

## Коэффициенты уширения и сдвига линий поглощения молекулы воды, индуцированные давлением углекислого газа, в области 2,7 мкм

В.М. Дейчули, Т.М. Петрова<sup>✉</sup>, А.А. Солодов, А.М. Солодов\*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 19.04.2022 г.;  
после доработки 26.04.2022 г.;  
принята к печати 15.06.2022 г.

В спектральной области 3760–4160 см<sup>-1</sup> на Фурье-спектрометре IFS 125HR зарегистрированы линии поглощения молекулы воды, уширенные давлением углекислого газа. Определены коэффициенты уширения и сдвига линий поглощения H<sub>2</sub>O для контуров линий Фойгта и модифицированного профиля Фойгта, учитывающего зависимость уширения от скоростей сталкивающихся молекул, что позволило получить новые высокоточные значения. Полученные в работе параметры линий поглощения молекулы воды, уширенных давлением углекислого газа, позволят более точно определять концентрацию H<sub>2</sub>O в углекислотных атмосферах планет и рассчитывать эти параметры для других спектральных областей.

*Ключевые слова:* молекула воды, коэффициенты уширения и сдвига, Фурье-спектроскопия, углекислый газ; water molecule, broadening and shift coefficients, Fourier spectroscopy, carbon dioxide.

### Введение

Измерение содержания различных газов (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, HDO, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и др.) в атмосферах планет часто проводится в ИК-диапазоне, в котором в качестве исходной спектроскопической информации используются базы данных HITRAN, GEISA и др. [1, 2]. Эти базы адаптированы для исследований в атмосфере Земли. В отличие от Земли, атмосферы Марса и Венеры состоят в основном из углекислого газа, содержание которого превышает 95%. В связи с этим для моделирования спектров поглощения атмосфер этих планет необходимы данные о коэффициентах уширения и сдвига углекислым газом различных газовых составляющих, в том числе водяного пара.

В настоящее время имеется всего несколько работ, посвященных исследованиям спектральных линий для системы H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> [3–7]. В 2019 г. была опубликована работа [3], в которой в двух спектральных диапазонах 2,7 мкм (3060–4370 см<sup>-1</sup>) и 6 мкм (1350–2300 см<sup>-1</sup>) были проведены экспериментальные исследования коэффициентов уширения и сдвига, а для более широкополосной области (1300–5000 см<sup>-1</sup>) сделан их расчет. Мы про-

анализировали коэффициенты уширения и сдвига линий поглощения H<sub>2</sub>O в спектральной области 10100–10800 см<sup>-1</sup> [7].

В настоящей работе мы продолжаем исследования и представляем анализ коэффициентов уширения и сдвига в области 3760–4160 см<sup>-1</sup>.

### Эксперимент

Измерения спектров поглощения молекулы воды, уширенных давлением углекислого газа, в исследуемом спектральном диапазоне выполнены в Институте оптики атмосферы СО РАН с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR [8]. В качестве излучателя в спектрометре использовался вольфрамовый источник света; излучение регистрировалось с помощью InSb-детектора, охлаждаемого жидким азотом. Оптическая кювета длиной 24 см размещалась внутри кюветного отделения спектрометра. Эта модель Фурье-спектрометра имеет герметизированный корпус, который откачивался сначала форвакуумным, а затем турбомолекулярным насосом до давления < 0,000003 атм. Это давление поддерживалось в течение всего времени измерений, что позволило устранить влияние атмосферных газов, находящихся в объеме спектрометра, на регистрируемые спектры. Давление паров воды определялось датчиком MKS Baratron с паспортной погрешностью 0,25%, а давление смесей H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> – датчиком DVR5. Давление буферного газа менялось

\* Владимир Михайлович Дейчули (dvm91@yandex.ru); Татьяна Михайловна Петрова (tanja@iao.ru); Александр Александрович Солодов (asolodov@iao.ru); Александр Михайлович Солодов (solodov@iao.ru).

от 0,096 до 0,496 атм. Все измерения проводились при комнатной температуре со спектральным разрешением 0,008–0,01 см<sup>-1</sup>. Для улучшения отношения сигнала к шуму при измерении спектров поглощения для каждого значения давления буферного газа проводилось 3000 сканирований, а для наиболее сильных линий 6000. Условия измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные условия

Номер спектра	Спектральное разрешение, см <sup>-1</sup>	Давление H <sub>2</sub> O, атм	Давление CO <sub>2</sub> , атм	Температура, К
1	0,008	0,0167	0,096	296,3
2	0,010	0,0179	0,221	296,3
3	0,010	0,0169	0,315	296,2
4	0,010	0,0186	0,404	296,2
5	0,010	0,0186	0,496	296,4

Определение параметров линий поглощения молекулы воды

Для определения параметров линий использовались две модели формы контура – традиционный контур Фойгта (V) и квадратичный профиль Фойгта (qSDV). В профиле qSDV учитывается квадратичная зависимость коэффициентов уширения и сдвига линий поглощения от относительной скорости сталкивающихся молекул путем одновременной обработки спектров, зарегистрированных при разных экспериментальных условиях, с помощью нелинейного метода наименьших квадратов [9]. Для расчета параметров линий поглощения с qSDV-профилем был использован достаточно простой алгоритм, приведенный в [10, 11]. Определялись следующие параметры

спектральных линий: положение центра линии, интенсивность, коэффициент самоуширения и параметры, характеризующие уширение линий поглощения молекулы воды, вызванные давлением углекислого газа, – коэффициенты сдвига, уширения и зависимости полуширины от скоростей. С использованием хорошо известных формул была рассчитана доплеровская полуширина в зависимости от волнового числа. Значения полуширины (γ), параметра, характеризующего зависимость полуширины от скорости (γ<sup>2</sup>), и сдвига центра линии поглощения H<sub>2</sub>O (δ) вычислялись с помощью формул

$$\gamma = \gamma_s^0 P_s + \gamma_{CO_2}^0 P_{CO_2}, \quad (1)$$

$$\gamma^2 = \gamma_s^2 P_s + \gamma_{CO_2}^2 P_{CO_2}, \quad (2)$$

$$\delta = \delta_s^0 P_s + \delta_{CO_2}^0 P_{CO_2}, \quad (3)$$

где γ<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>0</sup>, δ<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> и γ<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>2</sup> – коэффициенты уширения и сдвига линий поглощения воды, индуцированных давлением углекислого газа, и зависимости полуширины от скоростей; γ<sub>s</sub><sup>0</sup>, γ<sub>s</sub><sup>2</sup> и δ<sub>s</sub><sup>0</sup> – коэффициенты уширения и сдвига линий H<sub>2</sub>O, индуцированных собственным давлением; P<sub>s</sub> и P<sub>CO<sub>2</sub></sub> – парциальные давления воды и углекислого газа.

Так как парциальное давление паров воды во всех образцах менялось незначительно, коэффициенты сдвига, вызванные собственным давлением, приравнялись нулю.

Пример аппроксимации для одной из исследованных линий поглощения молекулы воды с помощью контуров V и qSDV приведен на рис. 1. Видно, что рассчитанные спектры очень хорошо совпадают с экспериментальными для qSDV-контура: на графиках отклонений видна лишь шумовая компонента экспериментального сигнала.

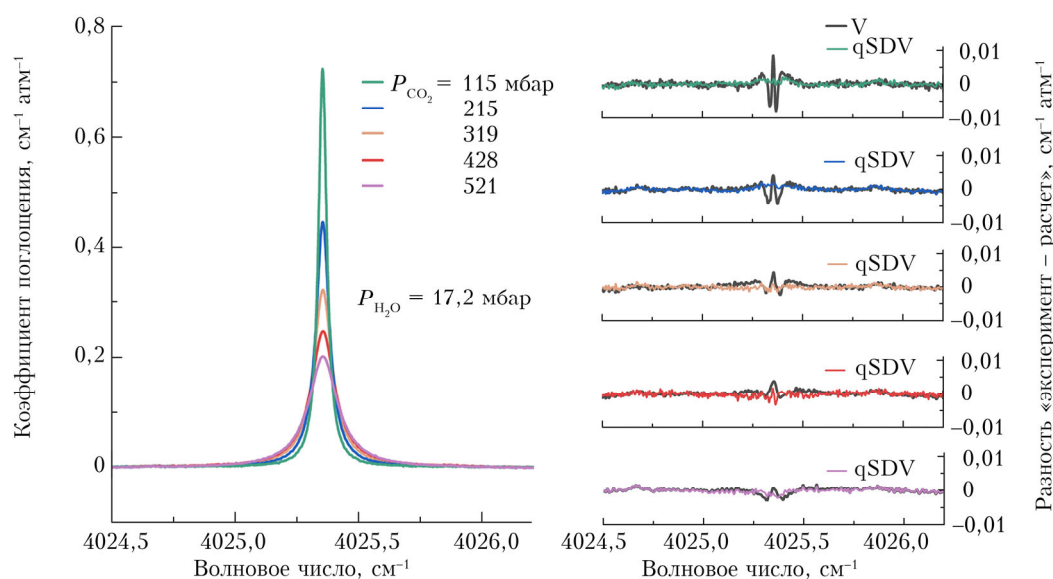


Рис. 1. Пример экспериментального спектра (линия поглощения H<sub>2</sub>O с центром 7397,5744 см<sup>-1</sup>) и отклонений между экспериментальным и рассчитанным спектрами при аппроксимации контурами V и qSDV (цвет. рисунок см. на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.35-2022/iss.08>)

Погрешность определения параметров линий зависит от погрешности измерения давления и температуры и погрешностей, возникающей при подгонке контура спектральной линии. Основной вклад в общую погрешность вносят ошибки, связанные с подгонкой контуров.

### Анализ зарегистрированных коэффициентов уширения и сдвига линий поглощения H<sub>2</sub>O

В спектральной области 3760–4200 см<sup>-1</sup> были определены коэффициенты уширения и сдвига для 130 наиболее сильных линий поглощения молекулы воды колебательно-вращательных полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$ . Среднее значение коэффициентов уширения составляло 0,1135 см<sup>-1</sup>атм<sup>-1</sup>. Коэффициенты уширения линий поглощения H<sub>2</sub>O менялись в пределах от 0,0418 до 0,1941 см<sup>-1</sup>атм<sup>-1</sup>, коэффициенты сдвига – от –0,0341 до 0,0389 см<sup>-1</sup>атм<sup>-1</sup>. В табл. 2 приведены некоторые полученные параметры; более полная информация представлена в приложении ([https://ao.iao.ru/auxiliary/35-08-02/08-02\\_Appendix.pdf](https://ao.iao.ru/auxiliary/35-08-02/08-02_Appendix.pdf)).

с помощью V-контура. На рис. 2 показаны коэффициенты уширения линий поглощения молекулы воды, полученные с помощью двух профилей. В среднем различие составляет 5,2%. Коэффициенты сдвига линий поглощения молекулы воды для рассмотренных контуров не различаются.

Работа [3] посвящена исследованиям коэффициентов уширения и сдвига линий поглощения H<sub>2</sub>O, уширенных давлением углекислого газа. В ней представлены экспериментальные значения коэффициентов для спектральных областей 1350–2300 см<sup>-1</sup> и 3930–4110 см<sup>-1</sup> и расчеты, выполненные на основе полученных данных, для области 1300–4000 см<sup>-1</sup>. К сожалению, в работе [3] для определения параметров линий использовался контур Фойгта, который не позволяет получить параметры линий, восстанавливающие современные спектры на уровне экспериментальной погрешности. Вычисленные нами с помощью qSDV-контуров значения коэффициентов уширения линий поглощения H<sub>2</sub>O превышают данные из [3]. Это показано на рис. 3, где сравниваются экспериментальные значения коэффициентов уширения для одних и тех же линий поглощения H<sub>2</sub>O.

Таблица 2

Коэффициенты уширения и сдвига линий поглощения молекулы воды в области 3760–4160 см<sup>-1</sup>

$\nu_{\text{ HITRAN, см}^{-1}}$	$\nu_1 \nu_2 \nu_3$	$J'K'_aK'_c$	$J''K''_aK''_c$	$\gamma, \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$	$\delta, \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$	$\gamma^2, \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$
3765,760290	0 0 1	4 2 2	4 2 3	0,1651(10)	0,0153(5)	0,0300(10)
3769,888959	0 0 1	2 1 1	2 1 2	0,1873(9)	0,0043(4)	0,0325(11)
3770,455374	1 0 0	6 1 6	5 0 5	0,1081(9)	0,0071(5)	0,0299(14)
3771,562814	1 0 0	5 5 0	5 4 1	0,1028(11)	-0,0071(5)	0,0126(9)
3789,243665	1 0 0	6 6 0	6 5 1	0,0984(12)	-0,0082(6)	0,0170(11)
3789,277423	1 0 0	6 6 1	6 5 2	0,0979(11)	-0,0049(4)	0,0177(11)
3789,634765	1 0 0	5 2 4	4 1 3	0,1521(10)	0,0143(3)	0,0245(11)
3796,439550	0 0 1	2 1 2	1 1 1	0,1774(9)	-0,0058(3)	0,0363(9)
3797,787931	0 0 1	6 2 4	6 2 5	0,1289(9)	-0,0053(4)	0,0258(11)
3819,904141	0 0 1	3 2 2	3 0 3	0,1583(8)	0,0225(3)	0,0179(8)
3825,552171	1 0 0	4 3 1	3 2 2	0,1186(8)	0,0115(8)	0,0212(8)
3826,753966	0 0 1	3 2 1	2 2 0	0,1600(6)	0,0026(4)	0,0328(9)
3827,999548	0 0 1	4 2 3	4 0 4	0,1302(11)	0,0158(4)	0,0208(8)
3831,686284	0 0 1	3 1 2	2 1 1	0,1853(12)	-0,0209(4)	0,0259(8)
3839,929388	0 0 1	4 3 2	3 3 1	0,1142(8)	-0,0051(3)	0,0312(11)
3840,125904	0 0 1	5 2 4	5 0 5	0,1121(8)	0,0107(5)	0,0101(11)
3841,044825	0 0 1	4 3 1	3 3 0	0,1133(11)	0,0031(3)	0,0157(11)
3843,504684	0 0 1	6 1 5	6 1 6	0,1308(10)	-0,0211(5)	0,0361(9)
3843,750883	0 0 1	4 2 3	3 2 2	0,1167(9)	-0,0118(3)	0,0257(8)
3844,847182	0 0 1	5 3 3	5 1 4	0,1406(8)	0,0274(4)	0,0156(5)
3857,164232	0 0 1	5 4 2	4 4 1	0,0988(9)	-0,0028(4)	0,0163(7)
3857,424947	0 0 1	5 4 1	4 4 0	0,1019(8)	-0,0010(4)	0,0144(8)

Примечание.  $\nu_1, \nu_2$  и  $\nu_3$  – колебательные квантовые числа верхнего уровня,  $J'K'_aK'_c$  и  $J''K''_aK''_c$  – вращательные квантовые числа верхнего и нижнего состояний соответственно.

Ранее в ряде работ, в том числе и в наших (например, в [12]), было показано, что для определения параметров линий использование qSDV-профиля дает лучшее согласие с экспериментальными данными по сравнению с V-контуром. Для буферных газов, таких как N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He, Ar, Kr и т.п., при аппроксимации профилем qSDV коэффициенты уширения превышают значения, полученные

На рис. 3 мы также сравниваем коэффициенты уширения при аппроксимации линий только контуром Фойгта: они практически совпадают. Для коэффициентов сдвига наблюдаются некоторые различия: отношения  $\delta_{\text{данная работа}}/\delta_{[3]}$  меняются от –3,31 до 3,89, среднее квадратичное отклонение составляет  $2,33 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ . Мы не можем объяснить причины этого различия, но необходимо подчеркнуть,

что зависимости коэффициентов сдвига от вращательных квантовых чисел нижнего колебательного состояния сохраняются.

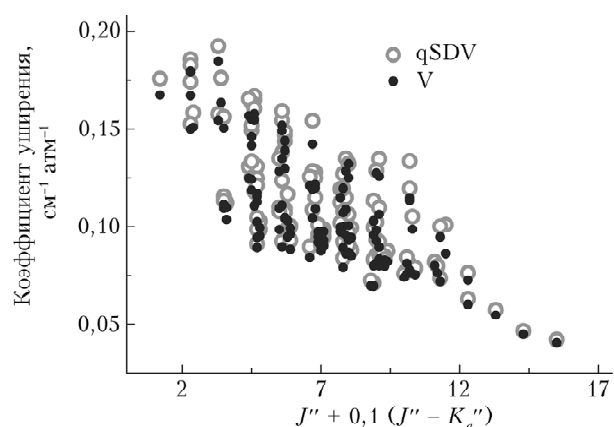


Рис. 2. Сравнение коэффициентов уширения линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  для двух полос; для аппроксимации использовались контуры V и qSDV

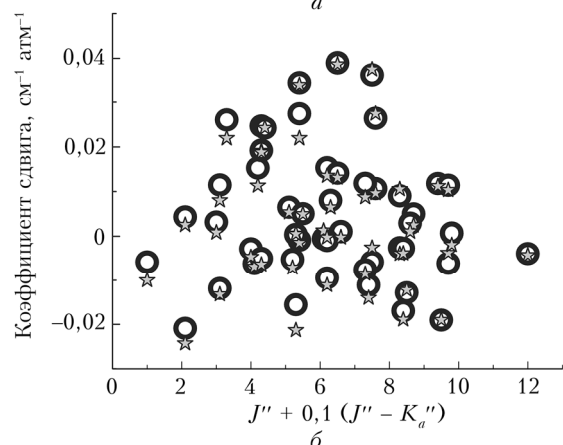
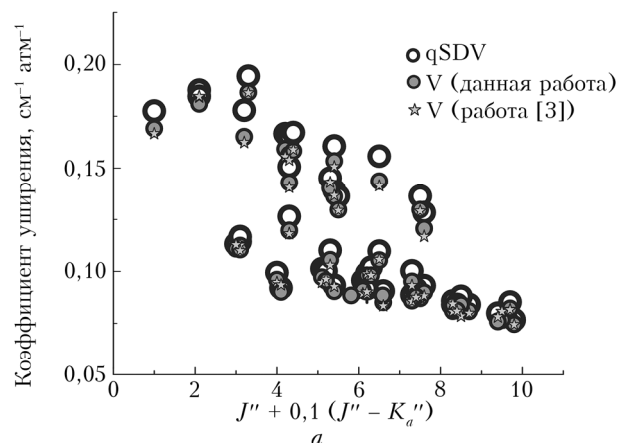


Рис. 3. Коэффициенты уширения и сдвига линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ , полученные в данной работе и в [3]; сравнение характеризуется следующими соотношениями:

$$\langle \gamma_{\text{qSDV,данная работа}} / \gamma_{\text{V[3]}} \rangle = 1,04, \quad \langle \gamma_{\text{V,данная работа}} / \gamma_{\text{V[3]}} \rangle = 1,00$$

На рис. 4 приведены рассчитанные в [3] и измеренные нами значения коэффициентов уширения и сдвига линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ . Среднеквадратич-

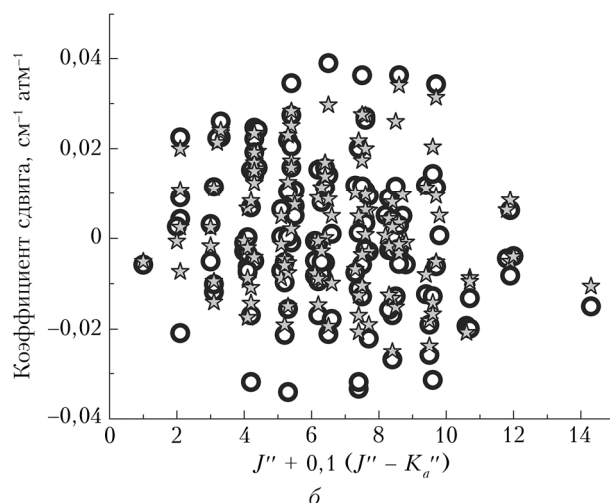
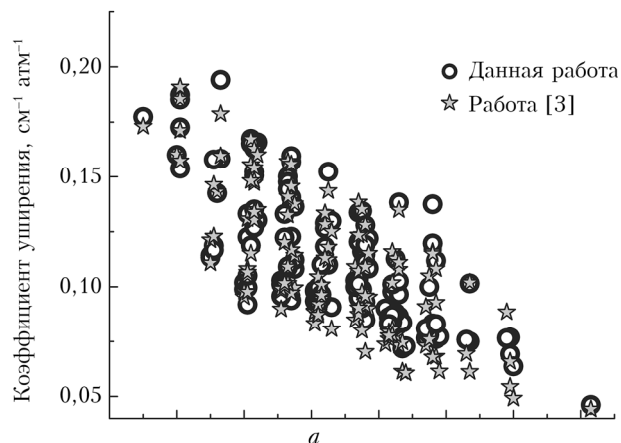


Рис. 4. Коэффициенты уширения и сдвига линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ , полученные в данной работе и работе [3]

ное отклонение для коэффициентов уширения составило  $0,0086 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ , для коэффициентов сдвига —  $0,005 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ .

## Заключение

В области  $3760\text{--}4160 \text{ см}^{-1}$  на Фурье-спектрометре IFS 125HR проведены измерения спектров поглощения молекулы воды, уширенных давлением углекислого газа. Для наиболее сильных линий колебательно-вращательных полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$  определены коэффициенты уширения и сдвига, причем для аппроксимации использовались традиционный контур Фойгта и квадратичный профиль Фойгта, учитывающий зависимость уширения от скоростей сталкивающихся молекул. Полученные с помощью контура Фойгта коэффициенты уширения и сдвига находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными работы [3]. Использование для аппроксимации линий поглощения молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , уширенных давлением  $\text{CO}_2$ , современных моделей формы контура позволило получить новые высокоточные значения коэффициентов уширения и сдвига, которые описывают спектры на уровне экспериментальной погрешности.

Полученные в работе параметры линий поглощения молекулы воды, уширенных давлением углекислого газа, позволят более точно определять концентрацию H<sub>2</sub>O в углекислотных атмосферах планет и рассчитывать эти параметры для других спектральных областей.

**Финансирование.** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-22-00800)

## Список литературы

- Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J., Hashemi R., Karlovets E.V., Skinner F.M., Conway E.K., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Wcislo P., Finenko A.A., Nelson K., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Coustenis A., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Mlawer E.J., Nikitin A.V., Perevalov V.I., Rotger M., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Adkins E.M., Baker A., Barbe A., Canè E., Császár A.G., Dudaryonok A., Egorov O., Fleisher A.J., Fleurbaey H., Foltynowicz A., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Horneman V.-M., Huang X., Karman T., Karns J., Kassi S., Kleiner I.M., Kofman V.R., Kwabia-Tchana F.M., Lavrentieva N.N., Lee T.J., Long D.A., Lukashovskaya A.A., Lyulin O.M., Makhnev V.Yu., Matt W., Massie S.T., Melosso M., Mikhailenko S.N., Mondelain D., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Perrin A., Polyansky P.L., Raddaoui E., Raston P.L., Reed Z.D., Rey M., Richard C., Tybías R., Sadiq I., Schwenke D.W., Starikova E., Sung K., Tamassia F., Tashkun S.A., Vander A.J., Vasilenko I.A., Viganin A.A., Villanueva G.L., Vispoel B., Wagner G., Yachmenev A., Yurchenko S.N. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2022. V. 277. P. 107949.
- Jacquinet-Husson N., Armante R., Scott N.A., Chédin A., Crépeau L., Boutammine C., Bouhdaoui A., Crevoisier C., Capelle V., Boonne C., Poulet-Crovisier N., Barbe A., Rotger M., Tyuterev V., Chris Benner D., Devi V.M., Boudon V., Brown L.R., Drouin B.J., Yu S.S., Sung K., Buldyreva J., Campargue A., Coudert L.H., Flaud J.M., Jolly A., Perrin A., Down M.J., Hill C., Lodi L., Tennyson J., Fayt A., Fittschen C., Gamache R.R., Harrison J.J., Hodnebrog Ø., Hu S.-M., Liu A.W., Jacquemart D., Jiménez E., Lavrentieva N.N., Lyulin O.M., Mikhailenko S., Naumenko O.V., Nikitin A., Perevalov V.I., Polovtseva E., Tashkun S.A., Voronin B.A., Masie S.T., Müller H.S.P., Nielsen C.J., Orphal J., Predoi-Cross A., Ruth A.A., Vander A.J., Makie A. The 2015 edition of the GEISA spectroscopic database // *J. Mol. Spectrosc.* 2016. V. 327. P. 31–72.
- Régalia L., Cousin E., Gamache R.R., Vispoel B., Robert S., Thomas X. Laboratory measurements and calculations of line shape parameters of the H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> collision system // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2019. V. 231. P. 126
- Brown L.R., Humphrey C.M., Gamache R.R. CO<sub>2</sub>-broadened water in the pure rotation and v<sub>2</sub> fundamental regions // *J. Mol. Spectrosc.* 2007. V. 246, P. 1–21.
- Gamache R.R., Neshyba S.P., Plateaux J.J., Barbe A., Régalia L., Pollack J.B. CO<sub>2</sub>-broadening of water-vapor lines // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 170. P. 131–151.
- Лаврентьева Н.Н., Воронин Б.А., Федорова А.А. Список линий H<sub>2</sub><sup>16</sup>O для исследования атмосфер Венеры и Марса // *Опт. и спектроскоп.* 2015. Т. 118, № 1. С. 11–18.
- Borkov Y.G., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A. Measurements of the broadening and shift parameters of the water vapor spectral lines in the 10,100–10,800 cm<sup>-1</sup> region induced of carbon dioxide // *J. Mol. Spectrosc.* 2018. V. 344. P. 39–45.
- Ponomarev Yu.N., Solodov A.A., Solodov A.M., Petrova T.M., Naumenko O.V. FTIR spectrometer with 30 m optical cell and its applications to the sensitive measurements of selective and nonselective absorption spectra // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2016. V. 177 P. 253–260.
- Щербяков А.П. Применение методов теории распознавания образов для идентификации линий в колебательно-вращательных спектрах // *Оптика атмосфер и океана.* 1997. Т. 10, N 8. С. 947–958.
- Ngo N.H., Lisak D., Tran H., Hartmann J.-M. An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 129. P. 89–100.
- Tran H., Ngo N.H., Hartmann J.-M. Efficient computation of some speed-dependent isolated line profiles // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 129. P. 199–203.
- Дейчули В.М., Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.М., Солодов А.А. Коэффициенты уширения и сдвига линий поглощения молекулы воды в области 8650–9020 см<sup>-1</sup> // *Оптика атмосфер и океана.* 2019. Т. 32, № 5. С. 358–364; Deichuli V.M., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M., Solodov A.A. Broadening and shift coefficients of H<sub>2</sub>O absorption lines in the 8650–9020 cm<sup>-1</sup> spectral region // *Atmos. Ocean.* 2019. V. 32, N 5. P. 499–505.

### V.M. Deichuli, T.M. Petrova, A.A. Solodov, A.M. Solodov. Broadening and shift coefficients of H<sub>2</sub>O absorption lines induced by CO<sub>2</sub> pressure in the 2.7 μm spectral region.

The H<sub>2</sub>O absorption lines broadened by the carbon dioxide pressure were recorded using IFS 125 HR Fourier spectrometer in the spectral region of 3760–4160 cm<sup>-1</sup>. The values of the broadening and shift coefficients of the H<sub>2</sub>O absorption lines are determined for the Voigt profile and the modified Voigt profile which takes into account the dependence of the broadening on the speed of the colliding molecules. The parameters of the H<sub>2</sub>O absorption lines obtained in the work allow more accurate determination of the H<sub>2</sub>O concentration in the carbon dioxide atmospheres of planets, as well as more accurate calculation of these parameters for other spectral regions.