

УДК 551.521.32

Оптико-акустические измерения континуального поглощения водяного пара в окне прозрачности 1,6 мкм

В.А. Капитанов, К.Ю. Осипов, И.В. Пташник*

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 22.10.2018 г.

Выполнены оптико-акустические измерения спектров поглощения водяного пара при комнатной температуре в окне прозрачности около 6177 см^{-1} при нескольких давлениях. Определено сечение континуального поглощения водяного пара, которое составило $(5,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-24} \text{ см}^2 \cdot \text{мол.}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Эта величина в 4 раза ниже, чем данные Фурье-спектрометрических измерений, и в 20 раз выше, чем литературные данные CRDS-измерений в данном окне прозрачности.

Ключевые слова: континуальное поглощение, водяной пар, окна прозрачности атмосферы, оптико-акустический спектрометр; continuum absorption, water vapor, atmospheric windows, photoacoustic spectrometer.

Введение

Слабоселективное (континуальное) поглощение водяного пара, или просто континуум, — феномен, обсуждение природы которого продолжается уже более 60 лет [1, 2]. Это слабое поглощение в силу своей спектральной протяженности оказывает большое влияние на радиационный баланс атмосферы, уменьшая уходящую от Земли радиацию до $10 \text{ Вт}/\text{м}^2$. Также оно может быть важной компонентой при дистанционном зондировании характеристик атмосферы [3, 4].

В прикладном аспекте наиболее важной является величина континуального поглощения в окнах прозрачности атмосферы, т.е. между полосами поглощения водяного пара. Однако ввиду того, что континуальное поглощение в этих окнах очень слабое, измерение его величины в этих спектральных участках представляет сложную техническую задачу. Как следствие, измерения континуума в чистом водяном паре в окнах прозрачности 1,6 и 2,1 мкм, выполненные в последние годы разными научными группами с использованием разных спектроскопических методов (интерференционная калориметрия [5], Фурье-спектроскопия (FTS) [6–8] и спектроскопия внутрирезонаторного затухания (CRDS) [9, 10]), дали совершенно разные результаты. Причины могут крыться как в особенностях разных методик измерения, так и в условиях содержания водяного пара в этих экспериментах.

Цель нашей работы — измерение континуального поглощения водяного пара в микроокне прозрачности 6300 см^{-1} (1,6 мкм) на основе лазерной оптико-акустической (ОА) спектроскопии.

* Венедикт Андреевич Капитанов (venedikt@iao.ru); Константин Юрьевич Осипов (osipov@iao.ru); Игорь Васильевич Пташник (piv@iao.ru).

Эксперимент

Блок-схема оптико-акустического спектрометра на базе диодного лазера (ДЛОАС) представлена на рис. 1.

Технические характеристики основных элементов спектрометра (диодного лазера, ОА-детектора, измерителя длии волн), а также методики и программы измерений и обработки слабых спектров поглощения были подробно представлены в [11]. Результаты исследований спектров H_2O в настоящей работе позволили определить основные технические параметры используемого ДЛОАС:

| | |
|--|---|
| Спектральный диапазон | $6060\text{--}6600 \text{ см}^{-1}$ |
| Спектральное разрешение | $\sim 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}/24 \text{ ч}$ |
| Диапазон плавной перестройки | $(2,8\text{--}3) \text{ см}^{-1}/100 \text{ В}$ |
| Погрешность измерения | |
| абсолютного значения длины волны | $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/24 \text{ ч}$ |
| Пороговая чувствительность | |
| по коэффициенту поглощения | $(1\text{--}3) \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ |
| Диапазон давлений | $0\text{--}1000 \text{ мбар}$ |
| Погрешность измерения давления | $0,5 \text{ мбар}$ |

Для регистрации спектров поглощения излучения перестраиваемого по частоте лазера в данной работе использовалась методика ступенчатого изменения длины волны лазера. При таком режиме длина волны изменяется с периодом Δv , и после временной задержки $\Delta t = 2\pi/\tau$ (где τ — время накопления сигнала, или постоянная детектирования) регистрируется сигнал, пропорциональный сечению поглощения. Регистрация сигнала дифференциального оптико-акустического детектора (ДОАД) осуществляется методом синхронного детектирования с амплитудной модуляцией с использованием синхронного детектора Scitec 420.

Измерение спектров поглощения водяного пара осложнено тем обстоятельством, что часть молекул

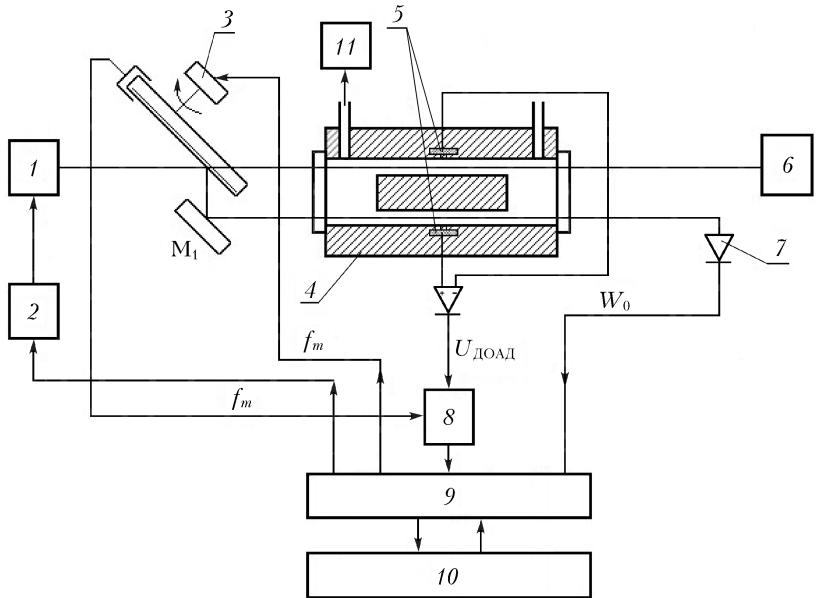


Рис. 1. Блок-схема ДЛОАС с диодным лазером: 1 – диодный лазер TEC-520-1590-030 [12]; 2 – пьезоусилитель перестройки длины волн излучения MLD-1000 [13]; 3 – зеркальный модулятор [14]; 4 – ДОАД; 5 – микрофоны; 6 – измеритель длины волн излучения WS-UIR [15]; 7 – фотодиод для измерения мощности; 8 – синхронный детектор Scitec 420 [16]; 9 – плата сбора данных и управления NIPCI 6251 [17]; 10 – персональный компьютер; 11 – вакуумный пост; f_m – частота модуляций; $U_{\text{додад}}$ – напряжение; W_0 – мощность лазера; M_1 – зеркало

водяного пара адсорбируется внутренними поверхностями вакуумного поста и ДОАД, поэтому перед началом измерений необходимо насытить поверхности водяным паром. Процедура приготовления паров H_2O в ячейке ДОАД включает: откачуку поста и ДОАД до давления 0,1–0,2 мбар; напуск водяного пара; насыщение внутренних поверхностей молекулами (падение давления водяного пара на ~5÷7% от первоначального значения). Измерение давления производится вакуумметром PFEIFFER CMR-361 как во время приготовления паров H_2O , так и при регистрации спектров. На рис. 2 приведен пример спектра поглощения и давления H_2O после полуторачасового насыщения. Видно, что в ходе измерения в течение суток давление водяного пара менялось не более чем на 1%.

Методика оптико-акустических измерений континуального поглощения

В приближении оптически тонкого поглощающего слоя в ячейке ДОАД выражение для сигнала на выходе синхронного детектора имеет вид [18, 19]:

$$U_{\text{додад}}(W_0, v) = RW_0(k_v + k_{\text{кон}} + k_b) + U_{\text{lock}}, \quad (1)$$

где $U_{\text{додад}}(W_0, v)$ – сигнал на выходе синхронного детектора, В; R – чувствительность ОА-детектора, $\text{В} \cdot \text{Вт}^{-1} \cdot \text{см}$; W_0 – мощность излучения диодного лазера, Вт; v – длина волны лазера, см^{-1} ; k_v – локальный вклад спектральных линий, см^{-1} ; $k_{\text{кон}}$ – коэффициент, обусловленный континуальным поглоще-

нием, см^{-1} ; k_b – коэффициент, обусловленный поглощением на окнах ДОАД, см^{-1} ; U_{lock} – постоянное смещение на выходе синхронного детектора, В.

Таким образом, сигнал на выходе ДОАД включает как сигналы, обусловленные поглощением молекулами газа в ячейке, так и фоновый сигнал, связанный с поглощением на окнах ДОАД-ячейки и сигналом смещения на выходе синхронного детектора. Как показано в [19, 20], конструкция ДОАД позволяет полностью подавить сигнал, обусловленный поглощением окнами, поэтому членом k_b в формуле (1) можно пренебречь. Кроме того, ОА-измерения континуального поглощения в нашем случае предусматривали как регистрацию спектра поглощения согласно методике, приведенной в работе [11], так и дополнительные измерения сигнала U_{lock} при отсутствии лазерного излучения для его последующего вычитания из общего ОА-сигнала. В итоге сигнал, обусловленный поглощением молекулами газа в ячейке, запишется как

$$U(W_0, v) = U_{\text{додад}}(W_0, v) - U_{\text{lock}} = RW_0(k_v + k_{\text{кон}}). \quad (2)$$

Для преобразования спектра сигнала, зарегистрированного в единицах напряжения (В), в единицы коэффициента поглощения (см^{-1}) необходимо провести процедуру калибровки и определить передаточный коэффициент преобразования RW_0 . Методика калибровки и расчета коэффициента преобразования приведены в [21]. Используя спектроскопическую информацию об интенсивности реперной линии, например из базы данных HITRAN2016 [22], спектр поглощения ($k_v + k_{\text{кон}}$) можно вычислить по соотношению

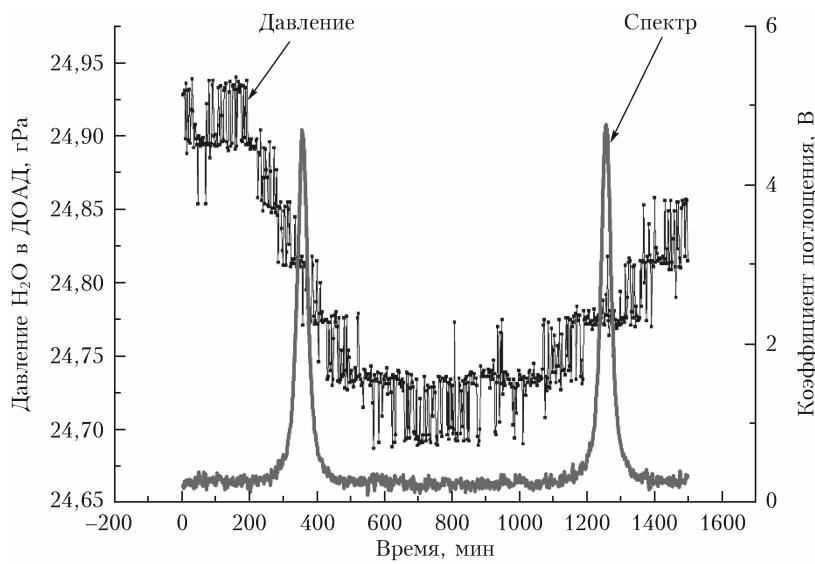


Рис. 2. Изменение давления водяного пара в процессе регистрации спектра поглощения при двойном сканировании спектрального участка

$$(k_v + k_{\text{con}}) [\text{см}^{-1}] = \\ = U(W_0, v) [B] \cdot \frac{S_{\text{НIT}} \left[\frac{\text{см}}{\text{мол.}} \right]}{S_m \left[\frac{\text{B}}{\text{см}} \right]} \cdot N \left[\frac{\text{мол.}}{\text{см}^3} \right], \quad (3)$$

где N — концентрация поглощающих молекул; $S_{\text{НIT}}$ — известная интенсивность спектральной линии (например, из базы данных HITRAN2016); S_m — интенсивность линии, зарегистрированная спектрометром. Интенсивность наиболее сильной линии, зарегистрированной спектрометром S_m ($\text{B}/\text{см}$), определяется в результате подгонки $U(W_0, v)$ современной моделью контура Hartmann–Tran [21, 23].

Подгонка спектра поглощения ($k_v + k_{\text{con}}$) производится разработанной в среде LabVIEW программой обработки высокоточных спектров поглощения молекул атмосферных газов [11, 21]. В результате определяются как селективные k_v (спектроскопические параметры линий поглощения — положения центров, интенсивностей, параметров ударного уширения и сужения и др.), так и неселективные k_{con} составляющие молекулярного поглощения и соответствующие среднеквадратичные погрешности измерений.

На рис. 3 приведен пример зарегистрированного и обработанного спектров поглощения водяного пара при давлении 24 мбар и температуре 24 °C вблизи линии $6177,272 \text{ см}^{-1}$. Показаны спектр поглощения газом $k_v + k_{\text{con}}$, подгоночный спектр k_{fit} и восстановленный спектр континуума k_{con} . Для сравнения

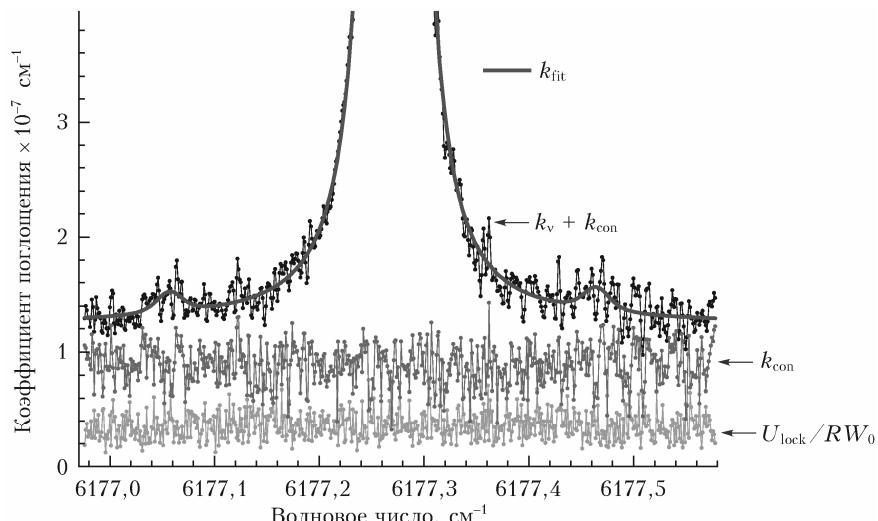


Рис. 3. Экспериментальный ОА-спектр поглощения водяного пара ($k_v + k_{\text{con}}$) вблизи линии $6177,272 \text{ см}^{-1}$ при давлении 24 мбар и температуре 24 °C и результаты его обработки

также приведен сигнал U_{lock}/RW_0 , измеряемый при отсутствии лазерного излучения.

Интенсивность линии $6177,272 \text{ см}^{-1}$ в HITRAN2016 [22] равна $2,706 \cdot 10^{-25} \text{ см}/\text{мол.}$ и соответствует расчету [24]. Однако измерения последних лет показывают меньшие значения интенсивности данной линии. Например, в CRDS-экспериментах [25, 26] было получено значение $2,34 \cdot 10^{-25} \text{ см}/\text{мол.}$ На рис. 4 приведены неаподизированный спектр линии воды на $6177,272 \text{ см}^{-1}$, полученный из Фурье-измерений [8], и расчетный спектр на основе параметров этой линии в HITRAN2016 при его свертке с аппаратной функцией (sinc-функция), соответствующей условиям эксперимента [8]. Из графика видно, что эксперимент дает меньшую интенсивность этой линии, чем HITRAN2016, а именно $(2,35 \pm 0,12) \cdot 10^{-25} \text{ см}/\text{мол.}$, что хорошо согласуется с данными измерений [25, 26]. Именно это значение мы использовали для калибровки ОА-спектрометра.

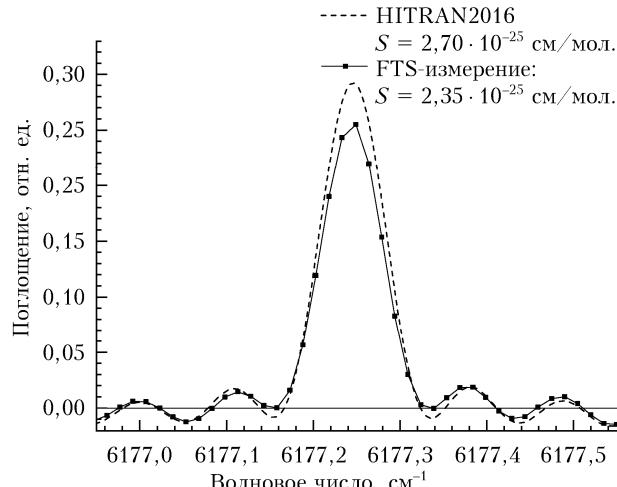


Рис. 4. Неаподизированный Фурье-спектр поглощения водяного пара около линии $6177,272 \text{ см}^{-1}$, полученный из измерений [8], и расчетный спектр на основе параметров данной линии в HITRAN2016 [22]

Анализ результатов

По результатам измерений и описанной выше обработки ОА-спектров были восстановлены значения коэффициента континуального поглощения в чистом водяном паре в микроокнах прозрачности вблизи линии $6177,272 \text{ см}^{-1}$ при температуре 24°C и давлении от 12 до 26 мбар. Полученные коэффициенты континуального поглощения имеют хорошо выраженную линейную зависимость от квадрата давления водяного пара (рис. 5) до давления $\sim 22,5$ мбар, что соответствует 75% относительной влажности при температуре эксперимента. Линейная аппроксимация полученной зависимости до давления 22,5 мбар дает значение сечения континуального поглощения $C_s = 5,4(3) \cdot 10^{-24} \text{ см}^2 \cdot \text{мол.}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. При более высоком давлении наблюдается отклонение от линейной зависимости, которое, предположительно, может быть

обусловлено началом активной адсорбции молекул воды на микрофонах и деталях ОА-ячейки при данной влажности.

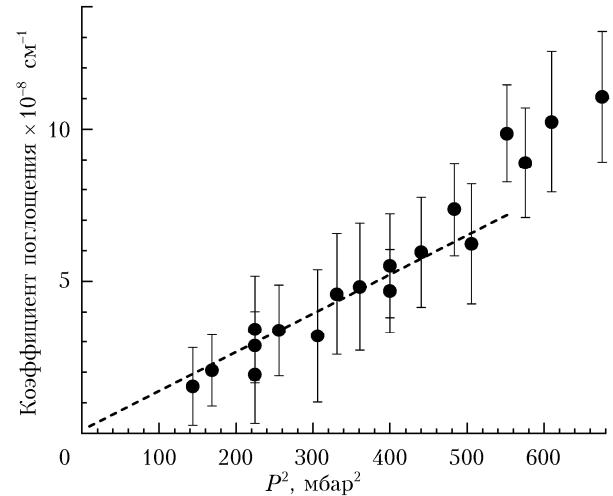


Рис. 5. Зависимость коэффициентов континуального поглощения, полученная в нашей работе, от квадрата давления водяного пара. Пунктирная кривая соответствует линейной аппроксимации полученных значений, исключая значения при давлении выше 22,5 мбар (относительная влажность $> 75\%$)

На рис. 6 представлены сечения континуального поглощения в чистом водяном паре в окне 6300 см^{-1} (1,6 мкм) из разных работ.

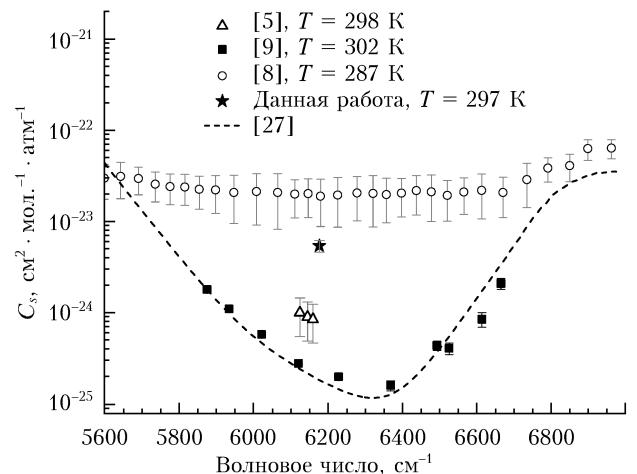


Рис. 6. Сравнение сечений континуального поглощения в чистом водяном паре в окне 6300 см^{-1} (1,6 мкм) из разных работ: оценка self-континуума из измерений [5] полного континуума; [9], [8], данная работа, а также — модель континуума MTCKD-2.5 [27]

Полная погрешность измерений составляет примерно $\pm 0,8 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2 \cdot \text{мол.}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, или $\sim 15\%$ от величины полученного сечения континуального поглощения. Основной вклад в эту погрешность дает погрешность шума приемника ($\sim 10\%$) и калибровки ($\sim 5\%$).

Заключение

Выполнены оптико-акустические измерения спектров поглощения чистого водяного пара при комнатной температуре и нескольких давлениях в окне прозрачности около 6177 см^{-1} . Восстановленные коэффициенты континуального поглощения имеют хорошо выраженную квадратичную зависимость от давления водяного пара. Определено сечение континуального поглощения водяного пара, которое составило $(5,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-24} \text{ см}^2 \cdot \text{мол.}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Эта величина в 4 раза ниже, чем данные Фурье-спектрометрических измерений, и в 20 раз выше, чем литературные данные CRDS-измерений в данном окне прозрачности. Таким образом, вопрос о величине континуального поглощения в данном окне прозрачности остается открытым.

Авторы признательны С.Н. Михайленко за детальную информацию о современных данных по интенсивности линии воды $6177,272 \text{ см}^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 16-17-10096).

1. Shine K.P., Ptashnik I.V., Rädel G. The water vapour continuum: Brief history and recent developments // Surv. Geophys. 2012. V. 33, iss. 3–4. P. 535–555.
2. Ptashnik I.V. Континуальное поглощение водяного пара: краткая предыстория и современное состояние проблемы // Оптика атмосф. и океана. 2015. Т. 28, № 5. С. 443–459.
3. Clough S.A., Iacono M.J., Moncet J.-L. Line-by-line calculations of atmospheric fluxes and cooling rates: Application to water vapor // J. Geophys. Res. 1992. V. 97. P. 15761–15785.
4. Kilsby C.G., Edwards D.P., Saunders R.W., Foot J.S. Water-vapour continuum absorption in the tropics: Aircraft measurements and model comparisons // Q. J. R. Meteorol. Soc. 1992. V. 118. P. 715–748.
5. Bicknell W.E., Cecca S.D., Griffin M.K. Search for low-absorption regimes in the 1.6 and 2.1 μm atmospheric windows // J. of Directed Energy. 2006. V. 2, N 2. P. 151–161.
6. Baranov Y.I., Lafferty W.J. The water-vapor continuum and selective absorption in the 3–5 μm spectral region at temperatures from 311 to 363 K // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011. V. 112. P. 1304–1313.
7. Ptashnik I.V., Petrova T.M., Ponomarev Y., Solodov A.A., Solodov A.M., Shine K.P. Near-infrared water vapour self-continuum at close to room temperature // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 120. P. 23–35.
8. Ptashnik I.V., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.A., Solodov A.M. Water vapor continuum absorption in near-IR atmospheric windows // Atmos. Ocean. Opt. 2015. V. 28, N 2. P. 115–120.
9. Mondelain D., Manigand S., Kassi S., Campargue A. Temperature dependence of the water vapor self-continuum by cavity ring-down spectroscopy in the 1.6 μm transparency window // J. Geophys. Res. 2014. V. 119. P. 5625–5639.
10. Lechevallier L., Vasilchenko S., Grilli R., Mondelain D., Romanini D., Campargue A. The water vapor self-continuum absorption in the infrared atmospheric windows: New laser measurements near 3.3 μm and 2.0 μm // Atmos. Meas. Tech. 2018. V. 11. P. 2159–2171.
11. Капитанов В.А., Осипов К.Ю. Программно-управляемый лазерный оптико-акустический спектрометр высокого разрешения. Методики и программы измерений и обработки слабых спектров поглощения атмосферных газов // Оптика атмосф. и океана. 2018. Т. 31, № 11. С. 923–929.
12. URL: https://www.sacher-laser.com/home/scientific-lasers/tunable_lasers/littman/tec_500_tec_520_littman_metcalf_laser_system_lion.html (last access: 15.06.2018).
13. URL: https://www.sacher-laser.com/home/electronic-systems/pilot_pc/pilot_pc_500ma3000ma.html (last access: 15.06.2018).
14. Осипов К.Ю., Капитанов В.А. Прецзионный зеркальный оптический диск для модулятора // НОУ-ХАУ. 02-2014 от 14.11.2014 ИОА СО РАН, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1. Правообладатель: ИОА СО РАН (RU).
15. URL: https://www.toptica.com/fileadmin/Editors_English/03_products/09_wavemeters_photonicals/04_wavelength_meter / HighFinesse_Wavemeter_web.pdf (last access: 10.06.2018).
16. URL: http://www.scitec.uk.com/lockin_amplifier/420 (last access: 12.04.2018).
17. URL: <http://www.ni.com/nisearch/app/main/p/bot/no/ap/global/lang/ru/pg/1/q/ni%20pci%206251/> (last access: 12.04.2018).
18. Антипов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Сажникова В.А. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1984. 128 с.
19. Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N. High resolution ethylene absorption spectrum between 6035 and 6210 cm^{-1} // Appl. Phys. B. 2008. V. 90, N 2. P. 235–241.
20. Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N., Tyryshkin I.S., Rostov A.P. Two-channel opto-acoustic diode laser spectrometer and fine structure of methane absorption spectra in 6070–6180 cm^{-1} region // Spectrochim. Acta A. 2007. V. 66. P. 811–818.
21. Kapitanov V.A., Osipov K.Yu., Protasevich A.E., Ponomarev Yu.N. Collisional parameters of N_2 broadened methane lines in the R9 multiplet of the $2\nu_3$ band. Multispectrum fittings of the overlapping spectral lines // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2012. V. 113, N 16. P. 1985–1992.
22. Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Perevalov V.I., Perrin A., Shine K.P., Smith M.-A.H., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Barbe A., Császár A.G., Devi V.M., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Jolly A., Johnson T.J., Karman T., Kleiner I., Kyuberis A.A., Loos J., Lyulin O.M., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Polyansky O.L., Rey M., Rotger M., Sharpe S.W., Sung K., Starikova E., Tashkun S.A., Auwera J., Vander, Wagner G., Wilzewski J., Wcislo P., Yu S., Zak E.J. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 203. P. 3–69.
23. Tennyson J., Bernath P.F., Campargue A., Császár A.G., Daumont L., Gamache R.R., Hodges J.T., Lisak D., Naumenko O.V., Rothman L.S., Tran H., Zobov N.F., Buldyreva J., Boone C.D., de Vizia M.D., Gianfrani L., Hartmann J.M., McPheat R., Weidmann D., Murray J., Ngo N.H., Polyansky O.L. Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions, 2014, IUPAC Technical Report.
24. Lodi L., Tennyson J., Polyansky O.L. A global, high accuracy *ab initio* dipole moment surface for the electronic ground state of the water molecule // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. P. 034113-10.
25. Jenouvrier A., Daumont L., Regalia-Jarlot L., Tyuterev Vl.G., Carleer M., Vandaele A.C., Mikhailenko S.,

- Fally S.* Fourier transform measurements of water vapor line parameters in the 4200–6600 cm⁻¹ region // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2007. V. 105, N 2. P. 326–355.
26. *Leshchishina O., Mikhailenko S., Mondelain D., Kassi S., Campargue A.* An improved line list for water vapor in the 1.5 μm transparency window by highly sensitive CRDS between 5852 and 6607 cm⁻¹ // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 69–80.
27. *Mlawer E.J., Payne V.H., Moncet J.L., Delamere J.S., Alvarado M.J., Tobin D.C.* Development and recent evaluation of the MT_CKD model of continuum absorption // Philos. Trans. Royal Soc. A. 2012. V. 370. P. 2520–2556.

V.A. Kapitanov, K.Y. Osipov, I.V. Ptashnik. Photoacoustic measurements of the water vapor continuum absorption in the 1.6 μm window.

The pure water vapor absorption spectra have been measured by the photoacoustic method in transparency microwindows near 6177 cm⁻¹ at several pressures at a room temperature. Cross section of the water vapor continuum absorption has been determined to be $(5.4 \pm 0.8) \cdot 10^{-24} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-4}$. This value is 4 times lower than the data known from FTS measurements and 20 times higher than the results obtained from CRDS measurements in this transparency window.