

РАСЧЕТНЫЕ И ДИСТАНЦИОННО ИЗМЕРЕННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ν_3 ПОЛОСЫ МЕТАНА И ИХ АНАЛИЗ

Проведены расчетные работы и дистанционное исследование спектра поглощения ν_3 полосы метана в диапазоне длин волн 3,25–3,45 мкм. Рассчитаны временные формы и интенсивности отдельных линий P - и R -ветвей. Проведено сравнение экспериментально измеренных и расчетных спектральных ширин и интенсивностей отдельных линий ν_3 полосы метана. Полученные результаты позволяют найти оптимальные значения оптических параметров зондирующего перестраиваемого параметрического лазерного излучения. Расчетные значения спектральных ширин и интенсивностей отдельных линий ν_3 полосы метана хорошо согласуются с измеренными экспериментальными величинами.

Ключевые слова: дифференциальное поглощение и рассеяние, параметрический генератор света, инфракрасный лидарный комплекс, аналогово-цифровой преобразователь, персональный компьютер.

Введение

Современные методы и лазерные излучения различных частот широко применяются в дистанционном зондировании атмосферных газов. При этом максимальная информация о составе и строении молекул атмосферы, с высоким пространственно-временным разрешением и чувствительностью можно получить лишь методом дифференциального поглощения и рассеяния (ДПР) с использованием перестраиваемого по частоте лазера, имеющего узкую спектральную ширину и высокую мощность излучения.

В методе ДПР, впервые использованным Счетлэндом (1964 г.) [1] сравниваются два обратно рассеянных лазерных импульса, которые приходят один – с максимума линии поглощения исследуемой молекулы, другой – с крыла линии поглощения.

Наилучшие практические результаты в определении концентраций газовых компонент дает метод ДПР в коротковолновой части среднего ИК диапазона длин волн (2,5–14 мкм).

Известно [2; 3], что основные колебательно-вращательные полосы поглощения, интенсивные комбинированные и изолированные частоты молекул практически всех атмосферных газов приходятся именно на ближний и средний ИК диапазоны спектра.

Для зондирования молекул атмосферных газов методом ДПР во многих работах, например [4; 5], было использовано несколько лазерных источников, перекрывающих широкий спектральный диапазон – от УФ до ИК области, что усложняет реализацию такой системы. Кроме того, некоторые газы имеют очень узкие линии поглощения [6], поэтому для их зондирования методом ДПР требуются ИК-лидарные комплексы на основе специфического мощного перестраиваемого лазера с узкой линией излучения и высокой стабильностью генерации. Важной составляющей частью такого лидарного комплекса является широкоапертурная приемно-передающая оптика с высокочувствительным узлом регистрации и обработки информации.

С другой стороны, для проведения измерений в открытой атмосфере необходимо соблюдать требования международных стандартов здравоохранения об использовании лазерного излучения, безопасного для зрения и окружающей среды [7; 8].

В наших предыдущих работах [9; 10] сообщалось о результатах разработки и испытания ИК-лидарного комплекса на основе параметрического генератора света (ПГС). Такой ПГС способен плавно и (или) дискретно перестраивать длину волны излучения в диапазоне 1,41÷4,24 мкм спектра, тем самым он является основой ИК-лидарного

комплекса [11], зондирующего компоненты атмосферы.

В настоящей работе исследованы экспериментально измеренные спектры поглощения ν_3 полосы метана, полученные на ИК-лидарном комплексе.

Проведено вычисление спектральных ширин отдельных линий P - и R -ветвей ν_3 полосы. Расчетные данные сопоставлены с результатами экспериментальных исследований спектров поглощения ν_3 полосы метана.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Первые экспериментальные измерения спектра поглощения на ИК-лидарном комплексе проводились в открытой атмосфере на средней высоте 50 м в ясный, безветренный летний день. Измерения проводились по усреднению 10 импульсов на каждую точку при частоте повторения импульсов лазера 20 Гц. В качестве экспериментально исследуемого и доступного загрязнителя была выбрана молекула метана (CH_4), содержание которой в городской атмосфере соответствует 1,7 ppm. Хорошо известно [12], что из четырех основных колебательно-вращательных полос поглощения метана наиболее интенсивной является валентная колебательная ν_3 полоса. Центральная Q -ветвь ($3\,016\text{ см}^{-1}$) этой полосы попадает в перестраиваемый диапазон излучения параметрического лазера ($1,41\div 4,24\text{ мкм}$). Для измерения концентрации метана с высокой точностью и чувствительностью необходимо было провести предварительные расчетные и экспериментальные работы по измерению спектра пропускания атмосферы в диапазоне длин волн $3,25\div 3,45\text{ мкм}$ с разрешением лучше, чем ширина отдельных линий P -, Q - и R -ветвей ν_3 полосы поглощения метана. Вычисление интенсивностей и частот отдельных линий ν_3 колебательно-вращательной полосы было выполнено в соответствии с решением лидарных уравнений с учетом параметров лидарной системы и атмосферы. Для этой цели в компьютерной среде «MATLAB-6» была создана специальная программа, с помощью которой и прописывались спектры поглощения чистого метана и смеси метана с парами воды.

На рис. 1 приведены расчетный спектр поглощения ν_3 полосы метана на расстоянии 2,2 км и суммарный спектр поглощения CH_4

и H_2O соответственно с учетом ширины излучения зондирующего лазера $3,0\text{ см}^{-1}$ при постоянном сканировании с шагом $0,1\text{ см}^{-1}$. В результате анализа совместно действующих спектров можно прийти к следующим выводам.

1. Область всех отчетливо разрешенных вращательных линий R -ветви находится в глубокой непрозрачной части атмосферы, следовательно, проведение измерения в этом диапазоне длин волн невозможно.

2. Интенсивная неразрешенная центральная Q -ветвь уширена и деформирована из-за доплеровского и столкновительного эффектов. Тем не менее высокая интенсивность позволяет строго определить максимум частоты (ν_0) этой линии. В ИК-лидарной системе эту частоту используют в качестве реперной точки для точного определения длины волны излучения ПГС.

3. С высокой точностью разрешены вращательные линии P -ветви. Видно, что линии, находящиеся в непосредственной близости Q -ветви также находятся в непрозрачной части пропускания атмосферы. Начиная с длин волн $\lambda \geq 3,4\text{ мкм}$ вращательные линии P -ветви проявляются. Однако формы этих линий ($P7$, $P9$) также сильно деформированы, разрешить центральную часть от крыльев можно только условно.

Достаточно изолирована вращательная линия $P10$, отчетливо и строго определены центр и крылья линии, поэтому основные измерения методом ДПР в реальной атмосфере можно произвести на этой линии.

Результаты экспериментальных измерений спектров поглощения в диапазоне длин волн $\lambda = 3,25\text{--}3,45\text{ мкм}$ приведены на рис. 2.

Спектр поглощения, показанный на рис. 2, а, был получен после прохождения перестраиваемого с шагом сканирования $0,1\text{ см}^{-1}$ и спектральной шириной $0,7\text{ см}^{-1}$ излучения ПГС через кювету с метаном чистотой 90 % и в стандартных условиях. На рис. 2, б приведен экспериментально измеренный спектр поглощения реальной атмосферы. Основными поглотителями излучения в этом диапазоне считаются CH_4 и H_2O .

Для измерения концентрации атмосферного метана длина волны первого импульса излучения ПГС устанавливается на максимум поглощения линии $P10$ (ν_{\max}), а следующий импульс – дискретно перестраивается на нулевой уровень этой линии (ν_{\min}).

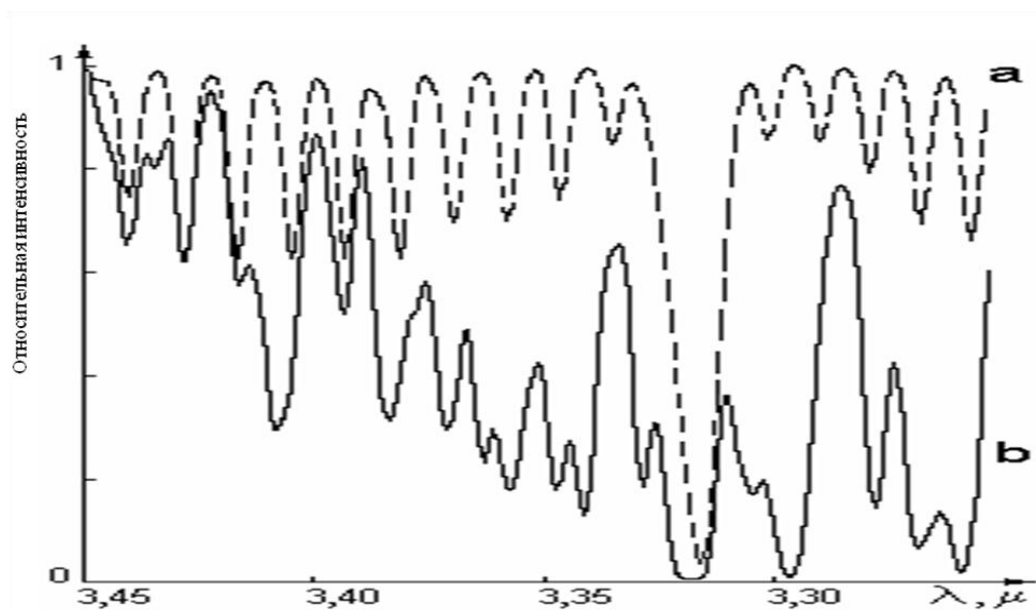


Рис. 1. Расчетные спектры поглощения CH_4 (a) и $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ (b)

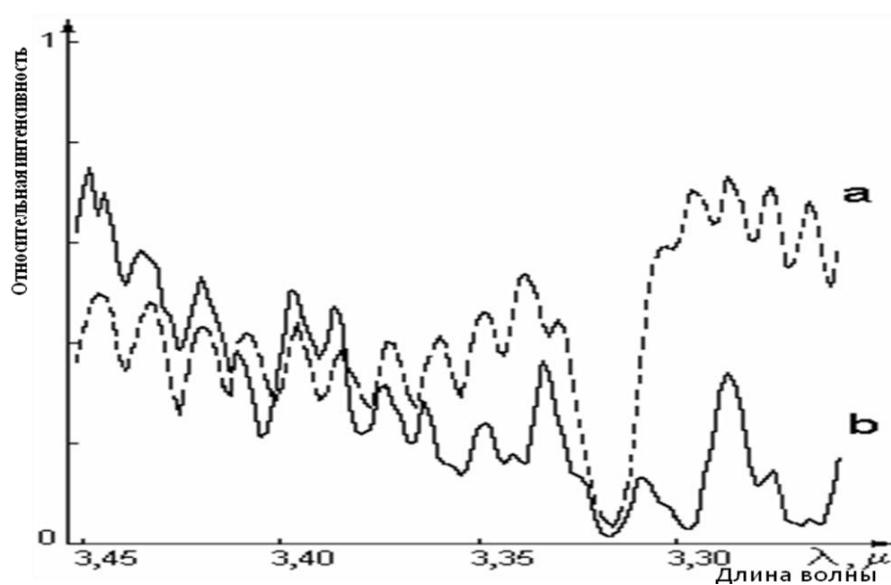


Рис. 2. Измеренные спектры поглощения CH_4 (a) и атмосферы на расстоянии 2 200 м (b)

Обратно рассеянные сигналы от этих частот поступают на криогенный InSb фотодетектор, оцифровываются в АЦП и относительные спектры выводятся на экран монитора ПК.

Результаты обработки экспериментального и расчетного спектров приведены в табл. 1.

Отметим высокое совпадение соответствующих центральных частот расчетного ($\nu_{0(\text{расч.})}$) и экспериментального ($\nu_{0(\text{экс.})}$) спектров, отдельных линий P -, Q - и R -ветвей ν_3 полосы метана. Точность совпадения не хуже $\pm 0,13\%$.

Спектрального смещения ν_3 полосы метана, обусловленного скоростью направленного движения газа в атмосфере, не наблюдается, так как во время проведения измерений стояла безветренная погода. Вместе с тем из экспериментального спектра (см. рис. 2) видно, что Q -ветвь и отдельные линии P -ветви уширены. Это можно объяснить как доплеровским уширением (температурное влияние), так и влиянием паров воды и аэрозольных частиц (столкновительное уширение). Последние факторы сказываются и на разбросе соответствующих значений относительных интенсивностей при сравнении расчетного (I_P/I_Q)_{расч.} и экспериментального спектров (I_P/I_Q)_{экс.}

По интенсивностям этих сигналов, согласно [13], была вычислена минимально допустимую концентрацию метана в открытой атмосфере:

$$N_{\text{min}} = \frac{1}{2\Delta\sigma \Delta R} \ln \left[1 + \frac{1}{C/III_{\text{min}}} \right],$$

где $C/III(R)$ – отношение сигнал / шум на расстоянии R от лидара; $\Delta\sigma(\nu) = \sigma(\nu_{\text{max}}) - \sigma(\nu_{\text{min}})$ – дифференциальное сечение на максимуме и на минимуме поглощения данной молекулы; ΔR – протяженность области зондирования.

Таким образом, расчетная величина минимальной концентрации метана в открытой атмосфере не превышает 1 ppm, что подтверждается экспериментальными измерениями.

Заключение

Результаты полученных экспериментальных измерений показывают, что чувствительность данной ИК-лидарной системы по измерению интегральной концентрации метана не хуже 1 ppm.

Возможности лазерного зондирования атмосферы не ограничиваются измерениями метана. В спектральном диапазоне ИК-лидара расположены полосы поглощения молекул различных углеводородов, аммиака, формальдегида, двуокиси углерода и ряда других химических соединений, в том числе биологически агрессивных молекул, взрывчатых и наркотических веществ.

Плавная перестройка длины волны излучения лазера позволяет осуществлять спектральный контроль над этими примесями в атмосфере.

Таблица 1

Расчетный и экспериментальный спектры поглощения атмосферы в диапазоне длин волн 3,25–3,45 мкм на расстоянии до 2,2 км

| Ветвь | $\Delta\nu_P$, см ⁻¹ | $\Delta\nu_{\text{экс.}}$, см ⁻¹ | $\Delta\nu_{\text{см.}}$, см ⁻¹ | $\nu_{0(\text{расч.})}$, см ⁻¹ | $\nu_{0(\text{экс.})}$, см ⁻¹ | $I_{\text{расч.}}$, отн. ед. | $I_{\text{экс.}}$, отн. ед. |
|-------|-------------------------------------|---|--|---|--|----------------------------------|---------------------------------|
| Q | 5,2 | 7,79 | 2,59 | 3015,9 | 3014,6 | 0,91 | 0,63 |
| $P1$ | 3,2 | – | – | 2999,76 | 3008,14 | 0,13 | – |
| $P2$ | 4,46 | – | – | 2987,62 | 2995,3 | 0,24 | 0,075 |
| $P3$ | 3,79 | 5,08 | 1,29 | 2976,19 | 2981,25 | 0,27 | 0,094 |
| $P4$ | 3,78 | 3,785 | 0,05 | 2969,86 | 2970,49 | 0,27 | 0,074 |
| $P5$ | 4,37 | 5,01 | 0,64 | 2957,35 | 2959,8 | 0,34 | 0,188 |
| $P6$ | 3,11 | 6,21 | 3,10 | 2947,37 | 2948,61 | 0,34 | 0,014 |
| $P7$ | 3,085 | 4,93 | 1,85 | 2937,47 | 2936,24 | 0,34 | 0,28 |
| $P8$ | 3,67 | – | – | 2926,16 | 2931,31 | 0,34 | 0,19 |
| $P9$ | 3,64 | 4,85 | 1,21 | 2914,82 | 2910,61 | 0,36 | 0,14 |
| $P10$ | 3,62 | 4,83 | 1,21 | 2906,94 | 2905,77 | 0,19 | 0,19 |

Список литературы

1. Scotland R. M. Some Observation of the Vertical Profile of Water Vapor by a Laser Optical Radar // Proc. 4th Symposium of Remote Sensing of the Environment 12–14 April 1966. Ann Arbor, 1966. P. 273–283.
2. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М., 1962.
3. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987.
4. Кабанов М. В., Андреев Ю. М., Гейко П. П. Мониторинг эмиссии антропогенного и природного метана / Докл. II Междунар. конф. по сокращению эмиссии метана. Новосибирск, 2000. 800 с.
5. Takiya Nayuki, Tetsuo Fucuchi et al. Sum-Frequency Generation System for Differential Absorption Lidar Measurement of Atmospheric Nitrogen Dioxide //, Appl. Opt. 2000. Vol. 41. No. 18. P. 3659–3664.
6. Лазерный контроль атмосферы / Под ред. Э. Д. Хинкли. М., 1979. 416 с.
7. Lasers and Optical Radiation Environmental Health Criteria. Geneva, 1982.
8. Koehner W. Solid State Laser Engineering. Berlin: Springer Verlag, 1999.
9. Apresyan G. M., Ayrapetyan V. S., Sargsyan T. K., Sargsyan K. R. Tunable OPO for Differential Absorption LIDARs. LAT 2002. M., 2002. 89 p.
10. Айрапетян В. С. и др. ИК – ПГС с плавной и скачкообразной перестройкой длины волны // Докл. V Междунар. конф. «Лазерная Физика-2005», 11–14 октября 2005 г. Аштарак, 2005.
11. Ayrapetyan V. S., Hakobyan A. V., Apresyan G. M., Poghosyan E. M., Sargsyan T. K. IR Lidar Based on OPO // Proc. SPIE. Twelfth Joint International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics / Atmospheric Physics. Tomsk, 2005. Vol. 6160. P. 708–713.
12. Barnes W. L., Susskind F. J., Hunt R. H., Plyler E. K. Measurement and Analysis of the ν_3 Band of Methane // The Journal of Chemical Physics. 1972. Vol. 56. No. 10. P. 5160–5172.
13. Murrey E. R., Byer R. L. Remote Measurements of Air Pollutants // SRI International Report. N. Y., 1980.

Материал поступил в редколлегию 03.05.2009

V. S. Airapetyan

**THE SETTLEMENT AND REMOTE - MEASURED SPECTRA
OF ABSORPTION OF ν_3 BANDS OF METHANE AND THEIR ANALYSIS**

It is lead settlement works and remote research of a spectrum of absorption of ν_3 bands of methane in a range of lengths of waves 3.25–3.45 microns. Time forms and intensity of separate lines *P*- and *R*-branches are calculated. Comparison of experimentally measured and settlement spectral width and intensity separate lines of ν_3 strips of methane is lead. The received results allow finding optimum values of optical parameters of probing tunable parametrical laser radiation. Settlement values of spectral width and intensity separate lines of ν_3 bands of methane it will well be coordinated with the measured experimental sizes.

Keywords: differential absorption and scattering, optical parametric oscillator, infrared lidar complex, analog-digital converter, personal computer.