

## СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК 535.342:539.196

Л.И. Несмелова, О.Б. Родимова, С.Д. Творогов

### О ФОРМЕ КОНТУРА СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛОС $H_2O$ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Коэффициент поглощения смеси  $H_2O-N_2$  в спектральном интервале  $9450 - 9475 \text{ см}^{-1}$  рассчитан методом *line-by-line* с использованием различных эмпирических и теоретических выражений для контура спектральной линии. Сравнение результатов расчета с лабораторными и натурными измерениями показывает, что путем изменения формы контура можно добиться согласия с результатом, полученным в лабораторных условиях. Однако для объяснения результатов измерений, проведенных в сухой безоблачной атмосфере, необходимо привлекать дополнительные факторы, отличные от молекулярного поглощения.

1. Спектр поглощения  $H_2O$  в ближней ИК-области в современных банках спектроскопической информации содержит около десятка полос. Поглощение в этой области играет большую роль в климатических задачах, в том числе, например, при расчете солнечного нагревания атмосферы или при оценке избыточного поглощения в облаках [1, 2]. Дискуссия о природе избыточного поглощения коротковолновой радиации в облаках, в которой одной из версий объяснения является поглощение водяным паром, до сих пор не подошла к завершающему этапу. Более того, появившиеся в дополнение к [3] натурные измерения [4, 5] свидетельствуют о наличии ослабления коротковолновой радиации, связанного с содержанием водяного пара, и в безоблачной атмосфере. Так как измеренный коэффициент поглощения пропорционален абсолютной влажности, он не может быть обусловлен грубодисперсным аэрозолем. Таким образом, возможность описать свойства упомянутого поглощения, видимо, может лежать в предположении либо существования субмикронного поглощающего аэрозоля, либо поглощения самим водяным паром, обусловленного особенностями его спектроскопических свойств. Обсуждаемое поглощение, измеренное, как правило, в промежутках между полосами поглощения водяного пара, имеет примерно одну и ту же величину в широком спектральном интервале  $0,44-3,97 \text{ мкм}$ . Поэтому естественно назвать его «атмосферным континуумом».

Обусловленный молекулярным поглощением (в рассматриваемом случае это поглощение крыльями линий) континуум может быть назван «спектроскопическим». Оценки спектроскопического континуума были предприняты в [5, 6], где коэффициент поглощения водяного пара в случае уширения азотом был рассчитан с лорентцевским контуром, обрезанным на расстоянии  $500 \text{ см}^{-1}$  от центра линии. Так как отклонения контура в сторону экспоненциального спада в случае смеси  $H_2O-N_2$  отмечены для более близких,

чем  $500 \text{ см}^{-1}$ , смещенных частот, рассчитанные значения можно было рассматривать как верхнюю границу коэффициента поглощения, и их величина оказалась существенно ниже измеренных величин. Отсюда следовал вывод об иной природе измеренного поглощения, нежели молекулярное поглощение. Изменение формы контура линии, разумеется, должно изменить и рассчитанные значения. В данной статье рассмотрено, как изменение формы контура линии влияет на величину коэффициента поглощения.

2. Форма контура линии в ее центральной части и, соответственно, поведение функций пропускания излучения в пределах полос поглощения достаточно хорошо изучены. Однако коль скоро речь идет о применении спектроскопических результатов в климатических моделях, существенными являются оценки ослабления излучения в наиболее прозрачных участках спектра. Поглощение в этих участках обусловлено, как правило, крыльями спектральных линий. Известно, что форма контура в крыле спектральной линии отлична от лорентцевской, причем в близком крыле может превышать ее, переходя к экспоненциальному спаду в далеком крыле. Несмотря на достаточно пристальное внимание исследователей, теоретическое описание поведения контура в крыле все еще остается дискуссионным.

Для окон прозрачности атмосферы поглощение водяным паром является определяющим. Наличие континуального ослабления излучения, связанного с содержанием водяного пара, не вызывает сомнения как для известного диапазона  $8-12 \text{ мкм}$ , так и для более коротковолновых окон прозрачности. Однако если для интервала  $8-12 \text{ мкм}$  положение об ослаблении излучения в нем крыльями спектральных линий в настоящее время уже является общепринятым, для других окон прозрачности такое утверждение не может считаться безоговорочным.

Для описания поглощения в окнах прозрачности используются эмпирические соотношения для коэф-

коэффициента поглощения, эмпирические формы контура и формы контура, полученные из теоретических расчетов.

Эмпирические соотношения для коэффициента поглощения имеются для интервала 8–12 [7–10], 3–5 [10] и 0,7–3,85 мкм [1]. Эмпирические соотношения для контура линий водяного пара приведены в работах Томаса и Нордстрема [11] и Клафа [12,13]. При получении эмпирических соотношений для контуров опираются, как правило, на те или иные теоретические представления, однако на довольно ранней стадии вычислений вводятся параметры, которым трудно приписать определенный физический смысл, и их выбор производится чисто из соображений соответствия измеренных и вычисленных значений коэффициента поглощения.

Теоретические формы контура являются результатом строгого вывода, хотя определенные приближения, естественно, неизбежны. Вводимые при этом параметры имеют ясный физический смысл, и их величины могут быть, хотя бы в принципе, оценены.

Впервые такой контур на основе теории крыльев линий был получен в 1976 г. [14] (см. далее [15]) для линий вращательной полосы водяного пара с целью объяснить поглощение в смеси  $H_2O-N_2$  в интервале 8–12 мкм. Несколько иная аналитическая реализация этой идеи была использована в [16] для областей 8–12 и 3–5 мкм.

В серии работ, также посвященных выводу аналитического выражения для контура линий водяного пара, Ма и Типпинг [17, 18] существенно улучшили вычислительную процедуру в квазистатической теории контура, предложенной и апробированной как расчетный метод Розенкранцем [19].

3. Как правило, все перечисленные работы используют в качестве теста экспериментальные данные Берча [20], полученные в интервалах 8–12 и 3–5 мкм. Для видимой и ближней ИК-области имеются только отдельные измерения. Так, в [21] приводится значение коэффициента поглощения для частоты  $\nu = 9466 \text{ см}^{-1}$  (в пределах окна прозрачности 1 мкм), равное  $6 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ , полученное с помощью интерферометрического калориметра при парциальном давлении водяного пара  $P_{H_2O} = 16,5$  Торр, давлении азота как уширяющего газа  $P_{N_2} = 1$  атм и при температуре 30 °С. Измерения поглощения в воздухе при парциальном давлении водяного пара от 5 до 15 Торр на отдельных длинах волн в диапазоне 0,5–1,35 мкм выполнены в [22] методами лазерной спектроскопии и лазерной оптико-акустической спектроскопии. Во всех сериях измерений не было зарегистрировано зависимости поглощения от концентрации водяного пара, потому что пороговая чувствительность используемой аппаратуры не позволяла измерять значения  $k \leq 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ . Поэтому можно считать, что коэффициент поглощения водяного пара в рассматриваемой области спектра не больше  $10^{-7} \text{ см}^{-1}$ .

Другие лабораторные измерения коэффициента поглощения в видимой и ближней ИК-области нам неизвестны.

4. Расчеты коэффициентов поглощения водяного пара в ближнем ИК-диапазоне были проведены Ма и Типпингом [17,18] для самоуширения и уширения азотом и привели к существенно меньшему коэффициенту поглощения, чем наблюдаемый в натуральных измерениях, и примерно в два раза более низкому, чем в лабораторном измерении [21].

Подчеркнем, что в расчетах поглощения в видимой и ближней ИК-области с использованием как теоретических форм контура, так и эмпирических соотношений чаще всего используется контур линии, полученный для области 8–12 мкм.

Вообще говоря, форма контура спектральной линии меняется от полосы к полосе и зависит от вида уширяющего газа. Этот факт не вызывает сомнения, когда речь идет о спектрах  $CO_2$  в ИК-диапазоне. Так, различие в отклонениях от лорентцевского контура в полосах 4,3; 2,7 и 1,4 мкм  $CO_2$  при самоуширении и при использовании в качестве уширяющих газов  $N_2$ , Ar и He было зафиксировано экспериментально в [23]. Интерпретация этих результатов на основе теории крыльев линий описана в [14, 15]. При рассмотрении коэффициента поглощения водяного пара изменение контура от полосы к полосе только начинает осознаваться. Единственной известной нам работой, использующей разные контуры для разных полос водяного пара, является работа Томаса и Нордстрема [6], получивших свои эмпирические контуры для вращательной,  $\nu_2$ - и  $\nu_1 \nu_3$ -полос. Их результаты свидетельствуют о том, что отклонения от лорентцевского контура могут возрастать с уменьшением длины волны (рис. 1).

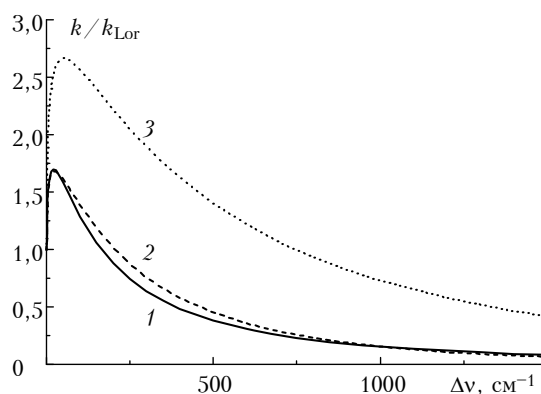


Рис. 1. Отклонения от лорентцевского контура для эмпирических контуров Томаса–Нордстрема:  $P_{H_2O} = 0,02$  атм,  $P_{H_2O+N_2} = 1$  атм;  $1 - \nu_0 = 199,935 \text{ см}^{-1}$ ;  $2 - \nu_0 = 1600,849 \text{ см}^{-1}$ ;  $3 - \nu_0 = 3499,883 \text{ см}^{-1}$

5. В настоящей работе коэффициент поглощения в области, близкой к частоте  $9466 \text{ см}^{-1}$ , для которой имеются данные лабораторных измерений, рассчитан с использованием ряда эмпирических и теоретических контуров с целью выяснить, может ли изменение кон-

тура линии в разумных пределах повлиять на вывод о невозможности описания натуральных измерений [3, 5] на основе молекулярного поглощения.

Известно, что поведение коэффициента поглощения в пределах полос, т.е. достаточно близко к центрам линий, при нормальных условиях определяется лорентцевским контуром. Одним из приближенных способов расчета пропускания является расчет *line-by-line* с лорентцевским контуром, обрезанным на некотором расстоянии от центра линии.

Понятно, что критерием границы протяженности лорентцевского контура должно быть согласие рассчитанных коэффициентов или функций пропускания с экспериментальными. Таким образом, приближенно принимается во внимание факт отличия реального контура от лорентцевского. Отметим, что путем увеличения указанной границы можно почти произвольно увеличить значение коэффициента поглощения в заданном интервале (рис. 2), однако такое сильное отличие контура от лорентцевского, которое моделировалось бы продлением лорентцевского контура на слишком большое расстояние, вряд ли имеет какой-либо физический смысл.

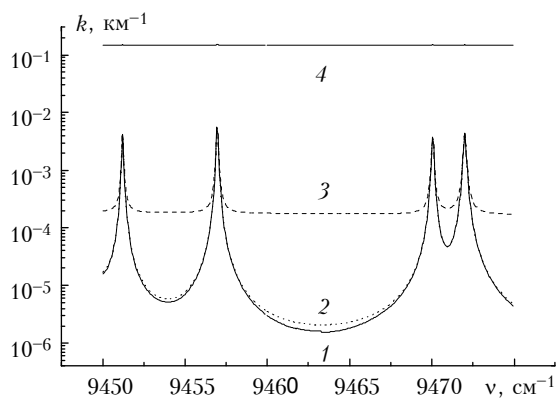


Рис. 2. Коэффициент поглощения смеси  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  для нескольких значений границы протяженности лорентцевского контура при  $T=296\text{ K}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}}=16,5\text{ г/м}^3$ : 1 –  $\Delta\nu=20\text{ см}^{-1}$ ; 2 –  $\Delta\nu=100\text{ см}^{-1}$ ; 3 –  $\Delta\nu=1000\text{ см}^{-1}$ ; 4 –  $\Delta\nu=10000\text{ см}^{-1}$

Конечно, универсальную границу для всех спектральных интервалов и уширяющих газов найти нельзя, и такой способ описания может иметь лишь ограниченное применение, как и всякий эмпирический способ.

На рис. 3 приведены результаты расчетов коэффициента поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  при уширении  $\text{N}_2$  при  $T=296\text{ K}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}}=0,02\text{ атм}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2}=1\text{ атм}$  с различными эмпирическими и теоретическими контурами. На рисунке представлены коэффициенты поглощения, которые дает лорентцевский контур с границами протяженности 20 и 1000  $\text{см}^{-1}$ , контуры Томаса–Нордстрема, полученные для трех полос водяного пара, полный контур Клафа.

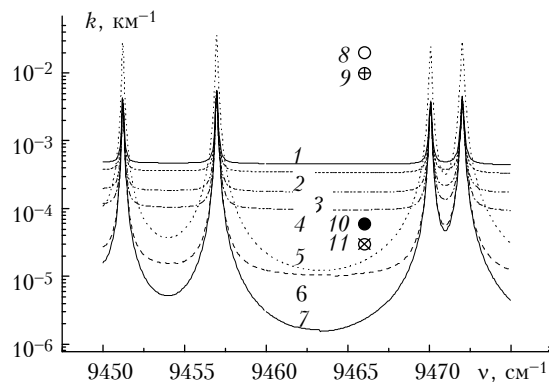


Рис. 3. Коэффициенты поглощения в смеси  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  вблизи частоты  $9466\text{ см}^{-1}$ , рассчитанные с различными формами контура линии: 1 – с контуром Томаса–Нордстрема, подобранным для вращательной полосы  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2 – с контуром Томаса–Нордстрема, подобранным для полосы  $\nu_1, \nu_3\text{ H}_2\text{O}$ ; 3 – с лорентцевским контуром, оборванным на расстоянии  $1000\text{ см}^{-1}$  от центра линии; 4 – с контуром Томаса–Нордстрема, подобранным для полосы  $\nu_2\text{ H}_2\text{O}$ ; 5 – с контуром Клафа; 6 – с контуром, следующим из теории крыльев линий; 7 – с лорентцевским контуром, оборванным на расстоянии  $20\text{ см}^{-1}$  от центра линии; 11 – расчет Ма и Типпинга [18]. Экспериментальные данные: 8 – натурные измерения [4, 5], 9 – измерения [22]; 10 – лабораторные измерения [21]

Контур, полученный на основе теории крыльев линий [14, 15] для описания поглощения водяным паром при уширении азотом в окне прозрачности 8–12  $\mu\text{м}$ , приводит к хорошему согласию с экспериментальными данными в этой области спектра (рис. 4).

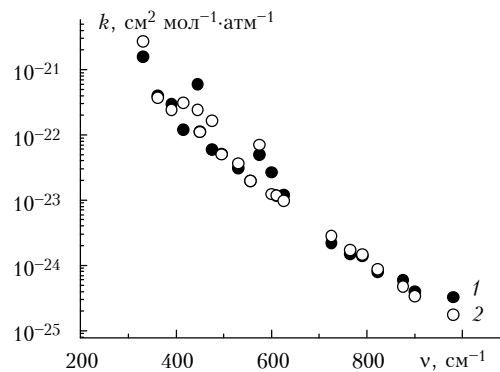


Рис. 4. Значения коэффициента поглощения в смеси  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  при  $T=296\text{ K}$ : 1 – экспериментальные [20] и 2 – рассчитанные согласно теории крыльев линий, см. [14, 15]

Он был использован для расчета коэффициента поглощения  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  и в рассматриваемой области. Значение коэффициента поглощения, полученное с его использованием на частоте  $9466\text{ см}^{-1}$ , близко к значению, оцененному Ма и Типпингом для суммы коэффициентов поглощения, обусловленных самоуширением и уширением азотом. При расчете каждой кривой выбранный контур использовался для всех линий в рассматриваемом интервале.

Из рис. 3 видно, что значение поглощения, измеренное в [21], вполне может быть интерпретировано с помощью молекулярного поглощения, хотя для более уверенных выводов желательно иметь дополнительные данные измерений в ближнем ИК-диапазоне в окнах прозрачности. Поглощение, извлеченное из натуральных измерений [3–5], вряд ли удастся описать, изменяя форму контура поглощения. Все рассчитанные величины явно ниже коэффициентов поглощения, полученных из натуральных измерений.

Систематическое расхождение между рассчитанными и измеренными значениями заставляет предполагать наличие неизвестного фактора, вызывающего поглощение. Подчеркнем, что наличие этого фактора сказывается именно на поглощении в окнах прозрачности, в то время как в пределах полос континуум, даже равный по величине экспериментальному, вносит пренебрежимый вклад. Поведение поглощения, связанного с водяным паром, в широком спектральном диапазоне, от 10 до 10000  $\text{см}^{-1}$ , изображено на рис. 5.

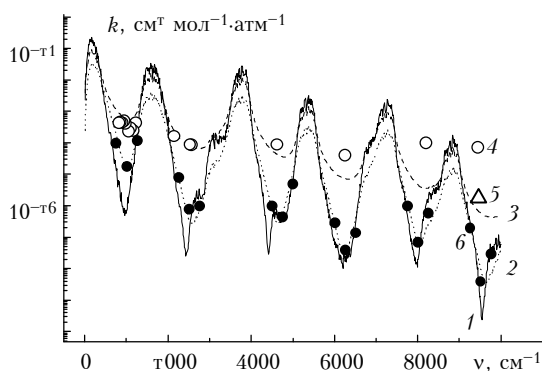


Рис. 5. Значения коэффициента поглощения  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$  в ИК-диапазоне, исключая вклад линий в интервале  $\pm 25 \text{ см}^{-1}$  от текущей частоты: 1 – расчет с континуумом Клафа [12]; 2 – расчет с контуром, следующим из теории крыльев линий [15]; 3 – расчет с контуром Томаса–Нордстрема с константами, подобранными для вращательной полосы; 4 – значения, полученные в натуральных измерениях [4, 5]; 5 – экспериментальное значение [21]; 6 – расчет Ма и Типпинга для водяного пара, уширенного азотом

Расхождение расчетов молекулярного поглощения с экспериментальными данными становится все больше с уменьшением длины волны, и вопрос о происхождении поглощения в видимом и ближнем

ИК-диапазоне, обнаруженного в натуральных измерениях, следует пока считать открытым.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 97-05-65985.

1. Stephens G.L. and Si-Chee Tsay // Quart. J. Roy. Met. Soc. 1990. V. 116. P. 671–704.
2. Кондратьев К.Я., Биненко В.И., Мельникова И.Н. // Метеорология и гидрология. 1996. № 2. С. 14–23.
3. Tomasi C., Guzzi R. and Vittori O. // J. Atmos. Sci. 1974. V. 31. P. 255–260.
4. Пхалагов Ю.А., Ужегов В.Н., Щелканов Н.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. С. 714–720.
5. Panchenko M.V., Zuev V.E., Tvorogov S.D., Uzhegov V.N., Nesmelova L.I., Pkhalagov Yu.A., Rodimova O.B., Shchelkanov N.N. // Proc. of the 7th Atmosph. Radiation Measurement (ARM) Science Team Meeting. Murch, 1997.
6. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. // Оптика атмосферы и океана. 1997. Т. 10. С. 131–135.
7. Roberts R.E., Selby J.E.A. and Biberman L.M. // Appl. Opt. 1976. V. 15. P. 2085.
8. Арефьев В.Н. // Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. № 10. С. 1034–1054.
9. Щелканов Н.Н., Пхалагов Ю.А., Ужегов В.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. № 7. С. 681–687.
10. Thomas M.E. and Delays C.J. // Proc. of the 14<sup>th</sup> Annual Review Conference on Atmospheric Transmission Models. June, 1991. P. 342.
11. Thomas M.E. and Nordstrom R.J. // Appl. Opt. 1985. V. 24. N 21. P. 3526–3530.
12. Clough S.A., Kneizys F.X. and Davies R.W. // Atm. Res. 1989. V. 23. P. 229–241.
13. Clough S.A. // Proc. of the Third Atmospheric Radiation Measurement (ARM). Science Team Meeting. Murch, 1993. P. 11.
14. Творогов С.Д., Несмелова Л.И. // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1976. Т. 12. № 6. С. 627–633.
15. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
16. Фомин В.В. Молекулярное поглощение в инфракрасных окнах прозрачности. Новосибирск: Наука, 1986. 234 с.
17. Ma Q. and Tipping R.H. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 8655–8663.
18. Ma Q. and Tipping R.H. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 818–828.
19. Rozenkranz P.W. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 163–170.
20. Burch D.E. and Alt R.L. Rep. AFGL-TR-84-0128 (U.S. Air Force Geophys. Laboratory, Hanscom Air Force Base, Mass., 1984), Burch D.E., Rep. AFGL-TR-85-0036, 1985, Burch D.E. and Gryvnaк D.A. Rep. AFGL-TR-0054, 1979, Burch D.E. // SPIE Proc. 1981. V. 28. P. 28.
21. Fulghum S.F. and Tilleman M.M. // J. Opt. Soc. Amer. B. 1991. V. 8. N 12. P. 2401–2413.
22. Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Тырышкин И.С. // Оптика атмосферы и океана. 1997. Т. 10. № 12. С. 1481–1484.
23. Burch D.E., Gryvnaк D.A., Patty R.R., Bartky Ch.E. // J. Opt. Soc. Amer. 1969. V. 59. N. 3. P. 267–280.

L.I. Nesmelova, O.B. Rodimova, S.D. Tvorogov. On Spectral Line Shape of Different  $\text{H}_2\text{O}$  Bands in Near Infrared Spectral Region.

Absorption coefficient of  $\text{H}_2\text{O}$  broadened by  $\text{N}_2$  in the spectral region 9450–9475  $\text{см}^{-1}$  is calculated using *line-by-line* method with different empirical and theoretical expressions for spectral line shape. A comparison of these results with laboratory and atmospheric measurements shows that the agreement between the calculated and laboratory measured absorption coefficients can be obtained changing the line shape. However, to explain the results of measurements in dry cloudless atmosphere it is necessary to take into account additional factors different from the molecular absorption.