

## Континуальное поглощение водяным паром в окнах прозрачности атмосферы 8–12 и 3–5 мкм

Т.Е. Климешина<sup>1</sup>, Ю.В. Богданова<sup>2</sup>, О.Б. Родимова<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

<sup>2</sup>Томский государственный педагогический университет  
634041, г. Томск, пр. Комсомольский, 75

Поступила в редакцию 1.04.2011 г.

Коэффициенты поглощения водяным паром, полученные ранее с помощью асимптотической теории крыльев спектральных линий, использованы для расчета континуального поглощения в диапазоне частот 0–3500 см<sup>-1</sup>. Проведено сравнение СКД-континуума с континуумом, полученным с помощью теории крыльев линий.

*Ключевые слова:* континуальное поглощение, водяной пар, теория крыльев линий; continuum absorption, water vapor, line wing theory.

### Введение

Для радиационных задач атмосферы является важным знание поведения коэффициента неселективного поглощения водяного пара в окнах прозрачности атмосферы. Помимо поглощения с четко выраженной структурой, обусловленной спектральными линиями, поглощение водяным паром содержит составляющую без выраженной спектральной структуры, которую называют континуальным поглощением. В окнах прозрачности атмосферы преобладает континуальное поглощение.

Сравнительная гладкость кривой континуального поглощения явилась причиной большого числа гипотез относительно физической природы этого феномена, среди которых гипотеза о крыльях сильных линий H<sub>2</sub>O — одна из основных. По той же причине возник ряд аппроксимаций континуального поглощения, употребляющихся в приложениях.

Одной из самых известных аппроксимаций континуального поглощения в настоящее время является так называемый СКД или МТ-СКД-континуум [1, 2], широко применяющийся в радиационных моделях атмосферы. Модель СКД строится на основе экспериментального континуума, который определяется как разница между полным коэффициентом поглощения и так называемым локальным вкладом линий. Последний представляет собой поглощение, посчитанное с лорентцевским контуром в пределах 25 см<sup>-1</sup> от центра линии без некоторой постоянной «подложки», равной значению лорентцевского коэффициента поглощения на расстоянии 25 см<sup>-1</sup> от центра линии. Получившаяся разность

аппроксимируется аналитическим выражением, единым для всего спектрального диапазона, где есть полосы поглощения H<sub>2</sub>O. СКД-континуум, т.е. аналитические выражения и константы, в них входящие, неоднократно модифицировался с учетом лабораторных экспериментальных данных в областях от 0 до 3000 см<sup>-1</sup> и данных натуральных измерений. Соответствующие программные коды имеются на сайте [3]. Полученная таким образом функция  $\chi$ , описывающая отклонение от лорентцевского контура, имеет превышение над лорентцевским контуром на отстройках от центра линии до нескольких сотен см<sup>-1</sup> и экспоненциальный спад в далеких крыльях.

Известно, что контур спектральной линии в крыле различен для разных полос поглощения [4–7], поэтому используемую в модели МТ\_СКД экстраполяцию континуума, полученного на основе единой модели контура линии и на основе экспериментальных данных в ограниченном спектральном интервале, на весь спектральный диапазон, включающий полосы H<sub>2</sub>O, следует воспринимать с осторожностью. Это подтверждается и лабораторными данными, недавно полученными для ближнего ИК-диапазона [8–10]. Следует также отметить, что недостаток данных о поглощении водяного пара при низких температурах заставляет с осторожностью относиться к применимости СКД-континуума к тем высотным интервалам в радиационных моделях, где поглощение H<sub>2</sub>O при низких температурах может быть существенным.

Среди возможных теоретических объяснений природы континуального поглощения помимо гипотезы о крыльях линий мономера (см. [4, 15–17] и ссылки в них) следует отметить гипотезу о поглощении димерами водяного пара, переживающую в настоящее время своего рода ренессанс в связи

\* Татьяна Еремеевна Климешина (klimeshina@sibmail.com); Юлия Вячеславовна Богданова (july@sibmail.com); Ольга Борисовна Родимова (rod@iao.ru).

с появлением количественной информации о спектрах димеров [8–13]. Отметим, однако, что эта информация относится в значительной степени к спектральным интервалам внутри полос поглощения водяного пара. Измерения в окнах прозрачности требуют дополнительного обсуждения. Кроме того, новые измерения и расчеты димерного поглощения не касаются, как правило, основного окна прозрачности атмосферы – 8–12 мкм. Поэтому пока нет возможности с уверенностью говорить о доле димерного поглощения в ИК-континууме водяного пара.

Определенности выбора между различными гипотезами препятствует и специфика теоретических построений. В теоретических подходах, описывающих крылья линий мономера, присутствует как существенный элемент потенциал межмолекулярного взаимодействия (ММВ). Пока что решение *ab initio* многоэлектронной задачи двух взаимодействующих молекул не дает возможности получить потенциальные поверхности основного и возбужденных состояний со спектроскопической точностью. Поэтому в расчетах поглощения в крыльях линий для потенциалов используются параметрические выражения с параметрами, полученными при описании других экспериментов, например по измерению термодинамических свойств газов. Чтобы получить согласие с экспериментом по поглощению в крыльях, параметры потенциала приходится менять. Такая процедура в принципе оправдана тем, что разные свойства могут быть чувствительны к разным участкам потенциальных кривых. Но в то же время при такой подгонке явно или неявно предполагается, что весь коэффициент поглощения обусловлен только рассматриваемым механизмом. Поэтому, пока нет приемлемого потенциала ММВ, заключение о том, какая часть измеренного поглощения отвечает тому или иному механизму, представляется проблематичным. В этой ситуации уточнение каждого из подходов имеет определенный смысл, так как может обнаружить особенности, присущие только одному из подходов.

Согласно асимптотической теории крыльев линий [4] значительная часть неселективного коэффициента поглощения в окнах прозрачности (фактически континуальное поглощение) обусловлена крыльями спектральных линий водяного пара. Целью работы является использование коэффициентов поглощения, полученных в рамках теории крыльев линий в окнах прозрачности 8–12 и 3–5 мкм в случае самоуширения, для описания континуального поглощения водяным паром в области 0–3000 см<sup>-1</sup> и сравнение результатов с СКД-континуумом.

Расчеты проведены на основе базы спектральных данных HITRAN-2004.

## 1. Форма линии в далеком крыле согласно асимптотической теории крыльев линий

Существуют различные теоретические подходы, описывающие форму контура линии в далеком

крыле. Асимптотическая теория крыльев спектральных линий [4, 15, 16] в качестве исходной рассматривает полностью квантовую задачу о поглощении света взаимодействующими молекулами. Для решения задачи взаимодействия двух молекул используется метод полуклассического представления. В рамках полуклассического представления полная квантовая задача строгим образом заменяется на три взаимосвязанных задачи: квантовую задачу двух взаимодействующих молекул, центр масс которых движется по классической траектории, классическую задачу движения центра масс с классическим потенциалом взаимодействия и задачу для оператора, корректирующего такое разделение.

Классический потенциал, описывающий движение центра масс, есть определенным образом усредненный квантовый потенциал межмолекулярного взаимодействия и поэтому зависит от температуры. Условие «большие смещенные частоты» (крылья линий) используется при асимптотическом вычислении интеграла по времени в выражении для коэффициента поглощения. На последней стадии расчетов вводятся приближения для квантового и классического потенциалов ММВ. Именно классический потенциал берется в виде потенциала Леннарда-Джонса с параметрами, зависящими от температуры. Квантовый потенциал, точнее разность квантовых энергий взаимодействия двух молекул, в определенном интервале межмолекулярных расстояний аппроксимируется обратной степенью межмолекулярного расстояния. Эту аппроксимацию мы называем «мультиполюем», не имея, однако, в виду мультипольное разложение энергии межмолекулярного взаимодействия. Для более точного представления разности энергий взаимодействия и, следовательно, для более точного представления контура линии на больших смещенных частотах, как правило, нужно несколько таких аппроксимаций, переходящих одна в другую.

Расчетное выражение для контура линии при поглощении одним «мультиполюем» в теории крыльев линий имеет вид

$$\begin{aligned} \kappa_{a_n}^W(\omega) &= D_{a_j} \frac{1}{|\omega - \omega_j|^{1+3/a_n}} \frac{1}{r_{a_n}} \int_0^{r_{a_n}} e^{-V(r,T)/kT} \sqrt{r_{a_n}^2 - r^2} r dr = \\ &= D_{a_n} \frac{1}{|\omega - \omega_j|^{1+3/a_n}} F(r_{a_n}), \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$r_{a_n} = C_{a_n} / |\omega - \omega_j|^{1/a_n}.$$

В это выражение входят и классический  $V_{cl}(\epsilon, \sigma, T)$  и квантовый  $U_{\text{quant}}(a_n, C_n, D_n)$  потенциалы ММВ. Классический потенциал  $V(r, T_0)$  берется в виде потенциала Леннарда-Джонса

$$V(r, T_0) = 4\epsilon \left( (\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right). \quad (2)$$

В (1), (2)  $T$  – температура,  $T_0 = 296$  К;  $a$ ,  $C_a$ ,  $D_a$ ,  $r_a$  – параметры, связанные с квантовым потенциалом ММВ;  $\omega$  – текущая частота,  $\omega_j$  – частота цен-

тра линии,  $\omega_B$  — граница обрывания контура. Подчеркнем, что потенциал  $V(r, T_0)$  является потенциалом классической задачи о движении центра масс и в приближении классичности только координат центра масс и поэтому не зависит от взаимной ориентации молекул.

Ранее в [16] были найдены параметры контура для линий вращательной полосы  $H_2O$ , позволившие описать частотную и температурную зависимость коэффициента поглощения в интервале 8–12 мкм, полученную в измерениях [18] (рис. 1).

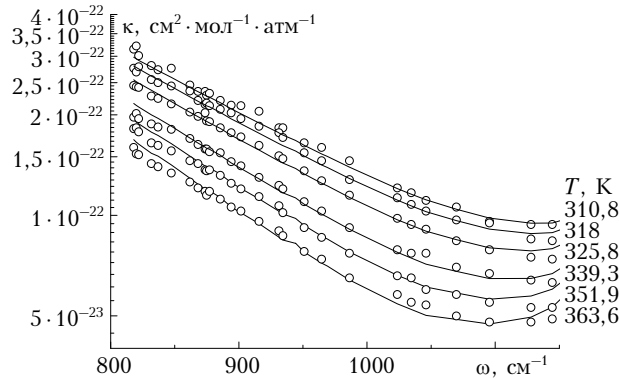


Рис. 1. Коэффициент поглощения в интервале 800–1100  $cm^{-1}$  при различных температурах. Точки — эксперимент [18], кривые — расчет [16]

Параметры контура, дающие это описание, следующие:

$$a_1 = 5,5, C_{a_1} = 8,58, D_{a_1} = 0,035;$$

$$a_2 = 10,0, C_{a_2} = 5,36, D_{a_2} = 0,0031, \omega_B = 2500 \text{ см}^{-1}.$$

Изменение параметров классического потенциала с температурой приведено в таблице.

Изменение параметров классического потенциала с температурой, использованное для получения данных рис. 1 и 2

$T, K$	$\epsilon(T), K$	$\sigma(T), \text{Å}$
284	540	2,69
296	506	2,71
310,8	459,529	2,71735
318	437,747	2,72748
325,8	414,682	2,74092
328	407,96	2,74541
338	379,394	2,76421
339,3	376,067	2,76685
351,9	341,519	2,78768
363,6	310,729	2,81315
384	259,361	2,84218
428	160,547	2,80252

Поглощение  $H_2O$  в окне прозрачности 3–5 мкм в рамках асимптотической теории крыльев линий было рассмотрено в [19]. Параметры контура (1) были подобраны так, чтобы описать спектральное и температурное поведение коэффициента поглощения  $H_2O$  в области 1900–2700  $cm^{-1}$  в сравнении с экспериментальными данными Burch [20] (рис. 2).

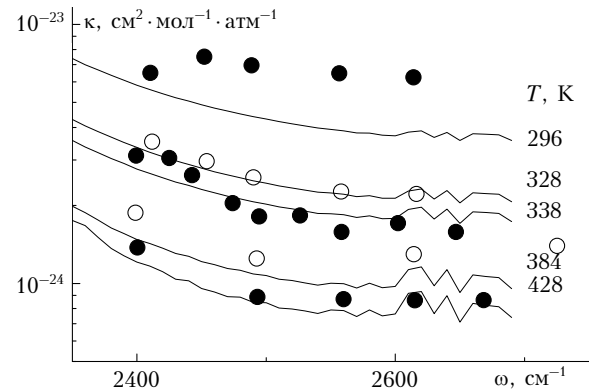


Рис. 2. Коэффициент поглощения в интервале 2400–2700  $cm^{-1}$  при различных температурах. Точки — эксперимент: 296 и 328 К [20], 338, 384 и 428 К [21], кривые — расчет [19]

Значения параметров контура при этом следующие:

$$a_1 = 7,5, C_{a_1} = 6,7, D_{a_1} = 0,015;$$

$$a_2 = 10,0, C_{a_2} = 5,83; D_{a_2} = 0,002; \omega_B = 2000 \text{ см}^{-1}.$$

Изменение параметров классического потенциала с температурой было взято таким же, как в случае вращательной полосы (см. таблицу). Отметим, что экспериментальные данные Burch [20] для  $T = 296$  К претерпевали изменения (ср. [20] и [21]), поэтому при нормальных и пониженных температурах желательно иметь дополнительные измерения.

Полученные в [16, 19] выражения для контура спектральных линий были далее использованы для описания континуального поглощения водяным паром в диапазоне 0–3000  $cm^{-1}$ .

## 2. Континуальное поглощение водяным паром

Рассматривая поглощение в окне прозрачности 8–12 мкм, мы предполагали, что контур спектральных линий одинаков для всех линий, попадающих в границы, определяемые величиной  $\omega_B$ . То же самое предполагалось для окна прозрачности 3–5 мкм. При описании интервала 0–3000  $cm^{-1}$  было необходимо разграничить линии с различным контуром. Анализ полос водяного пара, имеющих в этом интервале, показал, что их линии расположены в двух областях, довольно четко разделенных границей примерно 1000  $cm^{-1}$  (рис. 3). Это значение частоты и было принято в качестве границы областей линий с различным контуром.

Континуальное поглощение было определено так, как это принято в СКД-континууме и описано во введении. На рис. 4 показаны вклады локального и континуального поглощения в полный коэффициент поглощения. Видно, что в окнах прозрачности локальный вклад пренебрежим.

Рис. 5 показывает поведение континуального поглощения, полученного в асимптотической теории крыльев линий, при разных температурах в сравнении с имеющимися экспериментальными данными.

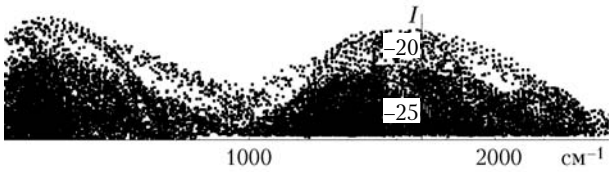


Рис. 3. Интенсивности линий водяного пара  $I$  (в логарифмической шкале) в области  $0-2500 \text{ см}^{-1}$  (NITRAN-2004)

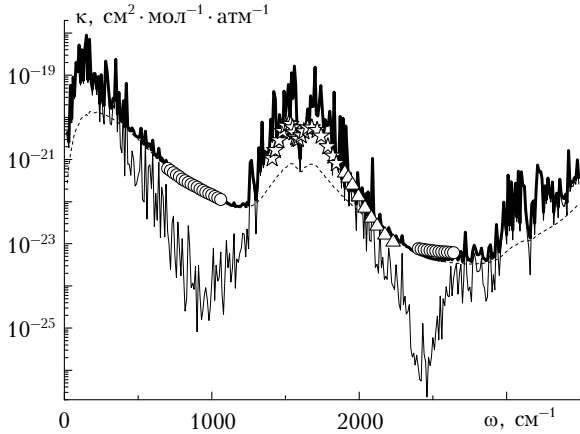


Рис. 4. Различные вклады в коэффициент поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  для частот  $0-3500 \text{ см}^{-1}$ ,  $T = 296 \text{ K}$ : жирная кривая – полный коэффициент поглощения, тонкая кривая – локальный вклад линий мономера, пунктирная кривая – континуальное поглощение, эксперимент [20]: кружки –  $T = 296 \text{ K}$ , треугольники –  $T = 322 \text{ K}$ , звездочки –  $T = 308 \text{ K}$

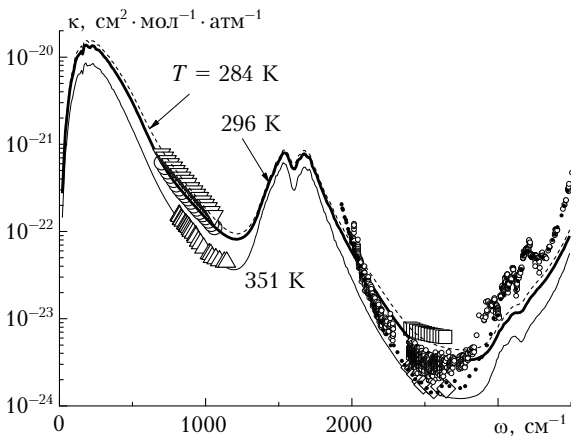


Рис. 5. Континуальное поглощение в асимптотической теории крыльев линий при разных температурах в сравнении с имеющимися экспериментальными данными. Кривые – расчетные данные при  $T = 284, 296, 351 \text{ K}$ . Экспериментальные данные: кружки (окно  $8-12 \text{ мкм}$ ) –  $T = 296 \text{ K}$  [20], треугольники –  $T = 351,9 \text{ K}$  [18], обратные треугольники –  $T = 284 \text{ K}$  [20], ромбы –  $T = 351 \text{ K}$ , интерполированные значения между  $338$  и  $384 \text{ K}$  из [20], квадраты (окно  $3-5 \text{ мкм}$ ) –  $296 \text{ K}$  [20], малые светлые кружки –  $T = 351 \text{ K}$  [8], черные точки –  $T = 351 \text{ K}$  [23]

На рис. 6 представлено сравнение континуального поглощения, полученного на основе асимптотической теории крыльев линий, с различными вариантами континуума.

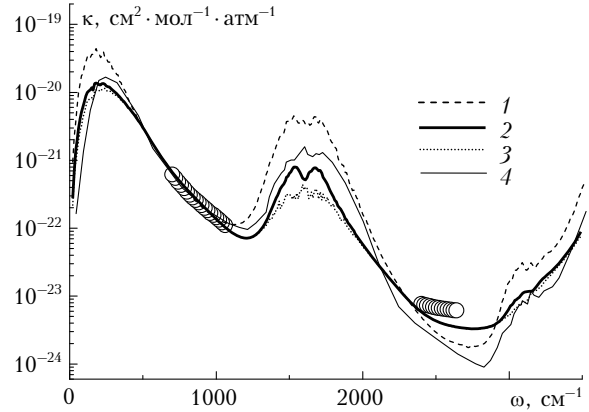


Рис. 6. Сравнение различных версий континуума: 1 – СКД-континуум; 2 – континуум асимптотической теории крыльев линий; 3 – то же, но без «подложки» в пределах  $25 \text{ см}^{-1}$ ; 4 – континуум [22] без «подложки» в пределах  $25 \text{ см}^{-1}$ , кружки – эксперимент [20],  $T = 296 \text{ K}$

Обращает на себя внимание, что в пределах полос поглощения континуум асимптотической теории крыльев линий ближе к континууму, полученному в расчетах [22], использующих квазистатистический вариант теории крыльев линий, чем к СКД-континууму. В то же время в пределах полос СКД-континуум значительно выше получаемого в рамках теории крыльев линий.

## Заключение

Асимптотическая теория крыльев спектральных линий [4] позволила построить контур линии, описывающий частотную и температурную зависимости коэффициентов поглощения водяным паром при самоуширении в области  $8-12$  и  $3-5 \text{ мкм}$ , полученные в экспериментах [18, 20] (остается вопрос о поглощении при  $T = 296 \text{ K}$  в области  $3-5 \text{ мкм}$ ). Из полного поглощения водяным паром выделено континуальное поглощение путем вычитания локального вклада линий. Полученное континуальное поглощение отличается от такового, представляемого различными версиями СКД-континуума, особенно внутри полос поглощения. В целом результаты расчетов по асимптотической теории крыльев линий ближе к расчетам по квазистатистической теории [22], чем к СКД-континууму.

Серьезного обсуждения требует величина континуального поглощения в области окна прозрачности  $3-5 \text{ мкм}$ . Как уже говорилось выше, расчетные значения коэффициента поглощения в настоящее время необходимо привязаны к экспериментальным данным через потенциал ММВ. Приведенные здесь расчеты по асимптотической теории крыльев линий ориентированы на экспериментальные данные [20]. В последние годы появились данные, полученные на Фурье-спектрометрах [8, 23], которые резко, на порядок, отличаются от данных Burch [20] в области около  $2500 \text{ см}^{-1}$  при комнатных температурах. Такое сильное отличие требует дополнительного анализа, тем более что данные [8, 23] различаются и между собой в области  $\sim 2500-2800 \text{ см}^{-1}$  (см.

рис. 5), хотя и в меньшей степени. Для получения более определенных выводов необходимо подробнее исследовать температурную зависимость поглощения, особенно при пониженных температурах. Сейчас же кажется приемлемой точка зрения, что в поглощение водяным паром в области 8–12 мкм основной вклад дает поглощение крыльями линий мономеров. В пользу этой точки зрения говорит и соответствие между расчетами на основе разных теорий крыла линии в данном окне прозрачности (см. рис. 6). Однако вклад крыльев линий мономера в поглощение в области окна 3–5 мкм может не быть преобладающим при комнатных температурах.

Авторы благодарят И.В. Пташника за полезные обсуждения.

1. Clough S.A., Kneizys F.X., Davies R.W. Line shape and the water vapor continuum // *Atmos. Res.* 1989. V. 23, N 3–4. P. 229–241.
2. Clough S.A., Shephard M.W., Mlawer E.J., Delamere J.S., Iacono M.J., Cady-Pereira K., Boukabara S., Brown P. D. Atmospheric radiative transfer modelling: a summary of the AER codes // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2005. V. 91, N 2. P. 233–244.
3. URL:pub/downloads/aer\_cntnm/cntnm\_mt\_ckd\_1.00\_update.tar.gz
4. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
5. Burch D.E., Grycnak D.A., Patty R.R., Bartky Ch.E. Absorption of infrared radiant energy by CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. IV. Shapes of collision-broadened CO<sub>2</sub> lines // *J. Opt. Soc. Amer.* 1969. V. 59, N 3. P. 267–280.
6. Thomas M.E., Nordstrom R.J. Line shape model for describing infrared absorption by water vapor // *Appl. Opt.* 1985. V. 24, N 21. P. 3526–3530.
7. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Коэффициент поглощения водяного пара при различных температурах // *Оптическая спектроскопия и стандарты частоты. Молекулярная спектроскопия / Коллективная монография / Под общей ред. Л.Н. Сеницы, Е.А. Виноградова.* Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2004. С. 413–436.
8. Paynter D.J., Ptashnik I.V., Shine K.P., Smith K.M., McPheat R.M., Williams R.G. Laboratory measurements of the water vapor continuum in the 1200–8000 cm<sup>-1</sup> region between 293 K and 351 K // *J. Geophys. Res.* 2009. V. 114, N 11. D21301.
9. Ptashnik I.V., Smith K.M., Shine K.P., Newnham D.A. Laboratory measurements of water vapour continuum absorption in spectral region 5000–5600 cm<sup>-1</sup>: evidence for water dimers // *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 2004. V. 130, N 602. P. 2391–2408.

10. Ptashnik I.V. Evidence for the contribution of water dimers to the near-IR water vapour self-continuum // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2008. V. 109, N 5. P. 831 – 852.
11. Kjaergaard H.G., Garden A.L., Chaban G.M., Gerber R.B., Matthews D.A., Stanton J.F. Calculation of vibrational transition frequencies and intensities in water dimer: Comparison of different vibrational approaches // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112, N 18. P. 4324–4335.
12. Paynter D.J., Ptashnik I.V., Shine K.P., Smith K.M. Pure water vapor continuum measurements between 3100 and 4400 cm<sup>-1</sup>: Evidence for water dimer absorption in near atmospheric conditions // *Geophys. Res. Lett.* 2007. V. 34, N 6. L12808.
13. Ptashnik I.V., Shine K.P., Vigasin A.A. Water vapour self-continuum and water dimers: 1. Analysis of recent work // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2011. V. 112, N 8. P. 1286–1303.
14. Epifanov S.Yu., Vigasin A.A. Subdivision of the phase space for anisotropically interacting water molecules // *Mol. Phys.* 1997. V. 90, N 1. P. 101–106.
15. Tvorogov S.D., Rodimova O.B. Spectral line shape. I. Kinetic equation for arbitrary frequency detunings // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102, N 22. P. 8736–8745.
16. Bogdanova Ju.V., Rodimova O.B. Calculation of water vapor absorption in a broad temperature interval // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2010. V. 111, N 15. P. 2298–2307.
17. Ma Q., Tipping R.H., Leforestier C. Temperature dependences of mechanisms responsible for the water-vapor continuum absorption: 1. Far wings of allowed lines // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128, N 12. 124313.
18. Baranov Yu.I., Lafferty W.J., Ma Q., Tipping R.H. Water-vapor continuum absorption in the 800–1250 cm<sup>-1</sup> spectral region at temperatures from 311 to 363 K // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2008. V. 109, N 12–13. P. 2291–2302
19. Клиmeshina Т.Е., Родимова О.Б. Коэффициент поглощения водяного пара в окне прозрачности 3–5 микрон // *Аэрозоли Сибири. XVII Рабочая группа: Тезисы докл. Томск: Изд-е ИОА СО РАН, 2010. С. 46.*
20. Burch D.E., Alt R.L. Continuum absorption by H<sub>2</sub>O in the 700–1200 cm<sup>-1</sup> and 2400–2800 cm<sup>-1</sup> windows. Report AFGL-TR-84-0128. 1984. 31 p.
21. Burch D.E. Continuum absorption by H<sub>2</sub>O. Report AFGL-TR-81-0300. 1982. 46 p.
22. Ma Q., Tipping R.H. A near-wing correction to the quasistatic far-wing line shape theory // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100, N 4. P. 2537–2546.
23. Baranov Yu.I., Lafferty W.J. The water-vapor continuum and selective absorption in the 3–5 μm spectral region at temperatures from 311 to 363 K // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2011. V. 112, N 8. P. 1304–1313.

*T.E. Klimeshina, Ju.V. Bogdanova, O.B. Rodimova. Continuum absorption by water vapor in the atmospheric transparency windows 8–12 and 3–5 μm.*

Water vapor absorption coefficients obtained earlier within the framework of the asymptotic line wing theory are used for calculation of the continuum absorption in the frequency region from 0 to 3500 cm<sup>-1</sup>. Comparison is made of the CKD-continuum with the asymptotic line wing theory continuum.