

А.Б. Тихомиров, Б.А. Тихомиров, И.В. Пташник

Влияние аппаратной функции оптико-акустического спектрометра на погрешности определения коэффициента континуального поглощения H_2O в области 14400 см^{-1}

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 18.11.2005 г.

Показано, что превышение поглощения излучения водяным паром, зарегистрированное в микроокне прозрачности около 14400 см^{-1} , над его селективной составляющей не связано с аппаратной функцией спектрометра.

В [1] сообщается об измерении коэффициента континуального поглощения водяного пара в видимой области спектра оптико-акустическим (ОА) методом лазерной спектроскопии. Коэффициент континуального поглощения водяного пара для спектральной области около 14400 см^{-1} определялся как разница между коэффициентом поглощения, измеренным в микроокне прозрачности ($\nu = 14398,9 \text{ см}^{-1}$), и величиной коэффициента селективного поглощения, рассчитанной методом *line-by-line* [2]. Калибровка ОА-спектрометра осуществлялась по поглощению в максимуме линии водяного пара с центром $\nu_0 = 14400,329 \text{ см}^{-1}$. Величина коэффициента континуального поглощения $k_{\text{конт}}$ при общем давлении смеси водяного пара с азотом $P_{\text{общ}} = 1$ бар, парциальном давлении водяного пара $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ мбар и температуре $T = 295 \text{ К}$ составила $k_{\text{конт}} = (0,53 \pm 0,18) \times 10^{-9} \text{ см}^{-1}$, или 12% от величины поглощения H_2O , измеренного в микроокне прозрачности, и всего 0,32% от поглощения в максимуме линии с центром $\nu_0 = 14400,329 \text{ см}^{-1}$.

Немонохроматичность излучения (аппаратная функция спектрометра) проявляется в кажущемся уширении регистрируемых линий поглощения и уменьшении величины регистрируемого поглощения в центрах линий [3]. В связи с этим в измерениях коэффициента континуального поглощения по методике, используемой в [1], неучет аппаратной функции ОА-спектрометра будет приводить к некоторому превышению поглощения, измеряемого в микроокне прозрачности, над расчетным селективным поглощением, которое ошибочно может быть принято в качестве континуума.

В настоящей работе показано, что зарегистрированное в эксперименте [1] в микроокне прозрачности около 14400 см^{-1} превышение поглощения над его селективной составляющей не связано с аппаратной функцией ОА-спектрометра.

Предположим, что в исследуемой области спектра $k_{\text{конт}} = 0$. В этом случае при записи спектров поглощения с помощью импульсного ОА-спектрометра, позволяющего регистрировать поглощение в газе при нулевом фоне [1], измеряется спектральное распределение величины $k_{\text{эф}}$, связанное с амплитудой ОА-сигнала $U(\nu_{\text{л}})$, энергией лазерного импульса E и спектральным распределением коэффициента селективного поглощения для i -й линии $k_i(\nu)$, следующим соотношением:

$$k_{\text{эф}}(\nu_{\text{л}}) = U(\nu_{\text{л}}) / (\alpha E) = \sum_i \int_{\Delta\nu_{\text{л}}} k_i(\nu) f(\nu_{\text{л}} - \nu) d\nu, \quad (1)$$

где, как и в [1], суммирование производится по линиям поглощения, попадающим в спектральный интервал $\nu_{\text{л}} \pm 25 \text{ см}^{-1}$. В соотношении (1) $\nu_{\text{л}}$ — волновое число для максимума спектра излучения лазерного импульса; α — чувствительность ОА-спектрометра, которая определяется в результате калибровки; функция f характеризует спектр лазерного излучения. Согласно правой части (1) $k_{\text{эф}}(\nu_{\text{л}})$ является коэффициентом поглощения излучения с волновым числом $\nu_{\text{л}}$, искаженным из-за аппаратной функции спектрометра f .

В работе [1] спектр излучения импульсного лазера на рубине, регистрируемый с помощью интерферометра Фабри–Перо с разрешением не хуже $0,003 \text{ см}^{-1}$, состоит из одной компоненты и описывается функцией Гаусса. Ширина спектра излучения на полувысоте ($2\gamma_{\text{л}}$) для отдельных лазерных импульсов варьирует от $0,035$ до $0,045 \text{ см}^{-1}$. Профили линий поглощения водяного пара в [1] задаются в виде контура Фойгта [4]:

$$k_i(\nu) = \frac{k_i^{\text{max}} Y}{\pi} \int \frac{e^{-t^2}}{Y^2 + (X - t)^2} dt, \quad (2)$$

где для каждой i -й линии

$$k^{\max} = \frac{S}{\gamma_D} \left(\frac{\ln 2}{2} \right)^{1/2}; \quad Y = \frac{\gamma_L}{\gamma_D} (\ln 2)^{1/2};$$

$$X = \frac{v - v_0}{\gamma_D} (\ln 2)^{1/2}; \quad \gamma_D = \frac{v_0}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{N_A m}},$$

$$\gamma_L = \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma_{\text{N}_2} P_{\text{N}_2}.$$

В формулах (2) k^{\max} — значение коэффициента поглощения в максимуме линии; γ_D и γ_L — доплеровская и столкновительная полуширины линии соответственно; R — универсальная газовая постоянная; N_A — число Авогадро; m — масса молекулы воды; T — температура; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и P_{N_2} — измеряемые в эксперименте парциальные давления водяного пара и азота соответственно. В вычислениях [1] использовались данные об интенсивностях S и коэффициентах самоуширения $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ линий поглощения H_2O [5], данные о коэффициентах уширения линий азотом Γ_{N_2} брались из [6].

При вычислении сверток спектральных распределений коэффициентов поглощения и спектра излучения по формуле (1) интегрирование осуществлялось в пределах $\Delta\nu_L = \pm 3\gamma_L$ от максимума спектра излучения лазерного импульса, γ_L — полуширина спектра излучения на полувысоте. Дополнительные расчеты авторов показали, что для любого волнового числа ν_L интегрирование в любом более широком интервале $\Delta\nu_L$ приводит к изменению значения интеграла в (1) не более чем на 0,01%. Вычисления с использованием (1) и (2) осуществляются с двойной точностью, что обеспечивает погрешность расчета коэффициента поглощения, не превышающую 0,04%.

Образец измеренного в [1] спектрального распределения $k_{\text{эф}}(\nu)$ совместно с расчетным спектром селективного поглощения для смеси H_2O с азотом представлен на рис. 1.

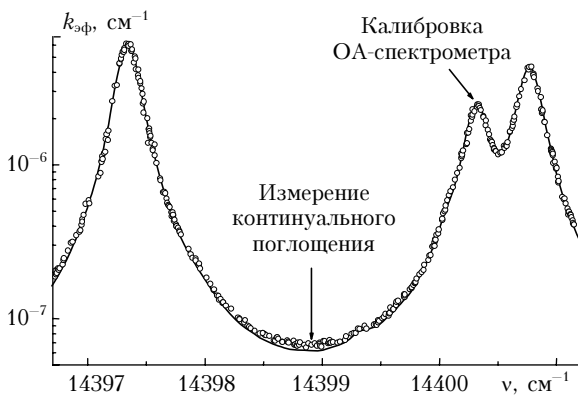


Рис. 1. Измеренный (кружки) и расчетный (линия) спектры поглощения водяного пара в области генерации рубинового лазера. Парциальное давление водяного пара $P_{\text{H}_2\text{O}} = 15$ мбар, общее давление смеси водяного пара с азотом $P_{\text{общ}} = 1$ бар, $T = 295$ К. Ширина аппаратной функции ОА-спектрометра $2\gamma_L = (0,035-0,045)$ см^{-1} (эксперимент) и $2\gamma_L = 0,040$ см^{-1} (расчет)

Ошибки измерений коэффициентов поглощения, включающие в себя погрешность расчета коэффициентов поглощения, погрешность калибровки ОА-спектрометра, погрешности измерений ОА-сигналов, энергии лазерных импульсов и парциальных давлений газов в ячейке, не превышают размер символов (кружков), которыми на рис. 1 представлены результаты измерений. При расчетах эффективного коэффициента поглощения бралось среднее значение ширины спектра излучения лазера на рубине $2\gamma_L = 0,04$ см^{-1} . Привязка экспериментального и расчетного спектров друг к другу производилась следующим образом. Экспериментальные данные для линии с $\nu_0 = 14400,329$ см^{-1} в области $(\nu_0 \pm \gamma_L)$ аппроксимировались контуром Фойгта. Затем находился масштабирующий множитель (чувствительность α), совмещающий максимумы подогнанных и расчетного контуров.

В эксперименте с точностью 0,002 см^{-1} измерялся относительный сдвиг длины волны излучения лазера на рубине, что при совмещении максимумов автоматически приводило к взаимной привязке экспериментального и расчетного спектров по оси абсцисс. Из рис. 1 видно, что при взаимной привязке экспериментального и расчетного спектров по одной точке в максимуме линии с $\nu_0 = 14400,329$ см^{-1} наблюдается хорошее согласование экспериментальных и расчетных данных в центральных областях профилей двух других линий поглощения H_2O . В крыльях линий экспериментальные данные превышают данные расчета. Для $\nu = 14398,90$ см^{-1} превышение составляет 12,9%.

На рис. 2 представлены зависимости расчетной величины $k_{\text{эф}}$ от ширины спектра излучения лазера для поглощения в максимуме линии с $\nu_0 = 14400,329$ см^{-1} и в микроокне прозрачности около $\nu = 14398,9$ см^{-1} .

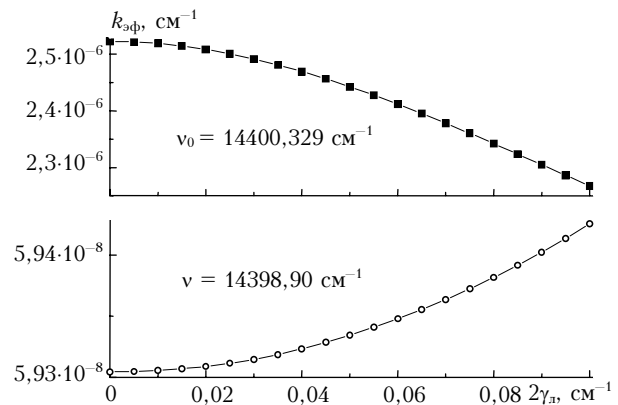


Рис. 2. Зависимости расчетной величины $k_{\text{эф}}$ в максимуме линии ($\nu_0 = 14400,329$ см^{-1}) и в микроокне прозрачности ($\nu = 14398,90$ см^{-1}) от ширины спектра излучения лазера. Расчет сделан для $P_{\text{H}_2\text{O}} = 15$ мбар, $P_{\text{общ}} = 1$ бар и $T = 295$ К

Анализ этих зависимостей показывает, что при изменении ширины аппаратной функции спектрометра ($2\gamma_L$) в области экспериментальных значений, т.е. от 0,035 до 0,045 см^{-1} , ошибка расчета $k_{\text{эф}}$ для

максимума линии меняется от +0,5 до -0,5%. Для $\nu = 14398,90 \text{ см}^{-1}$ погрешность расчета $k_{\text{эф}}$ в указанной области изменения $2\gamma_{\text{л}}$ составляет всего лишь $\pm 0,008\%$.

Влияние неточного задания ширины аппаратной функции спектрометра на погрешности определения величины коэффициента континуального поглощения по методике [1] демонстрируется рис. 3, на котором представлена зависимость относительной погрешности определения величины $k_{\text{конт}}$ для $\nu = 14398,90 \text{ см}^{-1}$ от ширины спектра лазерного излучения.

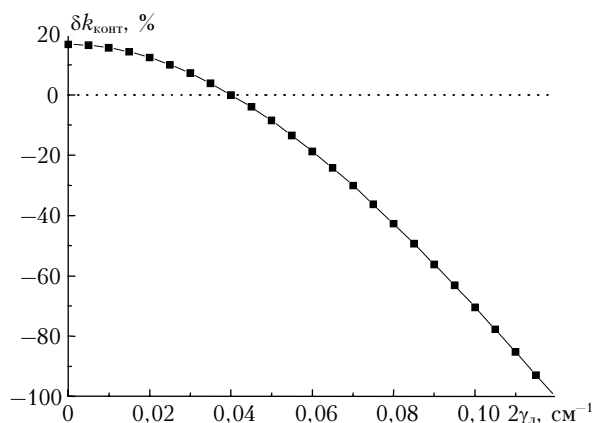


Рис. 3. Зависимость относительной погрешности определения коэффициента континуального поглощения $\delta k_{\text{конт}} = 100[k_{\text{конт}}(2\gamma_{\text{л}}) - k_{\text{конт}}(0,04)]/k_{\text{конт}}(0,04)$ в области около $\nu = 14400 \text{ см}^{-1}$ от ширины спектра лазерного излучения

Из рис. 3 видно, что для среднего экспериментального значения $2\gamma_{\text{л}} = 0,04 \text{ см}^{-1}$ ошибка определения $k_{\text{конт}}$ из-за аппаратной функции равна 0. При изменении ширины аппаратной функции в области значений $2\gamma_{\text{л}}$ от 0,035 до 0,045 см^{-1} ошибка определения $k_{\text{конт}}$ меняется от +3,8 до -4,0%. При отрицательной ошибке данные о величине $k_{\text{конт}}$ получаются заниженными и, наоборот, при положительной ошибке величина $k_{\text{конт}}$ завышается. Поскольку в пре-

дельном случае при $2\gamma_{\text{л}} = 0$ (мономатическое излучение) величина $k_{\text{конт}}$ достигает своего максимального значения, но увеличивается не более чем на 17%, то можно утверждать, что зарегистрированное в эксперименте [1] превышение поглощения излучения рубинового лазера водяным паром в смеси с азотом над его селективной составляющей не связано с аппаратной функцией ОА-спектрометра.

А.Б. Тихомиров благодарит «Фонд содействия отечественной науке» за финансовую поддержку его научной работы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-05-64569).

1. Тихомиров А.Б., Пташник И.В., Тихомиров Б.А. Измерения коэффициента континуального поглощения водяного пара в области 14400 см^{-1} (0,69 мкм) // Оптика и спектроскопия. 2006. (в печати).
2. Мицель А.А., Пташник И.В., Фирсов К.М., Фомин Б.А. Эффективный метод полинейного счета пропускания поглощающей атмосферы // Оптика атмосф. и океана. 1995. Т. 8. № 10. С. 1547–1548.
3. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1972. 376 с.
4. Зуев В.Е. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере. М.: Сов. радио, 1970. 496 с.
5. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., Chris Benner D., Birk M., Brown L.R., Carleer M.R., Chackerian C., Jr., Chance K., Dana V., Devi V.M., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman A., Hartmann J.-M., Jucks K.W., Maki A.G., Mandin J.-Y., Massie S.T., Orphal J., Perrin A., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Tennyson J., Tolchenov R.N., Toth R.A., Vander Auwera J., Varanasi P., and Wagner G. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2005. V. 96. N 2. P. 139–204.
6. Coheur P.-F., Fally S., Carleer M., Clearbaux C., Colin R., Jenouvrier A., Merienne M.-F., Hermans C., Vandaele A.C. New water vapor line parameters in the $26000\text{--}13000 \text{ см}^{-1}$ region // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2002. V. 74. N 4. P. 493–501.

A.B. Tikhomirov, B.A. Tikhomirov, I.V. Ptashnik. Influence of PA spectrometer apparatus function on accuracy of H₂O continual absorption coefficient determination in 14400 см^{-1} range.

It is shown that exceeding of radiation absorption by water vapor recorded in the transparency microwindow near 14400 см^{-1} over its selective component is not connected with the spectrometer apparatus function.