

УДК 535.341.08

## Учет селективного и неселективного поглощения водяным паром и озоном при зондировании атмосферного органического аэрозоля ИК-лидаром на основе CO<sub>2</sub>-лазера

А.В. Климкин, Г.П. Коханенко, Т.Е. Кураева,  
Ю.Н. Пономарев, И.В. Пташник\*

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

Поступила в редакцию 7.10.2021 г.

Проведен анализ информации о влиянии селективного и неселективного поглощения молекулами атмосферы на характеристики излучения, рассеянного атмосферным аэрозолем при наличии в нем органических соединений. Определены длин волн, на которых сигнал обратного рассеяния превышает уровень суммарного поглощения.

*Ключевые слова:* спектр обратного рассеяния, атмосферное молекулярное поглощение; backscatter spectrum, atmospheric molecular absorption.

### Введение

Вопрос обнаружения и определения по различным признакам органического аэрозоля (ОА) становится все более актуальным для широкого круга задач, связанных с экологией, медициной, обеспечением безопасности человека и окружающей среды. Особенно это касается методов и средств обнаружения ОА в режиме реального времени как на открытых пространствах, так и в закрытых помещениях. Под ОА мы подразумеваем растворенные в воде молекулы органического вещества; переносимые по воздуху твердые частицы, полученные из биологических организмов [1]; фрагменты биологических материалов.

Разработано множество методов обнаружения и исследования ОА, связанных с забором пробы из воздуха и ее последующим анализом: анализ упругого рассеяния, флуоресцентная спектроскопия, спектроскопия комбинированного рассеяния, масс-спектрометрия, эмиссионная спектрометрия, микроскопия и голография [2]. Однако все больший интерес в научной среде вызывают приборы, основанные на методах дистанционного зондирования ОА. Их основные преимущества перед детекторами, работающими в непосредственном контакте с анализируемой средой, — способность сканировать большие

площади с больших расстояний, высокое пространственное разрешение и работа в режиме реального времени. Количественные и качественные измерения свойств ОА в основном обеспечиваются активными методами дистанционного зондирования — лидарами [3]. УФ-лидары на основе лазерно-индуцированной флуоресценции оказались наиболее подходящими и чаще всего используются для обнаружения ОА [2, 4]. Так же в длинноволновом ИК-диапазоне (LWIR) для обнаружения и исследования ОА успешно применяются лидары на основе дифференциального поглощения и дифференциального рассеяния [5].

На последнем явлении основано дистанционное зондирование с использованием метода дифференциального рассеяния (МДР). Если диапазон изменения длин волн зондирования небольшой, но в нем имеются выраженные полосы поглощения вещества аэрозоля, то по спектру обратного рассеяния возможно обнаружение этого вещества. Это дает основание применять МДР для обнаружения известных органических примесей в природном и антропогенном аэрозоле. Наиболее подходящими для реализации МДР в настоящее время являются CO<sub>2</sub>-лазеры с диапазоном перестройки длины волны 9–11 мкм, в котором наблюдаются полосы поглощения многих органических веществ.

Необходимо учитывать, что при изменении мнимой части показателя преломления (например, при добавлении поглощающего вещества в водяную каплю) будет изменяться и его действительная часть. Для больших частиц ( $r \geq 10$  мкм) даже малые изменения в показателе преломления существенно влияют

\* Антон Владимирович Климкин (anton@iao.ru); Григорий Павлович Коханенко (kokh@iao.ru); Татьяна Еремеевна Кураева (kte@iao.ru); Юрий Николаевич Пономарев (yurion@iao.ru); Игорь Васильевич Пташник (piv@iao.ru).

на эффективность обратного рассеяния. Точность имеющихся в литературе данных недостаточна для предварительного (*a priori*) расчета коэффициентов обратного рассеяния аэрозолей. Поэтому для развития МДР необходимы обширные натурные измерения и сложная математическая обработка результатов с использованием алгоритмов машинного обучения.

## Постановка задачи

В качестве источника излучения в лидарах используется лазер. Проходя через атмосферу, лазерное излучение ослабляется, в том числе компонентами самой атмосферы. Ослабление ИК-излучения с длиной волны 9–11 мкм определяется в основном двумя причинами: аэрозольным рассеянием и поглощением парами воды. Были проанализированы литературные источники [6–9], данные из которых позволили провести математическое моделирование и расчеты поглощения водяным паром излучения в LWIR-диапазоне.

Степень поглощения излучения лазера молекулами воды на трассе зондирования представляется как сумма селективного (величина которого зависит от частоты) поглощения на линиях мономера (одиночной молекулы) водяного пара и неселективного поглощения (континуальное поглощение [10]), вклад в которое вносит также поглощение димерами воды.

Расчет селективного вклада линий мономера производится при помощи метода [11], согласно которому локальный вклад спектральных линий  $\Sigma \tau_{\text{lines}}(v - v_i)$  представляется как совокупный вклад линий мономера воды в пределах  $25 \text{ см}^{-1}$  от центра каждой линии, рассчитанный *line-by-line* на основе контура Фойгта [12] с использованием спектральных параметров линий из HITRAN2016 [13].

Величина континуального поглощения вычисляется согласно наиболее широко используемой в атмосферных приложениях полуэмпирической модели MT\_CKD, программный код которой находится в свободном доступе [14, 15]. Изначально модель MT\_CKD строилась на основе экспериментального континуума, который определялся как разница между полным коэффициентом поглощения и локальным вкладом линий поглощения. Получившаяся разность аппроксимируется аналитическим выражением, единым для всего спектрального диапазона, где есть полосы поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, величина континуального поглощения рассчитана по всему спектру водяного пара, хотя параметры расчета подбирались для ограниченного набора экспериментальных данных, в основном в интервалах  $3 \div 5$  и  $8 \div 12$  мкм.

## Расчет

Нами произведен расчет полного поглощения водяного пара в воздухе для комнатной температуры и парциального давления водяного пара 5; 10; 15,6 мб при полном давлении атмосферы в 1000 мб, что соответствует концентрации 0,5; 1; 1,56%.

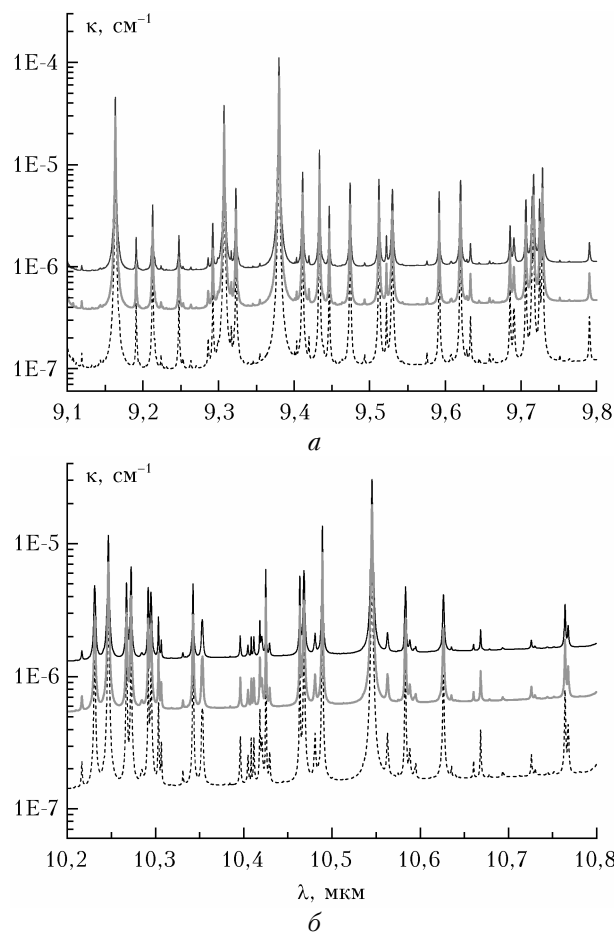


Рис. 1. Рассчитанный полный коэффициент поглощения водяным паром при уширении воздухом для  $T = 292 \text{ К}$  при парциальном давлении водяного пара 5 (пунктирная кривая), 10 (серая кривая), 15,6 мб (черная кривая)

На рис. 1 показан расчет для двух спектральных диапазонов, в которых находятся рассматриваемые линии генерации  $\text{CO}_2$ -лазера.

Поскольку в атмосферных условиях концентрация водяного пара оценивается в 1–2,5% [16], расчет с концентрацией 1,56% представляется наиболее приближенным к средним атмосферным условиям на поверхности Земли на уровне моря. На рис. 2 вместе со значениями полного поглощения показана доля континуального поглощения.

На рис. 3 представлены рассчитанные величины полного коэффициента поглощения и значения полного коэффициента поглощения для отдельных частот, соответствующих линиям генерации  $\text{CO}_2$ -лазера.

Еще один изменяющийся в зависимости от различных природных и антропогенных факторов компонент атмосферы – это озон. Поскольку он играет основную роль в поглощении излучения в УФ-области, были проведены расчеты и для LWIR. Модель континуума MT\_CKD также включает параметризацию континуального поглощения другими атмосферными газами [14], поэтому описанная выше методика была применена для предварительного расчета полного поглощения озоном в рассматриваемых

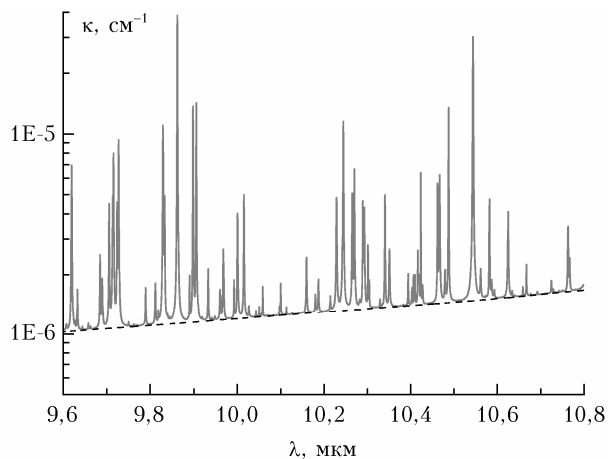


Рис. 2. Рассчитанный полный коэффициент поглощения водяным паром при уширении воздухом для  $T = 292$  К при парциальном давлении водяного пара 15,6 мб (сплошная кривая); континуальное поглощение (пунктирная кривая)

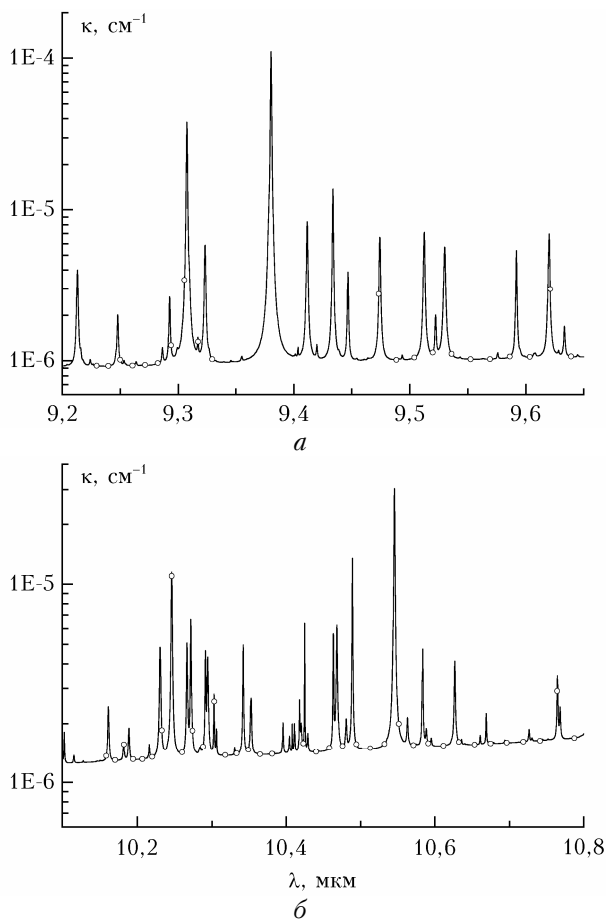


Рис. 3. Рассчитанный полный коэффициент поглощения водяным паром при уширении воздухом для  $T = 292$  К при парциальном давлении водяного пара 15,6 мб (1,56%) (сплошная кривая); точки — значения в частотах, соответствующих лазерным линиям

спектральных диапазонах (рис. 4). При расчете парциальное давление озона равнялось 10 мб при полном давлении атмосферы в 1000 мб, что соот-

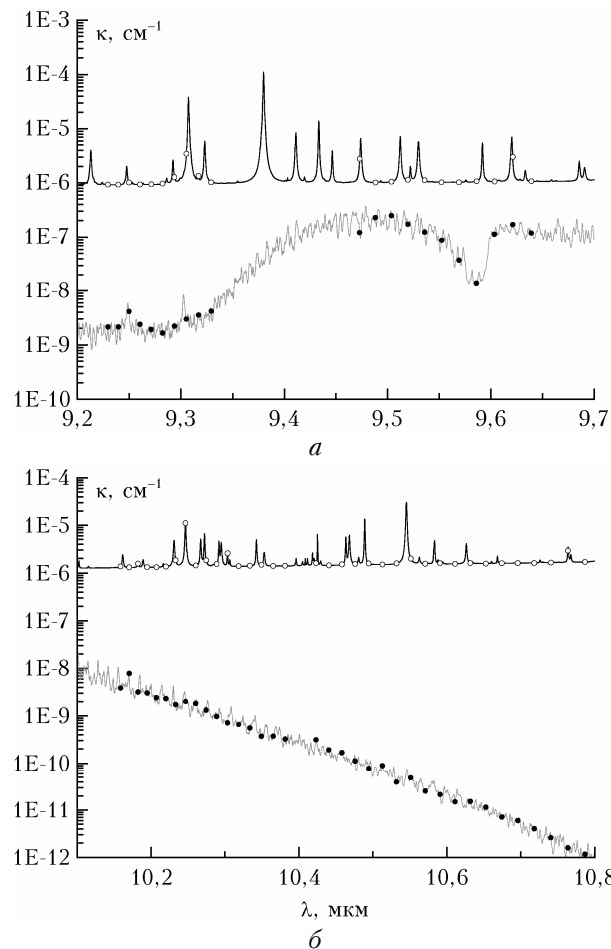


Рис. 4. Рассчитанный полный коэффициент поглощения озона при уширении воздухом для  $T = 292$  К (концентрация 1%) (серая кривая) в сравнении с полным коэффициентом поглощения водяным паром (концентрация 1,56%) (черная кривая); точки — значения в частотах, соответствующих лазерным линиям

ответствует концентрации озона, равной 1%, — верхней границе содержания естественного озона в атмосфере.

## Заключение

Результаты выполненных расчетов показывают, что при проведении измерений лидарными методами в LWIR-области с использованием  $\text{CO}_2$ -лазера необходимо учитывать поглощение излучения парами воды. Различия в коэффициентах поглощения для различных линий генерации лазера могут приводить к искажению результатов дистанционных измерений спектров обратного рассеяния ОА в зависимости от концентрации паров воды в атмосфере. Особенно это актуально при зондировании на длинных дистанциях (от 1 до нескольких километров) и проведении измерений при высокой влажности. Для интервала вблизи 9 мкм на частотах, соответствующих линиям генерации  $\text{CO}_2$ -лазера, при условиях, приближенных к атмосферным, необходимо учитывать не только вклад поглощения водяным

паром, но и вклад поглощения озонном. Для интервала вблизи 10 мкм такой необходимости нет, поскольку величина поглощения озонном меньше величины поглощения водяным паром, по крайней мере, на два порядка.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН (проект № 121031500340-6).

1. Després V.R., Huffman J.A., Burrows S.M., Hoose C., Safatov A.S., Buryak G., Fröhlich-Nowoisky J., Elbert W., Andreae M.O., Pöschl U., Jaenicke R. Primary biological aerosol particles in the atmosphere: A review // *Tellus B*. 2012. V. 64, N 1. P. 15598.
2. Huffman J.A., Perrin A.E., Savage N.J., Clot B., Crowley B., Tummon F., Shoshanin O., Damit B., Schneider J., Sivaprakasam V., Zawadowicz M.A., Crawford I., Gallagher M., Topping D., Doughty D.C., Hill S.C., Pan Y. Real-time sensing of bioaerosols: Review and current perspectives // *Aerosol Sci. Technol.* 2020. V. 54, N 5. P. 465–495.
3. *Measures R.M.* Laser Remote Sensing: Fundamentals and Applications. Malabar. Florida, USA: Krieger publishing company, 1992. 510 p.
4. Gritsuta A.N., Klimkin A.V., Kokhanenko G.P., Kuryak A.N., Osipov K.Yu., Ponomarev Yu.N., Simonova G.V. Mobile multi-wavelength aerosol lidar // *Int. J. Remote Sens.* 2018. V. 39, N 24. P. 9400–9414.
5. Laser based stand-off detection of biological agents // Final Report of Task Group SET-098/RTG-55, NATO, RTO, 2010. DOI: 10.14339/RTO-TR-SET-098.
6. Grant W.B. Water vapor absorption coefficients in the 8–13 mm spectral region: A critical review // *Appl. Opt.* 1990. V. 29, N 4. P. 451–462.
7. Hinderling J., Sigrist M.W., Kneubuhl F.K. Laser-photoacoustic spectroscopy of water-vapor continuum and line absorption in the 8 to 14 mm atmospheric window // *Infrared Phys.* 1987. V. 27, N 2. P. 63–120.
8. Wallin S., Pettersson A., Ostmark H., Hobro A. Laser-based standoff detection of the explosives: A critical review // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. V. 395. P. 2590274.
9. Loper G.L., O'Neill A.M., Gelbwachs J.A. Water-vapor continuum CO<sub>2</sub> laser absorption spectra between 27 °C and –10 °C // *Appl. Opt.* 1983. V. 22, N 23. P. 3701–3710.
10. Hettner G. Infrared absorption spectrum of water vapour // *Ann. Phys.* 1918. N 55. P. 476–496.
11. Мицель А.А., Пташник И.В., Фирсов К.М., Фомин Б.А. Эффективный метод полнейного счета пропускания поглощающей атмосферы // *Оптика атмосф. и океана*. 1995. Т. 8, № 10. С. 1547–1551.
12. Rautian S.G. Universal asymptotic spectral line profile at small Doppler broadening // *Opt. Spectrosc.* 2001. V. 90, N 1. P. 30–40.
13. 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., Hartman J.-M., Jolly A., Johnson T.J., Karmn T., Kleiner I., Kyuberis A.A., Loose 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, Sung K., Starikova E., Tashkun S.A., Vander Auwera J., 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.
14. 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. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 2012. V. 370. P. 2520–2556.
15. Saha K. The Earth's Atmosphere: Its Physics and Dynamics. Springer Science & Business Media, 2008. 367 p. P. 10.

A.V. Klimkin, G.P. Kokhanenko, T.E. Kuraeva, Yu.N. Ponomarev, I.V. Ptashnik. **Consideration of selective and nonselective absorption by water vapor and ozone when sounding atmospheric organic aerosol with a CO<sub>2</sub> laser based IR lidar.**

The effects of selective and non-selective absorption by atmospheric molecules on the characteristics of radiation scattered by atmospheric aerosol in the presence of organic compounds in the latter are analyzed. The wavelengths at which the backscattered signal exceeds the total absorption are determined.