

А.Д. Быков, Ю.Н. Пономарев, К.М. Фирсов

УЧЕТ СДВИГА ЦЕНТРОВ ЛИНИИ ПОГЛОЩЕНИЯ АТМОСФЕРНЫХ МОЛЕКУЛ ДАВЛЕНИЕМ ВОЗДУХА В ЗАДАЧАХ ПЕРЕНОСА УЗКОПОЛОСНОГО ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Проведен анализ результатов теоретических и экспериментальных исследований сдвигов линий поглощения молекул, присутствующих в атмосфере, выполнены численные эксперименты по учету влияния сдвига для нескольких типов распределения концентрации поглощающих газов по высоте и предложены критерии оценки необходимости учета сдвига в задачах распространения.

Использование лазеров с узкой линией излучения и спектральных приборов высокого разрешения для активного и пассивного зондирования газового состава атмосферы приводит к необходимости учета все более тонких спектроскопических эффектов. Одним из таких эффектов является сдвиг центра линии молекулярного поглощения в колебательно-вращательном спектре, вызванный давлением воздуха. На частных примерах [1] было показано, что неучет этого эффекта приводит к значительной систематической погрешности при решении обратной задачи лазерного зондирования концентрации водяного пара на высотах свыше 12–15 км. Сдвиг линий поглощения к настоящему времени исследовался для целого ряда молекул, входящих в состав воздуха или присутствующих в нем в качестве примеси антропогенного происхождения. В связи с этим возникает задача нахождения общего критерия необходимости учета сдвига линий поглощения малых газовых составляющих в целом ряде задач атмосферной оптики, таких как:

- расчет пропускания лазерного и узкополосного оптического излучения источников в линиях резонансного поглощения по вертикальным и наклонным трассам;
- определение интегральных по трассе концентраций газов с помощью наземных или бортовых спектрометров высокого разрешения;
- дистанционное зондирование пространственного распределения газовых составляющих естественного и антропогенного происхождения методом резонансного поглощения и рассеяния.

В настоящей статье проведен анализ результатов теоретических и экспериментальных исследований сдвигов линий поглощения малых молекул, присутствующих в атмосфере, выполнены численные эксперименты по учету влияния сдвига на спектр резонансного пропускания для нескольких типов распределения концентрации поглощающих газов по высоте и предложены критерии оценки влияния величины сдвига линий поглощения на распространение узкополосного излучения ИК- и видимого диапазона.

1. Сдвиги центров колебательно-вращательных линий поглощения молекул давлением воздуха

Исследования сдвигов линий поглощения водяного пара, углекислого газа, озона, метана и ряда других малых молекул ведутся в настоящее время с использованием методов лазерной и Фурье спектроскопии достаточно широко.

Наиболее подробные данные получены для водяного пара – измерения и расчеты выполнялись в различных спектральных диапазонах от микроволновой до видимой области спектра. Результаты, относящиеся к сдвигам колебательно-вращательных линий H_2O , приведены в [2–31]. Для озона [33, 34], CO_2 [35, 36], CO [37], CH_4 [38–39], HCl [40], NH_3 [41], HF [42] измерения и теоретический анализ проведены в более узкой ИК-области для нескольких колебательных полос. В качестве уширяющих газов использовались азот, кислород, воздух, легкие атомарные и молекулярные газы (H_2 , He), инертные газы и многоатомные молекулы, обладающие большими дипольными моментами [19]. В [1–6, 10, 31] измерены сдвиги линий собственным давлением.

Анализ совокупности полученных в эксперименте и расчетах данных позволяет сделать ряд выводов общего характера и проиллюстрировать их. Эти выводы необходимы для понимания особенностей учета совместного влияния сдвига и уширения спектральных линий в прямых и обратных задачах оптики неоднородной молекулярной атмосферы.

Сравнение с экспериментом коэффициентов сдвига линий воды, рассчитанных методом Андерсона–Тсао–Карната–Фроста (АТСФ), показало, что метод дает вполне удовлетворительные результаты как в случае уширения давлением азота, кислорода, воздуха, так и при самоуширении или уширении молекулами с большими значениями дипольного момента [19–24]. При анализе сдвигов молекулы NH_3 [41] также было показано, что метод АТСФ является более точным, чем QFT (метод квантового Фурье преобразования [29]). Все приведенные в настоящей статье расчеты для сдвигов линий получены с использованием метода АТСФ.

Согласно методу АСТФ сдвиг линии полярных молекул давлением азота или кислорода определяется мнимой частью функции прерывания, которая представляется в виде двух слагаемых:

$$\text{Im}S_{ij2}^{(2)} = Aq^2 \left(\sum_{i'} d_i^2 D(i, i') P(\omega_{ii'}) - \sum_{f'} d_f^2 D(f, f') P(\omega_{ff'}) \right) / b_0^6(j2) \quad (1)$$

и

$$S_{ij2}^{(1)} = \frac{B\alpha_2 \left(d_e(d_i - d_f) + \frac{3}{2} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} (\alpha_i - \alpha_f) \right)}{b_0^3(j2)}, \quad (2)$$

здесь A — некоторая постоянная; d_i, d_f — дипольные моменты начального и конечного колебательных состояний перехода; $D(i, i'), D(f, f')$ — силы линий дипольных переходов; $\omega_{ii'}, \omega_{ff'}$ — соответствующие частоты; $P(\omega)$ — нечетная функция частот переходов, зависящая также от частот виртуальных переходов в молекуле буферного газа и q — квадрупольный момент азота или кислорода; $b_0(j2)$ — прицельное расстояние прерывания; α_2 — поляризуемость азота или кислорода, $\varepsilon_1 \varepsilon_2$ — потенциалы ионизации; α_i, α_f — поляризуемости поглощающей молекулы в начальном и конечном состояниях.

Сдвиг линии (δ), в отличие от ее полуширины (γ), зависит от деталей строения энергетического спектра молекулы и подвержен сильному влиянию внутримолекулярных взаимодействий. Доказательством этого являются, например, «осцилляции» сдвигов линий DCI при уширении HCl [32] и отсутствие таковых при самоуширении HCl, HF, или сдвиги линий поглощения H₂O собственным давлением. Расчеты показывают, что поскольку сдвиг линии определяется как разность сдвигов начального и конечного уровней, то есть близких величин, то его значение мало и может сильно меняться при появлении малых добавок к одному из слагаемых в (1), возникающих за счет внутримолекулярных взаимодействий [20].

Теоретическому анализу влияния внутримолекулярных взаимодействий на сдвиги линий посвящены работы [19–21, 24]. В [13] указывается на роль случайных резонансов в формировании сдвига линий поглощения H₂O.

Соотношение вкладов $\text{Im}S_{ij2}^{(2)}$ и $S_{ij2}^{(1)}$ оказывается весьма существенным для описания общей картины сдвигов линий. Действительно, если $S_{ij2}^{(1)} = 0$ (чисто вращательные полосы полярных молекул) или мало по сравнению с $\text{Im}S_{ij2}^{(2)}$ ($\alpha_f \cong \alpha_i$, малое возбуждение или наличие «сильного» электростатического, например, диполь-дипольного взаимодействия), то сдвиг формируется анизотропной частью межмолекулярного потенциала (в случае сдвига линий воды давлением азота диполь-квадрупольным взаимодействием).

В этом случае знак и величина коэффициента сдвига определяются весьма сложным образом из соотношения вкладов виртуальных переходов из начального и конечного состояний с увеличением или уменьшением внутренней энергии сталкивающихся молекул. Наши расчеты по методу АСТФ показали, что для полосы ν_2 наблюдается примерно равное число линий с положительным и отрицательным значениями коэффициентов сдвига и реальной является ситуация, когда сдвиги центров соседних линий одной полосы оказываются противоположными по знаку и отличающимися по величине. Аналогичные результаты получены и при измерениях для линий полосы ν_2 при уширении азотом [14], для сдвигов линий воды собственным давлением (полосы $3\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ [10], $\nu_1 + 3\nu_3$ [31]).

Наблюдаемая картина сдвигов носит хаотический характер, и найти простые корреляции между коэффициентами уширения и сдвига невозможно, однако при анализе обнаруживаются закономерности в J и K_α зависимостях (для молекул типа воды), зависимости от типа полосы и т. д. В [11] экспериментально обнаружено чередование знаков сдвигов линий полосы ν_3 для линий, в которых представлены квантовые числа начального и конечного состояний. Случай, когда основным является вклад $\text{Im}S_{ij2}^{(2)}$, можно назвать случаем «осциллирующих сдвигов».

Если $|S_{ij2}^{(1)}| \gg |\text{Im}S_{ij2}^{(2)}|$, то коэффициент сдвига отрицателен (при колебательном возбуждении $\alpha_f > \alpha_i$, т.е. поляризуемость возрастает) и формируется за счет колебательного фазового сдвига. Основной вклад в этом случае (его можно назвать случаем «монотонных сдвигов») дает изотропная часть межмолекулярного потенциала. Величина сдвига оказывается пропорциональной изменению колебательных квантовых чисел и, по сравнению со сдвигом линий нижних полос, она может возрасти на порядок или же изменить знак. Для линий поглощения в видимой области эффект возбуждения высоких колебательных состояний является определяющим [19]. В табл. 1 представлены данные, иллюстрирующие корреляцию между энергией возбужденного колебательного уровня, его поляризуемостью и средней величиной сдвига давлением воздуха [7–20].

Диапазон измеренных значений коэффициента сдвига линий H₂O
в полосах ИК- и видимого диапазонов

$\nu_1 \nu_2 \nu_3$	$E_\nu, \text{см}^{-1}$	μ, D	α, A^3	$\delta, \mu\text{к}/\text{атм}$	Уширяющий газ	Ссылка
010	1594	-1,827	1,493	-11...+ 7	N ₂	7, 8, 14, 26, 27
100	3657	-1,865	1,517	- 6... 0	N ₂	15
001	3755	-1,877	1,499	-11...+ 4	N ₂	15
110	5234	-1,828	1,513	- 8... 0	N ₂	13
011	5331	-1,847	1,563	-22...+ 5	N ₂	13
021	6871	-1,815	1,538	-12...+ 2	N ₂	13
200	7201	-1,869	1,547	-13...+ 3	N ₂	13
101	7249	-1,884	1,535	-15...- 4	N ₂	13, 30
111	8807	-1,852	1,563	-27...- 3	N ₂	13
012	9000	-1,859	1,568	-34...-12	воздух	19
201	10613	-1,889	1,552	-14...- 8	воздух	16
221	13652	-1,830	1,593	-18...- 6	N ₂	9
				-22...-11	воздух	
202	13828	-1,902	1,612	-29...- 5	N ₂	9
				-27...- 6	воздух	
301	13830	-1,899	1,592	-27...- 6	N ₂	9, 17
				-31...-10	воздух	
103	14319	-1,909	1,607	-16...- 9	N ₂	18, 19
				-18...-13	воздух	
401	16899	-1,909	1,617	-30...- 9	воздух	19

Из данных, представленных в таблице, следует, что для полосы ν_2 наблюдаются примерно одинаковые по величине положительные и отрицательные, в то время как для полосы $3\nu_1+\nu_3$ сдвиги только отрицательные. В случае «монотонных сдвигов» зависимость δ от вращательных квантовых чисел упрощается, так как в формуле (2) от вращательных квантовых чисел зависит только параметр $b_0(j^2)$. Для линий ближней ИК- и видимой области существует антикорреляция между полушириной линии и сдвигом ее центра [9]. Как известно, возрастанию J соответствует уменьшение полуширин линий (то есть уменьшение параметра прерывания $b_0(j^2)$), в то же время при увеличении вращательного квантового числа J значения коэффициентов сдвига линий возрастают, что полностью объясняется формулой (2).

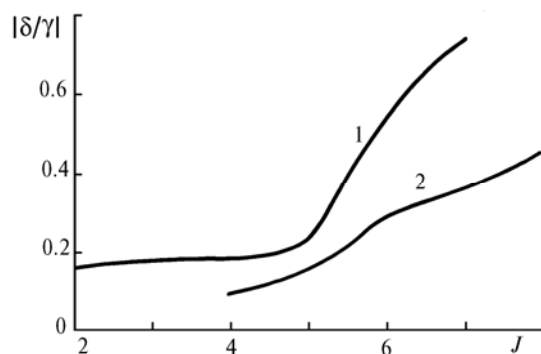


Рис. 1. Зависимость $|\delta/\gamma|$ для линий поглощения H₂O, уширенных давлением воздуха от вращательного квантового числа J при $T = 296$ К. Кривая 1 — полоса 301 ($\Delta J = 0$); 2 — полоса 221 ($\Delta J = -1$) (по данным измерений [9])

На рис. 1 показаны графики отношения δ/γ для P - и Q -ветвей полосы 301 и P -ветви полосы $2\nu_1+2\nu_2+\nu_3$ для случая уширения воздухом при температуре 296 К.

И наконец, температурная зависимость сдвигов линий существенно отличается от таковой для ширин и различается для «осциллирующих» и «монотонных» сдвигов.

При повышении температуры частота столкновений увеличивается, вследствие чего коэффициенты уширения и сдвига уменьшаются при повышении температуры. Для низких температур коэффициенты уширения и сдвига в целом увеличиваются.

Теоретический анализ температурной зависимости сдвигов линий чисто вращательной полосы и полосы ν_2 H₂O («осциллирующие сдвиги») показал [22], что температурная зависимость может быть немонотонной, а понижение температуры может привести к изменению знака сдвига. В обзоре [43] и цитируемых в нем работах обсуждаются результаты измерения δ и γ для линии поглощения HCl при

двух различных температурах 298 и 163 К, убедительно демонстрирующие увеличение отношения $|\delta / \gamma|$ в 1,25 раза для 163 К по сравнению с той же величиной при 298 К.

Температурная зависимость сдвигов линий H_2O давлением азота, кислорода и воздуха в ближнем ИК- и видимом диапазонах спектра («монотонные сдвиги») вследствие определяющего вклада членов 1-го порядка является монотонной и приблизительно обратно пропорциональной температуре [9, 21].

В результате анализа данных измерений ширин и сдвигов линий в полосе $3\nu_1 + \nu_3$ H_2O , уширенных воздухом, авторами [9] были предложены эмпирические выражения, описывающие температурную зависимость ширины γ и сдвига δ

$$\gamma(T) = \gamma_0 (T_0/T)^n, \quad \delta(T) = \delta_0 (T_0/T)^{n'}, \quad (3)$$

где γ_0 и δ_0 — их значения при температуре $T_0 = 296$ К, а

$$n_{\text{air}} = 9,31 \cdot \gamma_{\text{air}} - 0,15, \quad (4)$$

$$n'_{\text{air}} = -52 \cdot \delta_{\text{air}} - 0,15, \quad (5)$$

γ_{air} и δ_{air} — полуширина и сдвиг линий в воздухе.

Для линии полосы $3\nu_1 + \nu_3$ H_2O , соответствующей переходу (771)–(770), измерены значения $\gamma = 0,0405 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ и $\delta = -0,0295 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Эти значения, подставленные в (4) и (5), дают температурную зависимость отношения $|\delta / \gamma|$ следующего вида:

$$\frac{\left(\frac{|\delta(T)|}{\gamma(T)} \right)}{\left(\frac{\delta_0}{\gamma_0} \right)} = \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1,15}. \quad (6)$$

Естественно, для различных переходов в каждой из полос это отношение может изменяться, но как и в случае с молекулой HCl в воздухе учет сдвига будет более существен для низких температур.

Обнаруженные экспериментально закономерности в поведении коэффициентов сдвига в целом коррелируют с расчетами по методу ATCF [22].

Существенной для анализа влияния сдвига линий на результаты расчетов распространения излучения с узким спектром в атмосфере, а также при обработке результатов активного и пассивного оптического зондирования газовых компонентов атмосферы является $\varepsilon = |\delta_0 / \gamma_0|$. В следующем разделе будут представлены результаты численных экспериментов, иллюстрирующие влияние сдвига на результаты распространения лазерного и узкополосного оптического излучения по неоднородным трассам вблизи центра линий, сформулированы критерии необходимости его учета.

2. Численные эксперименты по распространению оптического излучения на вертикальных атмосферных трассах

Имеется ряд работ [1, 11, 44], в которых исследовалось влияние сдвига центра линии давлением воздуха на спектры пропускания атмосферы на наклонных трассах, однако в них рассматривались конкретные ситуации. Для того чтобы исследовать этот вопрос в общем виде, были проведены модельные расчеты влияния сдвига центра линии давлением воздуха на спектры пропускания атмосферы для изолированной линии с фойгтовским контуром. Объемный коэффициент поглощения (км^{-1}) на высоте h и частоте ν в этом случае имеет вид

$$\alpha(\nu, h) = \frac{S(h)\rho(h)}{\pi} \frac{a(h)}{b(h)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-x^2) dx}{a^2(h) + (\omega(h) - x)^2}, \quad (7)$$

$$a(h) = \frac{\gamma(h)}{\gamma_D(h)} \sqrt{\ln 2}; \quad b(h) = \gamma_D(h) \sqrt{\pi / \ln 2}, \quad (8)$$

$$\omega(h) = \frac{|\nu - \nu_0 - \delta(h)|}{\gamma_D} \sqrt{\ln 2}, \quad (9)$$

где ν_0 , S , γ , γ_D — соответственно центр, интенсивность, лоренцевская и доплеровская полуширины спектральной линии; $\delta(h)$ — сдвиг центра линии давлением воздуха; $\rho(h)$ — парциальное давление поглощающего газа.

Спектральное пропускание наклонной трассы через всю толщу атмосферы с зенитным углом θ определяется законом Бугера:

$$T(\nu) = \exp[-\tau(\nu, H)],$$

$$\tau(\nu, H) = \frac{1}{\cos(\theta)} \int_0^H \alpha(h) dh, \quad (10)$$

где $\tau(\nu, H)$ — оптическая толщина слоя $0-H$.

Измеряемая прозрачность атмосферы определяется выражением

$$T_\nu = \int_{\nu-\Delta\nu}^{\nu+\Delta\nu} T(\nu') g(\nu, \nu') d\nu', \quad (11)$$

где $g(\nu, \nu')$ — аппаратная функция прибора, нормированная на единицу. Достаточно хорошей аппроксимацией $g(\nu, \nu')$ при ее ширине, сравнимой с шириной линии поглощения, является гауссовская функция.

Как следует из (7)–(11) форма спектра резонансного пропускания неоднородной атмосферной трассы определяется геометрическими параметрами трассы, высотными профилями метеопараметров $P(h)$, $T(h)$, а также видом зависимостей S , γ , γ_d , δ от метеопараметров. Для того чтобы облегчить анализ и выявить основные закономерности, мы вначале упростили постановку задачи, рассмотрев только вертикальную трассу, которая полагалась изотермической, что позволяло исключить из рассмотрения температурные зависимости спектроскопических величин.

В модельной задаче вертикальные профили давления воздуха и концентрации поглощающего газа задавались в виде

$$P(h) = P_0 \exp(-\beta h);$$

$$\rho(h) = \rho_0 \exp(-m\beta h), \quad (12)$$

где $\beta = 0,125 \text{ км}^{-1}$, $m = 1, 2, 3$, $P_0 = 1 \text{ атм}$.

Лоренцевская полуширина полагалась равной $0,1 \text{ атм} \cdot \text{см}^{-1}$. Интенсивность спектральной линии подбиралась таким образом, чтобы оптическая толщина в центре линии была равной 2,5, что обеспечивало бы изменение пропускания в диапазоне $0,08-1$. Варьируемыми параметрами являлись полуширина аппаратной функции $\delta\nu$ величина сдвига центра линии давлением воздуха δ_0 при STP, доплеровская полуширина γ_d . Значения $\delta\nu$ и δ_0 менялись в следующих диапазонах: $0 \leq \delta\nu/\gamma_0 \leq 1$; $0,1 \leq \delta_0/\gamma \leq 1$, а доплеровская полуширина — $0,024 \leq \gamma_d/\gamma_0 \leq 1$.

Результаты расчета представлялись в виде спектральных зависимостей оптической толщины и пропускания на вертикальных атмосферных трассах в диапазоне $\nu_0 \pm 3\gamma_0$ с шагом $0,001 \text{ см}^{-1}$. Фойгтовский контур рассчитывался по методу, описанному в [45]. Для каждой реализации определялись две величины: наблюдаемый сдвиг максимума ν^* в сравнении с ν_0 и коэффициент асимметрии χ , который задавался выражением

$$\chi = \frac{\int_{\nu_1}^{\nu^*} [1 - T(\nu)] d\nu}{\int_{\nu^*}^{\nu_2} [1 - T(\nu)] d\nu}. \quad (13)$$

Пределы интегрирования ν_1 , ν_2 выбирались таким образом, чтобы значения пропусканий $T(\nu)$ в граничных точках были близки к единице.

Результаты моделирования для двух значений сдвига, четырех значений спектрального разрешения и четырех значений доплеровской полуширины приведены в табл. 2–4. Значение H в этих таблицах определяет высоту, на которой доплеровская полуширина равна лоренцевской $\gamma_d = \gamma(H)$. Поскольку γ прямо пропорционально давлению воздуха, то она уменьшается в зависимости от высоты и, следовательно, на высотах, меньших H , доминирует лоренцевский контур, а для высот, больших H — доплеровский. Табличные данные позволяют проанализировать роль сдвига центра линии на вертикальных атмосферных трассах в зависимости от следующих факторов:

- вертикального профиля концентрации поглощающего газа;
- спектрального диапазона;
- спектрального разрешения.

а) Результаты расчета показали, что для газов, концентрация которых быстро падает с ростом высоты, наблюдается симметричная форма спектра резонансного пропускания, а сдвиг центра сравним с δ_0 , тогда как для равномерно перемешанных газов ($m = 1$) величина сдвига центра мала, а форма спектра имеет ярко выраженную асимметрию. Здесь и далее под центром спектра резонансного пропускания мы понимаем частоту ν^* , на которой наблюдается максимальное поглощение, а под величиной сдвига центра — $|\nu^* - \nu_0|$.

б) Доплеровская полуширина прямо пропорциональна частоте, поэтому в видимом и ультрафиолетовом диапазонах она сравнима с лоренцевской полушириной γ при давлениях $P \sim 1$ атм, тогда как в ИК- и микроволновом диапазонах $\gamma_d \sim \gamma$ лишь при $P \ll 1$ атм. Следовательно, соотношение доплеровской и лоренцевской полуширин можно рассматривать как критерий, определяющий спектральный диапазон: при $H \approx 0$ — УФ- и видимый диапазон, при $H \approx 20-30$ км — далекий ИК либо микроволновой. Из анализа таблиц следует, что в видимом и УФ-диапазонах наблюдается, при прочих равных условиях, наибольший сдвиг и наименьшая асимметрия формы спектра резонансного пропускания.

в) Общая тенденция для всех рассмотренных случаев состоит в том, что с ухудшением спектрального разрешения (естественно, в тех границах, для которых проведено моделирование) происходит уменьшение асимметрии формы спектра пропускания и увеличение сдвига центра, причем величина сдвига становится фиксированной, как только спектр пропускания становится симметричным. В видимом и УФ-диапазонах влияние аппаратной функции минимально, тогда как в ИК- и микроволновом диапазонах при высоком разрешении сдвиг центра практически не наблюдается, а при более низком разрешении он становится одинаковым во всех спектральных диапазонах. На рис. 2 показано пропускание вертикальной атмосферной трассы при следующих параметрах: $\delta_0/\gamma_0 = 0,5$, $\gamma_d = \gamma(h^0)$, $(h^0) = 20$ км, что соответствует среднему ИК-диапазону для различного разрешения: кривая 1 — $\delta\nu/\gamma_0 = 0$, 2 — $\delta\nu/\gamma_0 = 0,3$. Рис. 2 наглядно демонстрирует, что для равномерно перемешанных газов величина сдвига центра спектра резонансного пропускания имеет сильную зависимость от ширины аппаратной функции. По этой причине экспериментальные измерения центра линии поглощения в ИК-диапазоне различными приборами могут давать отличающиеся значения.

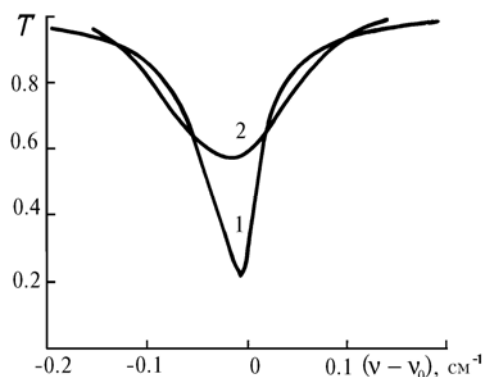


Рис. 2. Пропускание вертикальной атмосферной трассы и изолированной спектральной линии равномерно перемешанного по высоте газа. Соотношение полуширин и сдвига: $\gamma_d = \gamma(h^0)$, $h^0 = 20$ км, $\varepsilon = 0,5$, кривая 1 — монохроматическое пропускание, $\delta\nu = 0$; 2 — полуширина аппаратной функции $\delta\nu = 0,3 \cdot \gamma_0$

Таблица 2

Сдвиг центра линии и коэффициент асимметрии на вертикальной трассе для газа, профиль концентрации которого имеет вид $\rho = \rho_0 \exp(-\beta h)$

Абсолютное значение сдвига, см ⁻¹								
$\delta\nu, \text{ см}^{-1}$	$\varepsilon = 0,1$				$\varepsilon = 1$			
	$H, \text{ км}$							
	0	10	20	30	0	10	20	30
0	0,004	0,002	0,001	0,000	0,037	0,019	0,007	0,002
0,010	0,004	0,002	0,001	0,001	0,037	0,020	0,011	0,010
0,020	0,004	0,002	0,002	0,002	0,037	0,023	0,018	0,018
0,100	0,004	0,004	0,004	0,004	0,042	0,043	0,044	0,043
Коэффициент асимметрии								
$\delta\nu, \text{ см}^{-1}$	$\varepsilon = 0,1$				$\varepsilon = 1$			
	$H, \text{ км}$							
	0	10	20	30	0	10	20	30
0	1,00	1,04	1,07	1,13	1,07	1,52	2,23	2,81
0,010	1,00	1,04	1,07	1,08	1,07	1,47	1,85	1,95
0,020	1,00	1,04	1,05	1,05	1,07	1,40	1,61	1,63
0,100	1,00	1,01	1,01	1,01	1,03	1,07	1,07	1,07

Сдвиг центра линии и коэффициент асимметрии на вертикальной трассе для газа, профиль концентрации которого имеет вид $\rho = \rho_0 \exp(-2\beta h)$

Абсолютное значение сдвига, см ⁻¹								
$\delta\nu$, см ⁻¹	$\varepsilon = 0,1$				$\varepsilon = 1$			
	H , км							
	0	10	20	30	0	10	20	30
0	0,006	0,004	0,002	0,001	0,058	0,045	0,037	0,037
0,010	0,006	0,004	0,003	0,003	0,058	0,045	0,038	0,038
0,020	0,006	0,004	0,004	0,004	0,058	0,047	0,043	0,042
0,100	0,006	0,006	0,006	0,006	0,061	0,062	0,062	0,063
Коэффициент асимметрии								
$\delta\nu$, см ⁻¹	$\varepsilon = 0,1$				$\varepsilon = 1$			
	H , км							
	0	10	20	30	0	10	20	30
0	1,00	1,03	1,08	1,11	1,04	1,28	1,50	1,50
0,010	1,00	1,03	1,05	1,05	1,04	1,24	1,37	1,37
0,020	1,00	1,03	1,03	1,03	1,04	1,21	1,29	1,31
0,100	1,00	1,00	1,01	1,01	1,02	1,03	1,04	1,03

Таблица 4

Сдвиг центра линии и коэффициент асимметрии на вертикальной трассе для газа, профиль концентрации которого имеет вид $\rho = \rho_0 \exp(-3\beta h)$

Абсолютное значение сдвига, см ⁻¹								
$\delta\nu$, см ⁻¹	$\varepsilon = 0,1$				$\varepsilon = 1$			
	H , км							
	0	10	20	30	0	10	20	30
0	0,007	0,006	0,004	0,003	0,069	0,062	0,059	0,059
0,010	0,007	0,006	0,005	0,004	0,069	0,062	0,059	0,059
0,020	0,007	0,006	0,005	0,005	0,069	0,063	0,061	0,060
0,100	0,007	0,007	0,007	0,007	0,071	0,072	0,072	0,072
Коэффициент асимметрии								
$\delta\nu$, см ⁻¹	$\varepsilon = 0,1$				$\varepsilon = 1$			
	H , км							
	0	10	20	30	0	10	20	30
0	1,00	1,01	1,05	1,08	1,03	1,14	1,20	1,21
0,010	1,00	1,01	1,03	1,04	1,03	1,12	1,17	1,17
0,020	1,00	1,01	1,03	1,03	1,03	1,11	1,14	1,16
0,100	1,00	1,00	1,00	1,00	1,01	1,02	1,02	1,02

3. Расчеты влияния сдвига для конкретных ситуаций

В табл. 5 приведены линии H_2O и CH_4 , которые имеют большие значения δ_0 . Следует подчеркнуть, что значения δ_0 при продвижении из ИК-диапазона в видимый могут только возрастать (для дипольных молекул по крайней мере). Вполне реальной при решении задач зондирования газовых компонентов атмосферы с помощью лазеров видимого диапазона является ситуация, когда значение ε может изменяться от 0,1 до 1.

Совершенно иная ситуация может наблюдаться в спектрах ультрафиолетовой области, образованных электронно-колебательно-вращательными переходами. Изменение электронного состояния молекулы приводит к возрастанию ее полярности на порядок. Например, для H_2O полярность первых двух возбужденных электронных состояний по сравнению с основным увеличивается примерно в 10 раз [49]. В этом случае сдвиг линий может значительно опережать уширение.

Конкретные расчеты, демонстрирующие влияние сдвига, были проведены для двух изолированных линий H_2O с центром $\nu_0 = 13775,2987$ см⁻¹ с полушириной $\gamma_0 = 0,0717$ и сдвигом центра $\delta_0 = -0,020$ см⁻¹ [9] и CH_4 с центром $\nu_0 = 2903,8757$ см⁻¹ и $\gamma_0 = 0,063$ см⁻¹, $\delta_0 = -0,007$ см⁻¹. Параметры спектральной линии для CH_4 были взяты из базы данных HITRAN-86 [46], а величина сдвига была оценена нами по простейшей модели. Расчеты функций пропускания проводились для условий лета средних широт по среднезональным метеомоделям [47], которые включали профили температуры, давления и концентраций поглощающих газов, полученные путем осреднения рядов многолетних наблюдений за этими параметрами.

Коэффициенты уширения и сдвига давлением воздуха некоторых линий воды и метана ($\text{атм}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)

Газ	Полоса, переход, $\nu, \text{см}^{-1}$	$\delta_0 \cdot 10^3$	$\gamma_0 \cdot 10^3$	$\epsilon = \delta_0/\gamma_0 $	Ссылки
H_2O	$3\nu_1 + \nu_3$ 771 → 770 13663,5426	-29,5	40,5	0,73	9
	$2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ 818 → 919 13774,4157	-26,5	47,9	0,55	9
	ν_2 15115 * 16016 } 15015 * 16016 } 1879,0190	-3,3	6,9	0,49	7
	ν_4 317 1170,9006	-3,9	17,7	0,22	38
CH_4	ν_4 R16 1385,5343	-13,9	48,4	0,29	38
	ν_2 Q15 1563,2483	-4,8	28,8	0,17	38
	ν_2 317 1170,9006	-11,1	64,7	0,17	38

Результаты расчета, представленные на рис. 3, подтверждают выводы предыдущего раздела о том, что для газов типа H_2O , концентрация которых быстро падает в зависимости от высоты, наблюдается большой сдвиг центра, а форма спектра пропускания — симметричная. Из этого рисунка следует также, что неучет сдвига центра линии может приводить к заметным ошибкам в пропускании, которые могут достигать 50%. На рис. 4–5 приведено пропускание в изолированной линии CH_4 для аппаратной функции с разрешением $\delta\nu$, равным 0 и $0,06 \text{ см}^{-1}$. Эта линия представляла для нас интерес в связи с тем, что на наклонной атмосферной трассе для нее наблюдался сдвиг центра и приведен экспериментально зарегистрированный спектр пропускания [50].

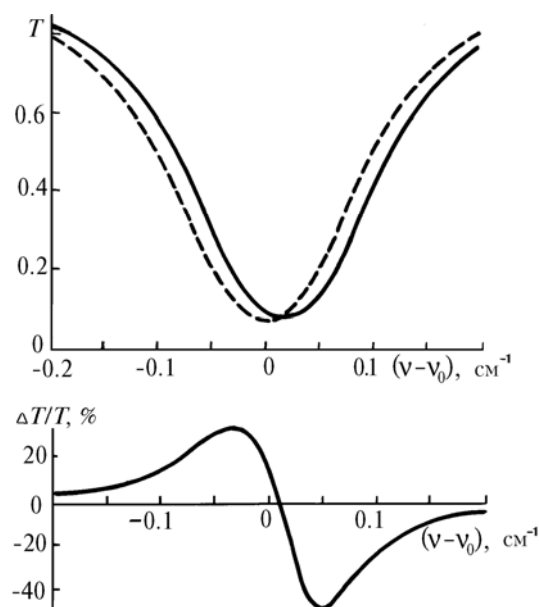


Рис. 3. Спектральная прозрачность вертикального столба атмосферы в линии H_2O с учетом сдвига центра давлением воздуха (сплошная кривая) и без учета (штриховая). Ниже примечена относительная погрешность неучета сдвига центра. Частота центра линии $\nu_0 = 13775,2987 \text{ см}^{-1}$. Модель атмосферы — лето средних широт

Наши расчеты показали, что в случае записи спектра пропускания с высоким разрешением его форма должна быть асимметричной, а сдвиг центра весьма незначительным, тогда как при регистрации прибором, имеющим симметричную аппаратную функцию с полушириной, равной полуширине лоренцевской линии на уровне земли (рис. 5), величина сдвига центра становится уже заметной, а форма спектра пропускания — симметричной.

Сложнее ведет себя спектр резонансного пропускания, регистрируемый прибором с асимметричной аппаратной функцией. В [48] исследовались сдвиги центров спектральных линий в лабораторных условиях для однородных трасс и показано, что асимметрия аппаратной функции приводит к неверным значениям величины сдвига.

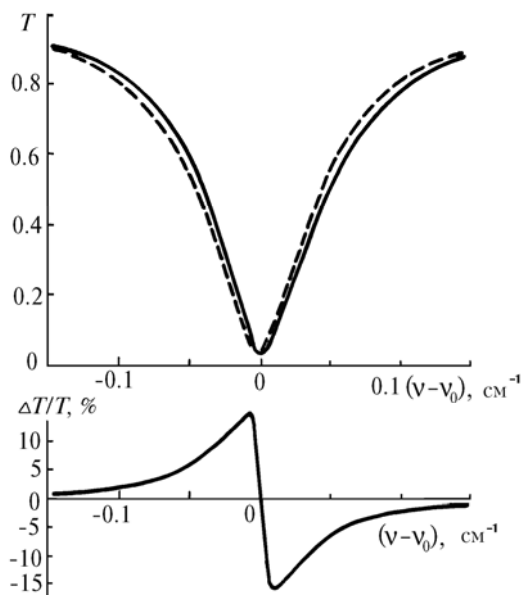


Рис. 4. Спектральная прозрачность наклонной атмосферной трассы с зенитным углом 85° в линии CH_4 с учетом сдвига центра давлением воздуха (сплошная кривая) и без учета (штриховая). Ниже приведена относительная погрешность неучета сдвига центра. Частота центра линии $\nu_0 = 3903,8757 \text{ см}^{-1}$. Модель атмосферы — лето средних широт

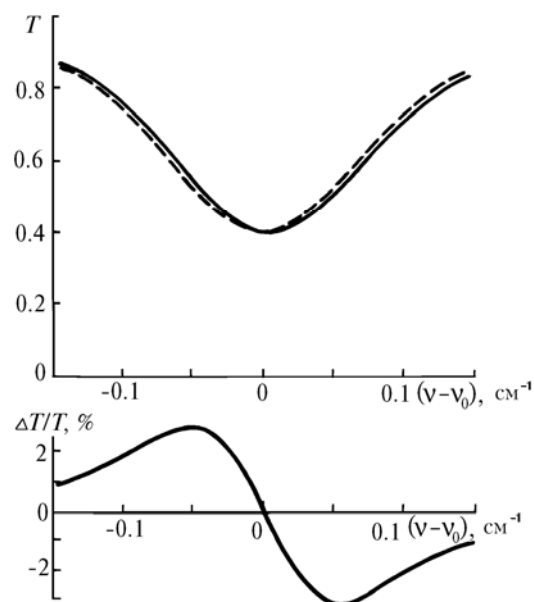


Рис. 5. Прозрачность атмосферы в линии CH_4 с центром $\nu_0 = 3903.8757 \text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением $0,06 \text{ см}^{-1}$ для тех же условий, что и на рис. 4

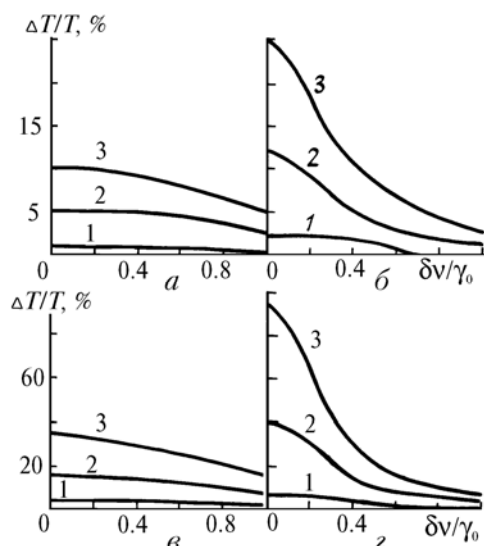


Рис. 6. Зависимость от спектрального разрешения максимальной относительной погрешности пропускания атмосферы из-за сдвига центра линии давлением воздуха. Профиль концентрации поглощающего газа модельный — $\rho = \rho_0 \exp(-3\beta h)$. a, b — оптическая толщина в центре линии $\tau = 1$; ϵ, z — $\tau = 3$; a, ϵ — $\gamma_0 = \gamma_d$; b, z — $\gamma_d = \gamma(h = 10)$; кривая 1 — $\epsilon = 0,1$; 2 — $\epsilon = 0,5$; 3 — $\epsilon = 1,0$

Влияние сдвига центра линий поглощения давлением воздуха на спектр пропускания наклонной атмосферной трассы отчетливо заметно для резонансного поглощения газами, концентрация которых

быстро падает в зависимости от высоты. Поэтому для модельного профиля концентрации газа $\rho = \rho_0 \exp(-3\beta h)$, аналогичного H_2O , мы исследовали зависимость максимума относительной погрешности $\Delta T/T$ (при неучете сдвига центра) от следующих параметров: соотношения лоренцевской и доплеровской полуширин, значения $\varepsilon = \delta/\gamma$, спектрального разрешения и оптической толщи τ_0 в центре линии. Совокупность модельных кривых, представленная на рис. 6, позволяет оперативно оценить необходимость учета сдвига центра линии давлением воздуха в задачах распространения резонансного узкополосного излучения через атмосферу Земли.

1. Zuev V.V., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M. et al. //Opt. Lett. 1985. V. 10. P. 318.
2. Mrowinski D. //Z. Angew. Phys. 1970. V. 29. P. 323.
3. Belov S.P., Kazakov V.P., Krupnov A.F., Markov V.N. et al. //J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 94. P. 264.
4. Belov S.P., Krupnov A.F., Markov V.N. et al. //J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 101. p. 258.
5. Bauer A., Godon M., Kheddar M., Hartman J.-M. //JQSRT. 1989. V. 41. P. 49.
6. Bauer A., Godon M., Kheddar M., Hartman J.-M., Bonamy J., Robert D. //JQSRT. 1987. V. 37. P. 531.
7. Eng R.S., Kelley P.L., Mooradian A., Calava A.R., Harman T.C. // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 19. P. 524.
8. Eng R.S., Kelley P.L., Calawa A.R., Harman T.C., Nill K.N. //Mol. Phys. 1974. V. 28. P. 653.
9. Grossman B.E., Browell E.V. //J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 138. P. 562.
10. Grossman B.E., Browell E.V. //J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 136. P. 264.
11. Nicolaisen F.M. // ASA Workshop. Moscow, 1990. P. 103–109.
12. Nicolaisen F.M., Nielsen O.J. //Mol. Phys. 1987. V. 62. P. 1111.
13. Chevillard J.-P., Mandin J.-Y., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. //Can. J. Phys. 1991. V. 69. P. 1286.
14. Rinsland C.P., Smith M.A., Devi V.M., Benner D.C. //Appl. Opt. 1991. V. 30. P. 1427.
15. Rinsland C.P., Smith M.A.H., Malathy Devi V., Benner D.C. // J Mol. Spectrosc. 1991. V. 150. P. 173.
16. Wilkerson T.D., Schwemmer G., Gentry B., Giver L.P. //JQSRT. 1979. V. 22. P. 315.
17. Bosenberg J. //Appl. Opt. 1985. V. 24. P. 3531.
18. Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. //Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58. С. 947.
19. Гроссман Б.Е., Броуэл У.В., Быков А.Д. и др. //Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. №7. С. 675.
20. Быков А.Д., Коротченко Е.А., Макушкин Ю.С. и др. //Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 1. С. 40.
21. Быков А.Д., Пономарев Ю.Н., Синица Л.Н. //Оптика атмосферы. 1988. Т. 2. С. 3.
22. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Синица Л.Н., Стройнова В.Н. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 5. С. 31.
23. Быков А.Д., Стройнова В.Н. //Оптика атмосферы. 1991. Т. 7. № 4. С. 713.
24. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Черкасов М.Р. //Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 41. С. 682.
25. Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н. //Оптика атмосферы. 1991. Т. 4. № 11. С. 1143.
26. Надеждинский А.И., Омельяничук А.Н., Радионов А.Р. //Тезисы докладов IX Всесоюзного симпозиума по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Томск, 1989. С. 78.
27. Надеждинский А.И. Дюдная лазерная спектроскопия. М., 1990. 247 с.
28. Gamache R.R., Davies R.V. //Appl. Opt. 1983. V. 22. P. 4013.
29. Davies R.W., Oli B. //JQSRT. 1978. V. 20. P. 95.
30. Buffa G., Tarrini O. //J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 101. P. 271.
31. Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А. //Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. № 9. С. 900–906.
32. Boulet C., Robert D., Galatry L. //J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 5302.
33. Smith M.A., Rinsland C.P., Malathy Devi V. et al. //JOSA. B: 1988. V. B5. P. 585.
34. Barbe A., Bouazza S., Plateaux J.J. //Appl. Opt. 1991. V. 18. P. 2431.
35. Malathy Devi V., Benner D.C., Rinsland C.P. et al. //JQSRT. 1992 (in press).
36. Tibault F., Buassales J., Le Doucen R. et al. //J. Chem. Phys. 1992 (in press).
37. Bouanish J.-P., Brodbeck C. //JQSRT. 1973. V. 13. P. 1.
38. Rinsland C.P., Malathy Devi V., Smith M.A. et al. //Appl. Opt. 1988. V. 27 P. 631.
39. Fox K., Jennings D.E., Stern E.A. et al. //JQSRT. 1988. V. 39. P. 473.
40. Looney J.P., Herman R.M. //JQSRT. 1987. V. 37. P. 547.
41. Buffa G., Tarrini O. //Appl. Opt. 1989. V. 28. P. 1800.
42. Lovell R.J., Herget W.F. //JOSA. 1962. V. 52. P. 1374.
43. Boulet C., Robert D., Galatry L. //J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 5302.
44. Адикс Т.Г., Дианов-Клоков В.И. //Оптика и спектроскопия. 1971. Т. XXX. Вып. 2. С. 205–208.
45. Drayson S.R. //JQSRT. 1976. V. 16. № 7. P. 611.
46. Rothman L.S., Gamache R.R. et al. //Appl. Opt. 1987. V. 26. P. 4058.
47. Зуев В.Е., Комаров В.С. Статистические модели температуры и газовых компонент атмосферы. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 264 с.
48. Dana V., Mandin J.-Y., Hamdouni A. //Appl. Opt. 1992 (in press).
49. Urban M., Sadlej A.J. //Theor. Chim. Acta. 1990. V. 78. P. 189.
50. Zander R., Rinsland C.P. //ASA Workshop. Moscow. 1990. P. 134–144.

A. D. Bykov, Yu. N. Ponomarev, K. M. Firsov. Account for Pressure Shifts of Absorption Line Centers of Atmospheric Gases in Problems of a Narrow-Band Optical Radiation Transfer.

This paper presents an analysis of theoretical and experimental results on shifts of absorption lines of atmospheric gases. Results of numerical simulations of the account for influence of line shifts of the radiation propagation in the atmosphere obtained for several altitude distributions of the absorbing gases are presented and criteria for assessing the necessity of taking this influence into account are proposed.