)$  в нашем случае равно 1. Для нашей экспериментальной ситуации возьмем концентрацию молекул сероводорода  $N(z) = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , так как ПДК этих молекул в атмосферном воздухе по данным [1] равно  $2,1 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Значения коэффициентов ослабления в атмосфере на этих длинах волн  $\alpha(\lambda_0, r)$  и  $\alpha(\lambda_R, r)$  и возьмём из [1]. Для интересующих нас длин волн эти значения и величина относительной спектральной чувствительности фотоприёмника собраны в таблице. Для этого случая выполним численное решение уравнения (4) для трёх значений длин волн лазерного излучения и диапазона расстояния зондирования от 50 м до 2 км, считая, что минимальное число детектируемых фотонов на длине волны комбинационного рассеяния света молекулами сероводорода равно 10, а концентрация молекул  $N(z) = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Время измерения  $T_d$  в расчётах всюду взято в миллисекундах.

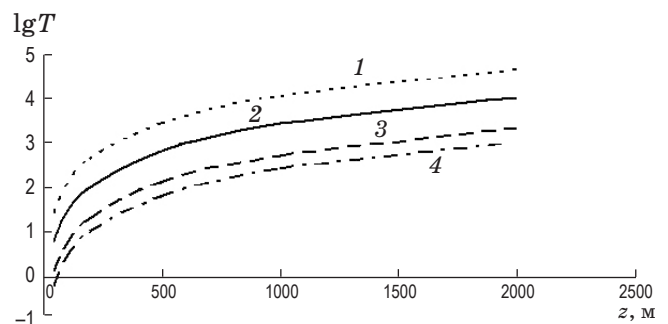
Результаты решения уравнения (4) для этого случая представлены на рис. 2. Как следует из графика рис. 2, сложные спектральные зависимости величин, входящих в уравнение (4), приводят к уменьшению времени измерения в ряду уменьшения длин волн лазерного излучения 532–355–266 нм. Причём для двух последних результатов время измерения получается одинаковым вплоть до расстояния зондирования 200 м, а к 2 км время измерения для длины волны 355 нм увеличивается почти в 4 раза по сравнению с результатом для длины волны 266 нм. Следовательно, минималь-



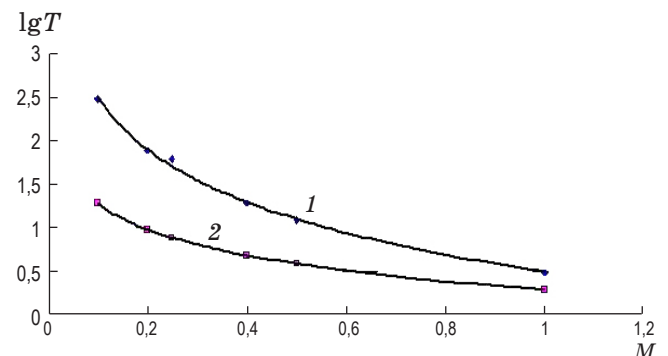
**Рис. 2.** Рассчитанная по уравнению (4) логарифмическая зависимость времени измерения  $T_d$  от расстояния зондирования  $z$  (в метрах) для трёх значений длин волн лазерного излучения 532 (1), 355 (2) и 266 (3) нм.

ное время измерения можно получить на длине волны 266 нм, несмотря на сильное поглощение в атмосфере. Для расстояния 2 км это значение составит почти 2 с, а для 100 м — всего 5 мс при частоте следования лазерных импульсов 1 кГц.

Для установления зависимости времени измерения от параметров лидара было также выполнено численное решение уравнения (4) для различных значений энергии импульса лазерного излучения, диаметра зеркала приёмного телескопа и частоты следования лазерных импульсов на длинах волн 532 и 266 нм. Эти результаты для 532 нм представлены на рис. 3 и для 266 нм — на рис. 4. На графиках рис. 3 видно, что увеличение энергии импульса лазерного излучения с 10 до 50 мДж ведёт к уменьшению времени измерения примерно в 8 раз, увеличение частоты следования лазерных импульсов с 1 до 100 кГц также уменьшает время измерения (примерно на порядок), а уменьшение диаметра зеркала приёмного теле-



**Рис. 3.** Рассчитанная по уравнению (4) логарифмическая зависимость времени измерения  $T_d$  от расстояния зондирования  $z$  (в метрах) для длины волны лазерного излучения 532 нм с импульсной энергией 10 мДж и частотой следования 1 кГц с диаметром зеркала приёмного телескопа 0,4 м (1), вторая кривая (2) — импульсная энергия 50 мДж, третья кривая (3) — диаметр зеркала приёмного телескопа 0,4 м и четвёртая кривая (4) — для частоты следования лазерных импульсов 100 кГц.



**Рис. 4.** Рассчитанная по уравнению (4) логарифмическая зависимость времени измерения  $T_d$  от относительного увеличения  $M$  диаметра зеркала приёмного телескопа (1) и импульсной энергии (2) для длины волны лазерного излучения 266 нм.

скопа в 2 раза ведёт к увеличению времени измерения в 5,3 раза.

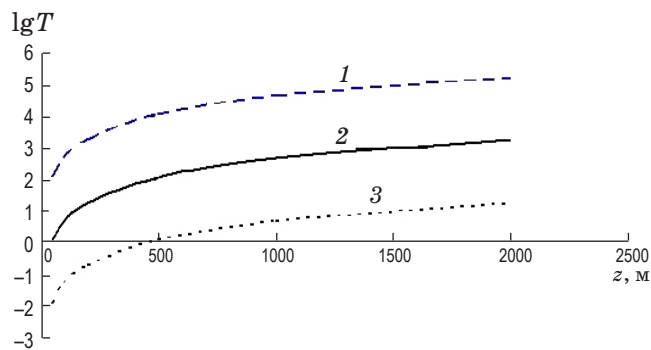
На графике рис. 4 приведены логарифмические зависимости спада времени измерения при увеличении энергии лазерного импульса на длине волны 266 нм и диаметра зеркала приёмного телескопа в относительных единицах. Причем  $M = 1$  соответствует случаю, когда диаметр зеркала приёмного телескопа равен 1 м на верхней кривой и энергия импульса лазерного излучения — 50 мДж на нижней кривой. Зависимость времени измерения от частоты следования лазерных импульсов аналогична зависимости от энергии импульса лазерного излучения.

Далее выполним численное решение уравнения (4) для трёх значений концентрации молекул сероводорода  $N(z)$  в диапазоне  $10^{13}$ – $10^{17}$  см $^{-3}$  для длины волны лазерного излучения 266 нм. Все остальные параметры лидара и условия эксперимента те же самые. Результаты решения уравнения (4) для этого случая представлены на рис. 5.

Как следует из графика рис. 5, диапазон изменения времени измерения составляет почти 4 порядка для этого диапазона концентраций. Но время измерения на практике не должно превышать 100 с, а это значит, что концентрацию молекул сероводорода  $10^{13}$  см $^{-3}$  можно зарегистрировать на расстоянии до 1500 м. Для дальнейшего снижения уровня регистрируемой концентрации в качестве оптимального решения может служить увеличение диаметра зеркала приёмного телескопа. Но это обычно ограничивается допустимыми массогабаритными показателями. Второй способ — это увеличение частоты следования импульсов лазерного излучения по сравнению с выбранной нами в расчётах величиной 1 кГц. Зондирование молекул сероводорода с уровнями концентрации больше  $10^{13}$  см $^{-3}$  также позволяет оптимизировать параметры лидара и уменьшить частоту следования импульсов лазерного излучения по сравнению с заданной частотой 1 кГц.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Привалов В.Е., Фотиади А.Э., Шеманин В.Г. Лазеры и экологический мониторинг атмосферы. СПб.: Лань, 2013. 288 с.
2. Воронина Э.И., Привалов В.Е., Шеманин В.Г. Зондирование молекул водорода на лабораторном лидаре КР // Письма в Журнал технической физики. 2004. Т. 30. Вып. 5. С. 14–17.
3. Привалов В.Е., Шеманин В.Г. Лазерное зондирование молекул водорода в атмосфере // Фотоника. 2010. № 1(10). С. 26–27.
4. Привалов В.Е., Шеманин В.Г. Измерение мощности комбинационного рассеяния света молекулами водорода реальным лидаром // Измерительная техника. 2014. № 12. С. 26–29.
5. Привалов В.Е., Шеманин В.Г. Лидарное уравнение с учетом конечной ширины линии генерации лазера // Известия РАН. Серия Физическая. 2015. Т. 79. № 2. С. 206–217.
6. Донченко В.А., Кабанов М.В., Кауль Б.В., Самохвалов И.В. Атмосферная электрооптика. Томск: Изд-во НТЛ. 2010. С. 178–181.
7. Меркурьев С.В., Привалов В.Е., Шеманин В.Г. Лидар комбинационного рассеяния для дистанционного зондирования серосодержащих углеводородов в атмосфере // Письма в Журнал технической физики. 2000. Т. 26. № 1. С. 23–25.
8. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987. 550 с.



**Рис. 5.** Рассчитанная по уравнению (4) логарифмическая зависимость времени измерения  $T_d$  от расстояния зондирования  $z$  (в метрах) для длины волны лазерного излучения 266 нм и трёх значений концентрации  $10^{13}$  см $^{-3}$  (1),  $10^{15}$  см $^{-3}$  (2) и  $10^{17}$  см $^{-3}$  (3).

Таким образом, выполненное численное решение лидарного уравнения для комбинационного рассеяния света молекулами сероводорода позволило сделать выбор длины волны лазерного излучения и других параметров лидара для получения минимально возможного времени измерения концентрации исследуемых молекул сероводорода. Для нашего варианта лидара комбинационного рассеяния света оптимальной является длина волны лазерного излучения 266 нм, которая позволяет зарегистрировать концентрацию молекул  $10^{13}$  см $^{-3}$  за время порядка 100 с при частоте следования лазерных импульсов 1 кГц на расстоянии зондирования до 1,5 км.

Дальнейшее снижение уровня регистрируемой лидаром комбинационного рассеяния света концентрации молекул сероводорода в атмосфере для выбранного диапазона расстояний зондирования и времени измерения порядка 100 с возможно за счёт увеличения частоты следования лазерных импульсов, их энергии или диаметра зеркала приёмного телескопа, что и позволяет оптимально решить задачу лидарного измерения концентрации молекул сероводорода.