

СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК 535.34:539.196:621.375.3

В.В. Лазарев, Ю.Н. Пономарев

ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ УШИРЕНИЯ И СДВИГА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ H₂O НА ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОМ СПЕКТРОМЕТРЕ

Описан модифицированный двухканальный оптико-акустический спектрометр с импульсным лазером на рубине, предназначенный для исследований зависимости формы контура спектральных линий от давления и температуры.

Проведены контрольные методические измерения и измерения температурной зависимости ширины и сдвига линии поглощения H₂O 694,38 нм, которую используют в качестве реперной при зондировании водяного пара в атмосфере.

Полученные результаты сопоставлены с литературными данными.

Количественные значения параметров спектральных линий молекул, таких как полуширина, сдвиг центра давлением и их вариации, связанные с изменением температуры, необходимы для дальнейшего развития спектроскопических методов зондирования газовых составляющих атмосферы и расчетов энергетического ослабления узкополосного лазерного излучения в молекулярной атмосфере на неоднородных трассах [1,2]. Эти же данные интересны для изучения физики молекулярных столкновений в газах и определения параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия [3].

Двухканальные оптико-акустические (ОА) спектрометры с перестраиваемыми лазерами являются эффективными инструментами для измерений параметров контуров слабых спектральных линий, например, линий поглощения H₂O в видимом диапазоне спектра, используемых в качестве реперных при зондировании вертикальных профилей влажности в атмосфере [4,5]. Малые размеры ячейки ОА позволяют сравнительно просто изменять и контролировать температуру и давление исследуемого газа. Следствием этого является достаточно широкое применение ОА спектрометров для исследований ширин и сдвигов линий в спектрах молекулярного поглощения давлением посторонних газов или воздуха [3–7].

В настоящей статье сообщается о модификации двухканального ОА спектрометра с перестраиваемым по частоте импульсным лазером на рубине для измерения температурной зависимости ширин и сдвигов линий поглощения H₂O и результатах соответствующих измерений для линий H₂O, уширенных воздухом.

Двухканальный ОА спектрометр, предназначенный для измерения формы и параметров контуров линий поглощения H₂O в видимом диапазоне спектра детально описан в [5, 7]. Он обеспечивает в области перестройки частоты рубинового лазера (14397...14405 см⁻¹) спектральное разрешение не менее 0,015 см⁻¹, пороговую чувствительность по коэффициенту поглощения на уровне 5·10⁻⁸ см⁻¹. Эксперименты по измерению самосдвига линий поглощения H₂O [7] продемонстрировали возможность уверенной регистрации сдвига изолированной линии поглощения при величине сдвига ≥ 0,003 см⁻¹.

В используемом ОА спектрометре две ОА ячейки располагаются последовательно одна за другой на оси лазерного пучка. Первая ячейка является контрольной. Она заполняется чистым водяным паром при давлении в несколько Торр. Вторая ячейка предназначена для измерения контура линии поглощения H₂O в смеси с буферным газом при различных давлениях в области температур от 290 до 400 К. Остановимся более детально на конструкции второй ячейки (температурной) и методических вопросах измерений температурной зависимости ширины и сдвига спектральной линии.

Конструкция и технические характеристики температурной ОА ячейки

Основные трудности в конструировании температурной ОА ячейки обусловлены тем, что характеристики тонкой мембраны высокочувствительного микрофонного датчика (в нашем случае конденсаторного микрофона) существенно зависят от температуры. Для различных диапазонов рабочих температур используются два вида ОА ячеек:

1) микрофонный датчик в ячейке находится в тепловом контакте со средой, и его температура совпадает с температурой среды;

2) микрофонный датчик изолирован от среды, и его температура поддерживается на заданном уровне.

Анализ особенностей работы ОА ячеек обеих разновидностей показывает, что для исследования температурной зависимости спектров слабого поглощения (коэффициент поглощения $\leq 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) в небольшом температурном интервале целесообразно применение первого варианта конструкции температурной ОА ячейки. Этот вариант и был реализован в наших экспериментах. Схема температурной ОА ячейки приведена на рис. 1.

В термостат 1 помещена ОА ячейка 2, полностью идентичная контрольной. Внутри термостата расположены нагревательные элементы 3, которые создают необходимую температуру, и термопара 4 для контроля температуры. Для обеспечения стабильной работы микрофона в условиях повышения температуры его мембрана изготовлена из алюминиевой пленки толщиной $\sim 10 \text{ мкм}$. Натяжение мембраны выбрано таким, чтобы максимальное значение чувствительности микрофона достигалось в середине рабочего температурного интервала, т.е. при 340–350 К. В полностью разборной конструкции микрофона использовались уплотняющие прокладки из тефлона. При сборке конструкции не применялся клей, что позволило исключить выделение дополнительных примесей в исследуемую газовую смесь при нагревании ячейки. Окна ячейки также герметизировались с помощью тефлоновых прокладок. Сигнал с конденсаторного микрофона подавался на вход микрофонного усилителя, который размещался вне термостата. Температура внутри термостата стабилизировалась с точностью $\pm 0,4 \text{ К}$.

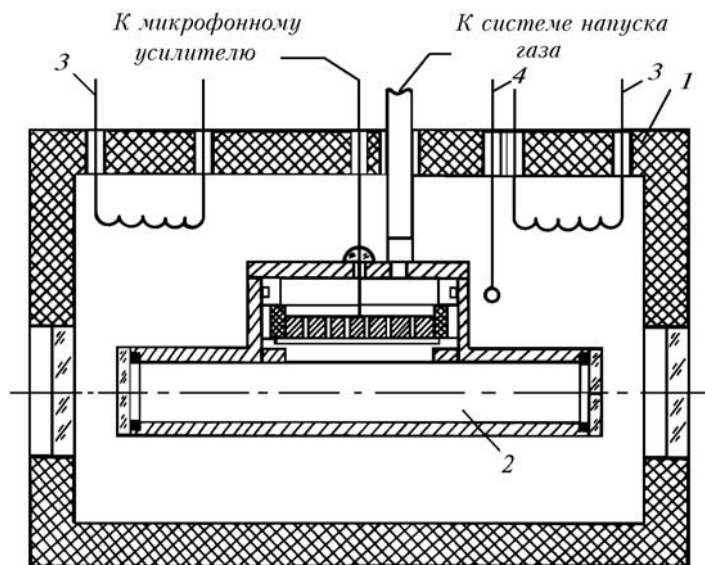


Рис. 1. Схема конструкции температурной ОА ячейки: 1 – термостат; 2 – ОА ячейка; 3 – нагревательные элементы; 4 – термопара

Основные технические характеристики температурной ОА ячейки приведены ниже.

Диапазон изменения температуры	290 ... 400°К
Стабильность поддержания заданной температуры	$\pm 0,4^\circ\text{К}$
Диапазон изменения давления газа в ячейке	0,1 ... 760 Торр
Время установления верхней границы температурного интервала	70 мин

Методические вопросы измерений температурной зависимости ширины и сдвига спектральной линии

В процессе измерений контрольная ячейка с чистым водяным паром при низком давлении ($P_{\text{H}_2\text{O}} \leq 5$ Торр) находилась при комнатной температуре. Вторая измерительная ячейка заполнялась смесью того же количества H_2O с буферным газом при давлении буферного газа 760 Торр. Исследуемая газовая смесь готовилась в стеклянной колбе вакуумного поста. Давление газа в этой колбе контролировалось ртутным и масляным манометрами. Объем колбы соединялся стеклянной трубкой с объемом температурной ОА ячейки. Поскольку манометры, измеряющие парциальное и общее давление газов в смесительной колбе, находились при комнатной температуре и за пределами ОА ячейки, необходимо было провести предварительные тестовые измерения уширения и сдвига линии поглощения H_2O , обусловленные вариациями давления газа в температурной ячейке.

Такие измерения были проведены для линии поглощения H_2O 694,38 нм в воздухе при температуре 373 К при двух способах напуска исследуемой газовой среды в температурную ОА ячейку. В первом варианте до напуска газа ОА ячейка откачивалась до низкого давления, меньшего чем 10^{-3} Торр, и нагревалась до 373 К. Затем она заполнялась подготовленной смесью из H_2O и воздуха и проводились измерения ширины (γ) и сдвига (δ) линии. Во втором варианте вначале производилось наполнение измерительной ячейки приготовленной смесью, а затем нагрев заполненной ячейки до 373 К с последующим измерением γ и δ .

Результаты тестовых измерений, приведенные в таблице, показывают, что разброс измеренных величин при различных вариантах заполнения измерительной ячейки не выходит за пределы измерительной погрешности. Анализ влияния неточности измерения температуры и давления газа в контрольной и измерительной ячейках, проведенный, например, в [8], показал, что эти погрешности несут существенны по сравнению с влиянием погрешностей, связанных с немонохроматичностью лазерного излучения и погрешностью измерения его длины волны.

Способ напуска	Измеренные значения при 373 К	
	$\gamma, \text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	$\delta, \text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$
I	$0,154 \pm 0,005$	$0,013 \pm 0,003$
II	$0,157 \pm 0,005$	$0,013 \pm 0,003$

Измерения температурной зависимости γ и δ линии поглощения H_2O при уширении воздухом

Модифицированный вариант двухканального ОА спектрометра с температурной ячейкой был использован для измерения температурной зависимости ширины и сдвига линии поглощения H_2O 694,38 нм в воздухе. В интервале температуры от 293 до 373 К были проведены серии измерений γ и δ для следующих, фиксированных с точностью $\pm 0,4$ К, значений температуры: 303, 323, 352, 353, 373 К. Результаты измерений температурной зависимости ширины и сдвига исследуемой спектральной линии, уширенной давлением воздуха, представлены графически на рис. 2, 3. Для обработки экспериментальных данных использовался алгоритм их подгонки к фойгтовскому контуру, предложенный в [9]. В итоге определялись значения коэффициентов уширения и сдвига для каждого значения температуры из упомянутых выше.

Температурная зависимость $\gamma(T)$ для исследованного интервала температур представлялась в виде степенной зависимости, предложенной Бенедиктом и Капланом [10]

$$\gamma(T) = \gamma(T_0) (T_0/T)^n, \quad (1)$$

где $T_0 = 293$ К и аналогично для сдвига

$$\delta(T) = \delta(T_0) (T_0/T)^n, \quad (2)$$

где $\gamma(T_0)$ и $\delta(T_0)$ – значения коэффициентов уширения и сдвига при 293 К.

Среднее значение показателя степени в (1) для исследуемой спектральной линии 694,38 нм (переход $4_{14}-5_{15}$ полосы 103) оказалось равным $n = 0,65 \pm 0,15$, что очень хорошо согласуется с соответствующей величиной показателя $n = 0,60$ для аналогичного перехода $4_{14}-5_{15}$ полосы 301, измеренной в [11]. Среднее значение показателя степени n' в (2) составило $n' = 1,53 \pm 0,15$, что также находится в согласии с [11].

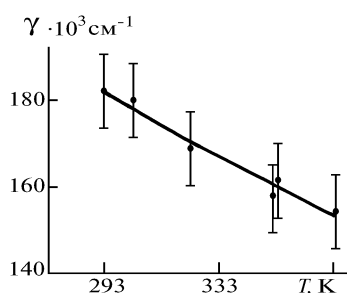


Рис. 2. Зависимость ширины линии поглощения H_2O (694,38 нм) в воздухе от температуры, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ Торр, $P_{\text{возд}} = 760$ Торр

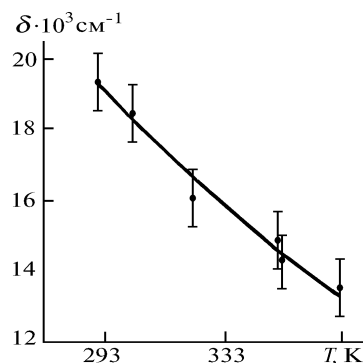


Рис. 3. Зависимость сдвига центра той же линии, уширенной воздухом от температуры, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ Торр, $P_{\text{возд}} = 760$ Торр

Таким образом, модифицированный ОА спектрометр позволяет получать надежную количественную информацию о поведении ширины и сдвигов линий поглощения при изменении температуры в интервале 290–400 К, обеспечивая тем самым решение обратных задач зондирования водяного пара в атмосфере.

Авторы благодарны К.Л. Косицыну за помощь в изготовлении температурной ячейки, а Б.Г. Агееву и Б.А. Тихомирову за консультации при разработке ее конструкции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту 93–05–9389.

1. Zuev V. V., Ponomarev Yu. N., Solodov A. M. et al. // Opt. Lett. 1985. V. 10. P. 318.
2. Быков А. Д., Пономарев Ю. Н., Фирсов К. М. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 9. С. 918–930.
3. Броуэлл Э. В., Гроссман Б. Э., Быков А. Д. и др. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. N 7. С. 675–690.
4. Пономарев Ю. Н., Тихомиров Б. А. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58. С. 947.
5. Коротченко Е. А., Лазарев В. В., Пономарев Ю. Н. и др. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. N 11. С. 1186–1189.
6. Fiegel R. P., Hays P. B., Wright W. M. // Appl. Optics. 1989. V. 28. P. 1401.
7. Лазарев В. В., Пономарев Ю. Н., Стройнова В. Н., Тихомиров Б. А. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 9. С. 900–906.
8. Агеев Б. Г., Пономарев Ю. Н., Тихомиров Б. А. Нелинейная оптико-акустическая спектроскопия молекулярных газов. // Новосибирск: Наука, 1987. 128 с.
9. Belbruno J. J., Zughul M. B., Gelfand J. et al. // J. Mol. Spectr. 1981. V. 87. P. 560.
10. Benedict W. S., Kaplan L. D. // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. P. 388.
11. Grossmann B. E., Browell E. V. // J. Mol. Spectr. 1989. V. 138. P. 562.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
11 мая 1993 г.

V. V. Lazarev, Yu. N. Ponomarev. **Measurements of the Temperature Behavior of the H_2O -Vapor Line Shifts and Broadening with an Optoacoustic Spectrometer.**

A modified dual-channel optoacoustic spectrometer with a pulsed ruby laser, intended for studies of the spectral line contour temperature and pressure behavior is described.

Some test measurements as well as measurements of the temperature behavior of the width and shifts of the H_2O -vapor absorption line at 694,38 nm are conducted, this line being used as reference one when lidar sensing of water vapor in the atmosphere.