

Diss. ETH No. 8133

LASER-PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY OF WATER-VAPOR CONTINUUM
AND LINE ABSORPTION IN THE 8 TO 14 μm ATMOSPHERIC WINDOW

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, ZUERICH

for the degree of

Doctor of Natural Sciences

presented by

JÜRIG HINDERLING

Dipl. Phys. ETH

born May 24, 1957

citizen of Schlatt/ZH

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. F.K. Kneubühl

Prof. Dr. A. Bauder

1986

Summary

Water vapor dominates the absorption of radiation of the lower terrestrial atmosphere in the 3-5 μm and 8-14 μm infrared spectral windows. Throughout these wavelength regions water vapor exhibits a continuum absorption as well as a number of weak absorption lines. In spite of many efforts, the basic absorption mechanisms of both, continuum and single line absorption, have not been completely deciphered. Therefore, we have devoted our investigations to the controversial water-vapor absorption within the 8 to 14 μm atmospheric windows.

After a brief review of the various experimental techniques that have been applied to determine the weak absorption of water vapor, we discuss the characteristics of photoacoustic spectroscopy which we have used for our laboratory measurements. Thus, we present different types of photoacoustic detectors and report on our own studies on the water-vapor line and continuum absorption at selected CO_2 -laser wavelengths.

With respect to the single-line absorption, we have succeeded to assign four weak absorption lines which occur at the CO_2 -laser emissions 10P(40), 10R(20), 9P(38) and 9R(36). On the basis of our experimental and numerical results, the lines are identified as pure rotational transitions of the H_2O molecule in the vibrational ground state. The measured absorption coefficients as well as the experimentally derived energies of the lower rotational states agree well with predictions.

In addition to the study of the water-vapor line absorption, we have determined the dependence of the continuum absorption on the water-vapor partial pressure over the wide temperature range between $+70^\circ\text{C}$ and -20°C . The measured negative temperature coefficient of the continuum is consistent with both, monomer-line-shape and water-dimer models, yet not with predictions of larger water clusters. With the assumption that the continuum is exclusively due to dimer absorption, we have derived a cross section of $2.60 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{mol}$ and a total electronic-binding energy of -6.31 kcal/mole for the translinear water dimer.

Our experiments performed with supersaturated water vapor indicate that under conditions of high relative humidity with saturation ratios $S > 1$, collision broadening of distant strong lines as well as water dimer absorption contribute to the continuum. However, the dimer absorption corresponds to a cross section of only $< 0.95 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{mol}$ which is an order of magnitude too small to cause a significant contribution to the continuum absorption at ambient atmospheric conditions.

With regard to the influence of nonequilibrium dimers or larger water clusters, we have investigated the effect of UV-radiation on the 8-14 μm infrared absorption of water vapor, buffered either with N_2 or with synthetic air. The observed UV-induced changes of the absorption spectra are explained by UV-photodissociation of H_2O molecules and by UV-initiated ozone production. The spectra give no evidence in favor of a cluster model.

Finally, we have compared our measured water-vapor spectra with the transmission models incorporated in LOWTRAN 6 as well as with HITRAN calculations. We have found that the continuum model of the LOWTRAN code yields a stronger negative temperature dependence than observed while the HITRAN model is not appropriate to predict the experimentally determined continuum absorption.

In conclusion, our experimental and theoretical investigations reveal that both collision-broadening and water-dimer mechanisms contribute to the continuum absorption in supersaturated water vapor. However, at ambient atmospheric conditions and wavelengths near 10 μm the collision-broadening mechanism represents the dominant absorption process.

Zusammenfassung

Die Infrarotabsorption innerhalb den atmosphärischen Spektralfenstern zwischen 3 und 5 μm sowie zwischen 8 und 14 μm Wellenlänge wird durch Wasser, Kohlendioxyd, Methan und Ozon bestimmt. Im Wellenlängenbereich dieser Transmissionsfenster zeigt Wasserdampf eine kontinuumsartige Absorption, welche von schwachen lokalen Absorptionslinien überlagert ist. Der elementare Mechanismus der kontinuierlichen Wasserdampfabsorption ist bis heute umstritten. Zur Diskussion stehen einerseits Beiträge der Flanken entfernter starker Wassermolekül-Absorptionslinien, andererseits Absorption durch Dimere oder Polymere. Ebenso fehlte bis jetzt eine eindeutige Identifikation der schwachen Linienabsorption.

In der vorliegenden Arbeit werden Experimente und Theorie der schwachen Wasserdampfabsorption im Wellenlängenbereich des 8-14 μm Transmissionsfensters vorgestellt. Nach einem kurzen Ueberblick über die verschiedenen experimentellen Methoden zur Bestimmung der Infraroteigenschaften von atmosphärischem Wasserdampf, erfolgt eine Diskussion der spezifischen Eigenschaften der photoakustischen Spektroskopie mit welcher wir unsere Laborexperimente durchgeführt haben. In diesem Zusammenhang beschreiben wir die von uns verwendeten photoakustischen Detektoren und deren Optimierung. Anschliessend besprechen wir die an Wasserdampf-Gas-Gemischen durchgeführten Messungen betreffend Linien- und Kontinuumsabsorption.

In Bezug auf die Wasserdampf-Linienabsorption gelang es uns vier der schwachen Absorptionslinien, welche mit CO_2 -Emissionen zusammenfallen, als reine Rotationsübergänge des H_2O -Moleküls im vibratorischen Grundzustand zu identifizieren. Die Linienzuordnung wird durch unsere experimentellen Resultate bestätigt. Sowohl die gemessenen Absorptionskoeffizienten als auch die experimentell bestimmten Energien der unteren Rotationsniveaus stimmen mit den theoretischen Voraussagen überein.

Zusätzlich zu den Untersuchungen der Linienabsorption bestimmten wir die Abhängigkeit der Kontinuumsabsorption vom Wasserdampfdruck über den Temperaturbereich zwischen $+70^\circ\text{C}$ und -20°C . Der gemessene negative Temperaturkoeffizient der Kontinuumsabsorption ist konsistent sowohl

mit dem Wasserdampf-Linienprofil- als auch mit dem Dimer-Modell. Der Koeffizient ist jedoch nicht in Uebereinstimmung mit der vorausgesagten Temperaturabhängigkeit grösserer Wasserpolymere. Interpretiert man die Kontinuumsabsorption als reinen Dimereffekt, so ergibt sich für das translineare Dimermolekül ein Wirkungsquerschnitt von $2.60 \cdot 10^{-20}$ /Dimer und eine totale elektronische Bindungsenergie von -6.31 kcal/Mol.

Unsere Experimente, die wir an übersättigtem Wasserdampf durchgeführt haben, deuten darauf hin, dass bei Uebersättigungsverhältnissen $S \approx 1.5$ sowohl Restabsorption in den Flanken benachbarter starker Wasserdampfabsorptionsbänder als auch Dimerabsorption zum Kontinuum bei $10 \mu\text{m}$ beitragen. Die Dimerabsorption entspricht jedoch nur einem Wirkungsquerschnitt von $< 0.95 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{Dimer}$. Dieser ist jedoch eine Grössenordnung zu klein, um einen wesentlichen Beitrag zur Kontinuumsabsorption bei ungesättigtem Wasserdampf zu liefern.

Eine weitere Modellvorstellung führt die Kontinuumsabsorption auf Wasserpolymere zurück, welche ausserhalb des thermodynamischen Gleichgewichts existieren. Um solche Absorptionsbeiträge aufzudecken, haben wir die Wirkung der UV-Strahlung auf die 8-14 μm Infrarotabsorption von Wasserdampf vermengt mit Stickstoff oder mit synthetischer Luft untersucht. Die beobachteten UV-induzierten Änderungen der Absorptionsspektren erklären sich aus der UV-Photodissoziation der Wassermoleküle und aus der Erzeugung von Ozon. Die Spektren geben keinen Hinweis zur Rechtfertigung des Polymermodells.

Zusätzlich haben wir unsere Wasserdampfspektren mit Transmissionsmodellen des LOWTRAN 6 und mit HITRAN-Berechnungen verglichen. Das sonst zuverlässige LOWTRAN-Modell führt zu einer stärkeren Temperaturabhängigkeit für die Kontinuumsabsorption als beobachtet, während die HITRAN-Berechnungen bei der Voraussage der experimentell bestimmten Kontinuumsabsorption versagen.

Zusammenfassend schliessen wir aus unseren experimentellen und theoretischen Untersuchungen, dass sowohl Flankenabsorption als auch Wasserdimerabsorption zum Kontinuum in übersättigtem Wasserdampf beitragen. Unter normalen atmosphärischen Bedingungen dominiert jedoch die Flankenabsorption.