

В.Ю. Катков, Н.И. Фурашов

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩАТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЧИСТОГО ВОДЯНОГО ПАРА В ДЛИННОВОЛНОВЫХ СУБМИЛЛИМЕТРОВЫХ ОКНАХ ПРОЗРАЧНОСТИ

Выполнены измерения коэффициентов поглощения чистого водяного пара в зависимости от давления и температуры на частотах 297, 343, 412 и 460 ГГц, соответствующих окнам прозрачности атмосферы. Измеренное поглощение, в согласии с теорией уширения спектральных линий H_2O , пропорционально квадрату давления, однако его уровень значительно (до 7 раз) выше рассчитанного с формфактором по кинетическому уравнению. Температурная зависимость поглощения гораздо сильнее расчетной и в отличие от нее описывается суммой двух степенных функций с существенно различными температурными показателями. Обнаружены эффекты, позволяющие предполагать отличие реального контура спектральных линий чистых паров воды от контура лоренцевского типа в области близких крыльев.

Существующие экспериментальные данные о поглощении миллиметровых и субмиллиметровых волн чистым водяным паром подтверждают (см. обзор [1] и более поздние работы [2 – 4]) теоретические значения [5] полуширин его вращательных линий и в то же время свидетельствуют о том, что в окнах прозрачности имеет место значительно большее (до 10 раз [6]), в сравнении с наблюдаемым в случае атмосферного водяного пара (до 2 раз [7]), превышение измеренного поглощения над рассчитанным теоретически. Последнее обстоятельство подчеркивает практическую важность изучения спектра поглощения паров воды в отсутствие посторонних газов, поскольку, согласно теории, вдали от центров линий коэффициент поглощения чистого водяного пара должен совпадать с квадратичной по влажности воздуха компонентой атмосферного коэффициента поглощения. Данные об этой компоненте пока единичны [8 – 11], а имеющаяся информация о поглощении в чистых парах воды, которую можно было бы привлечь для уточнения зависимости атмосферного поглощения в окнах прозрачности от влажности и температуры, довольно противоречива как в отношении величины поглощения (ср. [12] и [13], [14] и [15], [15,16] и [17]), так и в отношении его температурной зависимости (ср. [6], [18] и [13, 17, 19]). Кроме того, из сопоставления результатов [15 – 17] и [9], [6] и [10], [17] и [11] следует, что сама возможность такого уточнения требует серьезной экспериментальной проверки.

С целью получения данных, уточняющих существующие представления о поглощающих свойствах паров воды, нами проведены измерения коэффициентов поглощения чистого водяного пара в зависимости от давления и температуры на частотах 297, 343, 412 и 460 ГГц, проходящих на окна относительной прозрачности атмосферы.

Методика измерений. Измерения выполнены на ЛОВ-радиоспектрометре с многоходовой вакуумной кюветой [20]. Поступавший в кювету пучок излучения испытывал в ней 57 отражений от зеркал и возвращался обратно к ее входному окну, проходя путь длиной 140 м. Чтобы исключить ошибки измерений поглощения из-за дрейфа чувствительности приемников излучения и нестабильности потерь в квазиоптических трактах вне кюветы, величина пропускания откачанной и заполненной водяным паром кюветы определялась относительно уровня сигнала, отраженного от устанавливаемой перед ее входным окном пластины из гетинакса, обладающего подходящим коэффициентом отражения. Оптическая толщина пластины была не менее 25. В ходе эксперимента откачанная кювета охлаждалась путем обдува ее уличным воздухом (в холодное время года) или нагревалась системой электроподогрева. Температура в кювете контролировалась в 7 точках. Максимальный разброс показаний термометров из-за неоднородности поля температуры составлял $\pm 1^\circ K$ вблизи $285^\circ K$; $\pm 0,5^\circ K$ вблизи $300^\circ K$ и $\pm 3^\circ K$ вблизи $350^\circ K$. После установления требуемой температуры в кювете регистрировалась относительная величина ее пропускания. Затем в кювету порциями напускался пар из колбы с

обезгаженной дистиллированной водой и, спустя примерно 20 мин после напуска, вновь определялось пропускание. Давление измерялось масляным манометром с погрешностью $\sim 0,1$ Торр.

При напуске пара в пустую кювету, длительной его выдержке и последующей быстрой (за минуту) откачке никаких гистерезисных эффектов в зависимости поглощения от давления, заставляющих считаться с влиянием влаги, адсорбируемой отражающими поверхностями зеркал кюветы, не обнаружено. Расчет коэффициента отражения зеркала, покрытого водной пленкой, показал, что обусловленная адсорбцией ошибка измерений поглощения может превышать чувствительность радио-спектрометра ($\sim 0,1$ дБ/км) лишь при толщине пленки больше 2 мкм. Так как по экспериментальным данным [11, 12] толщина водной пленки на гладкой металлической поверхности при относительной влажности менее 90 %, как правило, значительно меньше 0,2 мкм, мы считаем излагаемые далее результаты свободными от ошибок этого типа.

Результаты измерений и их обсуждение. Поглощение, измеренное на частотах $\nu = 297, 343, 412$ и 460 ГГц в интервалах изменения температуры T от 285 до 348°K и давления e от 0 до 30 Торр при относительной влажности до 90 %, всюду пропорционально квадрату давления, что согласуется с теорией уширения спектральных линий H_2O . Однако уровень поглощения в $1,3\div 7$ раз (в зависимости от ν и T) превышает величину, рассчитанную (аналогично [9, 11]) с формфактором по кинетическому уравнению [7] и с полуширинами линий по [5].

На рис. 1 показаны результаты, отражающие линейную зависимость коэффициентов поглощения Γ от квадрата давления, которые соответствуют $T \approx 297^\circ\text{K}$. Эти результаты получены в режиме работы радио-спектрометра на фиксированной частоте, т.е. на рис. 1 представлены четыре независимые серии измерений. Среднеквадратический разброс экспериментальных точек относительно аппроксимирующих прямых в данном случае составляет $0,1\div 0,15$ дБ/км. Для других температур подобные результаты получены большей частью в режиме перестройки частоты излучения, т.е. при поочередных измерениях пропускания кюветы на четырех частотах после каждого напуска пара в нее. В этом режиме работы точность измерений была в 2 – 3 раза меньше, что, по-видимому, связано с недостаточно хорошей воспроизводимостью амплитудно-фазового распределения поля источника излучения при повторных установках частоты.

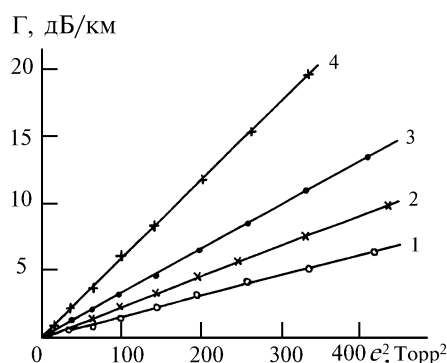


Рис. 1. Коэффициент поглощения чистого водяного пара в зависимости от квадрата давления при температуре $T \approx 297$ К: 1 – 297 ГГц, 2 – 343, 3 – 412, 4 – 460 ГГц

Полученная из эксперимента температурная зависимость поглощения на всех четырех частотах значительно сильнее расчетной, к тому же в отличие от расчетной она недостаточно точно аппроксимируется степенной функцией. В качестве примера на рис. 2 показаны экспериментальная и теоретическая зависимости нормализованного коэффициента поглощения γ ($\gamma = \Gamma/e^2$) от температуры на частоте 343 ГГц. Величины γ и T по осям координат отложены в логарифмическом масштабе, в котором степенная функция изображается прямой линией. Сплошная линия на рисунке, аппроксимирующая ход экспериментальных точек, заметно отличается от прямой и соответствует зависимости вида

$$\gamma(T) = \gamma_1^0 \left(\frac{300}{T}\right)^{n_1} + \gamma_2^0 \left(\frac{300}{T}\right)^{n_2}. \quad (1)$$

Поскольку в исследованном интервале температур отмеченная нелинейность выражена не настолько сильно, чтобы можно было определить все четыре параметра соотношения (1) незави-

симо, обработка данных проводилась в предположении, что показатель n_1 имеет теоретическое значение. Предполагая это, мы имели в виду, по крайней мере, ту долю поглощения, которая обусловлена близко расположенными линиями H_2O с резонансными частотами $\nu_0 = 325, 380, 448$ и 557 ГГц, определяющими от 65 до 85% расчетного поглощения на частотах измерений, а также учитывали результат эксперимента [22], позволяющий считать, что температурная зависимость близких крыльев линий ($| \nu - \nu_0 | \lesssim 100$ ГГц) соответствует теоретической.

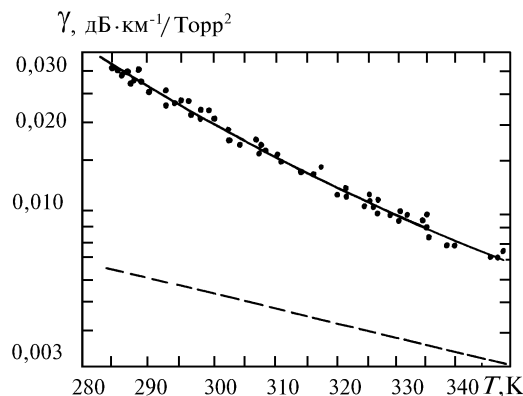


Рис. 2. Температурная зависимость поглощения в чистых парах воды на частоте 343 ГГц: точки – результаты измерений, сплошная линия – аппроксимирующая кривая, штриховая прямая – данные теоретического расчета

Найденные методом наименьших квадратов значения параметров $\gamma_1^0, \gamma_2^0, n_2$ аппроксимации (1) (их погрешность $\sim 30\%$) и теоретические значения γ_1^0, n_1 приведены в табл. 1. Среднеквадратическое отклонение измеренных величин $\gamma(T)$ от аппроксимирующих кривых (1) с параметрами из табл. 1 равно 6, 4, 5 и 3% на частотах 297, 343, 412 и 460 ГГц соответственно.

Таблица 1

Теоретические и экспериментальные значения параметров аппроксимации (1)

Параметры	ν , ГГц				Примечания
	297	343	412	460	
γ_1^{0*}	0,0025	0,0054	0,0108	0,0305	Теория
n_1	3,7	3,5	3,6	3,3	
γ_1^{0*}	0,0065	0,008	0,016	0,031	Эксперимент
γ_2^{0*}	0,0065	0,012	0,014	0,022	$(n_1 = n_1^{теор.})$
n_2	14	11	12	10	

* Значения γ даны в $дБ \cdot км^{-1} / Торр^2$.

Таким образом, экспериментальная зависимость $\gamma(T)$ описывается суммой двух компонент с существенно различными температурными показателями ($n_1 \approx 3,5, n_2 = 12 \pm 3$), что свидетельствует о наличии двух разных механизмов поглощения. Означает ли наличие второго механизма то, что наряду с уширенной давлением вращательной полосой H_2O существуют дополнительные полосы поглощения – индуцированные молекулярными соударениями [23, 24] либо принадлежащие димерам $(H_2O)_2$ [17, 25 – 27], – пока не ясно, поскольку современные теории уширения спектральных линий [27 – 30] допускают возможность сильного влияния температуры на форму их далеких крыльев.

Необходимо отметить, что коэффициенты поглощения чистого водяного пара, измеренные на частотах 343 и 412 ГГц при $T = 306^\circ K$, на 50% превышают определенные нами ранее [9] квадратичные по влажности воздуха компоненты атмосферных коэффициентов поглощения, отвечающих тем же частотам и температуре. В другой нашей статье будет показано, что

это различие связано, вероятнее всего, с уменьшением коэффициента γ_1^0 при добавлении к чистому водяному пару сухого воздуха. Данный эффект и выявленная настоящими измерениями тенденция величины γ_1^0 к превышению над расчетными значениями (см. табл. 1), по-видимому, являются следствием заметного отличия в чистых парах воды реального контура спектральных линий от контура лоренцевского типа в области близких крыльев. В пользу такого предположения говорят и результаты проведенных нами предварительных измерений спектрального распределения поглощения в крыльях линии $\nu_0 = 380$ ГГц ($\nu = 354 - 400$ ГГц, $e = 20$ Торр, $T = 303^\circ\text{K}$): в нем обнаружены не объяснимые неопределенностью параметров этой линии небольшие ($\sim 10\%$) частотно-зависимые отклонения измеренного поглощения от ожидаемого на основании теоретического расчета и экспериментальных данных, полученных для $\nu = 297, 343, 412$ и 460 ГГц. Эти отклонения по отношению к поглощению, обусловленному линией $\nu_0 = 380$ ГГц, довольно значительны, так как при отстройках от резонанса, превышающих 10 ГГц, ее расчетный вклад в измеренное поглощение становится меньше 50% , а на частотах 354 и 400 ГГц он составляет только 14 и 20% .

Сопоставление результатов с имеющимися данными. В окнах прозрачности рассматриваемого частотного диапазона поглощение в чистых парах воды измерялось двумя группами исследователей [15, 16], [17]. Сопоставление результатов наших измерений с данными [15 – 17] ($T = 296^\circ\text{K}$) проведено в табл. 2. Те из данных [15 – 17], которые получены для незначительно отличающихся от указанных в табл. 2 значений ν и T , подправлены с учетом найденного нами частотного хода и температурной зависимости избыточного (по отношению к расчетному) поглощения. Введенные поправки меньше погрешностей измерений [15 – 17]. Как следует из табл. 2, наши измерения подтверждают результаты [17], несколько уточняя их, и существенно корректируют данные [15, 16], которые представляются завышенными в $1,5$ раза.

Таблица 2

	ν , ГГц				Примечания
	297	343	412	460	
γ , дБ·км ⁻¹ /Торр ²	0,023±0,009	0,034±0,008	0,051±0,013	–	[15, 16]
	–	0,021±0,008	0,037±0,005	0,065±0,004	[17]
	0,015±0,001	0,022±0,001	0,033±0,002	0,058±0,002	н. и.

Совместный анализ в терминах избыточного поглощения наших результатов и результатов [6, 12 – 14] ($\nu = 138 - 245$ ГГц) приводит к выводу, что измеренная в [14] величина поглощения на частоте 245 ГГц завышена в $2 - 3$ раза; по-видимому, на $20 - 40\%$ завышена и величина поглощения, полученная на частоте 190 ГГц в [13].

В упомянутой выше работе [17] содержатся сведения о температурной зависимости избыточного поглощения в диапазоне $360 - 950$ ГГц, однако вблизи 400 ГГц они очень неопределенны. Наиболее же надежные данные [17], относящиеся к частотам $600 - 950$ ГГц, не противоречат нашим. Можно говорить о согласии наших данных о температурной зависимости и с результатами исследований атмосферных и чистых паров воды [10, 13] (138 и 190 ГГц), если их анализировать в терминах избыточного поглощения. В свете изложенного результат [18], согласно которому на частотах $115 - 126$ и 213 ГГц избыточное поглощение в чистых парах воды при $T = 280 - 300^\circ\text{K}$ примерно пропорционально T^{-38} , выглядит весьма сомнительным.

Заключение. Представленные в настоящей статье результаты исследования поглощательных свойств чистого водяного пара существенно уточняют и дополняют имеющиеся экспериментальные данные. Главный итог исследования заключается в том, что сильная отрицательная зависимость поглощения от температуры в миллиметровых и длинно-волновых субмиллиметровых окнах прозрачности, первое сообщение о которой появилось еще в конце шестидесятых годов [19], должна, на наш взгляд, восприниматься сейчас как надежный экспериментальный факт.

Не столь надежны и требуют дальнейшего изучения обнаруженные нами довольно тонкие эффекты, на основании которых сделано предположение об отличии реального контура спектральных линий чистого водяного пара в близких крыльях от контура лоренцевского типа. Как нам представляется, важные сведения для решения вопроса о форме линий могут быть

получены из измерений спектральной структуры поглощения вблизи линии $\text{H}_2\text{O } \nu_0 = 557 \text{ ГГц}$. Эта очень сильная линия вносит не менее 50% в коэффициент поглощения чистого водяного пара в сравнительно широком участке спектра $| \nu - \nu_0 | \lesssim 60 \text{ ГГц}$, что обеспечивает благоприятные условия для исследования ее крыльев в области смещенных частот, составляющих десятки – сотни полуширин.

1. Рядов В. Я., Фурашов Н. И. // Изв. вузов СССР. Сер. Радиофизика. 1975. Т. 18. N 3. С. 358 – 370.
2. Bauer A., Godon M., Kheddar M. et al. // JQSRT. 1987. V. 37. N 6. P. 531 – 539.
3. Bauer A., Godon M., Kheddar M., Hartmann J. M. // JQSRT. 1989. V. 41. N 1. P. 49 – 54.
4. Крупнов А. Ф., Марков В. Н. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 2. С. 214 – 215.
5. Benedict W. S., Kaplan L. D. // JQSRT. 1964. V. 4. N 3. P. 453 – 469.
6. Liebe H. J. // Int. J. IR&MM Waves. 1984. V. 5. N. 2. P. 207 – 227.
7. Жевакин С. А., Наумов А. П. // Изв. вузов СССР. Сер. Радиофизика. 1967. Т. 10. N 9 – 10. С. 1213 – 1243.
8. Becker G. E., Autler S. H. // Phys. Rev. 1946. V. 70. N. 5. P. 300 – 307.
9. Furashov N. I., Katkov V. Yu. // Int. J. IR&MM Waves. 1985. V. 6. N. 8. P. 751 – 764.
10. Liebe H. J. // Frequenz. 1987. V. 41. N. 1–2. P. 31 – 36.
11. Свердлов Б. А., Фурашов Н. И. // Изв. вузов СССР. Сер. Радиофизика. 1991. Т. 34. N 1. С. 3 – 11.
12. Frenkel L., Woods D. // Proc. IEEE. 1966. V. 54. N. 4. P. 498 – 505.
13. Bauer A., Godon M. // JQSRT. 1991. V. 46. N. 3. P. 211 – 220.
14. Simpson O. A., Bohlander R. A., Gallagher J. J., Perkowitz S. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. N. 14. P. 1753–1755.
15. Зражевский А. Ю. Исследование влияния водяного пара на распространение радиоволн миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов. Дис. ... канд. техн. наук. М.: ИПЭ АН СССР, 1976. 216 с.
16. Аганбекян К. А., Зражевский А. Ю., Колосов М. А., Соколов А. В. // X Всес. конф. по распротр. радиоволн. (Тезисы докл. Секция IV). М.: Наука, 1972. С. 35 – 38.
17. Bohlander R. A., Emery R. J., Llewellyn-Jones D. T. et al. // Atmospheric water vapor / Eds. A. Deepak et al. N. Y.: Academic Press, 1980. P. 241 – 254.
18. Llewellyn-Jones D. T. // Ibid. P. 255 – 263.
19. Burroughs W. J., Jones R. J., Gebbie H. A. // JQSRT. 1969. V. 9. N. 6. P. 809 – 824.
20. Катков В. Ю., Рядов В. Я., Фурашов Н. И. // Радиотехника и электроника. 1981. Т. 26. N 12. С. 2481 – 2487.
21. Чернышов А. А., Крутоверцев С. А., Бутурлин А. И. // Зарубежная электронная техника. 1987. N 2 (309). С. 3 – 63.
22. Станкевич В. С. // Радиотехника и электроника. 1977. Т. 22. N 6. С. 1273 – 1276.
23. Margott A. A., Birnbaum G. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. N. 9. P. 3200 – 3205.
24. Frenkel L. // J. Mol. Spectr. 1968. V. 26. N. 2. P. 227 – 236.
25. Жевакин С. А. // III Всес. школа по распротр. ММ и СБММ волн в атмосфере. (Тезисы докл.). Харьков: ИПЭ АН УССР, 1989. С. 5 – 16.
26. Вигасин А. А. // Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. N 10. С. 1069 – 1088.
27. Фомин В. В. Молекулярное поглощение в инфракрасных окнах прозрачности. Новосибирск: Наука, 1986. 234 с.
28. Несмелова Л. И., Родимова О. Б., Творогов С. Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 215 с.
29. Rosenkranz P. W. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. N. 1. P. 163 – 170.
30. Ma Q., Tipping R. H. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. N. 9. P. 6127 – 6139.

Научно-исследовательский
радиофизический институт,
Нижний Новгород

Поступила в редакцию
7 сентября 1993 г.

V. Yu. Katkov, N. I. Furashov. **Investigation of Pure Water Vapor Absorption Properties in the Long Wave Submillimeter Transmission Windows.**

In this paper we discuss the results of measurements on the absorption of radiation by pure water vapor in dependence on pressure and temperature of the frequencies of 297, 343, 412, and 460 GHz that are in the corresponding atmospheric transmission windows. In agreement with the theory of the H_2O spectral line broadening the measured water vapor absorption is proportional to the squared pressure while being essentially higher (up to about 7 times) than that predicted by the kinetic line shape. It occurred that the temperature dependence of the absorption was stronger than the theoretical one and in contrast to the latter it could be described with two power law functions with essentially different exponents. We have also observed spectroscopic effects that enabled us to assume that actual line shape is strongly different from the Lorentzian one in its central portion.

Примечание редакции

Хотя проблема распространения субмиллиметровых волн несколько выходит за тематические рамки журнала (она, скорее, относится к тематике <Изв. вузов. Радиофизика>, или <Радиотехника и электроника>), статья, после определенной дискуссии и как некоторое исключение из правил, публикуется, т.к. она содержит эмпирический материал, интересный для задачи о контуре линии вообще, включая и оптический интервал.

Доктор ф.-м. н. С.Д. Творогов