

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.534, 539.194

Сравнение моделей формы контура для описания линий поглощения молекулы воды

Т.М. Петрова, А.М. Солодов, А.П. Щербаков, В.М. Дейчули,
А.А. Солодов, Ю.Н. Пономарев*

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

Поступила в редакцию 15.02.2021 г.

В области $6700\text{--}7650\text{ см}^{-1}$ проведены измерения спектра поглощения молекулы воды с использованием буферного газа аргона. Спектр был зарегистрирован на Фурье-спектрометре IFS 125HR с высоким отношением сигнал/шум при комнатной температуре со спектральным разрешением $0,01\text{ см}^{-1}$ и в диапазоне изменения давления аргона от 0 до 0,9 атм. С помощью трех моделей формы контура (традиционный контур Фойгта, квадратичный контур Фойгта, зависящий от скорости поглощающей молекулы, и контур Hartmann–Tran (НТР) были получены параметры линий поглощения молекулы воды. Показано, что применение контура НТР дает лучшее согласие с экспериментальными данными. Для массовых измерений при давлениях свыше 300 мбар предложено использовать относительно простой контур Фойгта, зависящий от скорости поглощающей молекулы.

Ключевые слова: модели контура линий поглощения, молекула воды, Фурье-спектрометрия; absorption line profile, water molecule, Fourier spectrometry.

Введение

Благодаря развитию современных экспериментальных методов спектроскопии возможно исследование спектров поглощения молекул с чрезвычайно высоким спектральным разрешением и высоким отношением сигнал/шум. Сейчас хорошо известно, что широко используемый профиль Фойгта, в котором учитываются столкновительное и доплеровское уширения, не может описать измеренные спектры с экспериментальной точностью, отклонение от наблюдаемой формы контура может составлять несколько процентов (см., например, [1, 2] и ссылки в них). Наибольшие ошибки наблюдаются при определении интенсивности и коэффициентов уширения линий [2]. Поэтому требуется более точная модель формы контура для описания экспериментальных данных и их приложений в задачах дистанционного зондирования газового состава планетарных атмосфер [3, 4]. Представители Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry) рекомендуют контур Hartmann–Tran (НТР) в качестве эталонной модели формы контура в спектроскопии высокого

разрешения [5]. В этой модели учитываются те тонкие эффекты межмолекулярного взаимодействия, которыми пренебрегают при использовании контура Фойгта, – эффект ветра и эффект Дике. Модель позволяет описывать измеренные спектры с точностью до 0,1% [1, 2]. База данных HITRAN теперь позволяет сохранять параметры контура НТР [6].

В настоящей работе представлен анализ параметров линий поглощения H_2O , полученных из спектров, зарегистрированных с высоким отношением сигнал/шум при различных давлениях буферного газа. Для аппроксимации использовались три различные формы контура – традиционный контур Фойгта (V), квадратичный контур Фойгта, зависящий от скорости активной молекулы (qSDV), и контур Hartmann–Tran.

Для анализа различных моделей формы контура с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR с высоким отношением сигнал/шум (для ряда линий оно достигало 20000) были измерены спектры поглощения молекулы воды, уширенные давлением аргона, в спектральном диапазоне $6700\text{--}7650\text{ см}^{-1}$ [7]. Фурье-спектрометр оснащен вольфрамовым источником света и InSb-детектором, охлаждаемым жидким азотом. Длина оптического пути составляла 1000 см. Было зарегистрировано четыре спектра поглощения смеси $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{Ar}$. Давление аргона определялось с помощью датчика MKS Baratron, имеющего паспортную погрешность 0,25%, а общее давление исследуемых смесей – при помощи датчика давления DVR5 с точностью измерения 0,5%.

* Татьяна Михайловна Петрова (tanja@iao.ru); Александр Михайлович Солодов (solodov@iao.ru); Анатолий Петрович Щербаков (molmija2@inbox.ru); Владимир Михайлович Дейчули (dvm91@yandex.ru); Александр Александрович Солодов (asolodov@iao.ru), Юрий Николаевич Пономарев (yurpon@iao.ru).

Спектры поглощения были записаны при комнатной температуре (296 К) со спектральным разрешением 0,007–0,01 см⁻¹ и оптической длине луча в кювете 10 м. Экспериментальные условия для зарегистрированных спектров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные условия				
Номер спектра	Спектральное разрешение, см ⁻¹	Давление Н ₂ O, атм	Давление Ar, атм	Температура, °C
1	0,01	0,00873	0,2730	26,1
2	0,01	0,00866	0,5030	26,3
3	0,01	0,00861	0,6800	26,0
4	0,01	0,00851	0,9000	26,3

Анализ спектров поглощения

Для анализа спектров поглощения была использована программа, позволяющая получать параметры линий поглощения с помощью их одновременной подгонки к нескольким спектрам, зарегистрированным при различных условиях. Обработка спектров проводилась с помощью инструментальной экспертной системы WxSpre [8–10], где параметры линий находятся путем мультиспектральной подгонки по методу наименьших квадратов с применением современных моделей контура линий. Такая программа делает возможным учет влияния на определяемые параметры спектральной линии аппаратной функции прибора с помощью стандартных моделей и автоматический поиск и подгонку линий одним из стандартных методов распознавания образов [11, 12], если не требуется мультиспектральная подгонка.

Модель формы контура НТР имеет семь параметров: Γ_D – доплеровская полуширина; Γ_0 – столкновительная ширина, усредненная по всем скоростям; Γ_2 – параметр, характеризующий зависимость коэффициента уширения от скорости активной молекулы (в данном случае она имеет квадратичный вид); Δ_0 и Δ_2 – параметры, описывающие сдвиг спектральной линии; v_{vc} – эффект Дике; η – коэффициент корреляции между Γ_2 и Δ_2 . Модель НТР определяется выражением [2]:

$$f_{\text{НТР}}(\nu) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left[\frac{A(\nu)}{1 - \left[v_{vc} - \eta \left(C_0 - \frac{3C_2}{2} \right) A(\nu) + \frac{\eta C_2}{v_a^2} B(\nu) \right]} \right],$$

где $A(\nu)$ и $B(\nu)$ выражаются через комбинацию функций комплексной вероятности $w(x)$:

$$A(\nu) = \frac{\sqrt{\pi}c}{v_0 v_{a0}} [w(iZ_-) - w(iZ_+)];$$

$$B(\nu) =$$

$$= \frac{v_{a0}^2}{C_2} \left[-1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{Y}} (1 - Z_-^2) w(iZ_-) - \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{Y}} (1 - Z_+^2) w(iZ_+) \right].$$

В этих выражениях

$$Z_{\pm} = \sqrt{X + Y} \pm \sqrt{Y},$$

$$X = \frac{-i(v_0 - \nu) + C_0'}{C_2'}, \quad Y = \left(\frac{v_0 v_{a0}}{2c C_2'} \right),$$

где

$$C_0' = (1 - \eta) \left(C_0 - \frac{3C_2}{2} \right) + v_{vc}, \quad C_2' = (1 - \eta) C_2,$$

причем $C_n = \Gamma_n + i\Delta_n$ при $n = 0$ или 2.

При давлениях буферного газа больше 300 мбар эффектом Дике можно пренебречь, поскольку его вклад в уширения спектральных линий поглощения молекулы воды для ИК-области резко уменьшается по сравнению с другими тонкими эффектами, например, с эффектом ветра. В этом случае для определения параметров спектральных линий можно использовать контур Фойгта, учитывающий этот эффект (qSDV). При приравнении к нулю v_{vc} и η контур qSDV можно рассматривать как приближение контура НТР. Он имеет вид [13]:

$$f_{\text{qSDV}}(\nu) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left[\int_0^{\infty} e^{-i\nu t} \Phi(t) dt \right],$$

$$\Phi(t) = \frac{\exp \left[i\nu_0 - \left(\Gamma_0 - \frac{3}{2} \Gamma_2 t \right) \right]}{(1 + \Gamma_2 t)^{3/2}} \exp \left[- \left(\frac{v_0 v_{a0}}{2c} \right)^2 \frac{1}{1 + \Gamma_2 t} \right].$$

Для анализа было выбрано 10 линий поглощения молекулы воды. Линии были либо изолированными, либо такими, для которых легко учесть все близкорасположенные линии поглощения. Так как давление водяного пара не менялось, значения коэффициентов уширения собственным давлением приравнялись к значениям, приведенным в современной базе данных HITRAN. На рис. 1 представлена линия поглощения молекулы воды, зарегистрированная при разных давлениях буферного газа. Видно, что точность аппроксимации контуром V значительно хуже, особенно это проявляется для низких давлений аргона: для этого контура разность между рассчитанными и экспериментальными значениями имеет характерный W-образный вид.

В табл. 2 приведены параметры спектральных линий поглощения Н₂O, полученные при помощи контура НТР, в табл. 3 – среднеквадратичные отклонения для каждой анализируемой линии при аппроксимации с помощью трех моделей формы контура – V, qSDV и НТР. Согласно проведенному анализу наилучшее согласие между экспериментальными и рассчитанными значениями наблюдается при использовании контура НТР, что подтверждается данными табл. 3.

Отличие при использовании контуров НТР и qSDV для интенсивностей не превышает 1%, для коэффициентов уширения – 2%, а коэффициенты сдвига практически не меняются. На рис. 2 сравниваются параметры изолированных линий

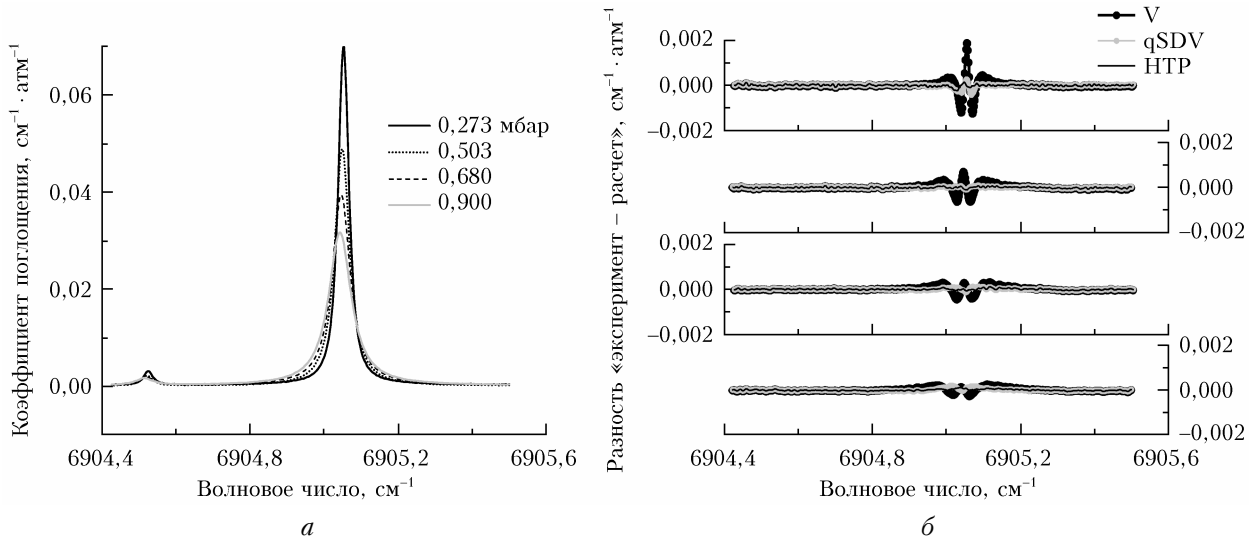


Рис. 1. Линия поглощения молекулы воды, измеренная при четырех значениях давления буферного газа аргона (а), и разность между экспериментальными и рассчитанными значениями при использовании трех контуров (б)

Таблица 2

Параметры спектральных линий поглощения H_2O , полученные при помощи контура НТР

№	ν , cm^{-1} [HITRAN]	I , cm/mol	Γ_0 , $cm^{-1} \cdot atm^{-1}$	Δ_0 , $cm^{-1} \cdot atm^{-1}$	Γ_2 , $cm^{-1} \cdot atm^{-1}$	ν_{vc} , $cm^{-1} \cdot atm^{-1}$
1	6677,3297	2,07(1)E-23	0,03016(31)	-0,01915(38)	0,00438(7)	0,01117(20)
2	6812,8104	3,32(4)E-22	0,04298(57)	-0,01676(28)	0,00338(5)	0,01135(18)
3	6816,3931	4,71(5)E-22	0,03561(60)	-0,01453(20)	0,00077(1)	0,02750(30)
4	6819,2761	2,26(4)E-22	0,02985(45)	-0,01452(26)	0,00444(9)	0,01431(20)
5	6843,3600	2,40(3)E-22	0,04467(70)	-0,01486(24)	0,00368(7)	0,01091(15)
6	6882,4345	3,03(6)E-22	0,04382(74)	-0,01017(20)	0,00514(7)	0,00957(12)
7	6897,3118	1,83(2)E-22	0,03433(41)	-0,01639(19)	0,00183(3)	0,02107(21)
8	6905,0573	1,45(3)E-22	0,03600(63)	-0,01562(19)	0,00597(8)	0,004550(5)
9	6933,7096	1,72(3)E-22	0,03346(49)	-0,02216(35)	0,00349(5)	0,01208(19)
10	6994,9038	1,34(2)E-22	0,03143(48)	-0,02282(39)	0,00449(7)	0,01362(20)

поглощения молекулы воды: отношение параметра, полученного с помощью профиля НТР, к соответствующему параметру, определенному с помощью контуров qSDV (квадраты) и V (кружки). Прямой линией показано среднее значение для соответствующего параметра спектральной линии. Номер линии соответствует спектральным линиям H_2O , представленным в табл. 2.

Таблица 3

Среднеквадратичное отклонение σ ($cm^{-1} \cdot atm^{-1}$) между рассчитанными и экспериментальными значениями при аппроксимации НТР, qSDV и V

№	ν , cm^{-1} [HITRAN]	$\sigma_{НТР}$	σ_{qSDV}	σ_V
1	6677,3297	0,000024	0,000025	0,000038
2	6812,8104	0,000044	0,000056	0,000161
3	6816,3931	0,000055	0,000067	0,000454
4	6819,2761	0,000041	0,000091	0,000313
5	6843,3600	0,000051	0,000086	0,000132
6	6882,4345	0,000053	0,000060	0,000156
7	6897,3118	0,000045	0,000074	0,000195
8	6905,0573	0,000051	0,000053	0,000151
9	6933,7096	0,000042	0,000056	0,000162
10	6994,9038	0,000061	0,000075	0,000191

Заключение

Контур НТР дает наилучшее согласие между рассчитанными и экспериментальными параметрами контуров линий молекулы воды. Однако успешное применение этой модели формы контура ограничено условиями:

- необходимо очень высокое отношение сигнал/шум (более 2000);

- из-за большого количества параметров спектральных линий необходимо применять метод мультиспектральной подгонки к спектрам, зарегистрированным в большом диапазоне давлений. Для перекрывающихся линий без фиксирования некоторых параметров невозможно определить с высокой точностью интенсивность, коэффициенты уширения и сдвига.

Выполнение всех этих условий при проведении массовых измерений спектров поглощения при различных значениях давления и температуры является достаточно непростой задачей. Для определения параметров линий поглощения при давлениях более 300 торр возможно использовать относительно простой контур Фойгта, зависящий от скорости активной молекулы.

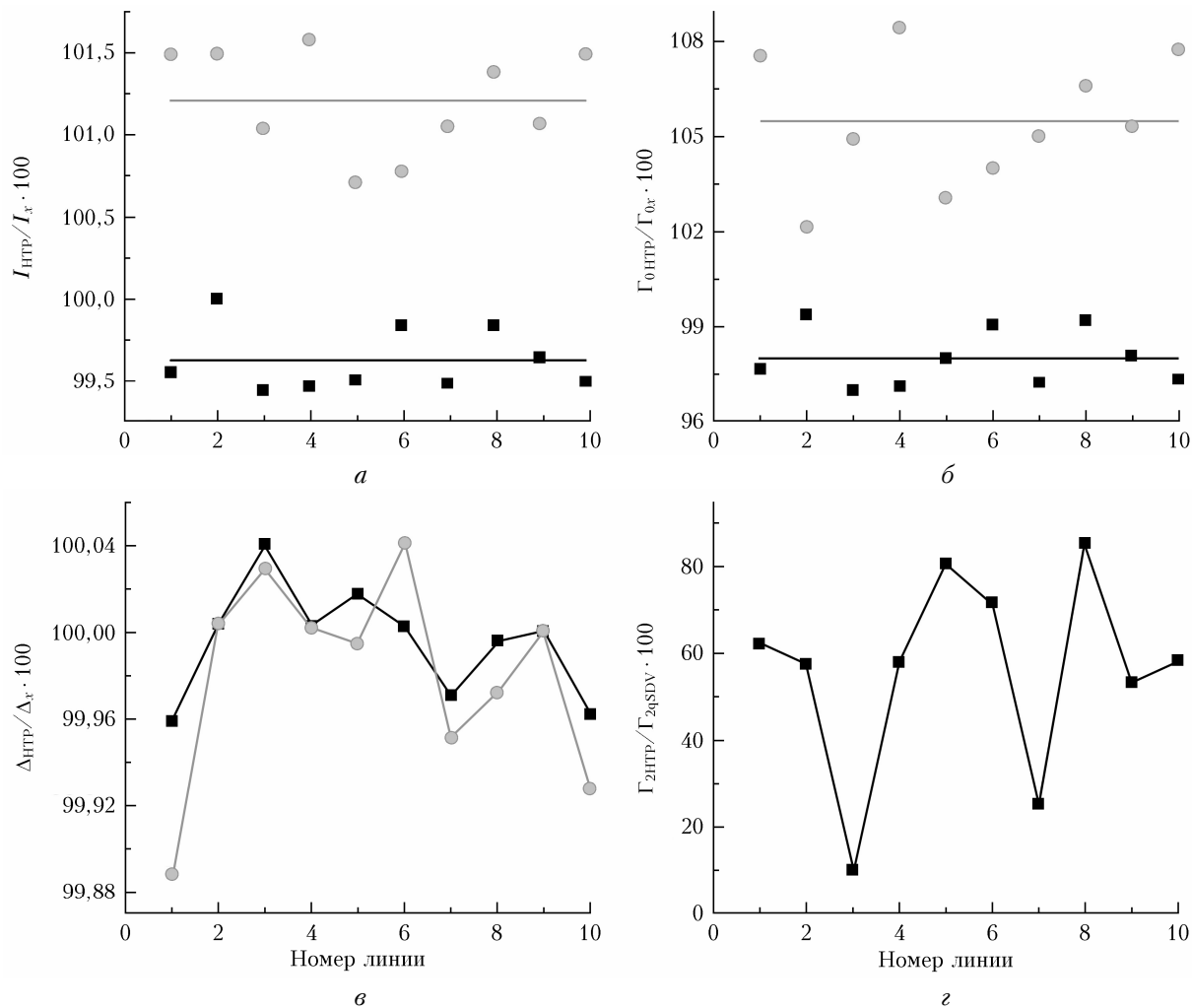


Рис. 2. Сравнение параметров спектральных линий, полученных с помощью контуров HTP, qSDV (квадраты) и V (кружки) для интенсивностей (а), коэффициентов уширения (б) и сдвига (в), а также для коэффициентов сужения из-за эффекта ветра (з)

Исследование проведено в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

- Hartmann J.-M., Boulet C., Robert D. Collisional effects on molecular spectra. Laboratory experiments and models, consequences for applications. Amsterdam: Elsevier, 2008. 432 p.
- Ngo N.H., Lisak D., Tran H., Hartmann J.-M. An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 129. P. 89–100.
- Kiemle C., Quatrevalet M., Ehret G., Amediek A., Fix A., Wirth M. Sensitivity studies for a space-based methane lidar mission // Atmos. Meas. Tech. 2011. V. 4. P. 2195–2111.
- Buchwitz M., Reuter M., Bovensmann H., Pillai D., Heymann J., Schneising O., Rozanov V., Krings T., Burrows J.P., Boesch H., Gerbig C., Meijer Y., Löscher A. Carbon monitoring satellite (CarbonSat): Assessment of atmospheric CO₂ and CH₄ retrieval errors by error parameterization // Atmos. Meas. Tech. 2013. V. 6. P. 3477–500.
- Tennyson J., Bernath P.F., Campargue A., Császár A.G., Daumont L., Gamache R.R., Lisak D., Naumenko O.V.,

- Rothman L.S., Tran H., Zobov N.F., Buldyreva J., Boone C.D., De Vizia M.D., Gianfrani L., Hartmann J.-M., McPheat R., Weidmann D., Murray J., Ngo N.H., Polyansky O.L. Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC technical report) // Pure Appl. Chem. 2014. V. 86. P. 1931–1943.
- Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tana 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., Hartmann J.-M., Jolly A., Johnson T.J., Karman T., Kleiner I., Kyuberis A.A., Loos 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 S.W., Sung K., Starikova E., Tashkun S.A., Vander Auwera J., Wagner G., Wilzewski J., Wcislo P., Yu S., E. Zak E.J. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 203. P. 3–69.
- Ponomarev Yu.N., Solodov A.A., Solodov A.M., Petrova T.M., Naumenko O.V. FTIR spectrometer with 30 m

- optical cell and its applications to the sensitive measurements of selective and nonselective absorption spectra // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2016. V. 177. P. 253–260.
8. *Щербаков А.П., Протасевич А.Е.* Программа для автоматического поиска и подгонки линий в спектрах // Фонд алгоритмов и программ СО РАН. Свидетельство о регистрации программы № PR13002 от 26.03.2013. Правообладатель: ИОА СО РАН (RU).
 9. *Shcherbakov A.P., Pshenichnicov A.M.* Computer-aided system for automatic peak searching and contour fitting in molecular spectra // *Proc. SPIE.* 2000. N 4341. P. 60–63.
 10. *Круглова Т.В., Щербаков А.П.* Автоматический поиск линий в молекулярных спектрах на основе методов непараметрической статистики. Регуляризация в оценке параметров спектральных линий // *Опт. и спектроскоп.* 2011. Т. 111, № 3. С. 383–386.
 11. *Левин Л.Л.* Введение в теорию распознавания образов: уч. пособие. Томск: ТГУ, 2008. 97 с.
 12. *Айзерман М.А., Браверман Э.И., Розоноэр Л.И.* Метод потенциальных функций в задачах обучения машин. М.: Наука, 1970. 384 с.
 13. *Boone C.D.* Speed-dependent Voigt profile for water vapor in infrared remote sensing applications // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2007. V. 105. P. 525–532.

T.M. Petrova, A.M. Solodov, A.P. Shcherbakov, V.M. Deichuli, A.A. Solodov, Yu.N. Ponomarev. **Comparison of profile models for water vapor absorption lines.**

The absorption spectra of a water molecule perturbed by argon pressure were measured in the 6700–7650 cm^{-1} region. The spectra were recorded at an IFS 125HR Fourier spectrometer with a high signal-to-noise ratio at a room temperature with a spectral resolution of 0.01 cm^{-1} . The argon pressure was varied from 0 to 0.9 atm. Using three models of the line profile (the traditional Voigt profile, the quadratic Voigt profile depending on the velocity of the absorbing molecule, and the Hartmann–Tran profile), the parameters of the absorption lines of the water molecule were obtained. It is shown that the use of the HTP profile gives better agreement with the experimental data. For mass measurements at pressures above 300 mbar, it is suggested to use a relatively simple Voigt profile which depends on the velocity of the absorbing molecule.