

А.Д. Быков, В.Н. Стройнова*

Температурная зависимость коэффициентов уширения линий поглощения H₂O

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск
* Томский политехнический университет

Поступила в редакцию 9.11.2004 г.

Проведен анализ температурной зависимости полуширин линий H₂O. Представлены результаты расчетов коэффициентов уширения линий, принадлежащих четырем колебательно-вращательным полосам, методом Андерсона–Тсао–Карната в интервале температур 200 < T < 800 К. Приведены расчетные значения коэффициента температурной зависимости полуширины.

Введение

Исследование температурной зависимости полуширин линий поглощения атмосферных газов имеет большое значение с точки зрения различных приложений атмосферной оптики.

Во-первых, температурная зависимость релаксационных параметров контура весьма существенна при исследовании спектров пламен.

Во-вторых, в атмосферных условиях температура изменяется в широких пределах – от 120 до 350 К [1–3] в зависимости от высоты, что необходимо учитывать при расчетах функции пропускания атмосферы. Например, при зондировании атмосферных характеристик на вертикальных и наклонных трассах важно знать зависимость полуширины линии от высоты, а следовательно, от температуры.

В-третьих, водяной пар и углекислый газ являются основными парниковыми газами, влияющими на глобальное изменение климата Земли [2], в связи с чем необходимо исследование температурной зависимости полуширин и сдвигов центров линий H₂O и CO₂ давлением различных буферных газов.

В-четвертых, в настоящее время создаются базы данных спектроскопических параметров (например, HITRAN [4], CDSD-1000 [5]), для которых требуются расчетные значения полуширины при повышенной температуре и коэффициенты ее температурной зависимости.

Целью настоящей работы является анализ температурной зависимости полуширин линий H₂O, обусловленных переходами на высоколежащие колебательные состояния. Получены результаты расчетов полуширин линий H₂O в рамках полуклассической ударной теории уширения (метод ATK), коэффициентов их температурной зависимости для нескольких десятков линий полос 3ν₁ + ν₃, 2ν₁ + 2ν₂ + ν₃, 2ν₁ + 2ν₃, ν₂ при уширении воздухом, азотом, кислородом и собственным давлением.

1. Анализ температурной зависимости полуширины

В рамках метода ATK полуширина линии γ_{if} определяется следующим образом:

$$\gamma_{if}(b, \nu) = \frac{n}{c} \sum_j \rho(j) \int_0^\infty F(\nu) \nu d\nu \left[\frac{b_c^2}{2} + \int_{b_c}^\infty S_2(b) b db \right]. \quad (1)$$

Здесь *i, f* – набор колебательных и вращательных квантовых чисел начального и конечного состояний перехода; *n* – концентрация возмущающих частиц; *c* – скорость света; ρ(*j*) – заселенность *j*-го уровня возмущающей молекулы; *F*(*ν*) – распределение Максвелла для относительной скорости сталкивающихся частиц; *b_c* – параметр прерывания; *S₂(b)* – функция прерывания Андерсона для столкновения с прицельным параметром *b* и относительной скоростью *ν*. Функция прерывания для столкновений полярной молекулы с неполярной (например, H₂O с N₂) определяется в основном диполь-квадрольным слагаемым электростатической части межмолекулярного потенциала:

$$S_2(b) = \frac{4}{45} \frac{1}{(h\nu b^3)^2} \sum_j D(jj'|2) \times \left\{ \sum_i D(ii'|1) \phi(k_{ii'jj'}) + \sum_{i'} D(ff'|1) \phi(k_{ff'jj'}) \right\}. \quad (2)$$

Здесь *D*(*jj'*|2) – силы квадрупольных переходов в молекуле N₂; *D*(*ii'*|1); *D*(*ff'*|1) – силы дипольных переходов в молекуле H₂O.

Резонансная функция φ(*k_{ii'jj'}*) зависит от резонансного параметра *k_{ii'jj'}*, определяемого параметрами столкновения *b* и *ν*:

$$k_{ii'jj'} = \frac{2\pi c b}{\nu} (E_i - E_{i'} + E_j - E_{j'}), \quad (3)$$

где $E_i - E_i$, $E_j - E_j$ — разность уровней энергии виртуальных переходов в поглощающей и возмущающей молекулах.

Зависимость γ_{if} от температуры в (1)–(3) является сложной, и представить ее в явном виде затруднительно. Действительно, прицельный параметр b_0 , определяемый из решения уравнения прерывания, является неявной медленно меняющейся функцией температуры. Резонансная функция дает разные вклады в полуширину при различных температурах вследствие неявной зависимости резонансного параметра от температуры. Важно также учесть явную зависимость полуширины от температуры (1). Возникает необходимость провести общий анализ температурной зависимости γ_{if} . Концентрация буферных частиц n , средняя скорость относительного движения v , заселенность j -го уровня $\rho(j)$ явно зависят от температуры T :

$$\begin{aligned} n &= \frac{n_0}{T}; v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}; \\ \rho(j) &= \frac{(2j+1)l}{\rho_0} \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right), \end{aligned} \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана; m — приведенная масса сталкивающихся частиц; E_j — энергия j -го уровня возмущающей молекулы; $(2j+1)l$ — статистическая сумма; $\rho_0 = \sum_j \exp\{-E_j/kT\}$. Кроме яв-

ной зависимости полуширины от температуры (1), существует неявная зависимость. Введем медленно меняющиеся функции температуры $A(T)$, $B(T)$, описывающие неявную зависимость $\text{Re}S_2(b)$ (2) от температуры:

$$\begin{aligned} A(T) &= \alpha \sum_j \rho(j) b_0^2(j, T); \\ B(T) &= \beta \sum_j \rho(j) b_0^4(j, T) \sum_{j'} D(jj' | 2) \times \\ &\times \left\{ \sum_{i'} D(ii' | 1) \varphi\left(\frac{2\pi c b(j, T) \omega_{i'ff'}}{v}\right) + (i \rightarrow f) \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь α , β — константы, содержащие молекулярные постоянные и не зависящие от температуры; D — обобщенная сила линии; φ — действительная часть резонансной функции для случая диполь-квадрупольного взаимодействия; $A(T)$, $B(T) > 0$. Выделяя из (1) явную зависимость полуширины от температуры, можно записать с учетом (4):

$$\gamma_{if}(T) = \frac{A(T)}{T^{1/2}} + \frac{B(T)}{T^{3/2}}. \quad (6)$$

В [6] предложена степенная аппроксимация температурной зависимости полуширины:

$$\gamma(T) = \gamma(T_0) (T_0/T)^N, \quad (7)$$

где $T_0 = 300$ К; N — коэффициент температурной зависимости полуширины. Если коэффициент N определен для какой-либо линии в температурном интервале $(T + \Delta T)$ экспериментально либо с помощью расчета, то (7) позволяет восстановить значение полуширины $\gamma(T_1)$ вне интервала $(T + \Delta T)$. В [7] предложено использовать экспоненциальную аппроксимацию температурной зависимости полуширины вместо обычной степенной (7).

Значительное влияние на величину полуширины линии оказывают условия резонанса $k_{ijj'}$, $k_{ffj'}$ для наиболее заселенных уровней поглощающей молекулы. При полном резонансе $k = 0$, $\varphi = 1$ и полуширина линии имеет максимальное значение. В условиях полного резонанса прицельный параметр зависит от температуры как $T^{-1/6}$, при этом $\gamma_{ij} \approx T^{-1/6}$. Другой предельный случай связан с отсутствием резонанса, когда прицельный параметр не зависит от температуры и $\gamma_{ij} \approx T^{-1/2}$. В промежуточных случаях, когда $k_{ijj'}$, $k_{ffj'} > 0$, температурная зависимость полуширины линии определяется двухчленными формулами (5)–(6). Проведенный анализ показывает, что полуширина линии плавно убывает с ростом температуры.

2. Результаты и обсуждение

В данной работе рассчитана температурная зависимость полуширин линий H_2O полосы ν_2 в условиях самоуширения. На рис. 1 представлены результаты расчетов в сравнении с экспериментальными данными [8]. Из рис. 1 видно, что расчетные значения полуширин линий находятся в рамках экспериментальной ошибки для значений температуры $250 < T < 600$ К.

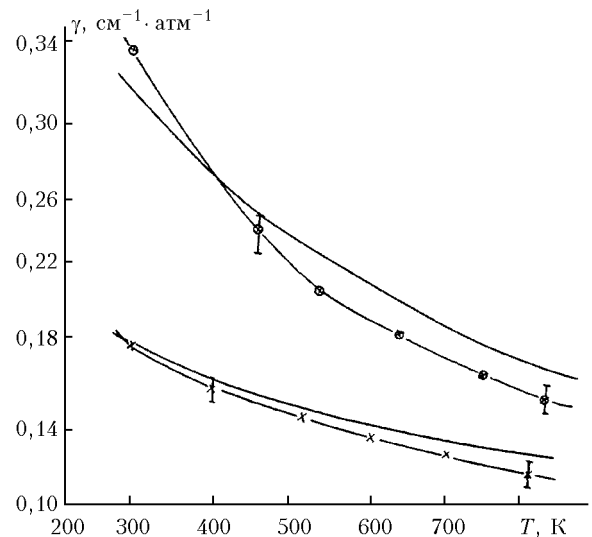


Рис. 1. Температурная зависимость полуширин линий полосы ν_2 H_2O при самоуширении: \times — линия 7_{70} – 8_{81} ; \circ — линия 8_{63} – 9_{72} (эксперимент [8]); — — расчет

При $T < 250$ К расчетные значения полуширины занижены по сравнению с экспериментальными значениями, при $T > 600$ К, наоборот, завышены.

Обнаружено, что увеличение температуры от 250 до 600 К приводит к сужению линии 7₇₀–8₈₁ на 10%, линии 8₆₃–9₇₂ – на 25%. Установлено, что расчетное значение коэффициента N температурной зависимости полуширины (7) составляет 0,41 для линии 8₆₃–9₇₂ и 0,37 для линии 7₇₀–8₈₁ в температурном интервале $250 < T < 600$ К. Необходимо отметить, что значения N различаются для разных линий полосы ν_2 и не совпадают с рекомендованным значением $N = 0,59$ [6].

Результаты расчетов полуширин линий H₂O при уширении воздухом для некоторых линий полос $3\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_3$ приведены в таблице вместе с коэффициентами температурной зависимости N .

Коэффициенты N_{exp} (эксперимент [9, 10]) и N_{calc} (данная работа) температурной зависимости полуширин линий H₂O

$J K_a K_c \rightarrow J' K'_a K'_c$	N_{exp}	N_{calc}
Полоса $3\nu_1 + \nu_3$		
5 ₃₂ –4 ₃₁	0,64	0,68
5 ₂₃ –4 ₂₂	0,79	0,72
5 ₁₄ –4 ₁₃	0,75	0,69
5 ₂₄ –4 ₂₃	0,63	0,57
5 ₀₅ –4 ₀₄	0,69	0,58
4 ₁₃ –3 ₁₂	0,71	0,70
4 ₂₃ –3 ₂₂	0,74	0,63
4 ₁₄ –3 ₁₃	0,79	0,74
3 ₂₁ –2 ₂₀	0,68	0,67
3 ₁₂ –3 ₁₁	0,76	0,68
6 ₁₆ –5 ₁₅	0,72	0,58
Полоса $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$		
2 ₂₁ –2 ₂₀	0,77	0,72
5 ₄₁ –5 ₄₂	0,52	0,55
3 ₀₃ –4 ₀₄	0,62	0,63
4 ₁₄ –3 ₃₁	0,70	0,68
4 ₁₄ –5 ₁₅	0,61	0,63
5 ₀₅ –6 ₀₆	0,53	0,60
2 ₁₂ –3 ₃₁	0,80	0,77
Полоса $2\nu_1 + 2\nu_3$		
5 ₁₄ –6 ₁₅	0,59	0,56
4 ₀₄ –3 ₁₃	0,75	0,74
5 ₁₄ –4 ₂₃	0,61	0,65

Из таблицы видно, что расчетные и экспериментальные [9, 10] значения N хорошо согласуются. Величина коэффициента N_{exp} варьирует от 0,52 до 0,79, уменьшение полуширин линий с ростом температуры может составлять величину до 30% для линий полосы $3\nu_1 + \nu_3$. В [9, 10] обнаружено, что линии с малыми значениями вращательного квантового числа имеют малые коэффициенты N . На рис. 2 представлена расчетная температурная зависимость полуширин четырех линий полосы $3\nu_1 + \nu_3$ при уширении воздухом. Коэффициенты N для этих линий приведены в таблице. В условиях самоуширения температурная зависимость более сильная, коэффициент N варьирует от 0,35 до 1,06. В [9, 10] приведены формулы, коэффициенты которых определены из подгонки коэффициентов N к экспериментальным значениям полуширин.

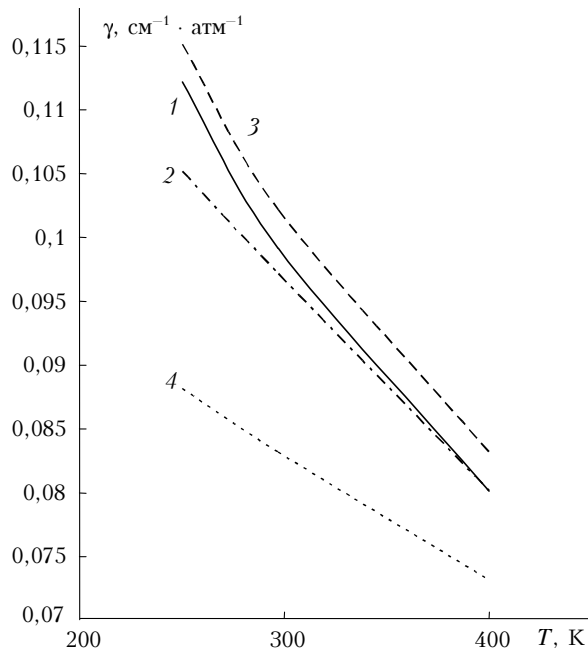


Рис. 2. Температурная зависимость полуширин линий H₂O полосы $3\nu_1 + \nu_3$ при уширении воздухом: 1 – линия 5₂₃–4₂₂; 2 – линия 3₂₁–2₂₀; 3 – линия 4₁₃–3₁₂; 4 – линия 6₁₆–5₁₅

Формулы устанавливают связь между значением полуширины и коэффициентом температурной зависимости при самоуширении N_1 и уширении воздухом N_2 :

$$N_1 = 3,24\gamma_{\text{H}_2\text{O}} - 0,68, \quad (8)$$

$$N_2 = 9,31\gamma_{\text{air}} - 0,15.$$

В работах [11–13] представлены результаты расчетов полуширин линий H₂O и CO₂ при разных температурах методом Робера–Бонами в сравнении с экспериментальными данными. Результаты расчетов коэффициента температурной зависимости также хорошо согласуются с экспериментально определенным N для интервала температур $160 < T < 600$ К. В данной работе и в [13] обнаружено, что при более низких и более высоких температурах расчеты методами ATK и Робера–Бонами полуширин линий H₂O и CO₂ с большими значениями вращательного квантового числа приводят к большим ошибкам и степенная аппроксимация (7) плохо восстанавливает полуширины линий. При $T < 160$ К результаты расчетов занижены по сравнению с экспериментальными данными, при $T > 600$ К, наоборот, завышены.

Заключение и выводы

В данной статье проведены расчеты полуширин линий H₂O полос ν_2 , $3\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_3$ при уширении воздухом, азотом, собственным давлением при разных температурах. Результаты расчетов полуширин методом ATK, сравнение с экспериментальными данными, анализ расчетов методом Робера–Бонами показали, что степенная

аппроксимация температурной зависимости полуширины позволяет правильно восстанавливать ее температурную зависимость в интервале $200 < T < 600$ К для средних значений квантового числа J . Установлено, что метод АТК, аккуратно учитывающий внутримолекулярные взаимодействия и колебательный эффект, позволяет правильно рассчитывать полуширины линий H_2O в температурном интервале $200 < T < 600$ К.

1. Зуев В.Е., Комаров В.С. Статистические модели температуры и газовых компонент атмосферы. Л.: Гидрометеониздат, 1986. 172 с.
2. Зуев В.Е., Тутов Г.А. Оптика атмосферы и климат. Томск: ИОА СО РАН, 1996. 271 с.
3. Anderson G., Clough S., Kneizys F., Chetwynd J., Shettle E. AFGL Atmospheric Constituent Profiles (0–120 km). Air Force Geophysics Laboratory, AFGL-TR-86–0110, Environ. Res. Paper. 2001. N 954. 25 p.
4. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., Chris Benner D., 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 Auwera J., Varanasi P., Wagner G. The HITRAN 2004. Molec. Spectrosc. Database // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2004 (accepted).
5. Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.L., Bykov A.D., Lavrentieva N.N. CDS-1000, high temperature carbon dioxide spectroscopic databank // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2003. V. 82. P. 165–196.
6. Benedict W.S., Kaplan L.D. Calculations of line widths in H_2O-N_2 collisions // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. P. 388–399.
7. Gamache R.R., Rothmann L.S. Temperature dependence of N_2 -broadened halfwidths of water vapor: the pure rotation and ν_2 bands // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 128. P. 360–369.
8. Bauer A., Godon M., Kneddar M. et al. Temperature and perturber dependences of water vapour 380 GHz-line broadening // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1987. V. 37. P. 531–539.
9. Grossmann B.E., Browell E.V. Water vapour line broadening and shifting by air, nitrogen, oxygen, and argon in the 720 nm wavelength region // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 138. P. 562–595.
10. Grossmann B.E., Browell E.V. Spectroscopy of water vapor in the 720-nm wavelength region: line strengths, self-induced pressure broadenings and shifts, and temperature dependence of linewidths and shifts // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 136. P. 264–294.
11. Godon M., Bauer A. Helium-broadened widths of the 183 GHz lines of water vapour // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 147. P. 189–191.
12. Godon M., Bauer A., Kneddar M., Hartmann J.-M. Temperature and perturber dependences of water vapour line broadening. Experiments at 183 GHz. Calculations below 1000 K // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1989. V. 41. P. 49–54.
13. Buldyreva J., Chrysos M. Semiclassical modeling of infrared pressure-broadened linewidths: a comparative analysis in CO_2-Ar at various temperatures // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 7436–7441.

A.D. Bykov, V.N. Stroinoва. Temperature dependence of the broadening coefficients of H_2O absorption lines.

The temperature dependence of H_2O halfwidths is analyzed. The calculated results for the halfwidths of the lines, belonging to four rovibrational bands, are presented within the temperature range $200 < T < 800$ K. The Anderson–Tsao–Curnutte technique was used to calculate H_2O halfwidths. The calculated temperature coefficients for H_2O halfwidths are presented.