

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 551.521.32

Континуальное поглощение водяного пара в полосах 2,7 и 6,25 мкм при пониженных температурах

И.В. Пташник, Т.Е. Климешина, Т.М. Петрова,
А.А. Солодов, А.М. Солодов*

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

Поступила в редакцию 17.06.2015 г.

На основе метода Фурье-спектрометрии высокого разрешения впервые проведены низкотемпературные (от -9 до 15 °С) лабораторные измерения спектров поглощения чистого водяного пара в ближнем ИК-диапазоне и восстановлено континуальное поглощение в полосах 1600 ($6,25$ мкм) и 3600 см^{-1} ($2,7$ мкм). Спектральные особенности континуума, полученные при 15 °С, находятся в хорошем согласии с более ранними результатами. Показано, что разные спектральные пики континуума имеют разную температурную зависимость.

Ключевые слова: континуальное поглощение, водяной пар, полосы поглощения ближнего ИК; continuum absorption, water vapour, near-IR absorption bands.

Введение

Природа континуального поглощения водяного пара (или континуума) и его роль в радиационном балансе атмосферы Земли уже не одно десятилетие являются предметом активных дискуссий [1]. Две основные гипотезы о природе континуума – совокупный вклад далеких крыльев линий молекул воды и димеры воды – обсуждаются научным мировым сообществом уже более 50 лет [1, 2].

Вклад континуума воды в поглощение солнечной радиации в атмосфере может достигать 5% [3]. Наибольший вклад в это поглощение континуум оказывает в так называемых окнах прозрачности атмосферы, т.е. между полосами поглощения водяного пара, тогда как в полосах поглощения континуум гораздо слабее вклада спектральных линий и потому обычно менее значим для атмосферных приложений. Однако исследования континуума именно в полосах поглощения в последние 10 лет позволили впервые получить факты, свидетельствующие о его природе. Так, в серии исследований при комнатных температурах [4–6] и при повышенных температурах и давлениях водяного пара [7, 8] была показана доминирующая роль димеров воды в формировании спектральных особенностей континуума водяного пара в полосах ближнего ИК-диапазона. Более того, в [9] было высказано предположение о вероятном вкладе метастабильных (квазисвязанных) димеров в формирование отдельных пиков континуального погло-

щения в полосах ближнего ИК-диапазона. Данное предположение было основано, с одной стороны, на сходстве этих континуальных пиков с сильно уширенным спектром мономера воды, с другой – на результатах молекулярно-статистического разделения парных состояний молекул воды в фазовом пространстве [10, 11], которые показали, в частности, что в водяном паре при комнатных температурах доля стабильных и метастабильных димеров воды должна быть примерно одинакова.

Настоящая работа является продолжением этой серии исследований. Ее цель – расширение температурного диапазона экспериментальных данных по континуальному поглощению в двух наиболее сильных полосах водяного пара в область более низких, приближенных к атмосферным, температур.

Описание эксперимента

Регистрация спектров поглощения водяного пара проводилась на Фурье-спектрометре Bruker IFS-125 HR [12] в диапазоне 1000 – 5000 см^{-1} со спектральным разрешением $0,01$ – $0,013$ см^{-1} . Для данной спектральной области использовались светоделитель из KBr, глобар в качестве источника излучения и приемник излучения на основе МСТ (Mercury–Cadmium–Tellurium), охлаждаемый жидким азотом. В измерениях была использована многоходовая кювета с оптической системой зеркал Уайта, имеющая длину базы $0,8$ м и обеспечивающая длину оптического пути до $41,6$ м. Окна кюветы были изготовлены из BaF_2 , зеркала имели золотое покрытие.

Для охлаждения кювета была помещена в специальную изготовленный медный кожух, покрытый теплоизоляционным материалом. С помощью термостата Термэкс Крио-ВТ-01 через кожух производилась

* Игорь Васильевич Пташник (piv@iao.ru); Татьяна Еремеевна Климешина (klimeshina@sibmail.com); Татьяна Михайловна Петрова (tanja@iao.ru); Александр Александрович Солодов (solodov@sibmail.com); Александр Михайлович Солодов (solodov@asd.iao.ru).

циркуляция охлаждающей жидкости заданной температуры. Измерения проводились в диапазоне температур 264–288 К (от –9 до 15 °С). Для охлаждения кюветы использовался тосол. Давление внутри кюветы определялось с помощью датчика MKS Baratron, имеющего паспортную погрешность 0,25%. Температура измерялась с помощью двух термометров ЛТ-300 с паспортной погрешностью 0,005 К.

Измерения спектров проводились следующим образом. Перед началом измерений колба с дистиллированной водой откачивалась форвакуумным насосом для удаления растворенных в ней атмосферных газов. После этого через вакуумный пост проводился напуск водяного пара в кювету, где он выдерживался в течение часа для достижения термодинамического равновесия. Чтобы избежать формирования тумана и конденсации воды, давления для каждой точки температуры выбирались так, чтобы относительная влажность не превышала 75%. Перед каждым измерением кювета откачивалась форвакуумным насосом, и регистрировалась базовая линия. Экспериментальные условия приведены в таблице, где T_{eff} – эффективная температура в кювете; P_{H_2O} – давление водяного пара; $P_{нас}$ – давление насыщения водяного пара при данной температуре; L – оптическая длина пути и $\Delta\nu$ – спектральное разрешение. В скобках указана погрешность определения давления в величинах последней значащей цифры.

Условия эксперимента

T_{eff} , К	P_{H_2O} , мбар	$P_{нас}$, мбар	L , м	$\Delta\nu$, cm^{-1}
288,4	11,5(2)	17,3	28,8	0,010
283,7	9,0(2)	12,7	28,8	0,010
278,8	6,4(2)	9,1	28,8	0,010
272,8	4,5(2)	5,9	41,6	0,013
268,5	2,8(1)	4,3	41,6	0,013
264,6	2,1(0,5)	3,2	41,6	0,013

В процессе измерений проводилась откачка воздуха из Фурье-спектрометра, чтобы свести к минимуму вклад атмосферного водяного пара в регистрируемые спектры. С целью увеличения отношения сигнал-шум было проведено усреднение 300 сканирований, а в измерениях водяного пара при низких давлениях спектральное разрешение снижено с 0,01 до 0,013 cm^{-1} .

Внутри ячейки наблюдался некоторый температурный градиент, особенно заметный у краев ячейки, вблизи зеркал/окон. Пример измеренного распределения температуры показан на рис. 1 для случая, когда температура внутри ячейки составляла 272 К. Главным образом, это являлось положительным фактором, поскольку препятствовало конденсации водяного пара на зеркалах и внутренних поверхностях окон. Для уменьшения возможного влияния этой температурной неоднородности внутри кюветы на результаты восстановления континуума определялась средняя эффективная температура внутри ячейки. Она рассчитывалась как отношение площади под кривой на рис. 1 к половине длины ячейки.

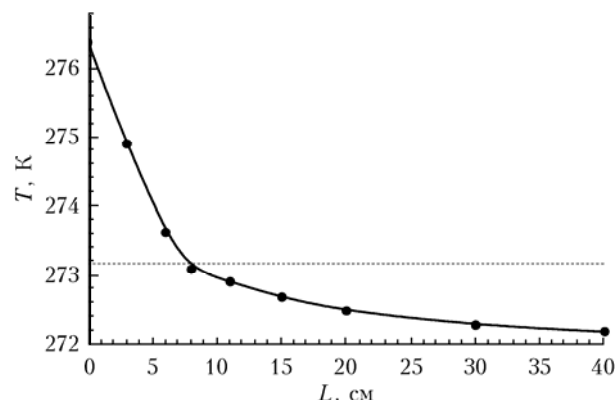


Рис. 1. Пример распределения температуры внутри ячейки от левого зеркала (0 см) до ее середины (40 см) при температуре в центре ячейки 272 К и давлении водяного пара 4,5 мбар

Ее отличие от температуры в центре ячейки не превышало два градуса для самых низких температур. Измерения проводились при эффективных температурах, указанных в таблице. Изменение температуры в течение каждого измерения не превышало 0,5 К.

Поскольку температурная зависимость интенсивности сильных спектральных линий водяного пара при температуре, близкой к стандартной, весьма слабая (в среднем менее 0,5% на градус) и в диапазоне нескольких градусов близка к линейной, влияние вклада коротких участков кюветы с температурой выше средней на восстановление континуума было оценено как незначительное. То же самое в значительной степени относится и к континууму. Его температурная зависимость в полосах поглощения хотя и более сильная (до 2% на градус [13]), но также близка к линейной в узких температурных интервалах, поэтому для эффективной температуры в ячейке влияние градиента на восстанавливаемый континуум было незначительным.

Измеренное в эксперименте давление верифицировалось путем сравнения экспериментально определенных интенсивностей линий с величинами, рассчитанными на основе компиляции параметров линий водяного пара [14]. Обычное среднеквадратическое отклонение между измеренными и расчетными величинами не превышало 3%. Однако в случае, показанном на рис. 2 (278,8 К), потребовалась корректировка (понижение) величины измеренного давления на 6% – с 6,8 до 6,4 мбар. «Спектроскопическая» корректировка давления позволяла минимизировать погрешность определения давления водяного пара в данных измерениях на уровне не более 3%.

Восстановление континуума

Для определения спектра континуального поглощения водяного пара из спектров высокого разрешения в полосах поглощения использовалась методика, описанная ранее, например в [4, 6]. Вначале определяется полная оптическая толщина поглощения водяного пара $\tau_{total}(\nu, T)$ на частоте ν при температуре T :

$$\tau_{total}(v, T) = -\ln\{I(v, T)/I_0(v, T)\},$$

где $I(v, T)$ и $I_0(v, T)$ – сигналы, полученные в измерениях с использованием водяного пара и пустой кюветы соответственно. Отношение сигнал-шум при оптической толщине ~ 1 составляло 500:1.

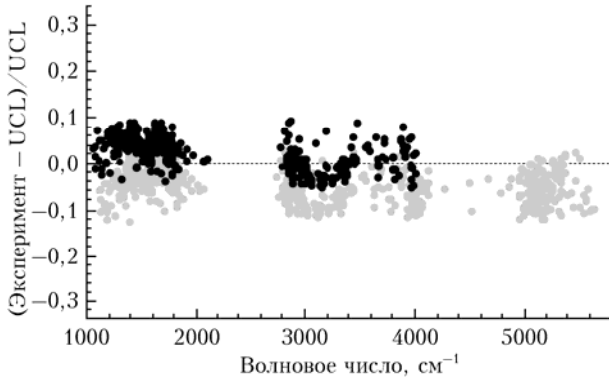


Рис. 2. Отношение интенсивностей линий, определенных из экспериментального спектра, к соответствующим величинам из компиляции параметров линий [14] до коррекции давления (серые точки) и после нее (черные)

Оптическая толщина континуального поглощения $\tau_{cont}(v)$ определялась вычитанием из полной оптической толщи совокупного селективного вклада линий мономера $\Sigma\tau_{lines}(v - v_i)$. Этот вклад рассчитывался *line-by-line* с применением современной компиляции параметров линий водяного пара [14], которая помимо относительно сильных линий из базы HITRAN-2012 [15] включает также параметры слабых линий водяного пара, полученные на основе *ab initio* расчета:

$$\tau_{cont}(v) = \tau_{total}(v) - \Sigma\tau_{lines}(v - v_i).$$

Селективный вклад линий мономера воды рассчитывался в пределах 25 см^{-1} от центра каждой линии с использованием контура Фойгта и не включал 25-см^{-1} «подкладку» [16]. Континуальное поглощение при этом определялось только в микроокнах прозрачности между спектральными линиями, где влияние погрешности знания параметров линий мономера воды на континуум минимально. Выбор микроокон с наименьшей погрешностью восстановления континуума проводился на основе специально написанной программы по ряду критериев, например по отношению величины восстановленного континуума к величине полной оптической толщи в данном микроокне $\tau_{cont}(v)/\tau_{total}(v, T)$, отношению к величине континуума в соседних микроокнах и др. Пример восстановления континуума в микроокнах приведен на рис. 3.

Сечение континуального поглощения C_s [$\text{см}^2/(\text{молек.} \cdot \text{атм})$] рассчитывалось по стандартной формуле

$$C_s(v, T) = \frac{\tau_{cont}(v)}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} L} \equiv \tau_c(v) \frac{kT}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 L},$$

где $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – концентрация водяного пара; k – постоянная Больцмана.

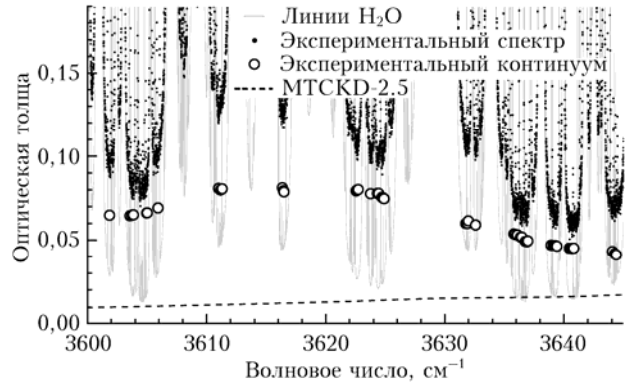


Рис. 3. Пример восстановления континуального поглощения чистого водяного пара в микроокнах прозрачности полосы 3600 см^{-1} как усредненной разницы между экспериментальным спектром высокого разрешения и локальным расчетным вкладом линий. Видно, что вклад линий в выбранных микроокнах значительно меньше континуального поглощения. Для сравнения показана также модель континуума МТСКД-2.5 [16]

Как было показано в [4–6, 9], спектральные особенности (пики) континуального поглощения в полосах имеют характерную для континуума водяного пара сильную отрицательную температурную зависимость и квадратическую зависимость от давления H_2O (рис. 4). Однако в полосе 3600 см^{-1} для температур 273 К и менее наблюдается некая инверсия температурной зависимости континуума в областях $3640\text{--}3700$ и $3760\text{--}3880\text{ см}^{-1}$, которая пока не имеет

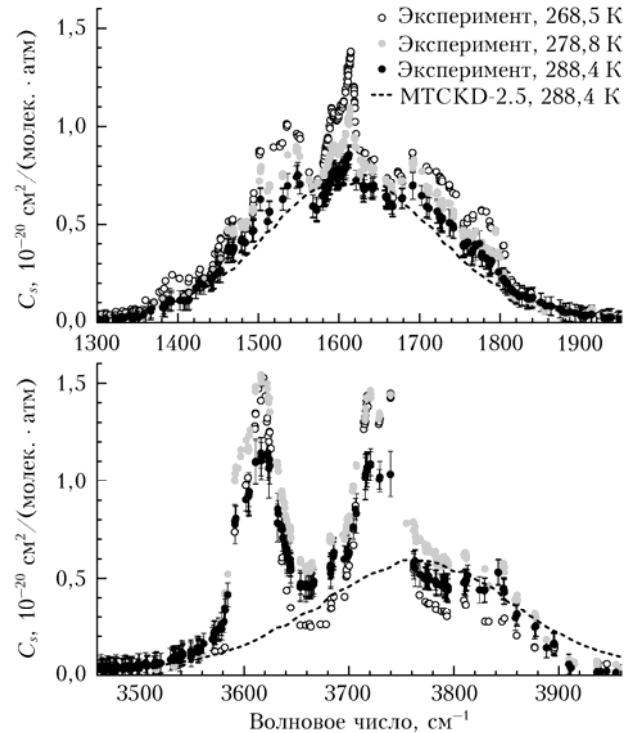


Рис. 4. Пример спектров континуального поглощения чистого водяного пара в полосах 1600 и 3600 см^{-1} , полученных в данной работе из Фурье-спектров высокого разрешения при нескольких температурах. Для температуры $288,4\text{ К}$ ($15,34\text{ }^\circ\text{C}$) показана погрешность восстановления. Для сравнения показана модель континуума МТСКД-2.5 [16]

объяснения: значения континуума, восстановленного при температурах 273 К и менее, в этих спектральных областях лежат заметно ниже, чем значения, полученные при более высоких температурах.

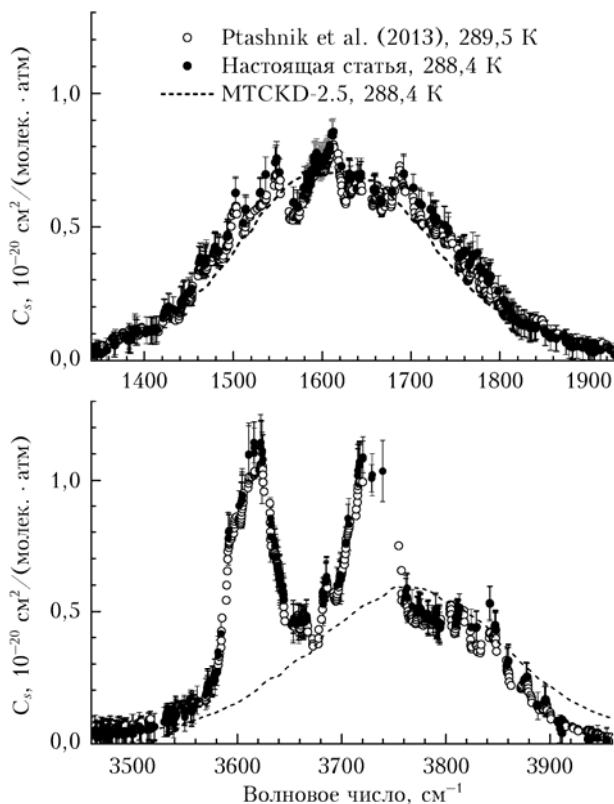


Рис. 5. Сравнение спектров континуального поглощения чистого водяного пара, полученных нами при температуре 288,4 К в короткой кювете (0,8 м), со спектрами при близкой температуре, полученными Ptashnik et al. [17] из измерений в 30-метровой кювете

Как видно из рис. 5, спектры континуального поглощения, полученные в данной работе при комнатной температуре (284,4 К) с использованием короткой (0,8 м длиной) кюветы, хорошо согласуются с более ранними измерениями [17] при близкой температуре, но с использованием 30-метровой кюветы.

Заключение

Получены спектры высокого разрешения для поглощения в чистом водяном паре и на их основе восстановлено континуальное поглощение в полосах 2,7 и 6,25 мкм в диапазоне температур 264–288 К. Предварительный качественный анализ полученных спектров континуума свидетельствует о разной температурной зависимости отдельных пиков континуального поглощения (см. рис. 4), косвенно подтверждая высказанную в [9] идею о вкладе метастабильных димеров в отдельных спектральных участках континуума в полосах поглощения. Для однозначного вывода планируется детальный количественный анализ полученных результатов во всем диапазоне исследованных температур.

Экспериментальная часть работы выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-05-00382, а численная обработка и анализ при поддержке программы фундаментальных научных исследований П.10.3.8 (проект ФНИ № 01201354620). Авторы признательны Ю.Н. Пономареву за поддержку и внимание к данной работе.

1. Shine K.P., Ptashnik I.V., Radel G. The water vapour continuum: Brief history and recent developments // *Surv. Geophys.* 2012. V. 33. P. 535–555.
2. Пташник И.В. Континуальное поглощение водяного пара: краткая предыстория и современное состояние проблемы // *Оптика атмосф. и океана.* 2015. Т. 28, № 5. С. 443–459.
3. Radel G., Shine K.P., Ptashnik I.V. Global radiative and climate effect of the water vapour continuum at visible and near-infrared wavelengths // *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 2015. V. 141, N 688. P. 727–738.
4. Ptashnik I.V., Smith K.M., Shine K.P., Newnham D.A. Laboratory measurements of water vapour continuum absorption in spectral region 5000–5600 cm⁻¹: Evidence for water dimers // *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 2004. V. 130. P. 2391–2408.
5. Paynter D.J., Ptashnik I.V., Shine K.P., Smith K.M. Pure water vapor continuum measurements between 3100 and 4400 cm⁻¹: Evidence for water dimer absorption in near atmospheric conditions // *Geophys. Res. Lett.* 2007. V. 34. P. L12808(1–5).
6. Ptashnik I.V. Evidence for the contribution of water dimers to the near-IR water vapour self-continuum // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2008. V. 109. P. 831–852.
7. Vigasin A.A., Pavlyuchko A.I., Jin Y., Ikawa S. Density evolution of absorption bandshapes in the water vapour OH-stretching fundamental and overtone: Evidence for molecular aggregation // *J. Mol. Struct.* 2005. V. 742, N 1–3. P. 173–181.
8. Odintsova T.A., Tretyakov M.Yu. Evidence of true bound and metastable dimers and trimers presence in high temperature water vapor spectra // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 120. P. 134–137.
9. Ptashnik I.V., Shine K.P., Vigasin A.A. Water vapour self-continuum and water dimers. 1. Review and analysis of recent work // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112. P. 1286–1303.
10. Vigasin A.A. Bound, metastable and free states of bimolecular complexes // *Infrared Phys.* 1991. V. 32. P. 461–470.
11. Vigasin A.A. Bimolecular absorption in atmospheric gases // *Weakly interacting molecular pairs: Unconventional absorbers of radiation in the atmosphere* / Ed. by C. Camy-Peyret, A.A. Vigasin. Boston; Dordrecht; London: Kluwer, 2003. P. 23–47.
12. Ponomarev Yu.N., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Sulakshin S.A. A Fourier-spectrometer with a 30-m base-length multipass cell for the study of weak absorption spectra of atmospheric gases // *Atmos. Oceanic. Opt.* 2011. V. 24, N 6. P. 593–595.
13. Paynter D.J., Ptashnik I.V., Shine K.P., Smith K.M., McPheat R., Williams R.G. Laboratory measurements of the water vapor continuum in the 1200 cm⁻¹ – 8000 cm⁻¹ region between 293 and 351 K // *J. Geophys. Res.* 2009. V. 114. P. D21301(1–23).
14. Shillings A.J., Ball S.M., Barber M.J., Tennyson J., Jones R.L. An upper limit for water dimer absorption in the 750 nm spectral region and a revised water line list // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. V. 10. P. 23345–23380.

15. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov I.E., Barbe A., Benner C.D., Bernath P.F., Birk M., Bizocchi L., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Chance K., Cohen E.A., Couderc E.A., Devi V.M., Drouin B.J., Fayt A., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Hill C., Hodges J.T., Jacquemart D., Jolly A., Lamouroux J., Le Roy R.J., Li G., Long D.A., Lyulin O.M., Mackie C.J., Massie S.T., Mikhailenko S., Müller S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Polovtseva E.R., Richard C., Smith M.A.H., Starikova E., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toon G.C., Tyuterev V.I.G., Wagner G. The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2013. V. 130. P. 4–50.
16. Mlawer E.J., Payne V.H., Moncet J.-L., Delamere J.S., Alvarado M.J., Tobin D.D. Development and recent evaluation of the MT_CKD model of continuum absorption // *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* 2012. V. 370. P. 2520–2556.
17. Ptashnik I.V., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Shine K.P., Solodov A.A., Solodov A.M. Near-infrared water vapour self-continuum at close to room temperature // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 120. P. 23–35.

I.V. Ptashnik, T.E. Klimeshina, T.M. Petrova, A.A. Solodov, A.M. Solodov. Water vapour continuum absorption at decreased temperatures within 2.7 and 6.25 μm bands.

High-resolution Fourier transform spectroscopy laboratory measurements of pure water vapour absorption are performed at temperatures from -9 to 15 $^{\circ}\text{C}$ in the near-IR spectral region. As the result the water vapour continuum absorption is retrieved within 1600 (6.25 μm) and 3600 cm^{-1} (2.7 μm) absorption bands. Spectral features of the continuum retrieved at 15 $^{\circ}\text{C}$ are in good agreement with known data. It is shown that different spectral peaks of the continuum have different temperature dependencies.