

УДК 621.373.826 + 543.42

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СХЕМ ДЛЯ ДИСТАНЦИОННОГО ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРОКСИЛА В СТРАТОСФЕРЕ

И. Н. Князев

*Рассмотрены оптимальные схемы одноступенчатого лазерного возбуждения радикала  $OH$  для высокочувствительного дистанционного измерения концентрации гидроксила в стратосфере. Показана возможность использования в измерениях слабой полосы гидроксила  $(0,1)$  в области спектра 348 нм.*

В настоящее время не найдено подходов к измерению концентрации гидроксила во всей толще атмосферы [1 – 5] несмотря на особую роль  $OH$  в экологически важных физико-химических процессах, определяющих способность атмосферы к самоочищению [6]. Среди многочисленных причин такой ситуации на первом плане стоит экстремально низкая концентрации  $OH$  в реальной атмосфере [7].

В связи с разработкой высокочувствительного наземного лидара для измерения концентрации  $OH$  в атмосфере методом лазерно-индуцированной флуоресценции, в данной работе проведено сравнительное рассмотрение схем возбуждения радикала  $OH$ , пригодных для практического использования в  $OH$ -лидаре.

Если принять во внимание по два нижних колебательных уровня основного  $X^2\Pi$  и возбужденного электронного  $A^2\Sigma$  состояния радикала  $OH$  (спектроскопические данные по радикалу  $OH$  см. в [8]), то возможны следующие схемы одноступенчатого возбуждения гидроксила с регистрацией флуоресценции с уровня  $A_{v=0}$ : возбуждение  $OH$  на переходе  $(1,0)$  в области 282 нм с последующей  $V-V$  релаксацией с уровня  $A_{v=1}$  на уровень  $A_{v=0}$  и флуоресценцией на переходе  $(0,0)$  в области 308 нм (введем краткое обозначение этой схемы – 282/308 нм), а также схемы 308/310 нм, 310/308 нм (возбуждение и регистрация флуоресценции в пределах одной полосы  $(0,0)$ ) и схема 308/347 нм. Последняя

схема никогда не рассматривалась из-за крайней малости фактора Франка-Кондона для полосы (0,1). Схема 282/308 нм, наоборот, широко использовалась в предыдущих работах.

Для сравнительной характеристики различных схем одноступенчатого возбуждения гидроксила рассмотрим следующие параметры, зависящие от колебательных и вращательных квантовых чисел верхнего и нижнего уровней  $OH$  на рассматриваемом переходе и входящие соответственно в выражения для интенсивности флуоресцентного, рассеянного лазерного и солнечного излучения на входе системы регистрации, а также в выражение для лазерно-индуцированной концентрации гидроксила в зоне измерений:

$$i_J = E\sigma_{v'J',v''J''}\delta_{J''}\varphi T_L T_f \eta_f \Theta \quad (1)$$

$$i_R = E(d\sigma_R/d\Omega) T_L T_R \eta_R \quad (2)$$

$$i_S = I_S \Delta\lambda \eta_f (d\sigma_R/d\Omega) \int f(\nu, h, \zeta) \quad (3)$$

$$d = ET_L \sigma_{0z} \chi(\lambda, T) \quad (4)$$

$$G_d = i_f / (i_R i_S d) \quad (5)$$

$$G_n = i_f / (i_R d). \quad (6)$$

В (1) – (6)  $E$  – энергия лазерного импульса,  $\sigma$  – сечение оптического перехода,  $\delta$  – доля молекул на нижнем вращательном уровне,  $\varphi$  – квантовая эффективность флуоресценции с учетом тушащих столкновений,  $T_L, T_f$  – пропускание атмосферы для лазерного и флуоресцентного излучения,  $\eta_f, \eta_R$  – пропускание набора спектрально-селективных фильтров для флуоресцентного (в пике пропускания) и рэлеевского рассеянного лазерного излучения,  $\Theta$  – относительная доля флуоресцентного излучения, пропускаемая эквивалентным набором фильтров с  $\eta_f = 1$ ,  $d\sigma_R/d\lambda$  – эффективное дифференциальное сечение рэлеевского рассеяния для сухого воздуха,  $I_S$  – интенсивность прямого солнечного излучения вне атмосферы,  $\Delta\lambda$  – спектральная ширина пика пропускания набора спектральных фильтров, выражение для интеграла в (3) приведено в работе [9],  $\sigma_{0z}$  – оптическое сечение поглощения для озона,  $\chi$  – квантовый выход образования атома кислорода в состоянии  $^1D$  при диссоциации озона под действием зондирующего лазерного излучения. Параметр  $G$  характеризует "качество" схемы для дневных ( $d$ ) и ночных ( $n$ ) измерений.

Т а б л и ц а

## Параметры схем одноступенчатого возбуждения гидроксила

Параметр	282/308 нм	310/308 нм	308/310 нм	308/347 нм
Поглощающий переход	$Q_1(1)(1,0)$	$P_1(5)(0,0)$	$Q_1(1)(0,0)$	$Q(2)(0,0)$
$\sigma$ ; оптич. сечен., $см^2$	$1,21 \cdot 10^{-15}$	$3,41 \cdot 10^{-15}$	$3,81 \cdot 10^{-15}$	$4,79 \cdot 10^{-15}$
$\sigma_{J,J''}(271 K)$	0,11	0,018	0,11	0,106
Квант. эффективн. $\varphi$	0,16	0,57	0,57	$2,1 \cdot 10^{-3}$
$\lambda_f - \lambda_r$ , нм	26	-2,4	2,9	39
$\eta_f$	0,5	0,24	0,24	0,5
$\Theta$	-	0,73	0,52	1
Пропуск. атмосф. $T_f$	-	0,14	0,156	0,51
Энергия лаз. имп., Дж	0,03	0,03	0,1	0,1
$\sigma_{O_2}$ , $10^{-19} см^2$	30	0,9	1,2	1,2
$\chi_f$	1	0,42	0,68	0,24
$i_f$	(3,2)	4,02 (1,84)	65,1 (29,8)	3,8 (0,53)
$i_R$	(0,115)	3,83 (1,57)	10,6 (5,4)	0,53 (0,27)
$i_S$	2,6	2,15	3,1	27
$d$	(90)	0,18 (1,13)	1,14 (8,16)	1,14 (8,16)
$G_d$	(0,12)	2,71 (0,48)	1,74 (0,22)	0,23 ( $8,9 \cdot 10^{-3}$ )
$G_n$	(0,31)	5,83 (1,04)	5,39 (0,68)	6,29 (0,24)

В таблице приведены упомянутые параметры и некоторые вспомогательные данные для вертикальных трасс для высоты зондирования 50 км и для гипотетического случая коротких трасс ( $T_L = T_R = T_f = 1$ ), для которых можно провести сравнение параметров для всех рассматриваемых схем (приведено в скобках). В таблице использованы численные данные из работ [8, 10 - 12].

Как видно из таблицы, для идеализированного случая коротких трасс предпочтительно использование схемы 310/308 нм, которая обеспечивает минимальный уровень концентрации лазерно-индуцированного ОН при сигнале флуоресценции лишь в 1,7 раза меньше, чем для наиболее широко используемой схемы 282/308 нм. Несколько хуже общие характеристики (параметры  $G_d$  и  $G_n$ ) для схемы 308/310 нм, хотя сигнал флуоресценции для этой схемы максимален.

Для вертикальных трасс зондирования для высот более 10 км схема 282/308 нм не годится из-за сильного поглощения лазерного излучения атмосферным озоном. Что касается трех остальных рассматриваемых схем, то схема 310/308 нм обеспечивает

минимальный уровень концентрации лазерно-индуцированного гидроксидла при наилучшем общем параметре  $G_d$  для дневных измерений. Максимальный сигнал флуоресценции может быть получен для схемы 308/310 нм при использовании высококачественных узкополосных фильтров для подавления рассеянного рэлеевского лазерного излучения.

Заметный сигнал с наилучшим общим параметром для ночных измерений  $G_n$  может быть получен для схемы 308/348 нм с регистрацией флуоресценции на слабом переходе (0,1). Эта схема может оказаться более приемлемой для ночных измерений стратосферного гидроксидла из-за гораздо меньших требований к набору спектральных фильтров в системе регистрации лидара, так как спектральный интервал между рэлеевской компонентой лазерного рассеяния и флуоресценцией для этой схемы в 13 раз больше, чем, например, для схемы 308/310 нм.

Работа проводится по проекту РФФИ N 95-05-14774.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Wang C. C., Davis L. I., Wu C. H. et al., *Science*, **189**, 797 (1975).
- [2] Hard T. M., O'Brien J. O., and Cook T. B. *J. Appl. Phys.*, **51**, 3459 (1980).
- [3] Heaps W. S., McGee T. J. *J. Geophys. Res.*, **90**, 7913 (1985).
- [4] Stimpfle R. M., Lapson L. B., Wennberg P. O., and Anderson J. G. *Geophys. Res. Lett.*, **16**, 1433 (1989).
- [5] Brune W. H., Stevens P. S., and Mather J. H. *Proc. Conf. on Atmospheric Chemistry (Nashville, Tennessee, Am. Meteorolog. Soc. Boston)*, p. 116 (1994).
- [6] Weinstock B. and Niki H. *Science*, **176**, 290 (1972).
- [7] Lu Y., Khalil M. A. *Tellus*, **44B**, 106 (1992).
- [8] Dieke G. H., Crosswhite H. M. *JQSRT*, **2**, 97 (1962).
- [9] McCartney E. F. *Optics of the Atmosphere* (Wiley, New York, 1977).
- [10] Copeland R. A., Jeffries J. B., and Crosley D. R. *Chem. Phys. Lett.*, **138**, 425 (1987).
- [11] Wysong I. J., Jeffries J. B., and Crosley D. R. *J. Chem. Phys.*, **92**, 5218 (1990).
- [12] Smith J. P. and Crosley D. R. *J. Geophys. Res.*, **95**, 16427 (1990).