

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.14; 535.342:539.196

Расчет континуального поглощения H_2O в ИК-диапазоне на основе измерений Берча

Т.Е. Климешина, О.Б. Родимова*

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

Поступила в редакцию 2.04.2019 г.

Представлены результаты расчетов коэффициентов континуального поглощения для ИК-спектров H_2O в области $2400\text{--}10000\text{ см}^{-1}$. Контур спектральной линии, используемый в расчете, получен в рамках асимптотической теории крыльев линии и содержит параметры классического и квантового потенциалов. Параметры классического потенциала были взяты из расчетов поглощения в интервале $8\text{--}12\text{ мкм}$, а квантового — получены при подгонке к данным Берча в интервале $2400\text{--}2700\text{ см}^{-1}$. Данные, рассчитанные в окнах прозрачности H_2O , согласуются с данными измерений CRDS и с высокотемпературными данными Фурье-измерений.

Ключевые слова: водяной пар, континуальное поглощение, континуум Берча, измерения FTIR, CRDS; water vapour, continuum absorption, Burch continuum, FTIR measurements, CRDS measurements.

Введение

Измерения и расчеты континуального поглощения водяного пара имеют длительную историю, отраженную в многочисленных обзорах. Упомянем некоторые из них: обзор Гранта [1], обобщивший результаты, полученные до 90-х гг. XX в., обзор [2], охвативший обширные измерения континуального поглощения на Фурье-спектрометрах и во многом открывший точку зрения авторов на континуум как на обусловленный димерным поглощением, обзор [3], также написанный сторонниками димерной гипотезы, экспериментально обнаружившими вращательный спектр димера воды в миллиметровой области спектра при условиях, близких к атмосферным. Необходимо особо отметить серию работ Берча и соавторов [4–6], посвященную исследованию спектров поглощения атмосферных газов, в том числе водяного пара в ИК-области спектра и особенно — в окнах прозрачности атмосферы. В настоящее время континуальное поглощение водяного пара измеряется на современных установках, а его расчеты близки к тому, чтобы оценить отдельные вклады в поглощение от мономеров и комплексов водяного пара. Однако в последнее время камнем преткновения стало значительное расхождение результатов измерений в окнах прозрачности в ИК-области спектра, полученных с помощью Фурье-спектрометров (см. [2] и ссылки в ней) и методов спектроскопии внутрирезонаторного затухания (CRDS) [7, 8], причем измерения на Фурье-спектрометрах могут превышать CRDS-измерения более чем на порядок величин.

Результаты измерений с помощью других методов (например, [4–6, 9, 10]) попадают между этими крайними значениями. Отмеченное расхождение пока не получило однозначного объяснения.

Наиболее теоретически развитыми являются два подхода к расчету поглощения на больших смещенных частотах: квазистатическая теория крыльев линий и асимптотическая теория крыльев линий (АТКЛ) (см. [11, 12 и ссылки в них] соответственно). Квазистатическая теория крыльев линий — обобщение метода Розенкранца [13] — рассматривает поглощение при фиксированных положениях ядер, т.е. не принимает во внимание движение центров масс взаимодействующих молекул. Результаты расчетов, согласно этой теории, близки к результатам измерений Берча и соавторов и расходятся с измерениями [2]. АТКЛ в рамках полуклассического представления [14] позволяет строгим образом рассматривать классическое движение центров масс молекул, квантовую эволюцию остальных переменных и взаимодействие классической и квантовой подсистем. Она приводит к выражению для контура линии, содержащему в качестве подгоночных параметров классический и квантовый потенциалы межмолекулярного взаимодействия. Параметры квантового потенциала, за неимением пока соответствующих данных, оцениваются в результате подгонки, исходя из согласия с данными эксперимента. Таким образом, ключевую роль в расчете приобретает выбор референтных экспериментальных данных. Так, в работах [15–17] для подгонки были использованы данные Фурье-измерений [2] как более современные, хотя и отличающиеся от измерений Берча более чем на порядок при температурах, близких к нормальным. При этом результаты расчета естественно отличались

* Татьяна Еремеевна Климешина (klimeshina@sbmail.com); Ольга Борисовна Родимова (rod@iao.ru).

от более ранних измерений Берча. В связи с упомянутым выше расхождением между экспериментальными данными, полученными разными методами, представляет интерес возвращение к данным Берча.

Ранее в [15] нами были получены параметры контура, описывающие данные Берча [4–6] в области 3–5 мкм. В настоящей работе мы использовали контур, полученный в [15], для расчета континуального поглощения в окнах прозрачности в диапазоне 2000–9000 см⁻¹ и получили неожиданно удовлетворительное для такого протяженного диапазона согласие с данными [7, 8]. Ниже приводятся результаты расчетов.

Данные Берча в окне 3–5 мкм ИК-спектра водяного пара

В [4–6] приведены данные континуального поглощения водяного пара в области 2400–2900 см⁻¹ при температурах 296, 328, 338, 384, 428 К, а также ряд измерений в пределах полосы 6 мкм при температурах 296, 308, 322 К. Эти данные были использованы в [15] для подгонки параметров контура спектральной линии с характерной для АТКЛ формой. Как упоминалось выше, в АТКЛ контур содержит параметры, относящиеся к классическому и квантовому потенциалам межмолекулярного взаимодействия, и имеет вид

$$\begin{aligned} \kappa_{a_n}^W(\omega) &= D_{a_n} \frac{1}{|\omega - \omega_j|^{1+3/a_n}} \frac{1}{r_{a_n}} \int_0^{r_{a_n}} \frac{e^{-V(r,T)/kT}}{\sqrt{r_{a_n}^2 - r^2}} r dr = \\ &= D_{a_n} \frac{1}{|\omega - \omega_j|^{1+3/a_n}} F(r_{a_n}), \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$r_{a_n} = C_{a_n} / |\omega - \omega_j|^{1/a_n}. \quad (2)$$

Классический потенциал $V(r, T)$, управляющий движением центров масс, был взят в виде потенциала Леннард-Джонса с параметрами, зависящими от температуры и полученными для описания температурного поведения коэффициента поглощения в интервале 8–12 мкм. Набор параметров a_n , C_n , D_n относится к разности квантовых потенциалов взаимодействия молекул в разных колебательных состояниях, аппроксимируемой одночленом (2) с обратной зависимостью от расстояния. В большом интервале расстояний бывает недостаточно для аппроксимации одного одночлена. В таком случае контур линии состоит из нескольких членов типа (1), переходящих один в другой по мере изменения смещенной частоты. Для описания данных в интервале 3–5 мкм контур был лоренцевским на малых смещенных частотах и в далеком крыле описывался двумя членами вида (1). Параметры a_n , C_n , D_n , связанные с квантовым потенциалом, находились из подгонки к данным Берча в интервале 3–5 мкм и имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} a_1 &= 7,5; C_{a_1} = 6,7; D_{a_1} = 0,015; a_2 = 10,0; \\ C_{a_2} &= 5,83; D_{a_2} = 0,002; \omega_B = 2000 \text{ см}^{-1}, \end{aligned} \quad (3)$$

где ω_B — граница обрезания контура (рис. 1).

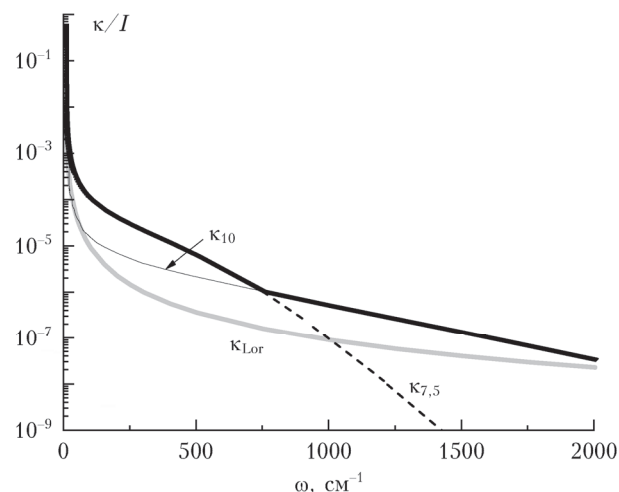


Рис. 1. Контур спектральной линии АТКЛ для описания данных [4–6] в интервале 3–5 мкм: серая кривая — лоренцевский контур; штриховая кривая — контур (1) при $a_1 = 7,5$; черная кривая — контур (1) при $a_2 = 10,0$; полужирная черная кривая — суммарный контур линии (контур изображен для линии с частотой центра 902,3427 см⁻¹ и интенсивностью I)

В [18] эти параметры были несколько уточнены:

$$\begin{aligned} a_1 &= 7,5; C_{a_1} = 6,7; D_{a_1} = 0,025; a_2 = 10,0; \\ C_{a_2} &= 5,83; D_{a_2} = 0,0028; \omega_B = 2000 \text{ см}^{-1}. \end{aligned} \quad (4)$$

Рис. 2 и 3 иллюстрируют возможности описания экспериментальных данных Берча с помощью контура, полученного на основе АТКЛ. Нужно иметь в виду, что извлечение континуума из результатов измерений производилось Берчем путем удаления поглощения вблизи центров линий в интервале около 1 см⁻¹ (так называемый континуум Берча).

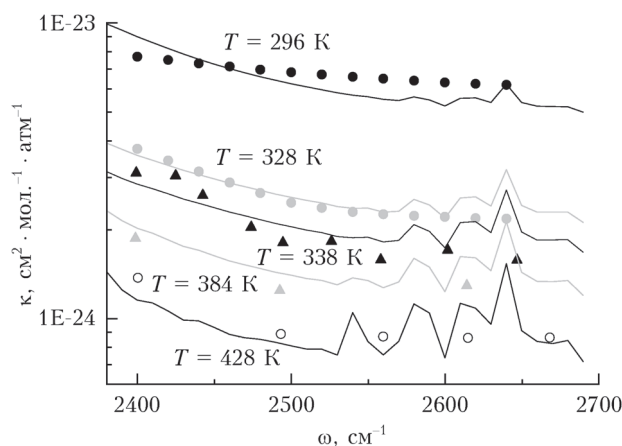


Рис. 2. Континуальное поглощение H₂O в крыле полосы 6 мкм для разных температур. Точки — данные [4–6]; кривые — расчет по АТКЛ с контуром (4) с шагом 10 см⁻¹

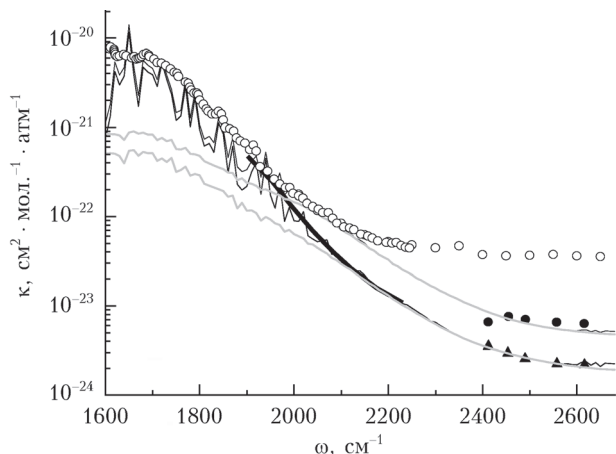


Рис. 3. Континуальное поглощение водяного пара в пределах и в крыле полосы 6 мкм. Черные треугольники и кружки – эксперимент [6] при $T = 328$ и 296 К соответственно; полужирная кривая – эксперимент [5] при $T = 322$ К; белые кружки – эксперимент [19, 20] при $T = 293, 295$ К; тонкие черные кривые – расчет ATKЛ с контуром (4) и «отсечкой» вклада линий согласно Берчу (± 1 см $^{-1}$); серые кривые – расчет ATKЛ с контуром (4) и «отсечкой» вклада линий согласно модели СКД (± 25 см $^{-1}$)

В расчетах рис. 2 этот интервал также принимался равным ± 1 см $^{-1}$.

Континуальное поглощение водяного пара от 1000 до 9000 см $^{-1}$

Чтобы иметь возможность сравнивать современные данные о континууме с данными Берча, нужно учитывать, каким образом континуум определялся в [4–6].

Учитывая принятое сейчас определение континуума – то, что остается после удаления «верхней» части линии в интервале ± 25 см $^{-1}$ от центра линии (так называемый СКД-континуум), – и используя описанный выше контур, получаем рис. 3. В крыле полосы величина континуального поглощения практически не зависит от определения континуума. При использовании современного понятия континуума его величина, полученная с контуром (4), значительно ниже определенной в [19, 20] в пределах полосы. Это означает, что поведение контура вблизи от центра линии не могло быть определено, исходя только из измерений в крыле полосы [4–6], и для описания континуального поглощения в пределах полос поведение контура должно быть уточнено при малых смещенных частотах.

Однако интересно выяснить, может ли контур (4) работать в других атмосферных окнах прозрачности. Рассмотрим интервал 4000–5000 см $^{-1}$ в крыле полосы 2,1 мкм. На рис. 4 показано, что расчет по ATKЛ передает характер частотного поведения результатов измерений даже лучше чем более поздний вариант МТ-СКД.

На рис. 5 показано поведение континуального поглощения, рассчитанного с контуром (4), в диапазоне 2000–10000 см $^{-1}$ в сравнении с данными методов спектроскопии внутрирезонаторного затуха-

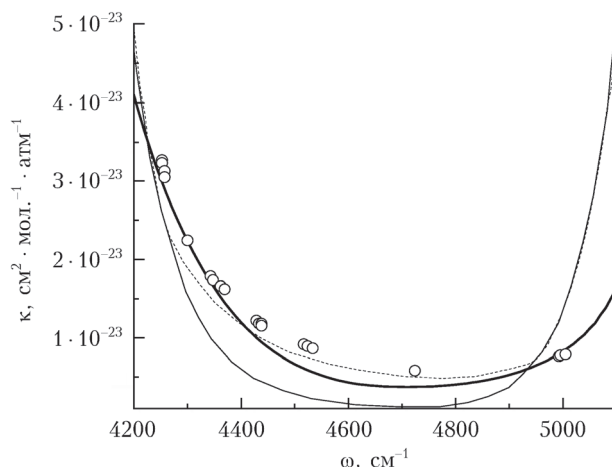


Рис. 4. Континуальное поглощение водяного пара в крыле полосы 2,1 мкм. Кружки – эксперимент [8]; тонкая черная и штриховая кривые – расчет по МТ-СКД 3.0 и МТ-СКД 3.2; полужирная черная кривая – расчет ATKЛ с контуром (4) и «отсечкой» вклада линий согласно модели СКД (± 25 см $^{-1}$)

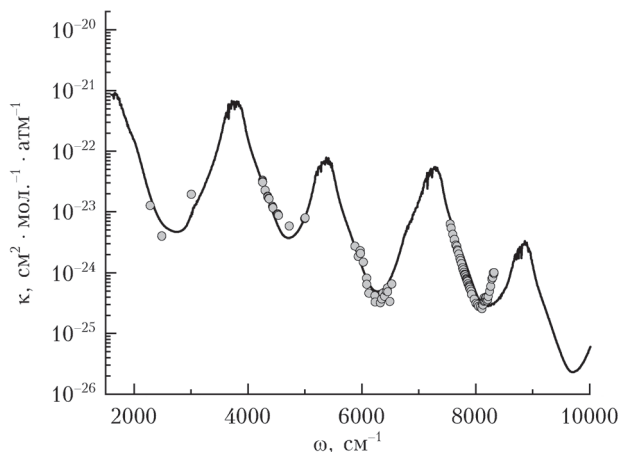


Рис. 5. Континуальное поглощение водяного пара при $T = 296$ К. Кривая – расчет ATKЛ с контуром (4) и «отсечкой» вклада линий согласно модели СКД (± 25 см $^{-1}$); точки – данные экспериментов в областях: 2280–3007 см $^{-1}$ – [8, 23, 24]; 4000–5000 см $^{-1}$ – [8]; 5800–6900 см $^{-1}$ – [21]; 7500–8300 см $^{-1}$ – [23]

ния [8, 21, 23, 24]. Расхождение в области ~ 8300 см $^{-1}$ может объясняться неточностью контура на небольших расстояниях от центра линии, так как в той области оказывается существенным вклад от центральных частей линий.

Температурная зависимость коэффициента континуального поглощения H $_2$ O

Используемый контур хорошо воспроизводит и температурное поведение континуального поглощения в окнах прозрачности (см. рис. 2 для интервала 2400–2700 см $^{-1}$, где дано сравнение расчета с данными Берча). На рис. 6 показано сравнение рассчитанного температурного поведения коэффициента континуального поглощения в области 5800–6700 см $^{-1}$

с современными измерениями CRDS [21, 22] и с Фурье-измерениями при высокой температуре [19].

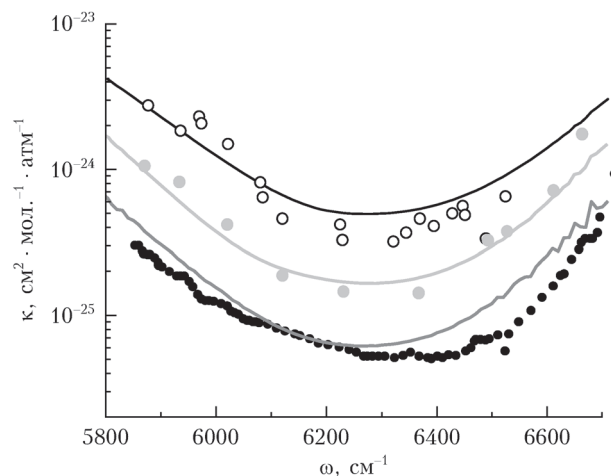


Рис. 6. Континуальное поглощение водяного пара в крыле полосы 1,89 мкм. Белые кружки — эксперимент [21], $T = 296$ К; серые кружки — эксперимент [22], $T = 340$ К; черные кружки — эксперимент [19], $T = 431$ К; черная, серая и темно-серая кривые — расчет ATKЛ с контуром (4) с СКД-континуумом для $T = 296, 338$ и 428 К соответственно

Еще один пример на тему температурной зависимости континуального поглощения приведен на рис. 7 для частоты 2490 см^{-1} . Данные расчета с используемым здесь контуром близки к экспериментальным данным Берча, к данным CRDS и к данным Фурье-измерений при высокой температуре.

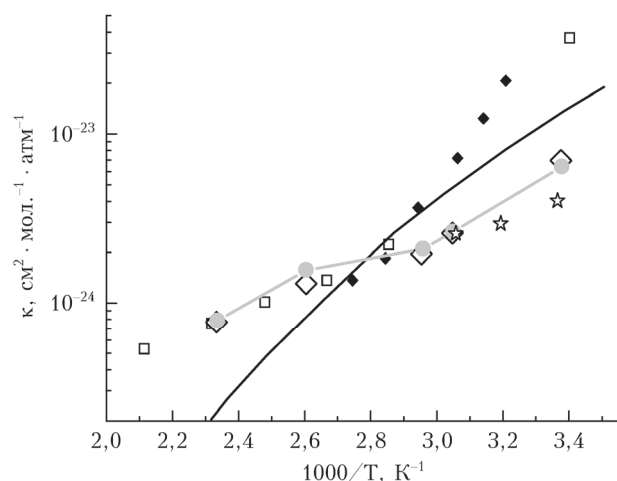


Рис. 7. Температурная зависимость континуального поглощения H_2O для частоты $\sim 2490 \text{ см}^{-1}$. Звездочки — эксперимент [24]; белые квадраты — эксперимент CAVIAR [19]; черные ромбы — эксперимент [25]; белые ромбы — эксперимент [4, 6]; черная кривая — MT-CKD 3.0 (согласно [24]); серые кружки на серой кривой — расчет ATKЛ с контуром (4) и «отсечкой» вклада линий согласно модели СКД ($\pm 25 \text{ см}^{-1}$)

Заключение

Контур спектральной линии H_2O с параметрами, подогнанными так, чтобы описать эксперименталь-

ные данные Берча в области $2400\text{--}2700 \text{ см}^{-1}$ при температурах $296\text{--}428 \text{ К}$, был применен для расчета континуального поглощения в области $2000\text{--}10000 \text{ см}^{-1}$. Расчет показал удовлетворительные результаты в сравнении с измерениями CRDS при температуре 296 К в окнах прозрачности во всем диапазоне. Изменение поглощения с температурой как в области $2400\text{--}2700 \text{ см}^{-1}$, так и $5800\text{--}6700 \text{ см}^{-1}$ также близко к экспериментальным данным Берча, CRDS и FTIR (при высоких температурах). Отметим еще раз, что параметры классического потенциала, входящие в выражение для контура, были взяты из работы [26], где применялись для описания температурного поведения коэффициента континуального поглощения в интервале $8\text{--}12 \text{ мкм}$. Подгонке подлежали параметры квантового потенциала, найденные для описания данных измерений Берча в [15]. В настоящей работе полученный ранее контур был применен для расчетов в более широком спектральном и температурном диапазонах. Получившееся согласие с экспериментальными данными свидетельствует о том, что измеряемые в [4–6] и [7, 8] величины близки по своему физическому содержанию. Чтобы этот контур мог быть применен для расчета континуального поглощения в пределах полос, его форма должна быть уточнена на близких расстояниях от центра линии.

1. Grant W.B. Water vapor absorption coefficients in the $8\text{--}13 \text{ μm}$ spectral region: A critical review // Appl. Opt. 1990. V. 29, N 4. P. 451–462.
2. Ptashnik I.V., Shine K.P., Viganin 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.
3. Третьяков М.Ю., Кошелев М.А., Серов Е.А., Паршин В.В., Одицова Т.А., Бубнов Г.М. Димер воды и атмосферный континуум // Успехи физ. наук. 2014. Т. 184, № 11. С. 1199–1215.
4. Burch D.E., Grycznak D.A., Pembroke J.D. Investigation of the absorption of infrared radiation by atmospheric gases: Water, nitrogen, nitrous oxide. Report AFCRL-71-0124. U-4897. 1971.
5. Burch D.E. Continuum absorption by atmospheric H_2O // Proc. SPIE. 1981. V. 277. P. 28–39.
6. Burch D.E., Alt R.L. Continuum absorption by H_2O in the $700\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ and $2400\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$ windows. Report AFGL-TR-84-0128. 1984. 31 p.
7. 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.
8. 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.
9. Bicknell W.E., Cecca S.D., Griffin M.K. Search for low-absorption regimes in the 1.6 and 2.1 μm atmospheric windows // J. Direct. Energy. 2006. V. 2. P. 151–161.
10. Watkins W.R., White K.O., Bower L.R., Sojka B.Z. Pressure dependence of the water vapor continuum absorption in the $3.5\text{--}4.0 \text{ μm}$ region // Appl. Opt. 1979. V. 18, N 8. P. 1149–1160.

11. *Ma Q., Tipping R. H., Leforestier C.* Temperature dependences of mechanisms responsible for the water-vapor continuum absorption. I. Far wings of allowed lines // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. P. 124313.
12. *Родимова О.Б.* Контур спектральной линии и поглощение в окнах прозрачности атмосферы // *Оптика атмосфер. и океана.* 2015. Т. 28, № 5. С. 460–473.
13. *Rosenkranz P.W.* Pressure broadening of rotational bands. I. A statistical theory // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 83, N 12. P. 6139–6144.
14. *Гордов Е.П., Творогов С.Д.* Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 169 с.
15. *Климешина Т.Е., Богданова Ю.В., Родимова О.Б.* Континуальное поглощение водяным паром в окнах прозрачности атмосферы 8–12 и 3–5 мкм // *Оптика атмосфер. и океана.* 2011. Т. 24, № 9. С. 765–769; *Klimeshina T.E., Bogdanova Y.V., Rodimova O.B.* Continuum absorption by water vapor in the 8–12 and 3–5 μm atmospheric transparency windows // *Atmos. Ocean. Opt.* 2012. V. 25, N 1. P. 71–76.
16. *Klimeshina T.E., Rodimova O.B.* Temperature dependence of the water vapor continuum absorption in the 3–5 μm spectral region // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 119. P. 77–83.
17. *Bogdanova J.V., Rodimova O.B.* Role of diffusion in the violation of the long-wave approximation in line wings // *Intern. J. Quant. Chem.* 2012. V. 112, iss. 17. P. 2924–2931.
18. *Климешина Т.Е.* Расчет коэффициента поглощения в окнах прозрачности атмосферы // *Дипломная работа.* 2010. Томский Государственный университет. ММФ. 72 с.
19. *Ptashnik I.V., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M., Williams R.G.* Water vapor self-continuum absorption in near-infrared windows derived from laboratory measurements // *J. Geophys. Res.* 2011. V. 116. N 16305, 16 p.
20. *Paynter D.J., Ptashnik I.V., Shine K.P., Smith K.M., McPheat R., Williams R.G.* Laboratory measurements of the water vapour continuum in the 1200–8000 cm^{-1} region between 293 and 351 K // *J. Geophys. Res.* 2009. V. 114. D21301.
21. *Mondelain D., Aradj A., Kassi S., Campargue A.* The water vapour self-continuum by CRDS at room temperature in the 1.6 μm transparency window // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 130. P. 381–391.
22. *Mondelain D., Manigand S., Kassi S., Campargue A.* Temperature dependence of the water vapor self-continuum by cavity ring-down spectroscopy in the 1.6 μm transparency window // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2014. V. 119. P. 5625–5639.
23. *Campargue A., Kassi S., Mondelain D., Vasilchenko S., Romanini D.* Accurate laboratory determination of the near-infrared water vapor self-continuum: A test of the MT_CKD model // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2016. V. 121. P. 13180–13203.
24. *Richard L., Vasilchenko S., Mondelain D., Ventrillard I., Romanini D., Campargue A.* Water vapor self-continuum absorption measurements in the 4.0 and 2.1 μm transparency windows // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 201. P. 171–179.
25. *Baranov Y.I., Lafferty W.J.* The water-vapor continuum and selective absorption in the 3–5 μm spectral region at temperatures from 311 to 363 K // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112. P. 1304–1313.
26. *Bogdanova Ju.V., Rodimova O.B.* Calculation of water vapor absorption in a broad temperature interval // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2010. V. 111, N 15. P. 2298–2307.

T.E. Klimeshina, O.B. Rodimova. Calculation of the H₂O continuum absorption in IR region based on Burch's measurements.

The results of calculation of continuum absorption coefficients in IR H₂O spectra in 2400–10000 cm^{-1} spectral region are presented. The spectral line contour used in the calculation was obtained in the frame of asymptotic line wing theory and contains parameters of both classic and quantum potentials. Parameters of the classic potential were taken from absorption calculations in 8–12 μm region. Parameters of the quantum potential were derived from fitting to Burch's data in 2400–2800 cm^{-1} region. Calculated data in the H₂O transparency windows are consistent with CRDS measurement data and with high temperature Fourier-measurement data.