

Б.А. Воронин, С.С. Воронина

## Роль слабых линий поглощения водяного пара в ослаблении узкополосного лазерного излучения в микроокнах прозрачности атмосферы

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 18.12.2001 г.

Оценивается вклад слабых линий водяного пара, не учтенных в БД HITRAN-2000, в ослабление узкополосного лазерного излучения в районе  $9466 \text{ см}^{-1}$ . В ряде работ на данной частоте исследовалось поглощение водяным паром. В связи с появлением новых *ab initio* расчетов линий водяного пара, в том числе и не учтенных в атласах, можно оценить их дополнительный вклад в поглощение. Вклад может быть весьма значительным и достигать 10–20%, это может помочь в решении проблемы аномального поглощения на данной частоте.

В ряде работ (см., например, [1, 2]) были проведены оценки роли слабых линий поглощения водяного пара в формировании радиационного баланса атмосферы и показано, что слабые линии  $\text{H}_2\text{O}$  могут давать заметный вклад (и достигать 1%) в атмосферное поглощение в ближнем ИК- и видимом диапазонах. В микроокнах прозрачности роль слабых линий еще усиливается, и как было показано в [2], может достигать нескольких процентов.

В данной статье рассматривается вклад слабых линий в оценки континуального поглощения водяного пара. Обычно определение величины континуального поглощения проводится следующим образом [3]. Измеренные значения коэффициента поглощения представляются в виде суммы селективной составляющей, образованной суммарным вкладом близко расположенных линий, и континуальной составляющей, образованной далекими крыльями линий. После вычитания селективного поглощения из измеренных значений коэффициента поглощения получают некоторую оценку континуального поглощения. Для расчета селективной составляющей используются данные (центры интенсивности, коэффициенты уширения) банков HITRAN [4] или GEISA, которые, как показано в [1, 2], содержат только ограниченную информацию о слабых линиях  $\text{H}_2\text{O}$ , явно недостаточную для полного учета селективного поглощения. Это приводит к заведомо завышенной оценке величины континуального поглощения.

Проиллюстрируем влияние слабых линий на поглощение в узких спектральных интервалах следующим примером. В [5] были проведены измерения пропускания континуума водяного пара в ближнем ИК-диапазоне. В том числе на частоте излучения Nd:YAG-лазера в районе  $9466 \text{ см}^{-1}$  была получена оценка, что поглощение на вышеуказанной частоте не превышает  $0,01 \text{ км}^{-1}$ . Ширина спектра излучения лазера не превышала  $0,01 \text{ см}^{-1}$ , но точного измерения длины волны в [5] не приводится. Линии поглощения в БД HITRAN на этой частоте отсутствуют для всех изотопов. В [6] представлены результаты расчета коэффициента поглощения, использующего базу данных

HITRAN-96 (в БД HITRAN-2000 дополнительных линий для данного диапазона не появилось). Сравнение расчетных данных и результатов измерений указывает на то, что имеется некоторое дополнительное поглощение неизвестным компонентом, причем это аномальное поглощение наблюдается как в атмосферных [7], так и в лабораторных измерениях [12]. В работе [12] на частоте  $9466,1$  (ширина линии лазера  $\sim 0,5 \text{ см}^{-1}$ ) было зарегистрировано континуальное поглощение водяного пара с коэффициентом поглощения  $6 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$  (ошибка  $\pm 0,9 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ ), при давлении  $\text{H}_2\text{O}$  16,5 торр и давлении  $\text{N}_2$  – 760 торр, температура  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Вместе с тем очевидно, что определенный вклад в общее поглощение на указанной частоте могут внести слабые линии, не учтенные в БД HITRAN. Необходимо отметить, что в работе [13] был проведен эксперимент в районе  $9100\text{--}9500 \text{ см}^{-1}$ . Было показано, что молекулярное поглощение в вышеуказанном диапазоне сильно варьируется с изменением частоты генерации лазера и достигает 20%.

Мы провели расчеты коэффициента селективного поглощения водяного пара в смеси с азотом в области  $9451\text{--}9471 \text{ см}^{-1}$ , используя более полную базу данных по линиям поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  [8, 9], чем HITRAN. Необходимо отметить, что в [8, 9] представлены результаты расчета спектра водяного пара, проведенного вариационным методом с использованием высокоточного *ab initio* расчета функции дипольного момента молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , и приведены данные о всех возможных линиях, в том числе линиях с интенсивностями до  $10^{-30} \text{ см}^{-1}$ . На рис. 1 показано, что в БД HITRAN в диапазоне  $9450\text{--}9475 \text{ см}^{-1}$  линий водяного пара всего четыре, и как указывается, точность определения интенсивностей 5–10%, тогда как в БД Парtridge и Швенке [8, 9] линий на порядок больше, в том числе есть шесть линий, лежащих вблизи частоты  $9466 \text{ см}^{-1}$ . Центры и интенсивности этих линий представлены в таблице. Там же приводятся квантовые колебательно-вращательные числа и отнесение по изотопам.

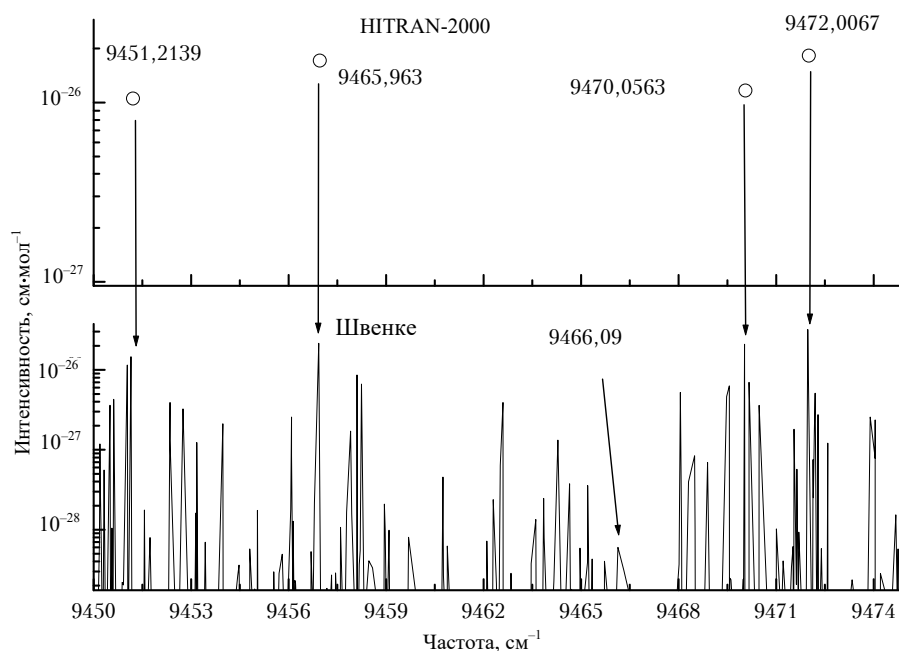


Рис. 1. Линии поглощения  $H_2O$  из БД HITRAN – кружки, внизу – линии из БД Партриджа и Швенке в том же диапазоне. В районе  $9466\text{ см}^{-1}$  заметен небольшой пик, образованный шестью линиями поглощения различных изотопов водяного пара

Анализ и сравнение данных [8] с экспериментальными значениями были проведены в [10]. Выявлено, что для данного диапазона отличие расчетных частот из [8] от экспериментально измеренных не превышает  $0,1\text{ см}^{-1}$ . Оценки точности расчета [8] для интенсивностей могут давать ошибку в десятки и даже сотни процентов, но подробной работы с анализом экспериментальных данных и расчета Швенке по интенсивностям авторам не известно. Для более точной оценки селективной составляющей поглощения

воды в области  $1,054\text{ мкм}$  расчетные центры из [8, 9] были скорректированы с использованием экспериментальных значений уровней энергии, известных из литературных данных, например [11]. В таблице приводятся скорректированные данные. Из последнего столбца таблицы следует, что среднее отношение интенсивностей равно 55%, т.е. интенсивности для этих линий в [8, 9] завышены примерно на 55%. По этой причине можно оценить ошибку интенсивностей для данного диапазона из [8]  $\sim 50\%$ .

Линии поглощения  $H_2^{16}O(11)$ ,  $H_2^{18}O(12)$  и  $HDO(14)$  из [4, 8, 9, 11]

| № изотопа | $V_1V_2V_3$<br>$V_1'V_2'V_3'$ | $J$ | $K_a$ | $K_c$ | $J''$ | $K_a''$ | $K_c''$ | $\nu$ , HITRAN,<br>$\text{см}^{-1}$ | $\nu$ , л., $\text{см}^{-1}$ | $\nu$ , Швенке,<br>$\text{см}^{-1}$ | $I_{\text{HITRAN}}$ ,<br>$\text{см}^2/\text{мол}$ | $I_{\text{Швенке}}$ , $\text{см}^2/\text{мол}$ | $\sigma$ , % |
|-----------|-------------------------------|-----|-------|-------|-------|---------|---------|-------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|---|--|--------------|
| 11        | (111)–(000)                   | 13  | 3     | 11    | 12    | 1       | 12      | 9451,2139                           | 9451,21011                   | 9451,1529                           | $1,052 \cdot 10^{-26}$                            | $1,46 \cdot 10^{-26}$                          | -38,97       |
| 11        | (012)–(000)                   | 9   | 3     | 7     | 8     | 0       | 8       | 9456,9630                           | 9456,96260                   | 9456,9299                           | $1,712 \cdot 10^{-26}$                            | $2,15 \cdot 10^{-26}$                          | -25,46       |
| 12        | (003)–(010)                   | 3   | 0     | 3     | 2     | 0       | 2       | –                                   | 9465,984                     | 9466,0252                           | –   | $1,70 \cdot 10^{-30}$                          | –            |
| 14        | (032)–(000)                   | 1   | 1     | 0     | 2     | 1       | 1       | –                                   | –                            | 9466,0886                           | –   | $1,56 \cdot 10^{-29}$                          | –            |
| 11        | (140)–(000)                   | 7   | 0     | 7     | 7     | 3       | 4       | –                                   | 9466,0129                    | 9466,1343                           | –   | $5,99 \cdot 10^{-29}$                          | –            |
| 14        | (051)–(000)                   | 4   | 1     | 3     | 3     | 1       | 2       | –                                   | –                            | 9466,3142                           | –   | $3,10 \cdot 10^{-29}$                          | –            |
| 14        | (051)–(000)                   | 7   | 0     | 7     | 6     | 1       | 6       | –                                   | –                            | 9466,5066                           | –   | $1,43 \cdot 10^{-29}$                          | –            |
| 11        | (210)–(000)                   | 17  | 61    | 2     | 16    | 3       | 13      | –                                   | –                            | 9466,7724                           | –   | $6,29 \cdot 10^{-30}$                          | –            |
| 11        | (111)–(000)                   | 10  | 8     | 2     | 9     | 6       | 3       | 9470,0563                           | 9470,06117                   | 9470,0289                           | $1,166 \cdot 10^{-26}$                            | $2,09 \cdot 10^{-26}$                          | -79,33       |
| 11        | (012)–(000)                   | 8   | 5     | 4     | 7     | 2       | 5       | 9472,0067                           | 9472,01091                   | 9471,9687                           | $1,823 \cdot 10^{-26}$                            | $3,19 \cdot 10^{-26}$                          | -74,98       |

Примечания: № – номер изотопа 11 –  $H_2^{16}O$ , 12 –  $H_2^{18}O$  и 14 –  $HDO$  по кодировке БД HITRAN;  $V_1V_2V_3, JK_aK_c, V_1'V_2'V_3'$  и  $J''K_a''K_c''$  – верхние и нижние колебательно-вращательные квантовые числа переходов;  $\nu$  – частота; л. – центры линий, уточненные из уровней энергии, приведенных в литературных данных, например [11];  $\sigma = [(I_{\text{HITRAN}} - I_{\text{Швенке}})/I_{\text{HITRAN}}] \cdot 100\%$ .

На рис. 2 приведен рассчитанный коэффициент поглощения  $H_2O$  в диапазоне  $9450\text{--}9475\text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре (так как отличие в  $10\text{ }^\circ\text{C}$  сравнительно небольшое) и давлении 16 торр. Это четыре линии из БД HITRAN и шесть линий из [8] на частоте  $9466\text{ см}^{-1}$ , с уточненными частотами по литературным данным. Для расчета использовался лорентцевский контур, полуширины всех линий принимались равными среднему значению для смеси  $H_2O\text{--}N_2$ . Континуальное поглощение не учитывалось.

На рис. 3 представлен коэффициент поглощения  $H_2O$ . Так как частоты линий  $9466,0886$ ;  $9466,0252$  и  $9466,1343$  очень близки, а разность по интенсивности значительная (первая линия по интенсивности сильнее второй и третьей в 4 и 35 раз соответственно), они не выделяются в спектре. Из данных рис. 3 можно видеть, что коэффициент поглощения слабыми линиями может достигать  $1,65 \cdot 10^{-10}\text{ см}^{-1}$  в районе  $9466,02\text{ см}^{-1}$ , что составляет почти треть – 27,5% от значения  $6 \cdot 10^{-10}\text{ см}^{-1}$  [12].

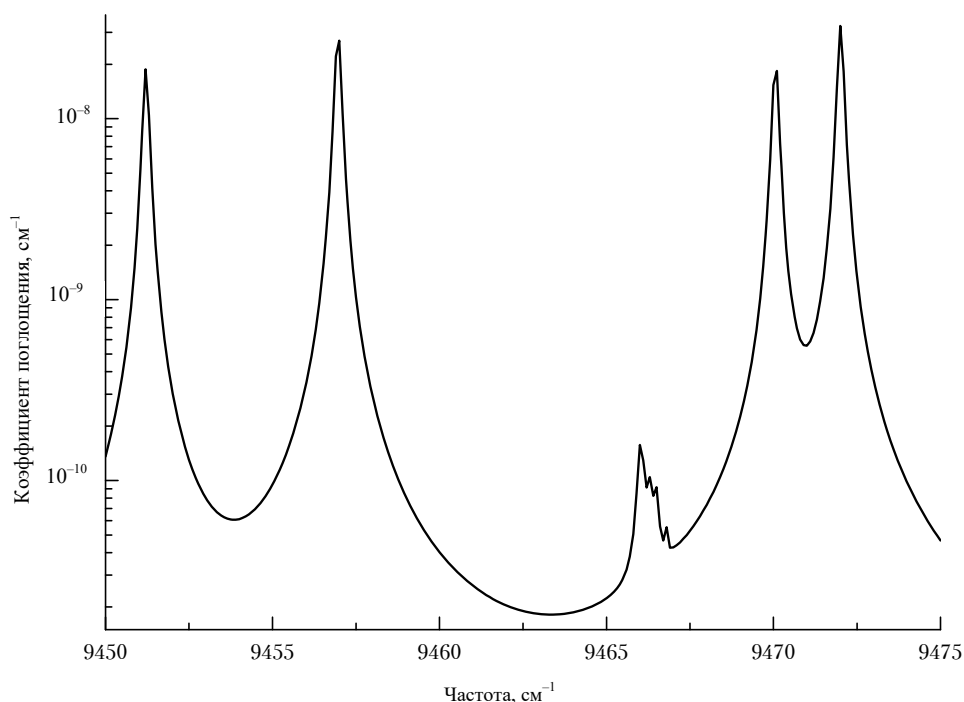


Рис. 2. Коэффициент поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ . В центре графика хорошо заметен пик, образованный поглощением шестью линиями водяного пара из БД Партриджа и Швенке на частоте  $9466 \text{ см}^{-1}$

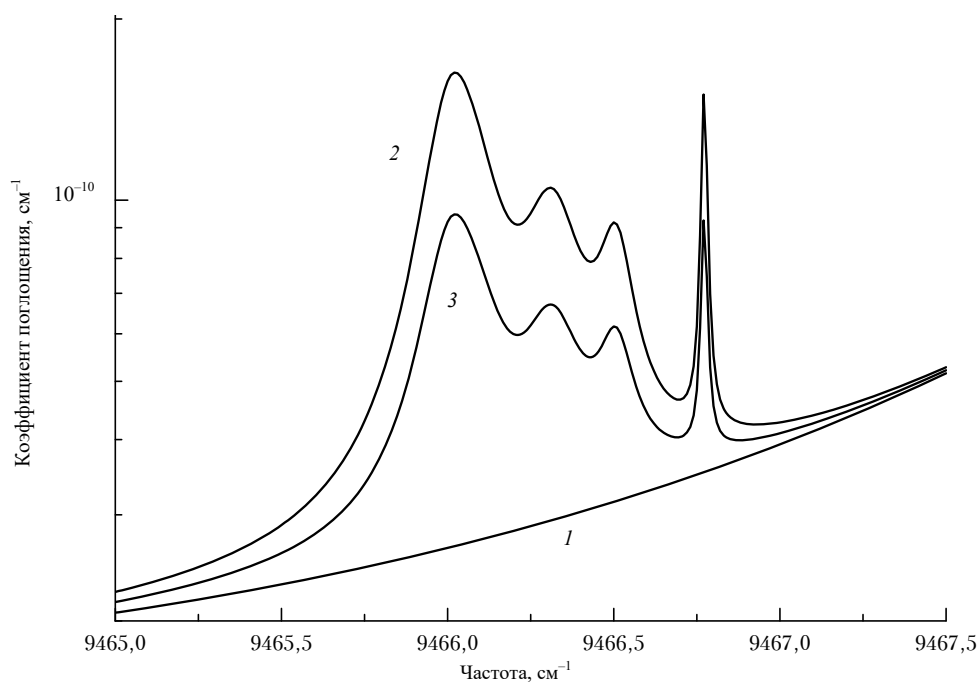


Рис. 3. Коэффициент поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  в диапазоне  $9465\text{--}9467,5 \text{ см}^{-1}$ : кривая 1 – поглощение линиями из БД HITRAN-2000; кривая 2 – поглощение линиями из БД HITRAN и шестью линиями из БД [8, 9]; кривая 3 – поглощение линиями из БД HITRAN и шестью линиями из БД [8, 9], у которых в 2 раза уменьшены интенсивности

Далее рассмотрим коэффициент поглощения на интервале  $0,5 \text{ см}^{-1}$  для моделирования эксперимента из [12]. Был взят диапазон  $9465,9\text{--}9466,4 \text{ см}^{-1}$  – так как на данном интервале коэффициент поглощения слабыми линиями максимальный и он наиболее соответствует описанию эксперимента [12]. Поглощение составило  $2,7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1}$  – если

учитывать только линии из БД HITRAN;  $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$  – если учитывать линии из БД HITRAN и линии из [8];  $7,1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1}$  – если учитывать линии из БД HITRAN и линии из [8], но уменьшить их в 2 раза (нижняя граница ошибки). Итак, получается, что поглощение слабыми линиями превышает поглощение крыльями ближайших ли-

ний в 4 раза, но достигает только 20% от измеренного поглощения в [12].

Учет континуального поглощения (или уточнение центров и интенсивностей линий) может привести к увеличению рассчитанного поглощения и согласию с экспериментом. Таким образом, можно сделать вывод, что при расчетах малых коэффициентов поглощения в микроокнах прозрачности атмосферы необходим учет слабых линий водяного пара и его основных изотопных модификаций, которые отсутствуют в БД HITRAN. Расчеты, проведенные в данной статье, уточняют величину селективного поглощения, но не решают проблему аномального поглощения в атмосфере. Для более точных оценок необходимо иметь больше экспериментальной информации как о поглощении в микроокнах прозрачности, так и о центрах и интенсивностях слабых линий.

Авторы выражают благодарность Л.Н. Несмеловой, О.Б. Родимовой, К.М. Фирсову, В.Ф. Головки и А.Д. Быкову за полезные консультации по проблеме континуального поглощения  $H_2O$ , администрации и совету молодых ученых ИОА за поддержку данной темы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 00-15-98589).

1. Быков А.Д., Воронин Б.А., Науменко О.В., Сеница Л.Н., Фирсов К.М., Чеснокова Т.Ю. Вклад слабых линий поглощения водяного пара в ослабление коротковолнового излучения // Оптика атмосф. и океана. 1999. Т. 12. № 9. С. 787–789.
2. Воронин Б.А., Серебренников А.Б., Чеснокова Т.Ю. Оценка роли слабых линий поглощения водяного пара в переносе солнечного излучения // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 9. С. 788–791.
3. Clough S.A., Kneizys F.X., Davies R.W. Line Shape and the water vapor continuum // Atmos. Res. 1989. V. 23. P. 229–241.

4. Rothman L.S., Rinsland C.P., Goldman A., Massie S.T., Edwards D.P., Flaud J.-M., Perrin A., Camy-Peyret C., Dana V., Mandin J.-Y., Schroeder J., Mccann A., Gamache R.R., Wattson R.B., Yoshino K., Chance K.V., Jucks K.W., Brown L.R., Nemtchinov V., Varanasi P. The HITRAN molecular spectroscopic database and hawks (hitran atmospheric workstation): 1996 edition // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer 1998. V. 60. № 6. P. 665–710.
5. Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Тырышкин И.С. Поглощение излучения ближайшего ИК- и видимого диапазонов спектра в микроокнах прозрачности атмосферы // Оптика атмосф. и океана. 1997. Т. 10. № 12. С. 1481–1484.
6. Несмелова Л.И., Пхалагов Ю.А., Родимова О.Б., Творогов С.Д., Ужегов В.Н., Щелканов Н.Н. К вопросу о природе атмосферного аномального поглощения коротковолновой радиации // Оптика атмосф. и океана. 1999. № 3. Т. 12. С. 288–293.
7. Пхалагов Ю.А., Ужегов В.Н., Щелканов Н.Н. К вопросу о непрерывном ослаблении оптического излучения в коротковолновой области спектра // Оптика атмосф. и океана 1999. Т. 12. № 9. С. 787–790.
8. Partridge H., Schwenke D. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water extensive *ab initio* calculations and experimental data // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 11. P. 4618–4639.
9. <http://george.arc.nasa.gov/~dschwenke/>
10. Воронин Б.А. Анализ экспериментальных спектров и расчетов *ab initio* водяного пара // Изв. вузов. Физ. 1999. № 3. С. 93–100.
11. Tennyson J., Zobov N.F., Williamson R., Polyansky O.L., Bernath P.F. Experimental Energy Levels of the Water Molecule // J. Chem. Phys. Ref. Data. 2001. V. 30. № 3. P. 735–783.
12. Fulghman S.F., Tilleman M.M. Interferometric calorimeter for the measurement of water-vapor absorption // J. Opt. Soc. Amer. B. 1991. V. 8. № 12. P. 2401–2413.
13. Мицель А.А., Руденко В.П., Сеница Л.Н., Солодов А.М. Прозрачность атмосферы в районе АИГ-лазера // Оптика атмосф. и океана. 1988. Т. 1. № 5. С. 43–47.

***B.A. Voronin, S.S. Voronina. Contribution of weak water vapor lines to the atmospheric narrow-band laser radiation in microwindows.***

The estimation of weak water vapor lines contribution to the atmospheric narrow band laser radiation transmittance near Nd:Yag (wave number  $9466\text{ cm}^{-1}$ ) is made. Several studies reported earlier the anomalous absorption by water vapor continuum at this frequency. Because of new *ab initio* calculations of water vapor line positions and intensities it is possible to take into account the contributions of weak lines. It is shown that the weak line contribution may be considerable and can solve partly the problem of anomalous atmospheric absorption in microwindows. Weak water vapor lines should be taken into account together with the water continuum.