

О роли определения континуума в случае поглощения водяным паром в смеси с азотом

О.Б. Родимова*

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

Поступила в редакцию 16.07.2021 г.

Континуальное поглощение водяным паром при уширении азотом рассматривается на основе определения СКД и на основе контура, параметры которого найдены подгонкой к данным CRDS-измерений в окне 4000–5100 см⁻¹. Анализируются различия этих двух определений применительно к ИК-диапазону. Показано, что континуум, определенный на основе СКД-модели, включает в себя поглощение, обусловленное превышением контура над лоренцевским на расстояниях до 10 см⁻¹ от центров линий. Рассматривается возможность выделения поглощения дополнительными объектами (например, димерами воды) при расчете континуального поглощения H₂O–N₂ на основе АТКЛ.

Ключевые слова: континуальное поглощение, водяной пар, уширение азотом, определение континуума; water vapor, continuum absorption, nitrogen broadening, continuum absorption definition.

Введение

Проблема континуального поглощения обсуждается в литературе в течение длительного времени. Прежде всего, эта проблема связана с поглощением водяным паром в окнах прозрачности ИК-спектра, где оно складывается большей частью из поглощения H₂O при самоуширении и поглощения H₂O при уширении азотом. Континуальному поглощению H₂O при самоуширении посвящено огромное количество работ, как теоретических, так и экспериментальных. Предполагается, что закономерности его поведения в зависимости от частоты и температуры достаточно хорошо известны. Если водяной пар находится в смеси с посторонним газом, например с азотом, то поглощение H₂O при уширении посторонним газом находится как разность между полным поглощением и поглощением H₂O при самоуширении. Недавние экспериментальные работы по этой теме перечислены ниже. Кроме интервала 8–12 мкм, лабораторные измерения имеются в окнах 2 и 4 мкм [1–6] (данные [3] по поглощению H₂O–воздух имеются в диапазоне от 2000 до 9000 см⁻¹). Если принять во внимание, что в последнее время обнаружилось серьезное расхождение в измерениях континуума H₂O при самоуширении (H₂O–H₂O), выполненных разными экспериментальными методами [7–9], то становится ясно, что эта неопределенность сказывается и на моделировании континуума H₂O–N₂.

Следует отметить еще одну условность в определении континуального поглощения. Чтобы получить из полного поглощения, сильно зависящего

от частоты, слабо меняющийся с частотой континуум, нужно вычестить из полного поглощения вклад, который дает поглощение центральными частями отдельных линий и которым обусловлена сильная частотная зависимость. Это можно сделать множеством способов, результаты которых будут различаться между собой. Кроме того, такой континуум является малой разностью двух больших величин и потому чувствителен к их погрешностям.

Для чистого водяного пара общепринятое и относительно непротиворечивое определение континуума СКД было дано в [10]. Его величина получается вычитанием из полного измеренного поглощения так называемого локального вклада линий, т.е. поглощения, обусловленного центральными частями спектральных линий, присутствующих в исследуемом интервале, без некоторого постоянного «плинтуса», равного значению лоренцевского коэффициента поглощения на расстоянии 25 см⁻¹ от центра линии. Полученный таким образом континуум был параметризован с использованием измерений Берча [1, 4, 11]. Позднее он был несколько раз модифицирован и в настоящее время доступен по адресу https://github.com/AER-RC/MT_SKD. Однако основа его – плинтус и лоренцевский контур на 25 см⁻¹ от центра линии – остается неизменной и повсеместно применяется в спектроскопических и климатических исследованиях. Более того, эта величина границы локального вклада (25 см⁻¹) используется для разных газовых смесей, в том числе и для смеси H₂O–N₂. Правомочность этого определения вызывает вопросы, связанные с радикальным различием контуров линий в случаях H₂O–H₂O и H₂O–N₂. Так, для линий H₂O–H₂O контур превышает лоренцевский примерно

* Ольга Борисовна Родимова (rod@iao.ru).

до 1000 см^{-1} (величина 25 см^{-1} попадает в этот интервал), и только после этого начинается экспоненциальный спад. Линии $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ показывают экспоненциальный спад уже после 10 см^{-1} , и величина 25 см^{-1} оказывается в области экспоненциального спада, а контур превышает лоренцевский на частотах менее 10 см^{-1} от центра линии (см., например, [4]). Так как контур линии в определении континуума СКД считается лоренцевским до 25 см^{-1} , его отличия от контура линии $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ могут влиять на восстанавливаемый из эксперимента континуум по-разному: игнорирование превышения контура $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ над лоренцевским может приводить к увеличению восстанавливаемого континуума, в то время как игнорирование экспоненциального спада после 10 см^{-1} — к уменьшению восстанавливаемого континуума. Которая из этих тенденций окажется преобладающей, трудно сказать заранее.

В [12] параметры контура линий H_2O при уширении азотом были найдены при подгонке коэффициентов поглощения, рассчитанных с помощью асимптотической теории крыльев линий (АТКЛ), к данным CRDS-измерений [5]. При этом предполагается, что все поглощение определяется спектральными линиями со специальной формой в крыле. Наличие конкретного контура позволяет исследовать разные варианты определения континуального поглощения.

В настоящей работе анализируется влияние нескольких определений на величину восстанавливаемого из эксперимента континуального поглощения $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$. Кроме того, показано, к каким спектральным проявлениям может привести расчет континуума $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ на основе АТКЛ.

1. Континуальное поглощение $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ при разных его определениях

Полученный в [12] на основе АТКЛ контур отдельной линии H_2O при уширении азотом несколько превышает лоренцевский на расстояниях $2-10 \text{ см}^{-1}$ от центра и становится ниже его после 10 см^{-1} . Такое поведение контура в общем согласуется с данными, полученными в [4] в результате анализа данных по поглощению $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ в области $3000-4200 \text{ см}^{-1}$. В связи с наличием контура [12] возникает возможность нескольких вариантов оценки континуального поглощения, некоторые из которых приведены на рис. 1.

Рис. 1, *a* отвечает определению континуума СКД в пределах 25 см^{-1} . Далее нас будет интересовать различие контуров СКД и полученного в [5] как раз в этих пределах. По определению к контуру СКД после 25 см^{-1} добавляется континуум, параметры

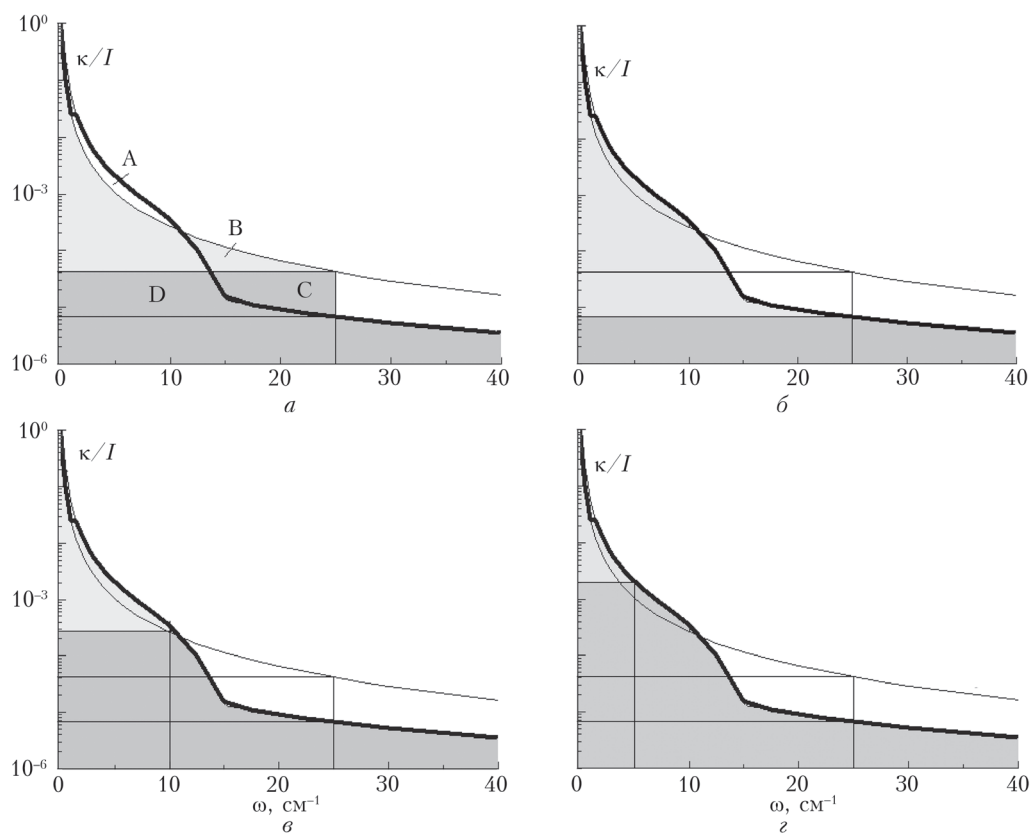


Рис. 1. Возможные определения коэффициента континуального поглощения с контуром отдельной линии H_2O при уширении азотом, полученным в [12]: лоренцевское значение на 25 см^{-1} (*a*); значение контура [12] на 25 (*b*), 10 (*c*), 5 см^{-1} (*d*). Полузатененная черная кривая — контур [12]; тонкая кривая — лоренцевский контур; светло-серый цвет — локальный вклад от центральной части линии; темно-серый цвет — континуум; I — интенсивность линий; κ — полное поглощение

которого находятся с использованием экспериментального поглощения. На рис. 1, *a* в качестве такого континуума взят континуум, рассчитанный с контуром [5], также найденный из эксперимента, а не присущий СКД-вариантам, что сделано для упрощения последующих сравнений. Светло-серым цветом обозначен локальный вклад от центральной части линии, который вычитается из полного поглощения. Чтобы получить полное поглощение, к экспериментальному континууму, обычно приводимому в публикациях, нужно добавить эту величину.

На рис. 1, *б* показан континуум, получаемый при использовании контура [12] со значением этого контура на расстоянии 25 см^{-1} от центра линии в качестве границы локального вклада. По сравнению с рис. 1, *а* континуум на рис. 1, *б* содержит часть плинтуса высотой, равной разности значений лоренцевского и АТКЛ контуров на 25 см^{-1} ($D + C$). Локальный вклад на рис. 1, *б* содержит следующие различающиеся части: «недостающее» поглощение на малых расстояниях от центра (А) и «лишнюю» долю плинтуса (D). Локальный вклад на рис. 1, *а* не содержит частей А и D, зато содержит «лишнее» поглощение на расстояниях, меньших 25 см^{-1} (В). Нельзя сказать заранее, будут ли эти части компенсировать друг друга, чтобы дать верный континуум. Однако некоторые предварительные попытки анализа могут быть сделаны. На рис. 2 показан коэффициент континуального поглощения, рассчитанный согласно определениям рис. 1.

Как сказано выше, при расчете континуального поглощения по СКД-модели, в отличие от расчета континуума с контуром АТКЛ, включается часть плинтуса $D + C$. Это приводит для $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ к завышению континуума по сравнению с вариантом использования контура АТКЛ с той же границей локального вклада. По мере уменьшения границы локального вклада при расчете с контуром АТКЛ в континуум включается все большая часть поглощения на частотах, близких к центру, что и приводит к росту континуального поглощения (см. соответствующие кривые на рис. 2). Это различие фиксируется в основном в пределах полос, в то время как в окнах оно почти не заметно.

Рассмотрим подробнее, к чему приводит неучет части А, где контур АТКЛ превышает лоренцевский, и включение в расчет «несуществующей» части поглощения ($B + C$) (см. рис. 1, *а*, *б*). На рис. 3 приведены величины вкладов в полный коэффициент поглощения, рассчитанный с контуром АТКЛ, от этих двух областей в контуре линии, отличающих его от контура СКД. Видно, что добавка от «несуществующей» части поглощения значительно меньше той, которая обусловлена превышением контура АТКЛ над лоренцевским. По этой причине в эксперименте практически не наблюдается «отрицательный» континуум, что в принципе может быть, если на каких-то частотах добавка от части $B + C$ окажется больше таковой от части А.

Зная оценки величин, отличающих вклады в континуум контуров АТКЛ и СКД (см. рис. 1, *а*, *б*),

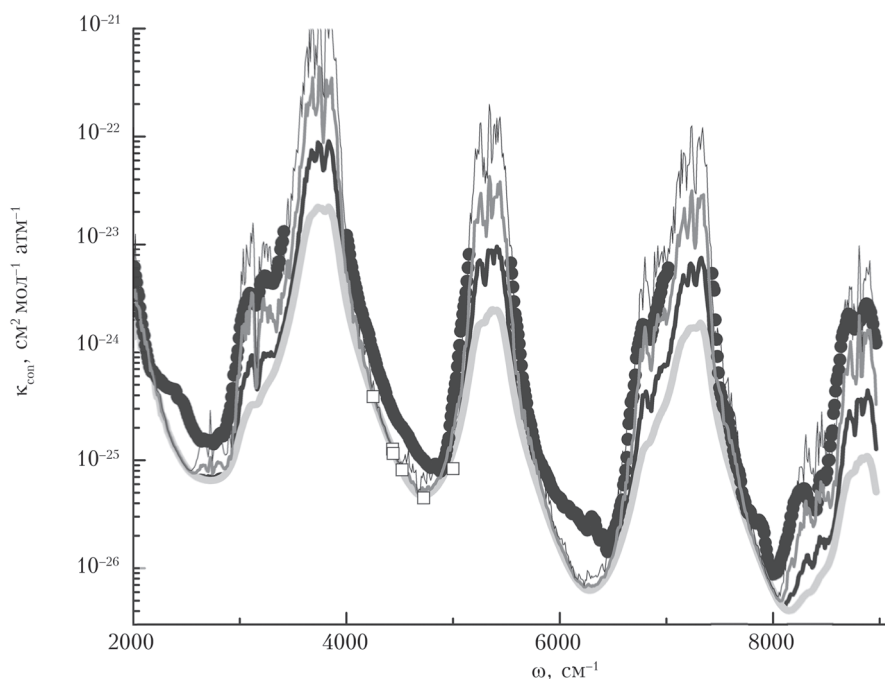


Рис. 2. Коэффициент континуального поглощения водяного пара при уширении азотом: светло-серая кривая — расчет по АТКЛ, граница локального вклада 25 см^{-1} (см. рис. 1, *б*); темно-серая кривая — расчет по АТКЛ, граница локального вклада 10 см^{-1} (см. рис. 1, *в*); тонкая черная кривая — расчет по АТКЛ, граница локального вклада 5 см^{-1} (см. рис. 1, *г*); полужирная черная кривая — расчет с контуром рис. 1, *а*, лоренцевский контур до 25 см^{-1} ; черные кружки — эксперимент $\text{H}_2\text{O}-\text{air}$ [3]; белые квадраты — CRDS-эксперимент $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ [5]

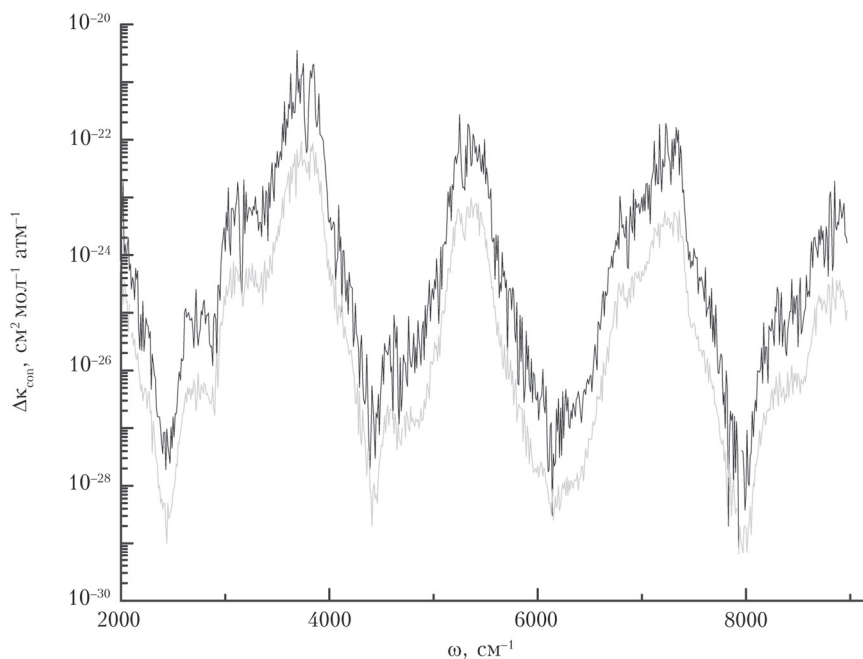


Рис. 3. Вклады в полный коэффициент поглощения от частей контура, отличающих контур АТКЛ от контура СКД (рис. 1, а, б): черная кривая соответствует превышению контура АТКЛ над лоренцевским (до 10 см^{-1}); серая кривая – «несуществующей» части поглощения (от 10 до 25 см^{-1})

можно попытаться понять, как они соотносятся с различными экспериментальными данными. Континуум, полученный вычитанием из полного коэффициента АТКЛ локального СКД-вклада (тонкая серая кривая на рис. 4), близок к эксперименту [3] в области полос и в областях $2600\text{--}3000$ и $8100\text{--}8500 \text{ см}^{-1}$. В области полос погло-

щения этот континуум близок также к расчету МТ_СКД2.5 и к континууму из [13]. Заметим, что определенный таким образом континуум содержит часть локального вклада, обусловленного превышением контура АТКЛ над лоренцевским на расстояниях до 10 см^{-1} от центров линий, если считать при этом, что вклад от «лишнего»

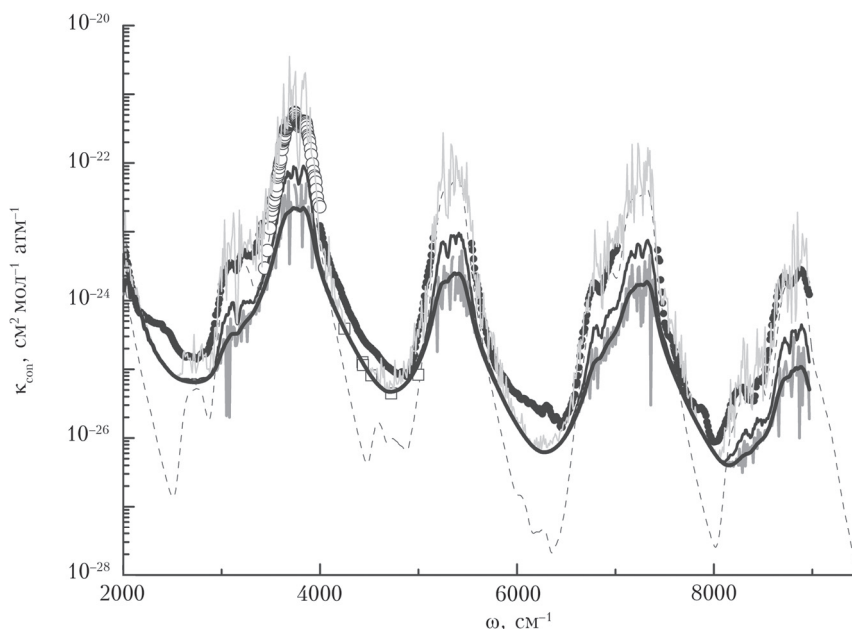


Рис. 4. Континуум $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{N}_2$: полужирная черная кривая – расчет с контуром АТКЛ с границей локального вклада 25 см^{-1} ; тонкая черная кривая – расчет с лоренцевским контуром до 25 см^{-1} и контуром АТКЛ после 25 см^{-1} ; тонкая серая кривая – разность между полным коэффициентом АТКЛ и лоренцевским локальным вкладом до 25 см^{-1} ; темно-серая кривая – разность между полным коэффициентом АТКЛ и лоренцевским локальным вкладом до 25 см^{-1} без вклада превышения над лоренцевским контуром до 10 см^{-1} ; пунктирная кривая – расчет МТ_СКД2.5; квадраты – эксперимент [5, 6]; кружки – коэффициент континуального поглощения, полученный в [13] из экспериментальных данных; черные точки – эксперимент [3], температура 402 К

лоренцевского поглощения мал. Так как величины $MT_CKD2.5$ [3, 13] получались из полных коэффициентов вычитанием континуума CKD, то можно заключить, что в этих величинах также «заложена» часть локального вклада от превышения контура H_2O-N_2 над лоренцевским. Естественно, что этот вклад сильнее проявляется в областях полос поглощения. В окнах континуум [6] везде выше полужирной черной кривой на рис. 4, т.е. континуума с контуром АТКЛ и с границей локального вклада 25 см^{-1} . Если в области $2200-2600\text{ см}^{-1}$ превышение значений [3], по крайней мере, частично объясняется наличием индуцированного поглощения [14], то в областях 4500 и 6200 см^{-1} для получения каких-либо выводов нужны дополнительные исследования.

2. Спектроскопические следствия расчета континуума с контуром АТКЛ

Согласно представлениям АТКЛ, рассчитанное в ее рамках поглощение принимает во внимание поглощение при всех парных взаимодействиях, за исключением тех, которые приводят к образованию стабильных димеров. Поэтому разность между экспериментальным поглощением и поглощением, рассчитанным по АТКЛ, может отвечать поглощению димерами водяного пара либо другими объектами.

На рис. 5 показано (особенно это видно в части б), что разность между экспериментальным и расчетным коэффициентами поглощения сосредоточена в основном на частотах между полосами

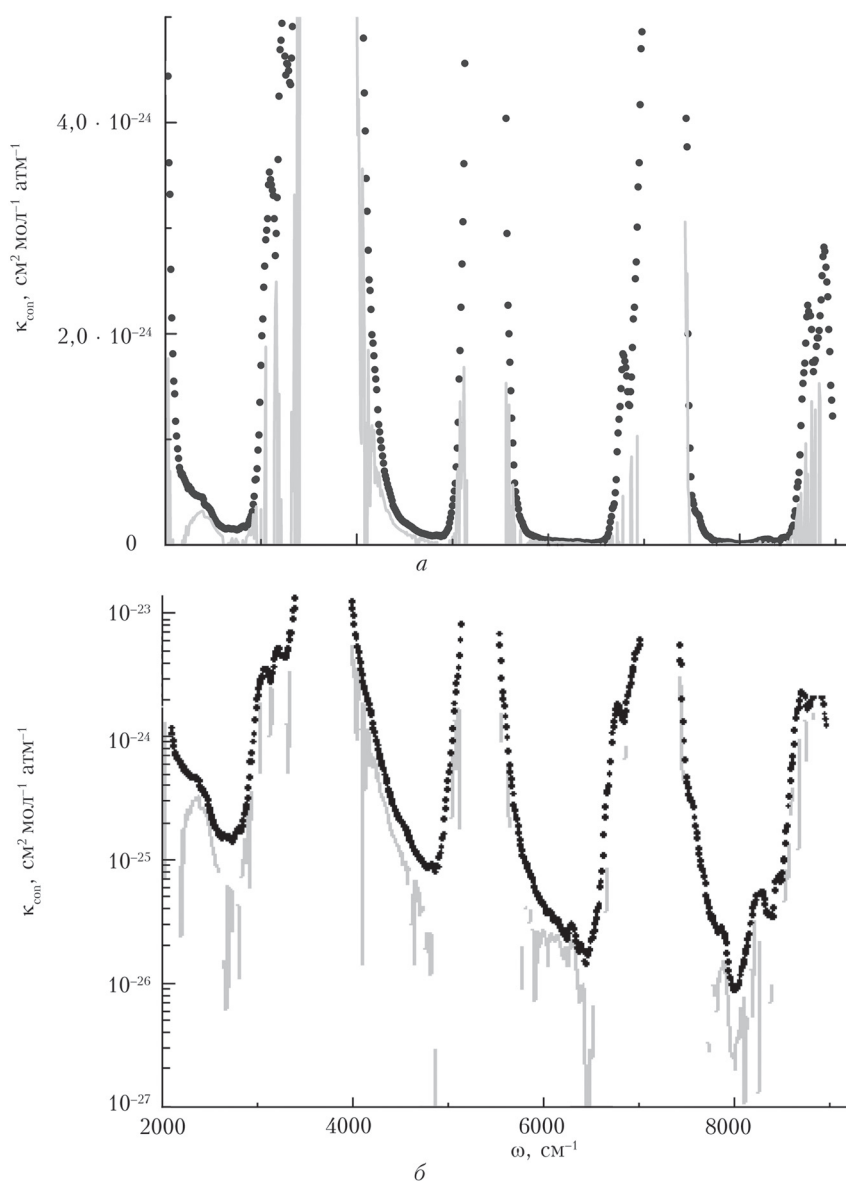


Рис. 5. Континуальное поглощение в ИК-области спектра: *а* – линейный масштаб, *б* – логарифмический масштаб. Черные точки – эксперимент [3], температура 402 К; серые кривые – разность между полным поглощением, полученным сложением экспериментального континуума [3] и лоренцевского локального вклада с границей 25 см^{-1} , и полным коэффициентом поглощения, рассчитанного с контуром АТКЛ

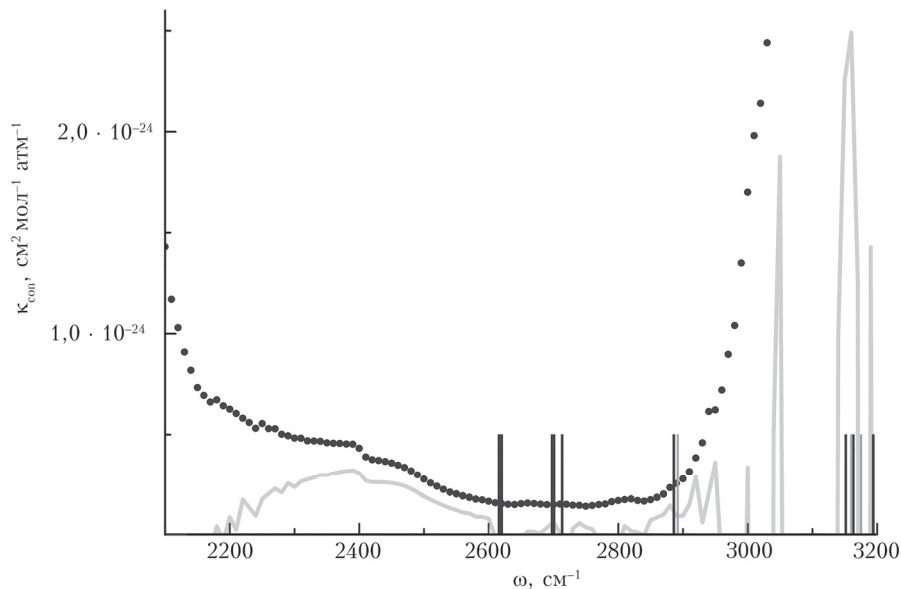


Рис. 6. Континуальное поглощение в области 2100–3200 см^{-1} ИК-спектра $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$: черные точки — эксперимент [3], 402 К; серые кривые — разность между полным поглощением, полученным сложением экспериментального континуума [3] и лоренцевского локального вклада с границей 25 см^{-1} , и полным коэффициентом поглощения, посчитанным с контуром АТКЛ; черные и темно-серые стики — экспериментальные и расчетные частоты переходов в димере воды и его изотопомерах [15, 16–18]

поглощения. Отчасти это обусловлено отсутствием центральных частей полос в экспериментальных данных [3], которые мы использовали при вычислении разности. На рис. 6 показан участок спектра 2100–3200 см^{-1} , где светло-серая кривая представляет упомянутую разность. Обратим внимание на пологий максимум в районе 2400 см^{-1} , который естественно ассоциируется с индуцированным поглощением [14]. Некоторые частоты, отвечающие переходам в димерах, оказываются близкими к частотам, отвечающим особенностям на кривой разностей коэффициентов поглощения. Говорить о полном совпадении преждевременно, в частности, из-за того, что контур [12] может быть недостаточно хорошо определен вблизи центра линии, а также в области перехода от ближнего к дальнему крылу (около 7,5 см^{-1}) из-за недостатка данных для подгонки. Поэтому частотное поведение рассматриваемой разности представляет скорее качественную картину, особенно в пределах полос.

Заключение

Контур водяного пара при уширении азотом значительно отличается от контура водяного пара при самоуширении. Значение границы локального вклада 25 см^{-1} , принятое в СКД-модели при описании континуума H_2O , в случае самоуширения находится в области превышения контура над лоренцевским. В случае уширения азотом это значение попадает в область экспоненциального спада. Превышение контура над лоренцевским в области до 10 см^{-1} при этом не принимается во внимание.

При расчете континуального поглощения $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ по СКД-модели в континуум включается «не-

существующая» лоренцевская часть поглощения между 10 и 25 см^{-1} и в то же время игнорируется часть поглощения, обусловленная превышением контура над лоренцевским (до 10 см^{-1}). Так как влияние «лишней» лоренцевской части оказывается меньшим по величине, то итогом может быть завышение восстанавливаемого из эксперимента континуума в случае $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$.

Так как при расчете поглощения в рамках АТКЛ не принимается во внимание поглощение при парных взаимодействиях, приводящих к образованию стабильных димеров, разность между экспериментальным поглощением и рассчитанным по АТКЛ может отвечать поглощению димерами водяного пара либо другими объектами. В случае H_2O при уширении азотом имеет место качественное совпадение спектральных черт такой разности с экспериментально определенными полосами димера воды. Обращает на себя внимание и наличие в рассматриваемой разности размытого максимума в области индуцированного поглощения. Проведенные расчеты позволяют считать, что дальнейшее исследование разных определений континуума водяного пара в случае уширения азотом может привести к интересным результатам.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

1. Burch D.E., Alt R.L. Continuum Absorption by H_2O in the 700–1200 см^{-1} and 2400–2800 см^{-1} Windows. Report AFGL-TR-84-0128. AFGL, 1984. 31 p.
2. Baranov Y.I. The continuum absorption in $\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ mixtures in the 2000–3250 см^{-1} spectral region at temperatures from 326 to 363 K // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011. V. 112. P. 2281–2286.

3. *Ptashnik I.V., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M., Williams R.G.* Water vapour foreign-continuum absorption in near-infrared windows from laboratory measurements // *Philos. Trans. R. Soc. A.* 2012. V. 370. P. 2557–2577.
4. *Burch D.E.* Absorption by H₂O in Narrow Windows between 3000–4200 cm⁻¹. Report AFGL-TR-85-0036. AFGL, 1985. 37 p.
5. *Vasilchenko S., Campargue A., Kassi S., Mondelain D.* The water vapour self- and foreign-continua in the 1.6 μm and 2.3 μm windows by CRDS at room temperature // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2019. V. 227. P. 230–238.
6. *Mondelain D., Vasilchenko S., Cermak P., Kassi S., Campargue A.* The self- and foreign-absorption continua of water vapor by cavity ring-down spectroscopy near 2.35 μm // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 17762–17770.
7. *Ptashnik I.V., Shine K.P., Vigasin A.A.* Water vapour self-continuum and water dimers: 1. Analysis of recent work // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112. P. 1286–1303.
8. *Shine K.P., Campargue A., Mondelain D., McPheat R.A., Ptashnik I.V., Weidmann D.* The water vapour continuum in near-infrared windows – current understanding and prospects for its inclusion in spectroscopic databases // *J. Mol. Spectrosc.* 2016. V. 327. P. 193–208.
9. *Lechevallier L., Vasilchenko S., Grilli R., Mondelain D., Romanini D., Campargue A.* The water vapour self-continuum absorption in the infrared atmospheric windows: New laser measurements near 3.3 and 2.0 μm // *Atmos. Meas. Tech.* 2018. V. 11. P. 2159–2171.
10. *Clough S.A., Kneizys F.X., Davies R.W.* Line shape and the water vapor continuum // *Atmos. Res.* 1989. V. 23, iss. 3–4. P. 229–241.
11. *Burch D.E.* Continuum Absorption by H₂O. Report AFGL-TR-81-0300. AFGL, 1981. 46 p.
12. *Родимова О.Б., Климешина Т.Е.* Континуальное поглощение водяным паром при уширении азотом в крыльях ИК-полос H₂O // *Оптика атмосф. и океана.* 2021. Т. 34, № 2. С. 765–769; *Rodimova O.B., Klimeshina T.E.* Foreign-continuum absorption in the wings of IR H₂O bands // *Atmos. Ocean. Opt.* 2021. V. 34, N 3. P. 93–100.
13. *Birk M., Wagner G., Loos J., Shine K.P.* 3 μm Water vapor self- and foreign-continuum: New method for determination and new insights into the self-continuum // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2020. V. 253. P. 107134-1–22.
14. *Brown A., Tipping R.H.* Collision-induced absorption in dipolar molecule – homonuclear diatomic pairs / *Camy-Peyret C., Vigasin A.A.* (eds) // *Proc. NATO Advanced Research Workshop.* Dordrecht: Kluwer, 2003. P. 93–99.
15. *Salmi T., Hanninen V., Garden A.L., Kjaergaard H.G., Tennyson J., Halonen L.* Calculation of the O–H stretching vibrational overtone spectrum of the water dimer // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112, N 28. P. 6305–6312.
16. *Kjaergaard H.G., Garden A.L., Chaban G.M., Gerber R.B., Matthews D.A., Stanton J.F.* Calculation of vibrational transition frequencies and intensities in water dimer: Comparison of different vibrational approaches // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112, N 18. P. 4324–4335.
17. *Fredin L., Nelander B., Ribbegard G.* Infrared spectrum of the water dimer in solid nitrogen. I. Assignment and force constant calculations // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 66, is. 9. P. 4065–4072.
18. *Lane J.R., Kjaergaard H.G.* XH-stretching overtone transitions calculated using explicitly correlated coupled cluster methods // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132, is. 17. P. 174304-1–11.

O.B. Rodimova. On the role of the continuum absorption definition in the case of the H₂O–N₂ absorption.

Water vapor continuum absorption in the H₂O–N₂ mixture is examined on the basis of the CKD model and using the line shape with parameters found from fitting the calculated absorption coefficients to the CRDS data in the 4000–5100 cm⁻¹ window. Differences of these two definitions are analyzed as applied to the IR region. It is shown that the CKD continuum includes the absorption due to excess of the line contour over the Lorentzian one at distances less than 10 cm⁻¹ from the line centers. The possibility is examined of extracting the absorption by additional objects (like water dimers) when calculating the H₂O–N₂ continuum absorption on the basis of the ATW approach.