

ЗОНДИРОВАНИЕ ЛИДАРОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА МОЛЕКУЛ ГИДРОФТОРИДА В АТМОСФЕРНОМ ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ

В. Е. Привалов^{1*}, В. Г. Шеманин^{2,3}

УДК 535.375.5

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия; e-mail: vaevpriv@yandex.ru

² Филиал Белгородского государственного технологического университета имени В. Г. Шухова,
Новороссийск, Россия

³ Новороссийский политехнический институт (филиал) Кубанского государственного
технологического университета, Новороссийск, Россия; e-mail: vshemanin@mail.ru

(Поступила 9 октября 2019, в окончательной редакции 12 июня 2021)

Выполнено численное решение лидарного уравнения для комбинационного рассеяния света молекулами гидрофторида с целью выбора длины волны лазерного излучения, параметров лидара и получения минимального времени измерения сигнала комбинационного рассеяния света, соответствующего минимальной концентрации молекул на уровне ПДК. Показано, что время измерения концентрации молекул гидрофторида 10^{14} см^{-3} , исследуемых рассматриваемым лидаром на длине волны лазерного излучения 405 нм и высоты в диапазоне 100–1500 м, находится в интервале 0.04–14.4 с.

Ключевые слова: лидар, комбинационное рассеяние света, гидрофторид, концентрация, длина волны лазерного излучения.

A numerical solution of the lidar equation for Raman scattering by hydrofluoride molecules is carried out with the purpose of selection of the wavelength of laser radiation, lidar parameters and obtaining the minimum measurement time for the Raman scattering signal that corresponds to the minimum concentration of molecules at TLV level. It is shown that the measurement time of the concentration of hydrofluoride molecules of 10^{14} cm^{-3} , which are studied by the considered lidar at a wavelength of laser radiation of 405 nm and height in the range of 100–1500 m, is within the interval of 0.04–14.4 s.

Keywords: lidar, Raman scattering, hydrofluoride, concentration, wavelength of laser radiation.

Введение. Загрязнение атмосферного воздуха молекулами гидрофторида представляет большую проблему в связи с его высокой токсичностью [1, 2]. Развитие химии и технологии соединений фтора привело к появлению многочисленных фторсодержащих продуктов. В последнее время фтор стал основой ряда крупномасштабных производств, выпускающих соединения, без которых не обходится ни одна отрасль промышленности. Особенно большие концентрации гидрофторида выделяются при нанесении гальванических покрытий (при фосфатировании) на изделия (концентрация HF в отводимом воздухе достигает 1.2–15 г/м).

Разработка новых дистанционных методов измерения концентрации молекул HF на уровне предельно допустимых концентраций (ПДК) — 0.02 мг/м^3 [3] или $\sim 1.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ — для их мониторинга в рамках дистанционного зондирования атмосферного пограничного слоя требует оценки возможностей лидара комбинационного рассеяния света (КР) для решения таких задач. В работах [4–6] выполнен анализ методов лазерного зондирования молекул предельных углеводородов в атмосфере и

LIDAR PROBING OF RAMAN SCATTERING OF HYDROFLUORIDE MOLECULES IN ATMOSPHERIC BOUNDARY LAYER

V. E. Privalov^{1*}, V. G. Shemanin^{2,3} (¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia; e-mail: vaevpriv@yandex.ru; ² Branch of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Novorossiysk, Russia; ³ Novorossiyski Polytechnical Institute (Branch) of Kuban State Technological University, Novorossiysk, Russia; e-mail: vshemanin@mail.ru)

получено, что лидар КР может использоваться для дистанционного измерения концентрации молекул на уровне десятков и сотен ПДК. На основе результатов [7, 8] нами выполнена теоретическая оценка возможностей такого лидара КР для обнаружения молекул гидрофторида в атмосферном пограничном слое на уровне концентрации порядка ПДК и выше в диапазоне высот до 1.5 км.

Цель настоящей работы — выбор оптимальных режимов работы лидара КР для зондирования молекул гидрофторида в атмосфере в режиме синхронного счета фотонов, который обеспечивает учет фоновой засветки. Оригинальность последней определяется использованием результатов [9, 10] для описания процедуры зондирования молекул гидрофторида.

Результаты и их обсуждение. Выполнено численное решение лидарного уравнения для КР молекулами гидрофторида в направлении 180° для выбора длины волны лазерного излучения, параметров лидара и получения минимального времени измерения КР-сигнала, соответствующего минимальной концентрации молекул на уровне ПДК.

Оптическая схема лидара подобна рассмотренной в [2, 4, 8] и приведена на рис. 1.

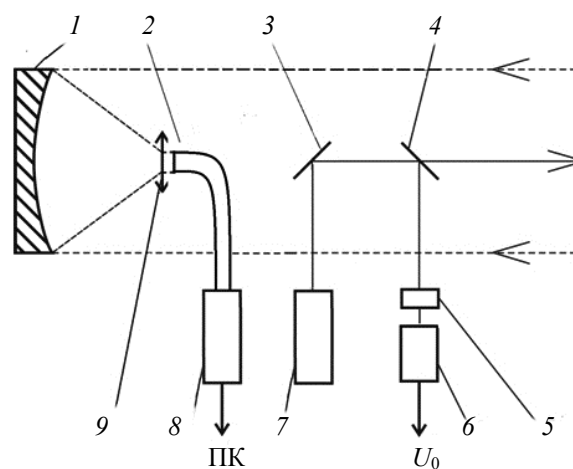


Рис. 1. Оптическая схема лидара комбинационного рассеяния света: 1 — сферическое зеркало приемного телескопа, 2 — волоконный ввод, 3 — глухое зеркало, 4 — стеклянная пластина, 5 — интерференционный светофильтр, 6 — фотодиод, 7 — лазер, 8 — микроспектрометр, 9 — линзовый объектив

Рассмотрим в качестве зондирующего излучение второй гармоники YAG:Nd-лазера с накачкой полупроводниковым лазером с $\lambda = 532$ нм и полупроводниковых лазеров с $\lambda = 405$ и 650 нм с длительностью импульсов 10 нс и энергиями в импульсе <10 мкДж при частоте следования лазерных импульсов f до 1 МГц [6]. Излучение лазера 7 направлялось вдоль оси приемного телескопа перпендикулярно поверхности Земли. Излучение КР молекулами гидрофторида в атмосферном пограничном слое в направлении назад собиралось приемным телескопом типа Ньютона со сферическим зеркалом 1 диаметром 400 мм и фокусировалось линзовым объективом 9 в волоконный ввод 2 микроспектрометра 8 типа FSD-8, работающего на линии с ПК. Часть лазерного излучения направлялась стеклянной пластиной 4 через интерференционный светофильтр 5 на фотодиод 6, напряжение U_0 с которого записывалось платой сбора данных в ПК, для контроля энергии лазерного импульса и формирования начала отсчета времени измерения для синхронизации процесса измерения.

Лидарное уравнение для КР исследуемыми молекулами в направлении назад в режиме счета фотонов запишем для чисел фотонов в виде [7]:

$$n(\lambda, H) = n_0 K_1 c \tau_L G(H) f t_d S_0 T_0(\lambda_L, H) T(\lambda, H) N(H) \xi(\lambda) (d\sigma / d\Omega) / 2 H^2, \quad (1)$$

где $n(\lambda, H)$ — количество фотонов, зарегистрированное фотодетектором КР-лидара на длине волны λ с высоты H ; n_0 — количество фотонов на длине волны лазерного излучения λ_L , $n_0 = E_0 \lambda_L / hc$, E_0 — энергия импульса лазерного излучения длительностью τ_L , h — постоянная Планка, c — скорость света. K_1 -лидарная константа на длине волны λ , измеренная экспериментально в [8]; S_0 — площадь приемной апертуры телескопа; $G(H)$ — геометрическая функция лидара; $N(H)$ — концентрация исследуемых молекул; t_d — время измерения; два сомножителя — пропускание атмосферы [9]:

$$T_0(\lambda_L, H) = \exp\left[-\int_0^H \alpha(\lambda_L, r) dr\right], \quad T(\lambda, H) = \exp\left[-\int_0^H \alpha(\lambda, r) dr\right],$$

где $\alpha(\lambda_L, r)$ и $\alpha(\lambda, r)$ — коэффициенты ослабления на частотах лазерного излучения и КР молекулами гидрофторида; $\xi(\lambda)$ — относительная спектральная чувствительность фотоприемника на длине волны λ , $(d\sigma/d\Omega)$ — дифференциальное сечение КР исследуемыми молекулами.

Рассмотрим однократное КР и однородную атмосферу [4, 7, 9]. Тогда из уравнения (1) время измерения, которое служит мерой эффективности лидара:

$$t_d = n(\lambda, H)H^2 / [BN(H)A(\lambda, H)], \quad (2)$$

где константа $B = K_1 c \tau_L f S_0 / 2\pi$ и функция $A(\lambda, H)$ в виде

$$A(\lambda, H) = n_0 G(H) T_0(\lambda_L, H) T(\lambda, H) (d\sigma / d\Omega) \xi(\lambda). \quad (3)$$

В нашем эксперименте концентрация молекул гидрофторида в диапазоне $N(z) = 10^{12}—10^{16} \text{ см}^{-3}$. Максимум полосы валентных колебаний молекул HF равен 3959 см^{-1} [1, 2, 10]. Дифференциальное сечение колебательного КР молекулы гидрофторида $(d\sigma/d\Omega)$ для $\lambda = 405, 532$ и 650 нм оценены по данным [10] и получено $2.98 \cdot 10^{-30} \text{ см}^2$, рассчитанные значения с учетом зависимости $1/\lambda^4$ для исследуемых длин волн и коэффициенты ослабления $\alpha(\lambda_L, z)$ и $\alpha(\lambda, z)$ из [8, 11] приведены в табл. 1. Поперечное сечение зеркала приемного телескопа лидара 0.12 м^2 , шаг по расстоянию 7.5 м .

Рассмотрим решение уравнения (2) в предположении, что $G(H) = 1$, концентрация молекул гидрофторида $N(z) = 10^{14} \text{ см}^{-3}$, за время измерения t_d зарегистрированы 100 фотонов. Результаты решения уравнения (2) для этого случая и различных длин волн представлены на рис. 2, а. Видно, что спектральные зависимости входящих в (2) величин приводят к уменьшению времени измерения в ряду $650—532—405 \text{ нм}$, причем время измерения резко возрастает за первые 100 м. Минимальное время измерения для концентрации молекул гидрофторида 10^{14} см^{-3} можно получить на $\lambda = 405 \text{ нм}$: для 100 м $\sim 35.5 \text{ мс}$, для 500 м — 1 с, для 1000 м — 5.2 с, для 1500 м $\sim 14.4 \text{ с}$ при частоте следования лазерных импульсов 1 МГц и времени одного измерения 50 нс или шага по высоте $\Delta H = 7.5 \text{ м}$. Очевидно, что уменьшение времени измерения возможно за счет увеличения частоты следования лазерных импульсов или их энергии. Результаты решения уравнения (2) на $\lambda = 532 \text{ нм}$ и заданного диапазона концентрации представлены на рис. 2, б. Зависимости величин, входящих в уравнение (2), приводят к уменьшению времени измерения при увеличении концентрации исследуемых молекул для всех расстояний зондирования. Видно, что повышение концентрации исследуемых молекул на порядок ведет к такому же сокращению времени измерения.

Проанализируем зависимость времени измерения от концентрации исследуемых молекул гидрофторида. Для этого из уравнения (2) выразим концентрацию исследуемых молекул как функцию времени в виде

$$N(H) = n(\lambda, H)H^2 / [BA(\lambda, H)t_d], \quad (4)$$

где константа B и функция $A(\lambda, H)$ те же, что и в выражении (3).

Т а б л и ц а 1. Длины волн лазерного излучения и полос КР молекул гидрофторида, дифференциальные сечения колебательного КР, коэффициенты ослабления в атмосфере и относительная спектральная чувствительность фотоприемника

$\lambda, \text{ нм}$	Дифференциальное сечение КР $(d\sigma/d\Omega)$ 10^{30} см^2	Коэффициент ослабления $\alpha(\lambda_L, r)$, км^{-1}	Коэффициент ослабления $\alpha(\lambda, r)$, км^{-1}	Относительная спектральная чувствительность ФП $\xi(\lambda)$
650	0.60	0.14		
875.2			0.12	0.2
532	1.34	0.16		
673.9			0.14	0.5
405	4.00	0.24		
482.3			0.18	0.8

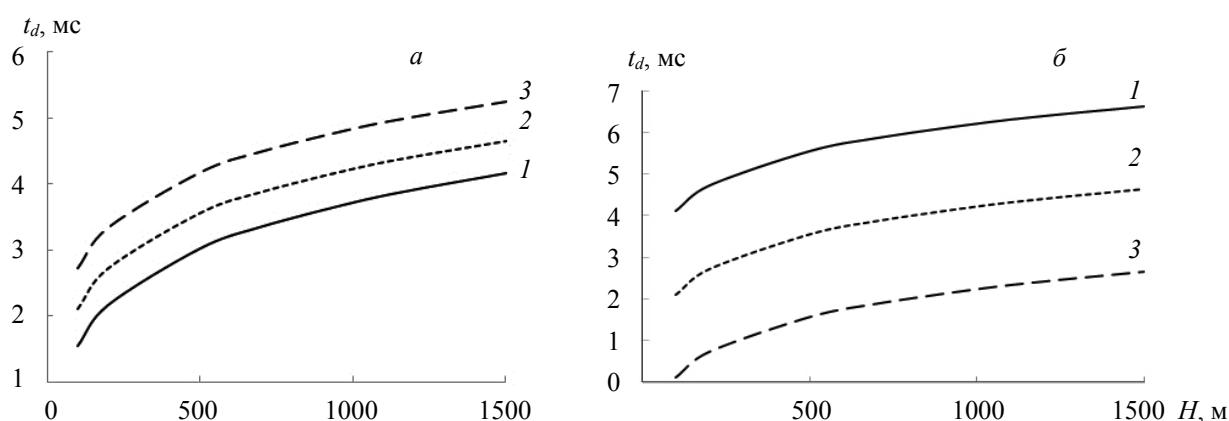


Рис. 2. Кривые рассчитанной по уравнению (2) логарифмической зависимости времени измерения t_d от расстояния H для $\lambda = 405$ (1), 532 (2) и 655 нм (3) при зондировании молекул гидрофторида в атмосфере с концентрацией 10^{14} см^{-3} (а) и рассчитанной по уравнению (2) логарифмической зависимости времени измерения t от расстояния H для $\lambda = 532$ нм и концентрации молекул гидрофторида 10^{12} (1), 10^{14} (2) и 10^{16} см^{-3} (3) при зондировании в атмосферном пограничном слое (б)

Выполним численное решение уравнения (4) в предположениях, подробно описанных выше. Результаты решения представлены на рис. 3 для $\lambda = 405$ нм, концентрации молекул гидрофторида $10^{13}—10^{17} \text{ см}^{-3}$ и высот 100, 500 и 1000 м. В этом случае за 100 с сигнал с концентрацией молекул на уровне ПДК $\sim 1.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ зарегистрирован до высоты 200 м на $\lambda = 650$ нм, до 400 м на $\lambda = 532$ нм и до высоты до 700 м на $\lambda = 405$ нм. Чтобы зарегистрировать концентрацию молекул на уровне ПДК на $\lambda = 405$ нм, необходимо время измерения увеличить на порядок до 1000 с.

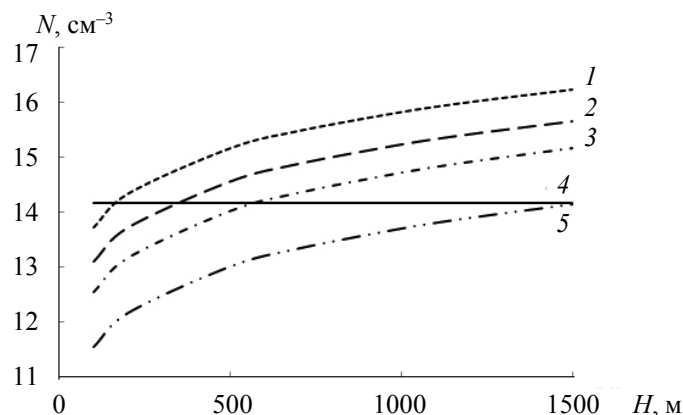


Рис. 3. Кривые рассчитанной по уравнению (4) логарифмической зависимости концентрации исследуемых молекул N от расстояния зондирования H для $\lambda = 405$ нм и $t_d = 100$ (3), 1000 с (5), $\lambda = 532$ нм и $t_d = 100$ с (2), $\lambda = 650$ нм и $t_d = 100$ с (1) при зондировании молекул гидрофторида в атмосферном пограничном слое в диапазоне концентраций $N(z) = 10^{11}—10^{16} \text{ см}^{-3}$; 4 — уровень ПДК гидрофторида

Заключение. Для предлагаемого лидара комбинационного рассеяния света время измерения уровня концентрации исследуемых молекул гидрофторида 10^{14} см^{-3} на $\lambda = 405$ нм для высоты в диапазоне 100—1500 м находится в диапазоне 0.04—14.4 с. Таким лидаром на широко распространенной длине волны лазерного излучения 532 нм за разумное время можно измерить концентрации исследуемых молекул гидрофторида на уровне 10^{14} см^{-3} до высоты ~ 1 км. Уточнение решения лидарного уравнения в соответствии с [9, 10] позволяет учесть влияние спектральной ширины аппаратной функции лидара по сравнению со спектральной шириной линии генерации лазера. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [1, 2] и отражают различие в уровнях ПДК исследуемых

молекул углеводов [4], превышающих 10^{15} см^{-3} , для выбранного диапазона высот, а разработка новых схем лидаров [8, 9] открывает дополнительные возможности для дистанционного зондирования низких концентраций молекул гидрофторида в атмосферном пограничном слое.

Работа частично поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 19-42-230004 и 19-45-230009).

- [1] V. E. Privalov, E. I. Voronina, V. G. Shemanin. Opt. Memory and Neural Networks (Inform. Opt.), **17**, N 1 (2008) 43—51
- [2] В. Е. Привалов, В. Г. Шеманин. Фотоника, № 4 (2011) 44—47
- [3] Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.3492-17 (с изменениями на 31 мая 2018 года)
- [4] В. Е. Привалов, А. Э. Фотиади, В. Г. Шеманин. Лазеры и экологический мониторинг атмосферы, Санкт-Петербург, Лань (2013) 238—257
- [5] С. В. Меркурьев, В. Е. Привалов, В. Г. Шеманин. Письма в ЖТФ, **26**, № 1 (2000) 23—25
- [6] E. I. Voronina, V. E. Privalov, V. G. Shemanin. Opt. Memory and Neural Networks (Inform. Opt.), **19**, № 1 (2010) 69—76
- [7] В. Е. Привалов, В. Г. Шеманин. Опт. и спектр., **125**, № 4 (2018) 568—571 [V. E. Privalov, V. G. Shemanin. Opt. and Spectr., **125**, N 4 (2018) 590—593]
- [8] В. Е. Привалов, В. Г. Шеманин. Опт. и спектр., **127**, № 12 (2019) 1046—1050 [V. E. Privalov, V. G. Shemanin. Opt. and Spectr., **127**, N 6 (2019) 1177—1181]
- [9] В. Е. Привалов, В. Г. Шеманин. Изв. РАН. Сер. физ., **79**, № 2 (2015) 170—180 [V. E. Privalov, V. G. Shemanin. Bull. Rus. Academy Sci. Physics, **79**, N 2 (2015) 149—159]
- [10] В. Е. Привалов, В. Г. Шеманин. Опт. журн., **82**, № 9 (2015) 11—15
- [11] В. Е. Привалов, В. Г. Шеманин. Параметры лидаров для дистанционного зондирования газовых молекул и аэрозоля в атмосфере, Санкт-Петербург, Балт. ГТУ (2001) 23, 30—32
- [12] Р. Межерис. Лазерное дистанционное зондирование, Москва, Мир (1987) 269—278
- [13] Лазерный контроль атмосферы, под ред. Э. Д. Хинкли, Москва, Мир (1979) 195—200
- [14] Справочник по лазерам, под ред. А. М. Прохорова, Т. I, Москва, Советское радио (1978) 380—382