

И.В. Пташник

Численное моделирование возможностей лабораторных измерений континуального поглощения водяного пара в ближнем ИК-диапазоне

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 11.10.2005 г.

Континуум водяного пара является важным компонентом молекулярного поглощения радиации в атмосфере. Однако неопределенность величины континуального поглощения в разных спектральных участках может достигать 100%, приводя к ошибкам в расчете потоков радиации в атмосфере до 3–5 Вт/м² (усредненное по глобусу). На основе численного моделирования (*line-by-line* расчеты) определены оптимальные спектральные интервалы для лабораторных измерений континуального поглощения водяного пара при уширении воздухом в ближней ИК-области спектра, где континуум менее всего изучен в настоящее время. В моделирование включены возможные случайные и систематические ошибки восстановления, обусловленные чувствительностью спектрометра и неопределенностью параметров спектральных линий в базе HITRAN-2004.

Введение

Слабо зависящее от частоты так называемое континуальное поглощение водяного пара (или просто «континуум воды») является существенным компонентом молекулярного поглощения в атмосфере и может давать вклад в поглощение солнечной радиации до 10 Вт/м² или 5–6% от полного поглощения солнечной радиации в атмосфере¹.

Используемая сегодня большинством радиационных кодов полуэмпирическая модель континуума CKD (Clough, Kneizys и Davies) [1] определяет коэффициент континуального поглощения в виде

$$k_c(\bar{\nu}) = R(\bar{\nu}, T) \times \sum_i \{ S_i(T) [f_c(\bar{\nu} - \bar{\nu}_i) \chi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_i) + f_c(\bar{\nu} + \bar{\nu}_i) \chi(\bar{\nu} + \bar{\nu}_i)] \};$$

$$f_c(\bar{\nu} \pm \bar{\nu}_i) = \begin{cases} \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_i}{\Delta \bar{\nu}_{cutoff}^2 + \gamma_i^2}, & |\bar{\nu} \pm \bar{\nu}_i| \leq \Delta \bar{\nu}_{cutoff}, \\ \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_i}{(\bar{\nu} \pm \bar{\nu}_i)^2 + \gamma_i^2}, & |\bar{\nu} \pm \bar{\nu}_i| > \Delta \bar{\nu}_{cutoff}, \end{cases} \quad (1)$$

где $\bar{\nu}$ – волновое число, см⁻¹; $R(\bar{\nu}, T)$ – радиационный член, учитывающий индуцированное излучение; $S_i(T)$ – интенсивность перехода i ; γ_i – лоренцевская полуширина линии; $f_c(\bar{\nu} \pm \bar{\nu}_i)$ – континуальная часть контура линии; $\Delta \bar{\nu}_{cutoff}$ – расстояние от центра линии, до которого учитывается селективный вклад каждой линии в поглощение (рис. 1). В CKD-модели $\Delta \bar{\nu}_{cutoff} = 25$ см⁻¹. Параметры функции

$\chi(\bar{\nu} \pm \bar{\nu}_i)$ определяются подгонкой расчетного спектра к экспериментальному и согласно модели [1] дают поправку к ударной теории, обусловленную конечной длительностью столкновений молекул.

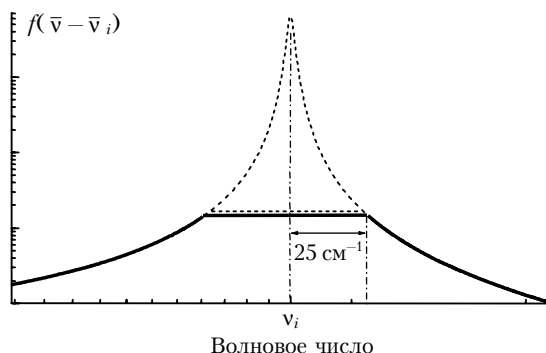


Рис. 1. Континуальная (сплошная кривая) и селективная (штриховая) части контура линии поглощения в модели CKD

В двух последних версиях модели континуума CKD – CKD-2.4 [2] и MT_CKD [3] (http://rtweb.aer.com/continuum_frame.html) авторы используют несколько другую физическую интерпретацию и параметризацию функции $k_c(\nu)$. Помимо вклада дальних крыльев линий разрешенных переходов, определяемого формулой (1), был добавлен также член, описывающий переходы, индуцированные столкновениями. Тем не менее профиль линии поглощения, используемый новыми моделями CKD континуума, по-прежнему описывается контуром Фойгта (рассчитываемым до 25 см⁻¹ от центра линии) за вычетом постоянной «подкладки» (см. рис. 1).

¹ Здесь и далее приводятся результаты расчетов для условий лета средних широт и зенитного угла солнца 30°.

Удачная параметризация, использованная в СКД-модели континуума, обусловила ее широкое распространение в самых разных атмосферных приложениях. Используя один тип контура для всех линий и несколько подгоняемых параметров, модель обеспечивает более или менее удовлетворительное согласие с экспериментом в широком спектральном диапазоне.

Рядом исследований, однако, было показано, что модель континуума СКД содержит существенную степень неопределенности, которая проявляется при сравнении разных версий этой модели, достигая в отдельных спектральных интервалах 100% и обуславливая разницу в расчетах интегральной поглощенной солнечной радиации до $2,5\text{--}3 \text{ Вт/м}^2$ [4–7]. Разница между модельным континуумом и реальным поглощением дальними крыльями линий может быть еще больше. Особенно это касается ближнего ИК- и видимого диапазонов, поскольку параметры СКД-модели определяются до настоящего времени подгонкой к эксперименту только в среднем и дальнем ИК-диапазоне, т.е. $> 4 \text{ мкм}$ ($0\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$) [8–11], и не имеют сколь-либо существенной верификации в коротковолновой области спектра. Достаточно точные измерения континуального поглощения водяного пара в ближнем ИК-диапазоне могли бы также прояснить по-прежнему дискутируемый вопрос о физической природе континуума, в частности о возможном вкладе димеров воды, который обсуждался недавно в [12–14].

Таким образом, задача экспериментальной верификации СКД-модели континуума в ближнем ИК- и видимом диапазонах по-прежнему является весьма актуальной. До недавнего времени ее выполнение было сопряжено со значительными экспериментальными трудностями, обусловленными очень слабым континуальным поглощением в данной спектральной области. Из рис. 2 видно, что континуум воды быстро падает с ростом волнового числа, не превышая в крыльях полос в ближнем ИК-диапазоне $10^{-6}\text{--}10^{-8} \text{ см}^{-1}$.

В настоящее время автору известны пять работ по измерению континуального поглощения водяного пара в видимом и ближнем ИК-диапазонах. (При этом мы не рассматриваем натурные измерения [15, 16], в которых, как было показано в [17], основной вклад в неселективное поглощение был обусловлен, по-видимому, тонкодисперсным (сажевым) аэрозолем). В работе [18] описаны лабораторные измерения континуального поглощения водяного пара в микроокнах прозрачности в полосе $3000\text{--}4200 \text{ см}^{-1}$. Позже эти данные были использованы для построения первой СКД-модели континуума [1].

В работах [19, 20] измерения нерезонансного поглощения лазерного излучения водяным паром были выполнены на фиксированных длинах волн $0,6943$ и $1,056 \text{ мкм}$ соответственно (14399 и 9466 см^{-1}). Однако влияние погрешностей измерений и неопределенности параметров линий базы данных HITRAN-96, используемой для расчетов, было слишком большим. Поэтому данные измерения не смогли существенно уточнить величину континуального поглощения в этих спектральных участках.

Наконец, совсем недавно появились сообщения об измерениях континуального поглощения водяного пара на наклонных трассах в полосах поглощения $0,72$ и $0,94 \text{ мкм}$ ($13\,900$ и $10\,600 \text{ см}^{-1}$) [21], а также о лабораторных измерениях в полосе поглощения $1,89 \text{ мкм}$ ($5\,300 \text{ см}^{-1}$) [12].

Результаты этих измерений подтверждают высказанный выше тезис о большой неопределенности СКД-модели континуума в коротковолновой области спектра. Так, для полосы $0,94 \text{ мкм}$ зарегистрированное в [21] континуальное поглощение оказалось в 2 и в 1,5 раза меньше, чем соответственно в моделях СКД-2.4 и MT_CKD. В полосе $0,72 \text{ мкм}$ измеренный континуум оказался в хорошем соответствии с моделью СКД-2.4, но в 1,6 раза выше, чем в новой модели MT_CKD. Превышение измеренного континуума самоуширения (т.е. в чистом водяном паре) над СКД-2.4 моделью примерно в 1,5 раза обнаружено авторами [12].

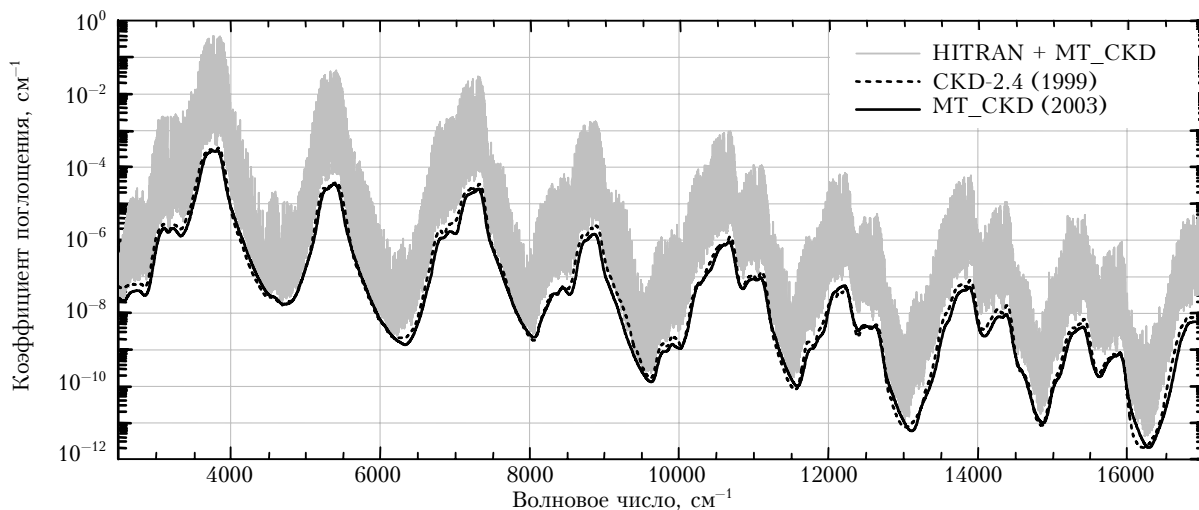


Рис. 2. Модели континуума СКД-2.4 [2] и MT_CKD [3] для атмосферных условий ($20 \text{ мбар H}_2\text{O}$, 1013 мбар давление воздуха, 296 K), а также спектр поглощения водяного пара, рассчитанный с использованием базы HITRAN-2004 и модели континуума MT_CKD

Существенный прогресс, достигнутый за последние 10–15 лет в экспериментальной лазерной спектроскопии высокого разрешения, позволяет, однако, существенно расширить спектральный диапазон верификации непрерывного поглощения в ближней ИК-области спектра. Методы фотоакустической спектроскопии и спектроскопии внутрирезонаторного затухания («cavity ring-down») дают сегодня возможность достигать чувствительности по поглощению до $10^{-9} - 10^{-10} \text{ см}^{-1}$.

В данной статье на основе численного моделирования анализируются спектральные интервалы, оптимальные для лабораторной верификации непрерывного поглощения водяного пара в ближнем ИК-диапазоне. Акцент делается именно на лабораторных измерениях, поскольку сложность определения точного содержания водяного пара на наклонных трассах, а также проблема учета вклада тонкодисперсного аэрозоля часто не позволяют достигнуть хорошей точности восстановления континуума воды в полевых условиях.

Результаты моделирования

Для определения спектральных интервалов, оптимальных для лабораторных измерений непрерывного поглощения, были выполнены расчеты для смеси водяного пара с воздухом в спектральном диапазоне $2500 - 15000 \text{ см}^{-1}$ ($0,67 - 4 \text{ мкм}$). Для расчетов использовался «line-by-line» код, разработанный в Институте оптики атмосферы [22]. Результаты моделирования приведены на рис. 3–7. Расчет сделан для смеси 20 мбар водяного пара и 993 мбар искусственного воздуха ($80\% \text{ N}_2$ и $20\% \text{ O}_2$) с целью исключить вклад таких газов, как CO_2 , O_3 и CH_4 . Моделирование выполнено для температуры 296 К.

В верхней части рис. 3–7 приведены спектры поглощения линиями водного пара с учетом и без учета MT_CKD модели континуума (соответственно

$K_{\text{Lines+MT_CKD}}$ и K_{Lines}). Последний вариант расчета подразумевает обрезание контура линии в пределах 25 см^{-1} от ее центра. Отдельно показано также поглощение согласно CKD-2.4 и MT_CKD модели континуума ($K_{\text{CKD-2.4}}$ и $K_{\text{MT_CKD}}$). Поглощение линиями водяного пара (K_{Lines}) рассчитано на основе базы линий Швенке–Партриджа [23] с параметрами наиболее сильных линий, взятых из базы данных HITRAN-2004 [24]. Это позволило сохранить более высокую точность параметров для сильных спектральных линий в базе HITRAN-2004 по сравнению с параметрами Швенке–Партриджа, включив и учесть при этом большое количество слабых линий, отсутствующих в настоящее время в базе HITRAN (подробно об этом подходе см., например, в [5, 7]).

В нижней части рис. 3–7 показаны спектры отношения непрерывного поглощения (согласно модели MT_CKD) к поглощению линий воды без учета континуума (т.е. $K_{\text{MT_CKD}}/K_{\text{Lines}}$), а также отношение $K_{\text{MT_CKD}}/\Delta K$, где ΔK – оценка полной погрешности (экспериментальной и расчетной) восстановления величины непрерывного поглощения. Данная величина включает: а) возможную систематическую погрешность измерений δ_{sys} (предполагается равной 0,03); б) случайную погрешность измерения, обусловленную шумом k_{noise} (полагался равным $2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$); в) погрешность учета селективного поглощения линиями водяного пара, обусловленную неточным знанием параметров спектральных линий в HITRAN-2004. При оценке последней погрешности учитывались «индексы погрешности» («error codes»), приведенные в базе HITRAN для положения центров линий, интенсивностей, коэффициентов уширения воздухом и самоуширения и для температурной зависимости. Таким образом, погрешность $\Delta K(\bar{\nu})$ оценивалась следующим образом:

$$\Delta K(\bar{\nu}) = \left[\sum_{i=1}^5 \Delta k_i(\bar{\nu})^2 + k_{\text{noise}}^2 \right]^{1/2} + \delta_{\text{sys}} K_{\text{Lines+MT_CKD}}, \quad (2)$$

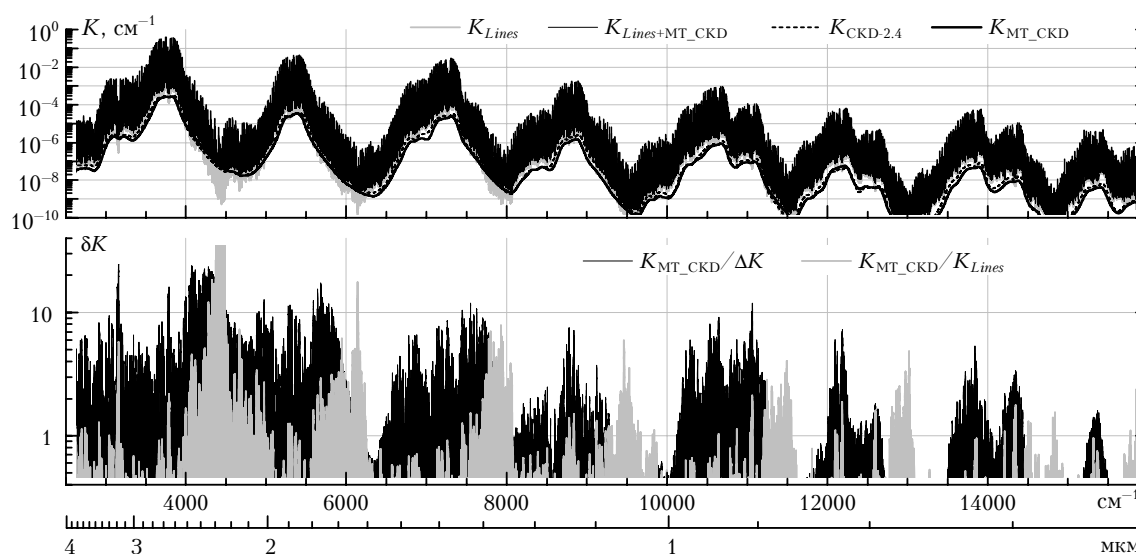


Рис. 3. Расчетный спектр поглощения водяного пара с учетом и без учета MT_CKD модели континуума воды, а также отдельно две модели континуума воды (верхняя панель). Отношение величины непрерывного поглощения к поглощению линиями воды (без учета континуума) и к оцененной погрешности (ΔK) восстановления континуума на данной частоте (нижняя панель). Расчет сделан для смеси 20 мбар H_2O и 993 мбар синтетического воздуха

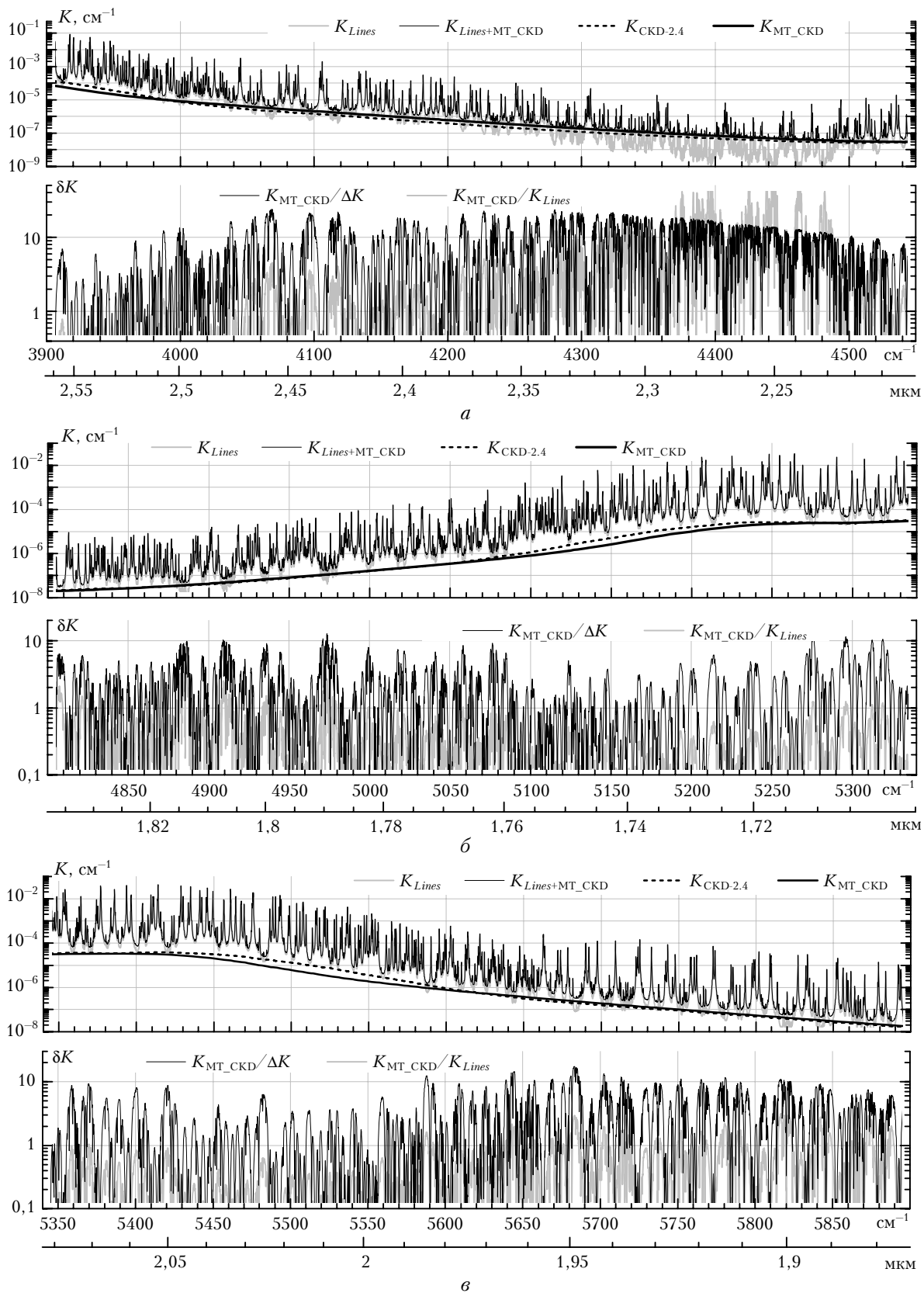
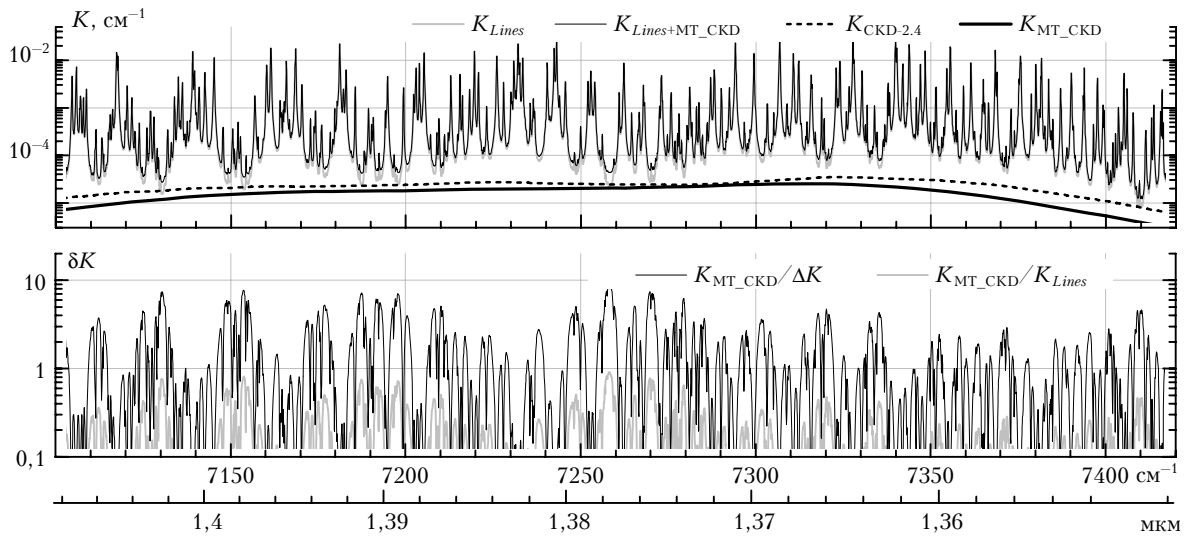


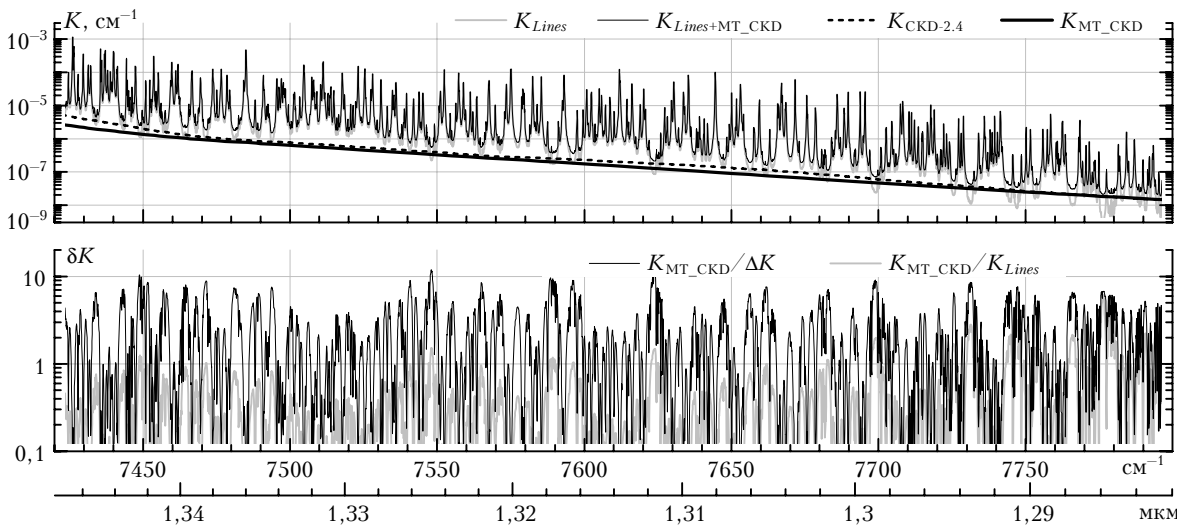
Рис. 4. То же, что на рис. 3, но для отдельных участков спектра

где Δk_i — это отклонение рассчитанного коэффициента поглощения от его первоначальной величины

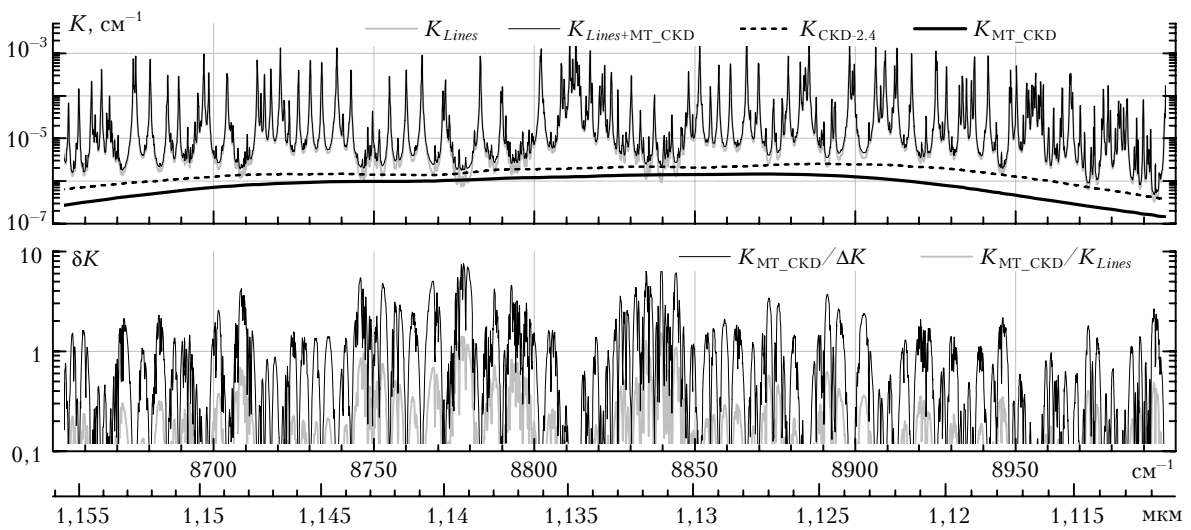
($K_{Lines+MT_CKD}$), обусловленное изменением одного из пяти параметров линии (центр линии, коэффициент



a



b



c

Рис. 5

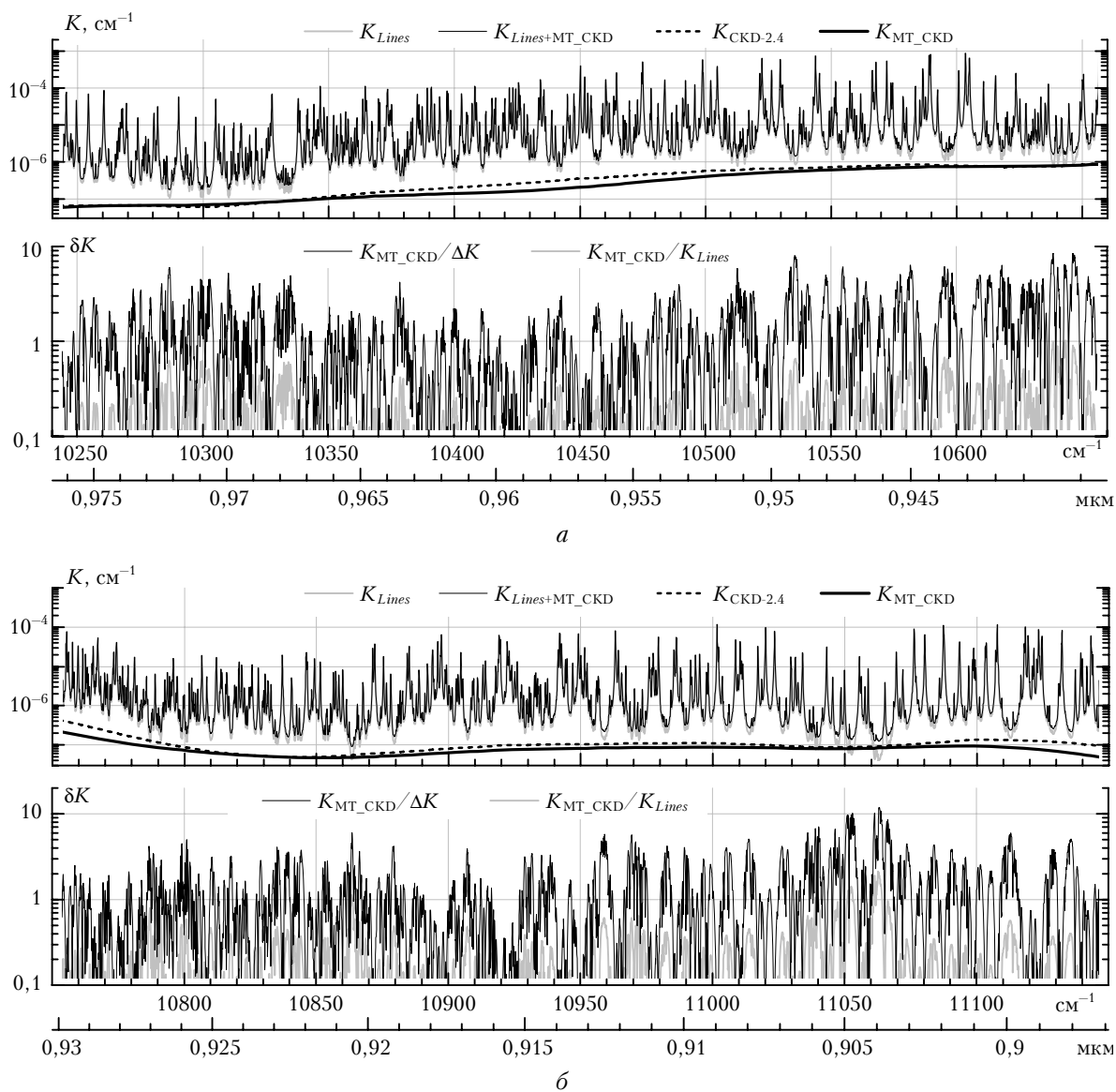


Рис. 6

сдвига давлением, интенсивность, коэффициент уширения воздухом и температурная зависимость) на величину неопределенности этого параметра согласно индексу в HITRAN-2004 (индексы погрешности в столбцах 128–133).

Для слабых линий Швенке–Партриджа [19], которые не имеют точной информации об их погрешности, ошибки в интенсивности, коэффициентах уширения и температурной зависимости полагались равными 30%, а неопределенность в положении центров линий – $0,2 \text{ см}^{-1}$.

Следует отметить, что отношение $K_{\text{MT_CKD}}/K_{\text{Lines}}$ на рис. 3–7 характеризует «уровень детектируемости» непрерывного поглощения по сравнению с селективным поглощением спектральных линий «без учета континуума», тогда как отношение $K_{\text{MT_CKD}}/\Delta K$ может рассматриваться как эквивалент отношения «сигнал-шум». Таким образом, спек-

тральные участки с $K_{\text{MT_CKD}}/\Delta K > 3-5$ могут рассматриваться как перспективные для верификации континуума с уровнем относительной погрешности менее 20–30%.

Было обнаружено, что основной вклад в полную погрешность $\Delta K(\bar{\nu})$ [формула (2)] в наиболее перспективных интервалах дает неопределенность параметров линий.

Наиболее важными являются неопределенности в интенсивностях линий, коэффициентах уширения и положениях их центров. Это означает, что отношения $K_{\text{MT_CKD}}/\Delta K$, представленные на рис. 3–7, могут быть улучшены (т.е. увеличены), если предварительно использовать подгонку параметров линий (на основе экспериментального спектра) для их уточнения по сравнению с базами HITRAN-2004 и Швенке–Партриджа.

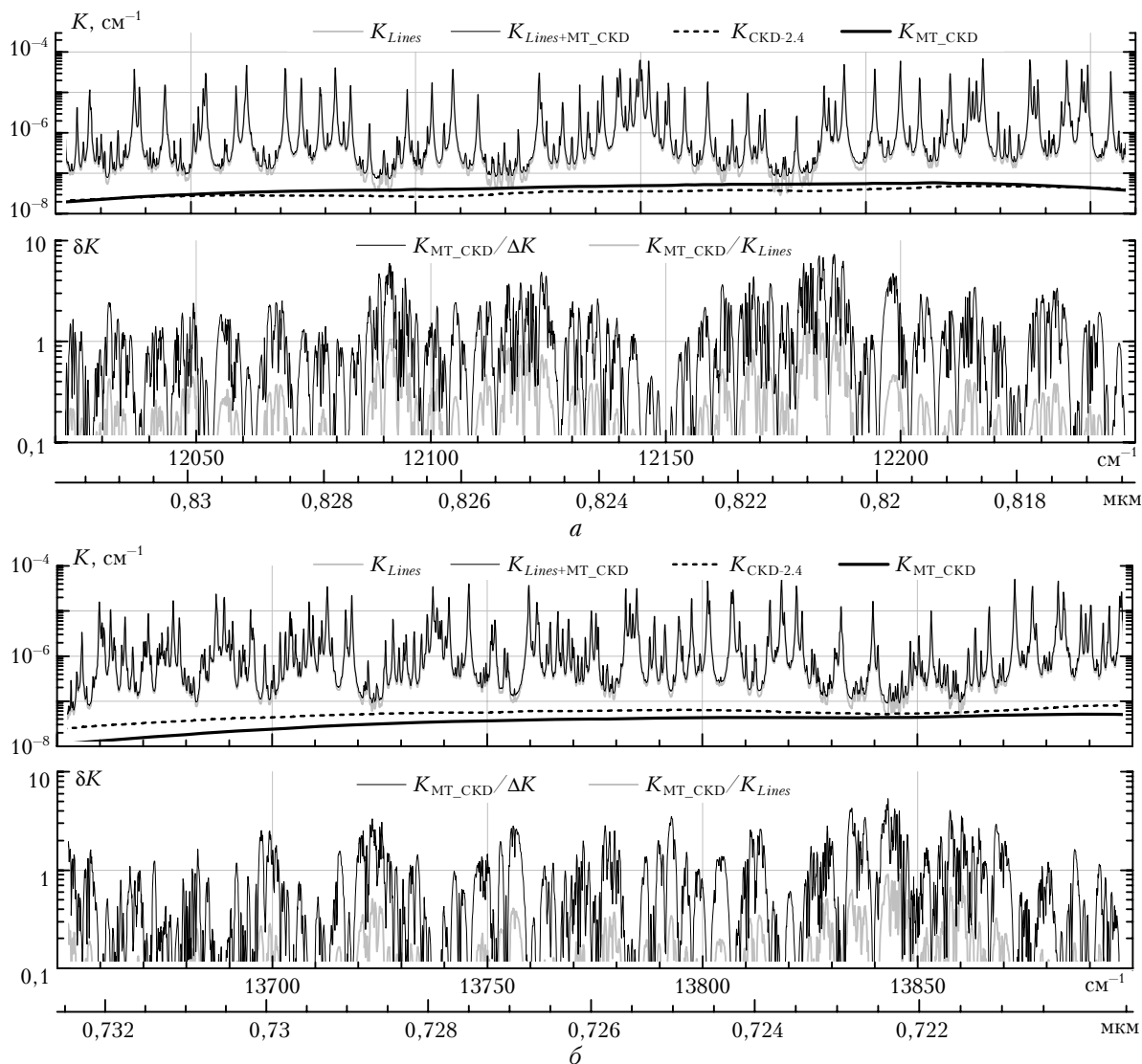


Рис. 7

Выводы

Из рис. 3–7 видно, что существует большое количество микроонок прозрачности в спектральных интервалах 13700–13900, 12020–12260, 10200–11200, 8650–9000, 6700–7800, 4800–5900 и 3900–4550 см^{-1} , где можно ожидать существенный вклад континуального поглощения ($K_{\text{MT_CKD}}/K_{\text{Lines}} \geq 0,5$), превышающий в несколько раз ($K_{\text{MT_CKD}}/\Delta K > 3$) возможную погрешность его определения на основе фотоакустического или «cavity ring-down» спектрометров. Эти интервалы соответствуют в основном центрам и ближним крыльям полос поглощения водяного пара. Многие из этих спектральных интервалов перекрывают области генерации диодных лазеров и других источников лазерного излучения и, следовательно, могут быть использованы для верификации континуума водяного пара в ближней ИК- и частично видимой областях спектра.

Большинство из отмеченных спектральных интервалов могут быть также использованы для ве-

рификации континуума воды на основе Фурье-спектрометра с многоходовой ячейкой, обеспечивающей полную длину оптического пути до 1000 м. Чувствительность такого спектрометра может достигать 10^{-8} см^{-1} .

Автор признателен К.М. Фирсову за полезные рекомендации при обсуждении материала статьи.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-05-64569-а) и при частичной поддержке Научной школы «Оптическая спектроскопия молекул и радиационные процессы в атмосфере» (ПИ-112/001/020).

1. Clough S.A., Kneizys F.X., Davies R.W. Line shape and water vapor continuum // Atmos. Res. 1989. V. 23. P. 229–241.
2. Mlawer E.J., Clough S.A., Brown P.D., Tobin D.C. Recent developments in the water vapor continuum // Ninth ARM Science Team Meeting Proc. March 22–26. 1999. P. 1–6. San Antonio, TX.
3. Mlawer E.J., Tobin D.C., Clough S.A. A Revised Perspective on the Water Vapor Continuum: The MT_CKD

- Model // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. (in preparation).
4. Zhong W., Haigh J.D., Belmiloud D., Schermaul R., Temnyson J. Note on «The impact of new water vapor spectral line parameters on the calculation of atmospheric absorption» // Quart. J. Roy. Meteorol. Soc. 2002. V. 128. N 582. P. 1387–1388.
 5. Ptashnik I.V., Shine K.P. Calculation of solar radiative fluxes in the atmosphere: the effect of updates in spectroscopic data // Atmos. Ocean. Opt. 2003. V. 16. N 3. P. 251–255.
 6. Ptashnik I.V. Absorption of solar radiation by water vapour: possible causes of anomalous absorption // Atmos. Ocean. Opt. 2004. V. 17. N 11. P. 795–798.
 7. Fomin B.A., Udalova T.A., Zhitnitskii E. A. Evolution of spectroscopic information over the last decade and its effect on line-by-line calculations for validation of radiation codes for climate models // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2004. V. 86. N 1. P. 73–85.
 8. Birch D.E., Alt R.L. Continuum absorption in the 700–1200 cm^{-1} and 2400–2800 cm^{-1} windows // Rep. AFGL-TR-84-0128 (U.S. Air Force Geophysics Laboratory). 1984.
 9. Tobin D.C., Strow L.L., Lafferty W.J., Olson W.B. Experimental investigation of the self- and N_2 -broadened continuum within the ν_2 band of water vapor // Appl. Opt. 1996. V. 35. N 24. P. 4724–4734.
 10. Han Y., Shaw J.A., Churnside J.H., Brown P.D., Clough S.A. Infrared spectral radiance measurements in the tropical Pacific atmosphere // J. Geophys. Res. D. 1997. V. 102. N 4. P. 4353–4356.
 11. Tobin D.C., Best F.A., Brown P.D., Clough S.A., Dedeker R.G., Ellingson R.G., Garcia R.K., Howell H.B., Knuteson R.O., Mlawer E.J., Revercomb H.E., Short J.F., van Delst P.F., Walden V.P. Downwelling spectral radiance observation at SHEBA ice station: Water vapor continuum measurements from 17–26 μm // J. Geophys. Res. D. 1999. V. 104. N 2. P. 2081–2092.
 12. 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. N 602. P. 2391–2408.
 13. Ptashnik I.V. Water dimers: an «unknown» experiment // Atmos. Ocean. Opt. 2005. V. 18. N 4. P. 324–326.
 14. Daniel J.S., Solomon S., Kjaergaard H.G., Schofield D.P. Atmospheric water vapour complex and the continuum // Geophys. Res. Lett. 2004. V. 31. L06118.
 15. Tomasi C. Vertical mass loading of aerosol particles by sun photometric measurements // Opt. Remote Sensing of Air Pollution / P. Camagni and S. Sandroni, Eds. Elsevier, 1983. P. 301–327.
 16. Pkhalagov Yu.A., Uzhegov V.N., Shchelkanov N.N. On continuous attenuation of optical radiation in the short-wave spectral region // Atmos. Ocean. Opt. 1998. V. 11. N 4. P. 272–275.
 17. Nesmelova L.I., Pkhalagov Yu.A., Rodimova O.B., Tvorogov S.D., Uzhegov V.N., Shchelkanov N.N. On the nature of the atmospheric anomalous absorption of the short-wave radiation // Atmos. Ocean. Opt. 1999. V. 12. N 3. P. 278–284.
 18. Birch D.E. Absorption by H_2O in narrow windows between 3000–4200 cm^{-1} // Rep. AFGL-TR-85-0036 (U.S. Air Force Geophysics Laboratory). 1985.
 19. Tikhomirov B.A., Tikhomirov A.B., Firsov K.M. Non-resonant absorption of pulsed ruby laser radiation by atmospheric air and H_2O -nitrogen mixture // Atmos. Ocean. Opt. 2001. V. 14. N 9. P. 674–680.
 20. Fulghum S.F., Tillemann M.M. Interferometric calorimeter for the measurement of water-vapor absorption // J. Opt. Soc. Amer. B. 1991. V. 8. P. 2401–2413.
 21. Sierk B., Solomon S., Daniel J.S., Portmann R.W., Gutman S.I., Langford A.O., Eubank C.S., Dutton E.G., Holub K.H. Field measurements of water vapor continuum absorption in the visible and near-infrared // J. Geophys. Res. D. 2004. V. 109. N 8. P. D08307.
 22. Mitsel' A.A., Ptashnik I.V., Firsov K.M., Fomin B.A. Efficient technique for line-by-line calculating the transmittance of the absorbing atmosphere // Atmos. Ocean. Opt. 1995. V. 8. N 10. P. 847.
 23. Schwenke D.W., Partridge H. Convergence testing of the analytic representation of an ab-initio dipole moment function for water: Improved fitting yields improved intensities // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. N 16. P. 6592–6597.
 24. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., D. Chris Benner, Birk M., Brown L.R., Carleer M.R., Chackerian C., Jr., Chance K., Dana V., Devi V.M., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman A., Hartmann J.-M., Jucks K.W., Maki A.G., Mandin J.-Y., Massie S.T., Orphal J., Perrin A., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Tennyson J., Tolchenov R.N., Toth R.A., Vander J. Auwera, Varanasi P., Wagner G. The HITRAN 2004 Molecular Spectroscopic Database // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2005. V. 95. P. 139–204.

I.V. Ptashnik. Numerical simulation of possibilities of water vapour continuum near IR measurements in laboratory conditions.

Water vapour continuum absorption is an important component of molecular absorption of radiation in atmosphere. However, uncertainty in the value of continuum absorption in different spectral regions can achieve 100% leading to the errors in flux calculation up to 3–5 W/m^2 global mean. On the basis of *line-by-line* calculations this work presents optimal spectral intervals for laboratory verification of air-broadened water vapour continuum absorption in near-infrared spectral region, where continuum absorption is least studied today. Possible sources of systematic and random errors that are taken into account in the simulation include sensitivity of spectrometer and uncertainties in the spectral line parameters in HITRAN-2004 database.