

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.14; 535.342 : 539.196

Изменение контура линии в крыле от полосы к полосе в случае H_2O и CO_2

Т.Е. Климешина, О.Б. Родимова*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 21.03.2012 г.

На основе аппроксимации имеющихся в литературе экспериментальных данных по континуальному поглощению CO_2 и H_2O , как совокупности сильных линий, получены модели контура линии для разных полос. Показано, что в рассмотренных случаях отклонения от лорентцевского контура существенно зависят от полосы, что согласуется с основными принципами асимптотической теории контура линии.

Ключевые слова: коэффициент поглощения CO_2 и H_2O , крылья спектральных линий, контур для разных полос; CO_2 and H_2O absorption coefficient, spectral line wings, line shape for different bands.

Введение

Для большинства молекул, интересных с точки зрения атмосферной оптики, существуют банки данных спектроскопической информации, в которых содержатся характеристики спектральных линий. Наиболее известны банки данных HITRAN, GEISA и информационные системы, развиваемые в ИОА СО РАН [1]. Для большого числа задач, в том числе радиационных, использующих расчеты *line-by-line*, вполне достаточно характеристик, приведенных в банках спектроскопической информации. Так, для этих задач может быть неважна такая характеристика спектральной линии, как ее контур, т.е. зависимость интенсивности линии от смещенной частоты. В упомянутых банках содержится только одна характеристика контура — полуширина. В качестве контура в радиационных задачах обычно берется контур Фойгта. Форма контура в центре линии может быть и иной, что важно в задачах, где рассматриваются узкие спектральные интервалы, где интересны детали поведения отдельной линии, а не их совокупный эффект.

Есть, однако, ситуации, когда форма контура может проявлять себя и в широких спектральных интервалах — именно в окнах прозрачности атмосферы, для расчета поглощения в которых может быть важна форма контура линии на больших расстояниях от центров линий. Речь идет, прежде всего, о поглощении в окне 8–12 мкм, так называемом континуальном поглощении.

Хотя физическая природа континуума в окнах прозрачности продолжает оставаться предметом дискуссий, ее рассмотрение в рамках какой-либо одной гипотезы, мономерной или димерной, по-прежнему

имеет смысл, так как может, в принципе, привести к выяснению деталей, полезных для разрешения дискуссии. Кроме того, метод расчетов *line-by-line* является, по существу, единственным широко распространенным инструментом в расчетах поглощения и наличие контура линии, действительного или эффективного, но описывающего экспериментальные данные, может быть полезным. В дальнейшем, говоря об определении контура линии в крыле из экспериментальных данных, будем иметь в виду интерпретацию континуального поглощения как обусловленного суммарным поглощением в крыльях линий мономера.

Одной из самых известных аппроксимаций континуального поглощения в настоящее время является СКД, или МТ-СКД-континуум, широко применяющийся в радиационных моделях атмосферы. Модель СКД строится на основе экспериментального континуума, который определяется как разница между полным коэффициентом поглощения и так называемым локальным вкладом линий. Последний представляет собой поглощение, вычисленное с контуром Лорентца в пределах 25 см^{-1} от центра линии без некоторой постоянной «подложки», равной значению лорентцевского коэффициента поглощения на расстоянии 25 см^{-1} от центра линии. Получившаяся разность аппроксимируется аналитическим выражением, единым для всего спектрального диапазона, где есть полосы поглощения H_2O . Подчеркнем это слово — «единым». Это значит, что форма контура полагается одной и той же для любых линий любых полос в ИК-диапазоне. Такое предположение используется неявно во всех радиационных расчетах, где в качестве характеристики контура принимается во внимание только полуширина линии, контур обрывается на расстоянии $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$ от центра линии и континуальное поглощение определяется СКД-моделью.

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

Исследования формы контура спектральной линии в далеком крыле, как экспериментальные, так и теоретические, до недавнего времени относились, главным образом, к двум спектральным интервалам — к крылу полосы 4,3 мкм CO_2 и к крылу вращательной полосы 8–12 мкм H_2O . Основное внимание при этом обращалось на спектральный ход и температурную зависимость коэффициентов поглощения, а также на роль уширяющего газа. О сравнении контуров линий разных полос речи не было. Тем не менее косвенные свидетельства такой зависимости в литературе обнаружить можно.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы отметить свидетельства различия контура линии в крыльях разных полос и установить возможные закономерности такого различия. Приведены примеры зависимости контура линии в крыле от рассматриваемой полосы для углекислого газа, имеющиеся в литературе, и для водяного пара, полученные в данной работе. Прослежено возникновение зависимости контура линии в крыле от рассматриваемой полосы в рамках асимптотической теории крыльев линий, и рассмотрена такая зависимость для ряда полос CO_2 и H_2O .

Подчеркнем еще раз, что, говоря далее об отклонении контура линии от лорентцевской формы на основе экспериментальных данных, мы имеем в виду предположение, что коэффициент континуального поглощения описывается суммой коэффициентов поглощения, обусловленных отдельными спектральными линиями.

1. Отклонения контура линии в крыльях полос CO_2 и H_2O

Прежде всего должна быть упомянута классическая работа по поглощению CO_2 в крыльях трех полос — 4,3; 2,7 и 1,4 мкм [2]. В ней было экспериментально исследовано влияние разных уширяющих газов и даже разных температур на поглощение в крыльях полос и определена численно функция χ , характеризующая отклонение от лорентцевского контура при представлении коэффициента поглощения в виде

$$\kappa(\omega) = -\frac{1}{u} \ln T'(\omega) \sim \sum_i \chi(|\omega - \omega_i|) \kappa_i^{Lor}(|\omega - \omega_i|), \quad (1)$$

где T' — пропускание, которое наблюдалось бы при бесконечной разрешающей способности; u — поглощающая масса. Функциональная зависимость отклонения от контура Лорентца $\chi(|\omega - \omega_i|)$ принималась одинаковой для всех линий в рассматриваемом интервале. В работе [2] отмечено, однако, что отклонения от лорентцевского контура различны для разных спектральных интервалов и возрастают с увеличением длины волны, характеризующей интервал. На рис. 1 показаны значения χ для самоуширения при $T = 296$ К для крыльев полос 4,3; 2,7 и 1,4 мкм [2, рис. 11, 13, 14]. В случае крыла полосы 4,3 мкм CO_2 в ряде работ на основе экспе-

риментальных данных были получены также и аналитические выражения для отклонений от лорентцевского контура (см., например, [3–5]).

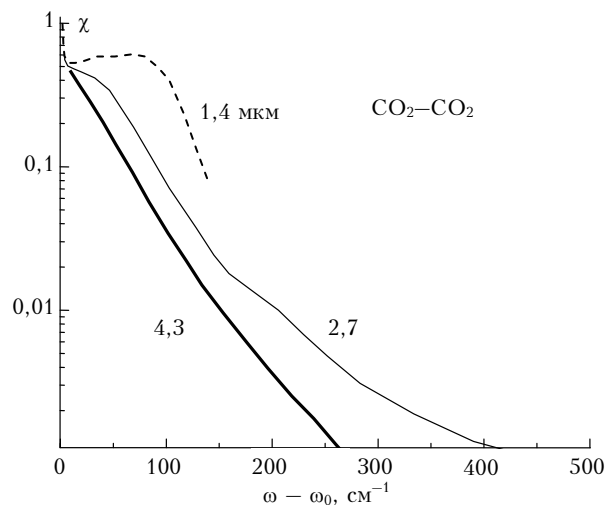


Рис. 1. Спектральная зависимость отклонения от лорентцевского контура для трех полос CO_2 , требуемого для описания экспериментального континуального поглощения [2] совокупностью линий (самоуширение, $T = 296$ К)

Для интервала 8–12 мкм существует ряд эмпирических выражений для континуального поглощения водяного пара, начиная с RSB-аппроксимации [6] (см. также [7, 8]). Однако аналитические аппроксимации на основе выражений для контура линии гораздо менее распространены. Разные эмпирические контуры линии для вращательной, v_2 - и v_1v_3 -полос были получены в работе М.Е. Томас, R.J. Nordstrom [9]. Их результаты свидетельствуют о том, что отклонения от лорентцевского контура также различны для разных полос.

Упомянем аналитические аппроксимации контуров линий водяного пара, полученные на основе измерений коэффициента поглощения H_2O при высоких температурах в областях 1900–2600 и 3900–4600 cm^{-1} [10]. Эти аппроксимации получены для различных температур, но так как не приведены аппроксимации для одной и той же температуры в разных спектральных интервалах, то по ним нельзя судить о различии контуров для разных полос.

Появившиеся недавно обширные экспериментальные данные по континуальному поглощению водяного пара вплоть до 10000 cm^{-1} [11] дают возможность приблизительно извлечь из них, в предположении о поглощении как о суммарном эффекте линий мономера, величину отклонений от лорентцевского контура, см. формулу (1). Рис. 2 показывает эти отклонения для трех окон прозрачности водяного пара.

В отличие от CO_2 эти отклонения могут как возрастать, так и уменьшаться (в зависимости от отстройки от центра линии) с увеличением длины волны, характеризующей интервал.

Для сравнения поведения контуров линий водяного пара в разных спектральных диапазонах на рис. 3 показано континуальное поглощение водяного пара в спектральном интервале 50–6000 cm^{-1} .

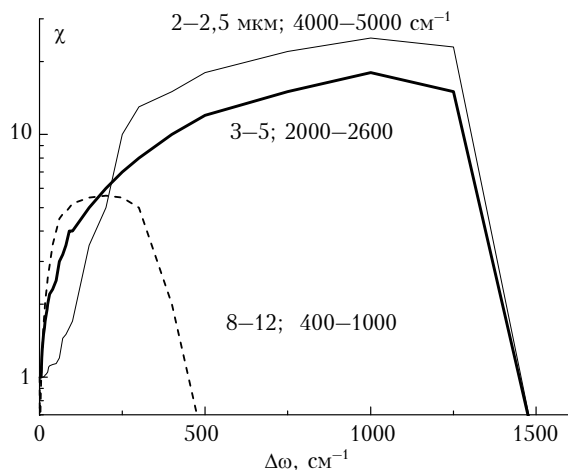


Рис. 2. Спектральная зависимость отклонения от лоренцевского контура для трех полос H_2O , требуемого для описания экспериментального континуального поглощения совокупностью линий (самоуширение, $T = 296 \text{ K}$). Экспериментальные данные для интервалов 3–5 и 2–2,5 мкм взяты из [11], для интервала 8–12 мкм – из [12, 13]

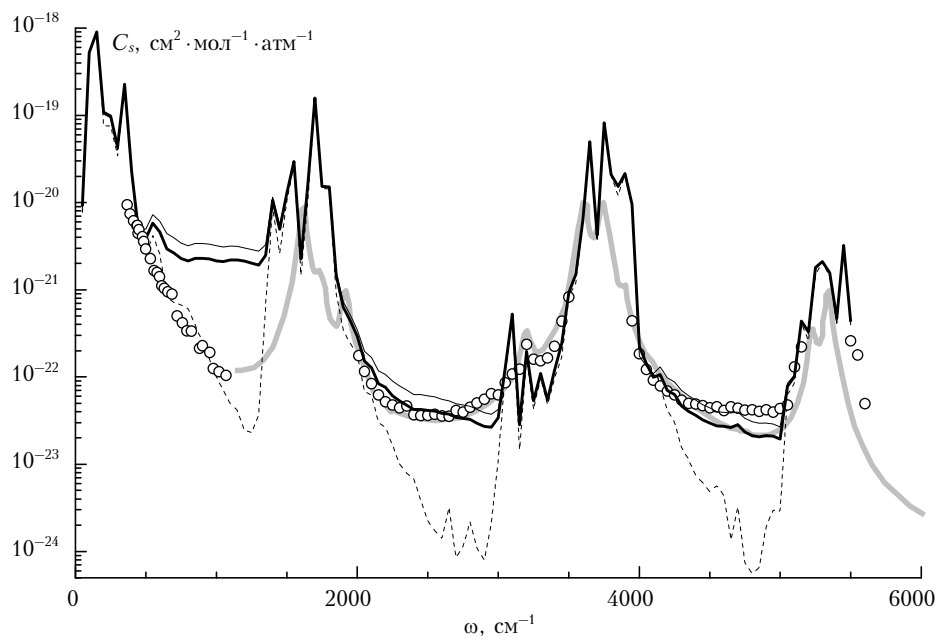


Рис. 3. Континуальное поглощение водяного пара в интервале 50–6000 cm^{-1} , рассчитанное с помощью функций χ , полученных из подгонки к разным интервалам между полосами: пунктирная линия – 400–100 cm^{-1} , черная тонкая линия – 2000–3500 cm^{-1} , черная жирная линия – 4000–4500 cm^{-1} . Кружками показаны экспериментальные данные [12, 13] в области 500–1100 cm^{-1} и данные [11] в области более 2000 cm^{-1} . Серая кривая – димерное поглощение из [11]. Шаг по частоте – 50 cm^{-1}

Различные кривые на этом рисунке отвечают расчетам с отклонениями от лоренцевского контура, полученными из анализа экспериментальных данных [11] в окнах прозрачности 8–12, 3–5 и 2–2,5 мкм, но распространенными на весь интервал 50–6000 cm^{-1} . Можно видеть, что контур линии, полученный для одного спектрального диапазона, например 8–12 мкм, хорошо согласуясь с экспериментальными данными [12, 13], почти на 2 порядка расходится с экспериментом в других спектральных интервалах.

Как уже упоминалось во введении, наиболее широко используемым в атмосферных приложениях в настоящее время является так называемый СКД, или МТ-СКД-континуум [14, 15], который исходит из идентичности контуров в крыльях линий для всего ИК-диапазона.

2. Контур в крыльях линий для разных полос в асимптотической теории крыльев линий

Зависимость вида контура линии в крыле от рассматриваемой полосы является естественной для асимптотической теории крыльев линий [16, 17]. В этой теории используется метод полуклассического представления [18]. Он предназначен для рассмотрения квантовых систем, в которых часть переменных может рассматриваться как классическая. В рамках полуклассического представления полная квантовая задача для двух взаимодействующих молекул строгим образом заменяется на три взаимосвязанные

задачи. Классическим считается движение центра масс молекул. Упомянутые задачи следующие: квантовая задача двух взаимодействующих молекул, центр масс которых движется по классической траектории, классическая задача движения центра масс с классическим потенциалом взаимодействия и квантовая задача для оператора, корректирующего такое разделение. Матрица плотности системы при этом естественным образом разделяется на квантовую и классическую части с соответствующими потенциалами.

Расчетное выражение для контура линии в теории крыльев линий [16, 19] включает классический и квантовый потенциалы межмолекулярного взаимодействия (ММВ), которые далее параметризуются. Классический потенциал берется в виде потенциала Леннарда-Джонса с параметрами ϵ , σ , зависящими от температуры.

Квантовый потенциал, точнее разность квантовых энергий взаимодействия (см. ниже), задается членами с обратной зависимостью от расстояния (так называемыми мультиполями). Значения параметров находятся из подгонки рассчитанных коэффициентов поглощения к экспериментальным.

В рамках этой теории были описаны многочисленные экспериментальные данные по поглощению в крыльях линий. Одна из последних работ [19] относится к описанию недавних измерений коэффициента поглощения H_2O в интервале 8–12 мкм при различных температурах [20]. Поведение континуального поглощения в интервале 3–5 мкм также может быть описано в традиционных рамках теории крыльев линий, причем отклонения от лорентцевского контура имеют тот же характер, что и приведенные на рис. 2. То же самое можно сказать и о поглощении CO_2 в крыльях разных полос [21].

Сравнение отклонений контуров от лорентцевского контура для разных полос CO_2 и H_2O (см. рис. 1 и 2) показало, что для обеих молекул эти отклонения в далеких крыльях возрастают с увеличением длины волны и в рамках теории крыльев линий можно аппроксимировать обнаруженные зависимости.

3. Связь параметров контура в крыле линии с потенциалом межмолекулярного взаимодействия

Как было упомянуто выше, в выражении для контура линии в полуклассическом представлении присутствуют классический и квантовый потенциалы межмолекулярного взаимодействия ММВ. Источником зависимости контура в крыльях линий от рассматриваемой полосы может быть квантовый потенциал ММВ, так как в выражение для контура входит разность энергий уровней, связанных переходом. Поясним подробнее смысл этой величины.

При расчете коэффициента поглощения необходимо рассматривать квантовую задачу взаимодействия двух молекул, в которую время входит как параметр [16, 17, 19]:

$$[H_1 + H_2 + U(x, y, \mathbf{r}(t))] \chi_{n\alpha}(t) = E_{n\alpha}(t) \chi_{n\alpha}(t), \quad (2)$$

где $H_1(x)$ – гамильтониан активной, поглощающей свет, молекулы; x – внутримолекулярные переменные; n нумерует собственные функции гамильтониана H_1 активной молекулы; $E_n^{(1)}$ – его собственные значения; $H_2(y)$ – гамильтониан буферной молекулы; α нумерует собственные функции гамильтониана H_2 буферной молекулы; $E_\alpha^{(2)}$ – его собственные значения. Потенциал кулоновского межмолекулярного взаимодействия при классическом

движении центров масс молекул обозначен через $U(x, y, \mathbf{r}(t))$; $\mathbf{r}(t)$ – вектор, соединяющий центры масс молекул.

Собственные значения задачи (2) можно представить в виде

$$E_{n\alpha}(t) = E_n^{(1)} + E_\alpha^{(2)} + \tilde{E}_{n\alpha}(t).$$

Далее при расчете коэффициента поглощения в крыле линии возникает интеграл по времени, который оценивается асимптотически по методу стационарной фазы. Уравнение для стационарной точки имеет вид

$$E_{n_1\alpha}(t) - E_{n_2\alpha}(t) = \hbar\omega.$$

Примем следующие обозначения:

$$\omega_{n_1n_2\alpha} = (1/i\hbar)(\tilde{E}_{n_1\alpha} - \tilde{E}_{n_2\alpha}) \quad \text{и} \quad \omega_{n_1n_2} = (E_{n_1}^{(1)} - E_{n_2}^{(1)})/\hbar.$$

Тогда уравнение для стационарной точки будет

$$\omega - \omega_{n_1n_2} = \omega_{n_1n_2\alpha}(t). \quad (3)$$

Именно для величины $\omega_{n_1n_2\alpha}$ принимается аппроксимация

$$\omega_{n_1n_2\alpha} = C_{n_1n_2\alpha} / r^a. \quad (4)$$

Напомним, что в обсуждаемых задачах речь идет о колебательно-вращательном спектре и индексы n_1 , n_2 относятся к различным колебательно-вращательным состояниям поглощающей свет молекулы.

Значения параметров квантового потенциала для молекулы CO_2 , описывающие поглощение в крыльях полос 4,3 и 15 мкм, полученные при подгонке расчета к эксперименту, приведены в таблице [21]. Рис. 4 показывает величины (4), полученные с использованием параметров из таблицы.

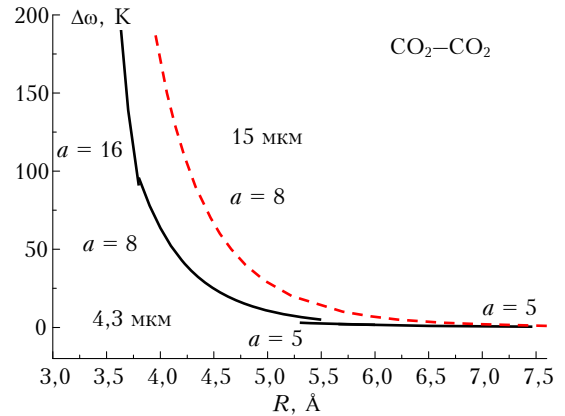


Рис. 4. Разность квантовых потенциалов межмолекулярного взаимодействия для молекулы CO_2 , аппроксимированная одночленами с различными a

Стоит отметить, что значения C_8 , C_{16} для полос 1,4 и 2,7 мкм совпадают с таковыми для полосы 4,3 мкм. В отличие от полосы 15 мкм, этим трем полосам отвечает одно и то же начальное состояние $(0, 0^0, 0)$. Этот факт, возможно, говорит о том, что для переходов, включающих крылья полос, поведение отталкивательной части потенциала в начальном состоянии имеет определяющее значение.

Параметры квантового потенциала для различных полос CO₂

Полоса, мкм	C ₅	D ₅	C ₈	D ₈	C ₁₆	D ₁₆	Переход
4,3	6,5906	0,1847	6,722	0,01122	5,0368	0,00551	(0, 0 ⁰ , 0) $\xrightarrow{v_3}$ (0, 0 ⁰ , 1)
15	6,5	0,0005	7,6	0,0 ³ 665			(1, 0 ⁰ , 0) $\xrightarrow{v_2}$ (0, 1 ¹ , 0)

Заклучение

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по континуальному поглощению H₂O и CO₂ в окнах прозрачности могут быть описаны как совокупное поглощение крыльев линий соседних полос. При этом контур линии обнаруживает зависимость от спектрального интервала, иными словами, различен для разных полос.

Сравнение отклонений этих контуров от лорентцевского контура в далеких крыльях для разных полос свидетельствует о том, что в рассмотренных случаях эти отклонения либо возрастают с увеличением длины волны (для CO₂), либо носят знакопеременный характер (для H₂O) в зависимости от степени отстройки от центра линии. В асимптотической теории крыльев линий зависимость формы линии в крыле от рассматриваемой полосы содержится в формулах для коэффициентов поглощения.

Следует подчеркнуть, что полученные значения отклонений, вообще говоря, не являются свидетельством в пользу мономерной гипотезы континуального поглощения, поскольку они получены на основе подгонки модельного контура к экспериментальному континууму. Это могут быть некие эффективные значения, учитывающие неявно другие возможные механизмы поглощения. Так, рис. 3 показывает континуальное поглощение водяного пара в спектральном интервале 50–6000 см⁻¹. Различные кривые на этом рисунке отвечают расчетам с отклонениями от лорентцевского контура, полученными из анализа экспериментальных данных [11]. Качественное согласие полученных кривых с кривой, описывающей поглощение димерами [11], может свидетельствовать, с одной стороны, о том, что эффективный контур χ_k^{Lor} принимает во внимание димерный механизм поглощения, а с другой – что теория крыльев линий [16–19] может учитывать разнообразные взаимодействия между молекулами, включая свободные столкновения и метастабильные димеры.

Интересно отметить, что вопрос о колебательной зависимости потенциала ММВ обсуждается в связи с расчетом сдвигов центров линий, т.е. для частот, близких к центру линии (см., например, [22]). Параметры квантового потенциала в асимптотической теории крыльев линий связаны с разностью энергий взаимодействия молекул в разных колебательных состояниях и, будучи извлечены из эксперимента по поглощению в крыльях полос, могут также являться источником сведений об отталкивательной части потенциала в разных колебательных состояниях.

Авторы благодарят И.В. Пташника за полезные критические замечания.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 11-02-93112-НЦНИЛ_а.

1. Фазлиев А.З. Развитие информационных систем в ИОА СО РАН // Оптика атмосф. и океана. 2009. Т. 22, № 10. С. 988–992.
2. Burch D.E., Gryvnak D.A., Patty R.R., Bartky Ch.E. Absorption of infrared radiant energy by CO₂ and H₂O. IV. Shapes of collision-broadened CO₂ lines // J. Opt. Soc. Amer. 1969. V. 59, N 3. P. 267–280.
3. Winters B.H., Silverman S., Benedict W.S. Line shape in the wing beyond the band head of the 4.3 μm band of CO₂ // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1964. V. 4, N 4. P. 527–537.
4. Le Doucen R., Cousin C., Boulet C., Henry A. Temperature dependence of the absorption in the region beyond the 4.3 μm band of CO₂. I: Pure CO₂ case // Appl. Opt. 1985. V. 24, N 6. P. 897–906.
5. Perrin M.Y., Hartmann J.M. Temperature-dependent measurements and modeling of absorption by CO₂–N₂ mixtures in the far line-wings of the 4.3 μm CO₂ band // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1989. V. 42, N 4. P. 311–317.
6. Roberts R.E., Selby J.E.A., Biberman L.M. Infrared continuum absorption by atmospheric water vapor in the 8–12 mm window // Appl. Opt. 1976. V. 15, N 9. P. 2085–2090.
7. Арефьев В.Н., Погадаев Б.Н., Сизов Н.И. Исследование поглощения света от CO₂ лазера водяным паром в интервале 9–11 мкм // Квант. электрон. 1983. № 10. С. 496–502.
8. Щелканов Н.Н., Пхалагов Ю.А., Ужegov В.Н. Исследование континуального поглощения водяного пара в природных условиях в области 10,6 мкм // Оптика атмосф. и океана. 1992. Т. 5, № 7. С. 681–687.
9. Thomas M.E., Nordstrom R.J. Line shape model for describing infrared absorption by water vapor // Appl. Opt. 1985. V. 24, N 21. P. 3526–3530.
10. Hartmann J.M., Perrin M.Y., Ma Q., Tipping R.H. The infrared continuum of pure water vapor: Calculations and high-temperature measurements // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1993. V. 49, N 6. P. 675–691.
11. 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 experiments // J. Geophys. Res. D. 2011. V. 116. 16305. 16 p.
12. Burch D.E., Gryvnak D.A., Gates F.J. Continuum absorption by H₂O between 330 and 825 cm⁻¹. Final Report for Period 16 October 1973–30 September 1974. Aeronutronic Division. Philco Ford Corporation, AFCRL-TR-74-0377 (September 1974).
13. Burch D.E., Alt R.L. Continuum absorption by H₂O in the 700–1200 cm⁻¹ and 2400–2800 cm⁻¹ windows. Report AFGL-TR-84-0128 by Ford Aerospace and Communications Corporation, Aeronutronic Division to AFGL. United States Air Force. Hanscom AFB, Massachusetts 01731 (1984). 31 p.
14. 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.
15. Clough S.A. Radiative transfer model development in support of the atmospheric radiation measurement pro-

- gram // Proc. of the Third Atmos. Radiat. Measur. (ARM) Science Team Meeting. Norman, Oklahoma, USA. 1993. P. 11–17.
16. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
 17. Творогов С.Д., Родимова О.Б. Асимптотический и квазистатический подходы в теории контура спектральной линии // Оптика атмосф. и океана. 2012. Т. 25, № 1. С. 31–45.
 18. Гордов Е.П., Творогов С.Д. Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 167 с.
 19. Bogdanova Ju.V., Rodimova O.B. Calculation of water vapor absorption in a broad temperature interval // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2010. V. 111, N 15. P. 2298–2307.
 20. Baranov Yu.I., Lafferty W.J., Ma Q., Tipping R.H. Water-vapor continuum absorption in the 800–1250 cm^{-1} spectral region at temperatures from 311 to 363 K // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2008. V. 109, N 12–13. P. 2291–2302.
 21. Родимова О.Б. Контур спектральных линий CO_2 при самоуширении от центра до далекого крыла // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15, № 9. С. 768–777.
 22. Мишина Т.П., Булдырева Ж.В., Лаврентьева Н.Н. Зависимость траекторий относительного движения молекул от колебательного возбуждения на примере сдвигов линий $\text{O}_3\text{-N}_2$ // Оптика атмосф. и океана. 2012. Т. 25, № 8. С. 668–672.

T.E. Klimeshina, O.B. Rodimova. **Line shape variations from band to band for H_2O and CO_2 .**

Line shape data for different CO_2 and H_2O bands are retrieved by fitting to the available in literature experimental data on the respected continuum absorption. The obtained line shape strongly depends on spectral region, which is consistent with the main principles of the asymptotic line shape theory.