

РАССЕЯНИЕ И ПЕРЕНОС ОПТИЧЕСКИХ ВОЛН  
В АТМОСФЕРЕ И ОКЕАНЕ

УДК 551.

А.В. Поляков, Ю.М. Тимофеев, М.В. Тонков, Н.Н. Филиппов

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА ДИКЕ НА ФУНКЦИИ ПРОПУСКАНИЯ АТМОСФЕРЫ  
В ЛИНИЯХ ПОГЛОЩЕНИЯ HCl, HF И H<sub>2</sub>O

Проведены расчеты функций пропускания атмосферы для инфракрасного излучения на касательных траекториях при наблюдениях из космоса в линиях поглощения HCl, HF и H<sub>2</sub>O с учетом и без учета эффекта Дике (сужения линий). Отличия в монохроматических функциях пропускания для контуров линий Галатри и Фойгта достигают 1–2% для линий HCl и HF и могут составлять 5–8% для линий водяного пара вблизи 2,5 мкм. Дополнительные погрешности при определении содержаний HCl, HF и H<sub>2</sub>O из данных измерений прозрачности атмосферы из космоса при спектральном разрешении  $\Delta\nu \leq 0,01 \text{ см}^{-1}$  могут достигать 0,8–2,0; 2,0–5 и 10–25% соответственно.

Обычно в атмосферной оптике влияние движения молекул на формирование контура линий поглощения учитывается с помощью контуров Доплера или Фойгта [1]. Ситуация, однако, существенно усложняется, если учесть, что столкновения изменяют скорости молекул. Вследствие этого возникает так называемый эффект Дике [2], состоящий в сужении доплеровского контура из-за молекулярных столкновений. В спектрах инфракрасного поглощения этот эффект впервые наблюдается на квадрупольных линиях водорода [3], а затем и в дипольном поглощении [4–6]. Особенно подробно эффект Дике был исследован в лабораторных экспериментах [7–9] для колебательно-вращательных полос HF и HCl в смесях с благородными газами, N<sub>2</sub> и воздухом.

Значительное сужение линий может наблюдаться, если средняя длина свободного пробега молекул меньше длины волны поглощаемого излучения, а само столкновительное уширение невелико. Для атмосферных задач этот эффект может оказаться существенным при расчете спектров основных компонентов атмосферы, поскольку именно для слабых линий, отвечающих переходам между высоковозбужденными вращательными уровнями, характерны малые величины коэффициентов столкновительного уширения.

Существует несколько методов расчета контура линии в условиях проявления эффекта Дике [10]. Наиболее популярным является, по-видимому, метод Галатри, который использует модель слабых столкновений и приводит к следующему контуру линий:

$$f(x, y, z) = \frac{1}{\alpha_D \sqrt{\pi}} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} \exp\left\{-(ix + y)t + \frac{1}{2z^2} [1 - zt + \exp(-zt)]\right\} dt, \quad (1)$$

где  $x = (v - v_0)/\alpha_D$ ;  $y = \alpha_L/\alpha_D$ ;  $z = \beta/\alpha_D$ ;  $\alpha_D = v_0 \sqrt{kT/\pi m}$  – доплеровская ширина;  $\alpha_L = \alpha_{0L} p$  – лоренцовская полуширина;  $\beta = \beta_0 p$  – параметр сужения;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  и  $p$  – температура и давление газа. Из выражения (1) следует, что для описания сужения линий введен дополнительный параметр  $\beta_0 = kT/(2\pi c m D_0)$ . Согласно теоретическим представлениям [10], этот параметр зависит прежде всего от температуры газа, массы молекулы и коэффициента диффузии  $D_0$ , который, в свою очередь, определяется межмолекулярным потенциалом. Часто используется также модель сильных столкновений, которая приводит к контуру Раутиана [11]:

$$R(x, y, z) = \operatorname{Re}[W(x, y + z)]/[1 - \sqrt{\pi z W(x, y + z)}], \quad (2)$$

где  $W(x, y)$  – комплексная функция вероятности:

$$W(x, y) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-\xi^2)}{iy + x - \xi} d\xi.$$

Учет скоррелированности изменения поступательной скорости молекул и возмущения их вращательных состояний ведет к дальнейшему усложнению выражений и возникновению асимметрии линий, особенно заметной при наличии сдвига.

Анализ влияния эффекта Дике на оптические характеристики атмосферы проводился в работах [12–14]. Армстронг [13] сравнил расчеты функций пропускания для контуров Фойгта и Дике (частный случай контура Галатри в случае пренебрежения ударным уширением) с результатами использования контура Галатри, который считался точным, для линий  $\text{CO}_2$  при спектральном разрешении  $\Delta\nu = 0,0025 \text{ см}^{-1}$  (анализ распространения лазерного излучения). Максимальное влияние эффекта Дике не превышало 4,3% и могло быть замаскировано подбором параметров линий; последнее объясняет, почему эффект часто остается незамеченным. Роджерс [14] основное внимание уделил влиянию эффекта Дике на величины эквивалентных ширин линий при использовании контуров Фойгта и Галатри. Результатом анализа явилось, в частности, полезное для оценок соотношение, характеризующее влияние эффекта Дике  $\varepsilon = 100[(w_G - w_V)/w_V]$  на эквивалентные ширины  $w_G$  и  $w_V$  линий для контуров Галатри и Фойгта:

$$-1,1/r \leq \varepsilon \leq 1,3/r(\%),$$

где  $r = y/z$  – безразмерный и независимый от давления параметр. Оценки [14] показали, что для многих молекул величина  $r$  составляет 1,6–4,0 и, следовательно, эффект Дике не изменяет эквивалентные ширины более чем на 1%. Этот вывод имеет важное практическое значение, т.к. в ряде случаев измеренные эквивалентные ширины используются в наземных, самолетных и спутниковых экспериментах для получения информации о характеристиках газового состава атмосферы. Отметим, однако, что для некоторых спектральных линий величина параметра  $r$  достаточно мала (например, для линий  $\text{H}_2\text{O}$   $r$  иногда может достигать 0,36) [14]. В работе [8] указывается, что для линий поглощения HF (в смеси с Ne и Ar) параметр  $r$  лежит в диапазоне 0,1–0,5. В этих случаях влияния эффекта Дике на эквивалентные ширины линий может достигать 3,6% для  $\text{H}_2\text{O}$  и 10% для HF. Такие погрешности, естественно, нельзя считать малыми, в частности, при интерпретации оптических измерений.

В исследовании Ванга [15] анализируется влияние контура линий на решение обратной задачи по восстановлению вертикальных профилей содержания поглощающих газов для наземной геометрии измерений. Диапазон изменения дополнительных погрешностей определения профилей содержания  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  составляет 2–60% в зависимости от высоты и используемой методики интерпретации.

Таблица 1

Максимальные разности коэффициентов поглощения контуров Фойгта и Галатри для различных линий HCl и HF (%)

Идентификация линий	HF		HCl	
	P-ветвь	R-ветвь	P-ветвь	R-ветвь
0	7,3	–	4,5	–
1	5,8	5,2	1,9	3,2
2	5,0	5,1	3,5	3,6
3	4,9	5,1	3,1	3,3
4	5,5	7,3	4,2	5,7
5	8,6	9,6	4,3	5,3
6	12,2	10,6	5,4	6,6
7	14,7	12,7	6,7	7,4
8	18,5	14,8	8,3	9,5
9	22,5	–	9,9	9,9
10	–	–	11,8	14,5

Основная цель настоящей работы – исследовать влияние эффекта Дике на функции пропускания атмосферы на касательных трассах при наблюдениях из космоса. Актуальность этих исследований обусловлена интенсивным использованием метода прозрачности для изучения характеристик газового состава атмосферы [16].

Как мы уже отмечали, значительные величины параметра сужения  $\beta_0$  были зарегистрированы для линий поглощения фундаментальных полос поглощения HCl и HF [8]. В табл. 1 приведены максимальные относительные разности (%) в коэффициентах поглощения различных линий HCl и HF, рассчитанные с помощью контуров Галатри и Фойгта. Максимальные отли-

чия достигают 22,5% для HF и 14,5% для HCl, но они наблюдаются для слабых в поглощении в земной атмосфере спектральных линий даже для касательных трасс распространения излучения ( $P_9$  для HF и  $R_{10}$  для HCl). Как показали наши расчеты, максимальное влияние эффекта Дике проявляется при давлениях 0,01–0,1 атм, т.е. в атмосферном слое 16–30 км.

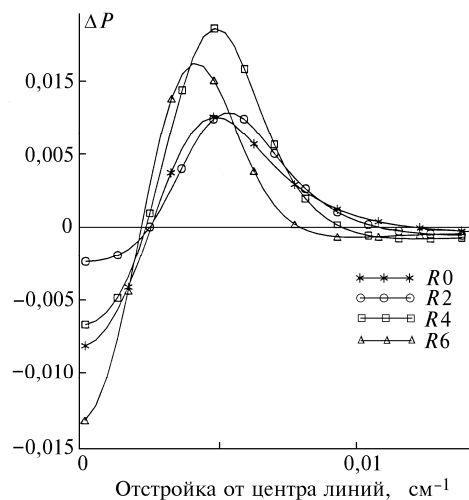


Рис. 1. Спектральные зависимости разностей монохроматических функций пропускания для контуров Фойгта и Галатри для различных линий HCl для прицельной высоты  $h_0 = 20$  км

Спектральное поведение разности монохроматических функций пропускания  $\Delta P$  для касательных трасс (прицельная высота наблюдений  $h_0 = 20$  км) и двух контуров линий (Галатри и Фойгта) приведено на рис. 1 для различных линий поглощения HCl. Максимальное значение этой разности (1,3%) наблюдается в центре линии R6 при  $|v - v_0| \sim 0,005 \text{ см}^{-1}$  для линии R4.

Как следует из рис. 1, влияние эффекта Дике прослеживается в относительно узком спектральном интервале в пределах  $\pm 0,01 \text{ см}^{-1}$  от центра линии. Отличия в центре линии в окрестности  $|v - v_0| \approx 0,005 \text{ см}^{-1}$  имеют разные знаки. Последнее обстоятельство позволяет сделать вывод, что при спектральном разрешении измерений  $\Delta v > 0,02 \text{ см}^{-1}$  влияние эффекта Дике на функции пропускания в линиях HCl будет пренебрежимо мало. Исследование высотных зависимостей разности монохроматических функций пропускания в контурах HCl показало, что их максимальные значения наблюдаются для прицельных высот  $\sim 20$  км.

Аналогичные особенности в спектральном и высотном поведении разностей монохроматических функций пропускания для контуров Галатри и Фойгта были обнаружены и в линиях поглощения HF. При этом максимальные отличия в функциях пропускания достигали 2%. Наибольший практический интерес представляют исследования влияния формы контура линий поглощения на функции пропускания для конечного спектрального разрешения.

В табл. 2 представлены максимальные разности функций пропускания на касательных трассах для различных линий HCl и HF. Эти данные приведены для спектрального разрешения  $\Delta v = 0,01 \text{ см}^{-1}$  (при различном положении интервалов измерений относительно центров линий), что соответствует спутниковым интерферометрам ATMOS и DOPI [17, 18].

Таблица 2

Максимальные разности функций пропускания для контуров Галатри и Фойгта для различных линий HCl и HF (%)

Смещение $\Delta v$ от центра линии, $\text{см}^{-1}$	Идентификация линии						
	R0	R1	R2	R3	R4	R5	R6
0,000	0,2/0,8	0,3/0,6	0,3/0,3	0,3/0,4	0,3/0,4	0,2/0,2	0,1/0,1
0,005	0,2/0,6	0,3/0,5	0,3/0,05	0,3/0,3	0,4/0,1	0,3/0,1	0,2/0,0
0,010	0,2/1,0	0,2/1,0	0,2/0,8	0,2/0,6	0,3/0,4	0,2/0,1	0,2/0,0
0,015	0,1/0,3	0,1/0,3	0,1/0,2	0,1/0,1	0,1/0,1	0,1/0,0	0,1/0,0

Примечание. Знаменатель – линии HCl, числитель – линии HF.

Из приведенных результатов расчета видно, что максимальные отличия в функциях пропускания для контуров линий поглощения (Фойгта и Галатри) достигают 0,4% для HCl и 1%

для HF. Эти значения наблюдаются при смещении центра интервала измерений на  $0,005 \text{ см}^{-1}$  (HCl) и  $0,01 \text{ см}^{-1}$  (HF) относительно центров линий поглощения.

Хотя в настоящее время отсутствуют прямые экспериментальные данные о параметре сужения линий  $\beta_0$  для линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ , оценки величины эффекта можно провести по косвенным данным. В работе [19] были осуществлены исследования эффекта Дике для линий дублета  $14_{1,15} \leftarrow 15_{0,14}$  и  $14_{0,14} \leftarrow 15_{1,15}$  полосы  $\nu_2$  в смесях  $\text{H}_2\text{O}$  с Ar,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и воздухом и для линий  $11_{2,10} \leftarrow 12_{1,11}$ . В этих экспериментах дублет не разрешался ни при низком давлении в условиях доплеровского уширения ( $\sim 4$  мбар), ни в условиях столкновительного уширения ( $\sim 1000$  мбар). Тем не менее этот дублет частично разрешался при промежуточном давлении 85 мбар, что свидетельствует о значимости эффекта Дике. Для линии  $11_{2,10} \leftarrow 12_{1,11}$  при давлении 163 мбар наблюдалось хорошее согласие расчетного фойгтовского профиля с экспериментальным профилем линии с эмпирически подобранной доплеровской шириной, равной  $0,0004 \text{ см}^{-1}$  (вспомним работу [13]). В то же время теория предсказывает величину доплеровской ширины  $0,0019 \text{ см}^{-1}$ . В свете этих результатов можно сделать вывод, что влияние эффекта Дике для линий водяного пара должно проявляться для атмосферных условий. Для количественного анализа мы выбрали самые узкие линии поглощения водяного пара в районе 2,5 мкм. Для расчетов необходимо задать параметр  $\beta_0$ . Значение  $D_0$  для водяного пара в воздухе равно  $\sim 0,24 \text{ см}^2/\text{с}$  для 1 атм при стандартных условиях. Это значение дает  $\beta_0 = 0,03 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ , что в пределах точности оценки совпадает с величиной, полученной из термодинамических данных для линий HF в аргоне [9]. Следует отметить, что эта величина удовлетворительно предсказывает величину эффекта Дике при использовании контура Галатри.

На рис. 2 изображены разности монохроматических функций пропускания, рассчитанных для контуров Фойгта и Галатри, для линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$   $14_{0,14} \leftarrow 13_{0,13}$  в полосе  $\nu_3$  при  $\nu_0 = 3990,271 \text{ см}^{-1}$  с коэффициентом уширения  $0,0096 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$  [20] для различных прицельных высот. Видно, что эти разности достигают  $\sim 0,08$  (8% абсолютного пропускания) для прицельной высоты наблюдений  $h_0 = 10$  км. Максимальные значения разности наблюдаются в центре линии (при  $h_0 = 12$  км) и при отстройке  $\sim 0,01 \text{ см}^{-1}$  от центра линии ( $h_0 = 10$  км).

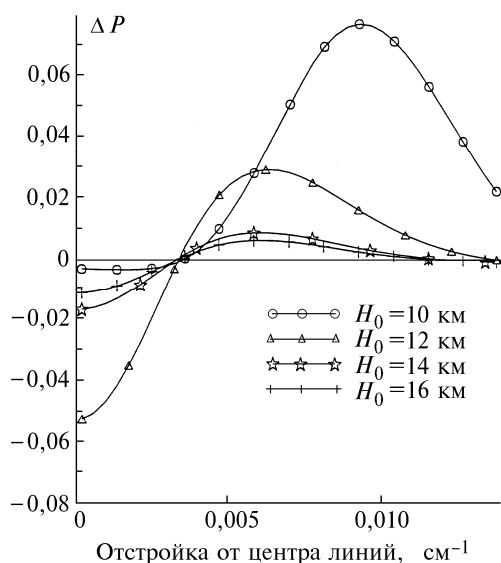


Рис. 2. Спектральные зависимости разностей монохроматических функций пропускания для контуров Фойгта и Галатри для линий  $\text{H}_2\text{O}$  при  $\nu_0 = 3950,271 \text{ см}^{-1}$  для различных прицельных высот

Из рис. 2 видно, что если спектральное разрешение при измерениях  $\Delta\nu \geq 0,02 \text{ см}^{-1}$ , то влияние эффекта Дике пренебрежимо мало за счет разных знаков в отклонениях функций пропускания вблизи центра линии  $\nu_0$  и в крыле линии. Однако при спектральном разрешении  $\Delta\nu \leq 0,01 \text{ см}^{-1}$  влияние эффекта Дике для рассмотренной линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  достигает  $\sim 5\%$ .

Оценим влияние эффекта Дике на точность дистанционных измерений характеристик газового состава атмосферы из космоса с помощью простой методики, изложенной в работе [21]. Как мы указывали, коэффициент связи  $R$  между абсолютными погрешностями расчета функ-

ций пропускания на касательных трассах и относительной погрешностью определения отношения смеси находится в диапазоне 1,9–5 в зависимости от режима поглощения солнечного излучения. Следовательно, дополнительные погрешности в определении содержания HCl могут составлять 0,8–1,0%, HF 1,0–5%, а H<sub>2</sub>O 10–15%.

Таким образом, основной вывод работы состоит в том, что при интерпретации измерений прозрачности атмосферы в инфракрасной области на касательных трассах из космоса при спектральном разрешении измерений  $\Delta\nu \leq 0,01 \text{ см}^{-1}$  необходимо, как минимум, оценивать возможный вклад эффекта Дике в поглощение излучения и учитывать его для отдельных линий HCl, HF и H<sub>2</sub>O. Полученные нами результаты говорят также, что актуальными являются экспериментальные исследования эффекта Дике для различных полос поглощения атмосферных газов.

Данная работа выполнена при частичном финансировании со стороны Российского фонда фундаментальных исследований (гранты N 94-05-17409 и 96-05-64616) и ESTEC (Contract N 10603/93/NL/NB).

1. Goody R.M., Yung Y.L. Atmospheric radiation. Theoretical basis. Second edition. New York, Oxford. Oxford University Press, 1989. 519 p.
2. Dike R.H. // Phys. Rev. 1953. V. 89. P. 472–473.
3. Fink V., Wiggins T.A. and Rank D.H.J. // J. Molec. Spectrosc. 1965. V. 18. P. 384–385.
4. Pine A.S. // J. Molec. Spectrosc. 1980. V. 82. P. 435–441.
5. Bischel W.K., Kelly P.J., and Rhodes C.K. // Phys. Rev. A. 1976. V. 13. P. 1829–1841.
6. Bouanich J.-P., Boulet C., Blanquet G., Warland J., and Lambot D. // JQSRT. 1991. V. 46. P. 317–324.
7. Domenech L.L., Bermejo D., Santos J., Bouanich J.-P., and Boulet C. // J. Molec. Spectrosc. 1995. V. 169. P. 211–233.
8. Pine A.S., Looney J.P. // J. Molec. Spectrosc. 1987. V. 122. P. 41–45.
9. Pine A.S. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 3444–3452.
10. Varghese P.L. and Hanson R.K. // Appl. Optics. 1984. V. 23. P. 2376–2385.
11. Раутиан С.Г., Собельман И.И. // Успехи физических наук. 1966. Т. 90. С. 209–236.
12. Armstrong R.L. // Appl. Optics. 1975. V. 14. P. 56–60.
13. Armstrong R.L. // Appl. Optics. 1978. V. 17. P. 2103–2107.
14. Rodgers C.D. // Appl. Optics. 1976. V. 15. P. 714–716.
15. Wang Y.-J. // JQSRT. 1984. V. 4. P. 305–309.
16. Тимофеев Ю.М. // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1989. Т. 15. С. 451–472.
17. Farmer C.B. // Microchim. Acta. 1987. V. 3. N 2. P. 189–214.
18. Furrer R., Rubin H., Schaale M., Poberovsky A.V., Mironenkov A.V., Timofeyev Yu.M. // GeoJournal. 1994. 32.1. P. 11–27.
19. Geisen T., Schieder R., Winnewisser G., Yamada K.M.T. // J. Molec. Spectrosc. 1992. V. 133. P. 406–418.
20. Rothman L.S., Gamache R.R., Tipping R.H. et al. // JQSRT. 1992. V. 48. P. 469–507.
21. Поляков Ф.Д., Тимофеев Ю.М., Тонков М.В., Филиппов Н.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1997. Т. 10. N 2. С. 157–161.

НИИФА при Санкт-Петербургском университете

Поступила в редакцию  
14 февраля 1997 г.

A.V. Polyakov, Yu.M. Timofeev, M.V. Tonkov, N.N. Philippov. **Dike Effect Influence on the Transmittances in HCl, HF and H<sub>2</sub>O Absorption Lines.**

Transmittance calculations for the slant path geometry in HCl, HF and H<sub>2</sub>O infrared absorption lines were performed taking account and without taking account of line narrowing (Dike effect). Difference in the monochromatic transmittances for two lineshape functions (Voigt and Galatry) are about 1–2% for HCl and HF lines and 5–8% for H<sub>2</sub>O lines (near 2.5  $\mu\text{m}$ ). Estimations of the additional errors due to Dike effect show that they may be 0.8–2.0% (H<sub>2</sub>O for high spectral resolution measurements (0.01  $\text{cm}^{-1}$ )).