

## СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 551.521.32

# Особенности континуального поглощения водяного пара в полосах 0,94 и 1,13 мкм

А.А. Симонова<sup>1,2</sup>, Р. McPheat<sup>3</sup>, И.В. Пташник<sup>1</sup>,  
К. Smith<sup>3</sup>, К. Shine<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup>Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, Россия

<sup>3</sup>RAL Space, Didcot, OX11 0QX, United Kingdom

<sup>4</sup>Department of Meteorology, University of Reading,  
Earley Gate, PO Box 243, Reading, RG6 6BB, United Kingdom

Поступила в редакцию 17.06.2015 г.

Континуальное поглощение водяного пара (или континуум) имеет особое значение для радиационного баланса Земли. Исследуется один из слабоизученных спектральных диапазонов континуума — область спектра от 8500 до 12500 см<sup>-1</sup> (1,17–0,8 мкм), включающая две полосы поглощения водяного пара. Континуум определялся из экспериментальных спектров поглощения в чистом водяном паре, полученных с помощью Фурье-спектрометра высокого разрешения. Измерения проводились при повышенных температурах (от 398 до 471 К) и давлениях (от 1 до 5 атм). В полосах восстановленного континуума обнаружены явно выраженные спектральные пики поглощения, отсутствующие в широко используемой модели континуума MT\_CKD. Оценка полной константы димеризации для стабильных и метастабильных димеров при подгонке модельного спектра димеров к экспериментальному континууму при 400 К составила 0,028 см<sup>-1</sup>, что в 2 раза превышает предсказания современных *ab initio* расчетов этой величины.

**Ключевые слова:** континуальное поглощение, водяной пар, полосы поглощения, модель континуума MT\_CKD; continuum absorption, water vapour, absorption bands, MT\_CKD continuum model.

### Введение

Водяной пар отвечает примерно за 70% поглощаемого атмосферой Земли солнечного излучения, оказывая, таким образом, доминирующее влияние на ее радиационный баланс. Наименее изученным компонентом поглощения излучения водяным паром является слабо зависящее от частоты континуальное поглощение (или континуум). В полосах поглощения относительный вклад континуума весьма слаб по сравнению с селективным поглощением линий, однако в окнах прозрачности он доминирует. Континуум водяного пара, по разным оценкам, может давать до 5% вклада в поглощение солнечной радиации в атмосфере Земли.

Дискуссия о природе континуума водяного пара началась с момента его обнаружения в окне прозрачности атмосферы 8–12 мкм в 1918 г. [1]. В настоящее время можно выделить две основные гипотезы: 1) короткоживущие комплексы молекул воды

(стабильные/метастабильные димеры); 2) совокупный вклад дальних крыльев сильных линий мономеров воды. Однако для практических приложений сегодня используется полуэмпирическая модель континуума MT\_CKD [2]. В ее основу входит контур Лоренца, видоизмененный путем умножения на так называемую « $\chi$ -функцию», зависящую от отстройки от центра линии, с параметрами, определяемыми из подгонки к экспериментальным данным в среднем и ближнем ИК-диапазонах. Согласно авторам модели,  $\chi$ -функция учитывает вклад дальних крыльев сильных линий мономеров воды в окнах прозрачности, а в полосах — поглощение короткоживущими столкновительными комплексами молекул воды. В ближней ИК- и видимой областях спектра модель MT\_CKD является экстраполяцией на основе параметров, определенных в длинноволновой области спектра.

В полосах поглощения водяного пара континуум менее важен для атмосферных приложений. Однако именно в полосах, в ближнем ИК-диапазоне, были обнаружены характерные спектральные особенности (пики) континуального поглощения, которые не описываются моделью MT\_CKD и свидетельствуют о преимущественно димерной природе континуума в этих спектральных участках [3–5]. Эти факты,

\* Анна Андреевна Симонова; Robert McPheat; Игорь Васильевич Пташник (piv@iao.ru); Kevin Smith; Kevin Shine.

однако, не позволяют судить о природе континуума водяного пара в окнах прозрачности. Данная статья является продолжением этих исследований и посвящена определению континуального поглощения чистого водяного пара в неизученных ранее полосах 8800 и 10600  $\text{см}^{-1}$  (1,13 и 0,94  $\mu\text{м}$ ). Спектры континуума восстанавливались из экспериментальных спектров поглощения в чистом водяном паре при повышенных температурах.

## Эксперимент

Спектры поглощения чистого водяного пара, рассматриваемые в настоящей статье, были получены в Molecular Spectroscopy Facility, Rutherford Appleton Laboratory (<http://www.msf.rl.ac.uk>), как продолжение экспериментов, описанных в [6], с использованием такой же экспериментальной установки на основе Фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR и многоходовой кюветы, обеспечивающей оптическую длину пути до 17,7 м. Отличие заключалось только в использовании Si-диодного детектора для данного спектрального диапазона вместо In-antimonide в работе [6] для области спектра 2000–10000  $\text{см}^{-1}$ .

Для регистрации слабого континуального поглощения измерения проводили при повышенных давлениях водяного пара (от 1 до 5 атм) в диапазоне температур от 398 до 471 К. Оптические длины пути в многоходовой кювете составили 9,7 м для давлений выше 3 атм и 17,7 м для давлений до 3 атм. Чтобы избежать конденсации водяного пара на стенках кюветы, относительную влажность задавали не более 80%. Спектральное разрешение варьировалось от 0,1 до 0,4  $\text{см}^{-1}$  в зависимости от давления и сос-

тавляло  $\sim 0,2\text{--}0,25$  от средней ширины спектральной линии.

Для уменьшения погрешности определения базовой линии (т.е. линии нулевого поглощения) каждое измерение проводилось в три этапа: 1) опорный спектр поглощения кюветы, заполненной чистым аргоном, при том же давлении, что и у водяного пара на этапе 2; 2) спектр поглощения чистого водяного пара; 3) повторение этапа 1. Опорные измерения с аргоном выполнялись для исключения влияния возможной деформации кюветы при напуске газа повышенного давления. Базовая линия получалась путем усреднения опорных спектров.

Оптическая толщина поглощения водяного пара  $\tau_{\text{total}}(\nu, T)$  на частоте  $\nu$  при температуре  $T$  определялась в виде

$$\tau_{\text{total}}(\nu, T) = -\ln \left\{ \frac{I(\nu, T)}{I_0(\nu, T)} \right\},$$

где  $I(\nu, T)$  и  $I_0(\nu, T)$  – сигналы, полученные при измерениях с водяным паром и аргоном соответственно. Примеры сигналов и итоговая оптическая толщина показаны на рис. 1. Отношение сигнала к шуму для оптической толщи 1,0 составляло 500:1.

Дополнительным источником погрешностей является неточность измерения давления водяного пара в поглощающей кювете, поэтому проводилась также «спектроскопическая» проверка давления путем сравнения интенсивностей линий из компиляции параметров [7] с интенсивностями, определенными из эксперимента. Обычно расхождение не превышало 3–5%, однако в некоторых случаях «спектроскопическая коррекция» величины давления по сравнению с измеренным составляла 10%.

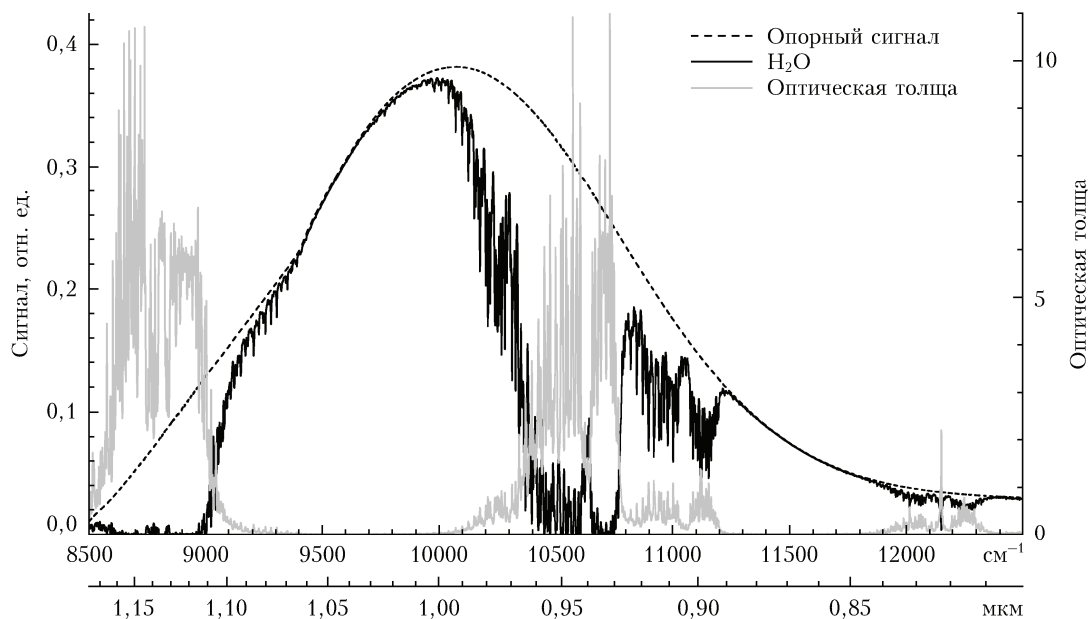


Рис. 1. Сигналы Фурье-спектрометра при измерении в кювете с аргоном и водяным паром при давлении 5 атм и температуре 470 К; итоговый спектр оптической толщи водяного пара (правая ось)

## Восстановление спектров континуального поглощения водяного пара

Оптическая толщина континуального поглощения  $\tau_{cont}(\nu)$  определялась следующим образом:

$$\tau_{cont}(\nu) = \tau_{total}(\nu) - \Sigma \tau_{lines}(\nu - \nu_i),$$

где  $\Sigma \tau_{lines}(\nu - \nu_i)$  – суммарный селективный вклад линий мономера воды, рассчитанный в пределах  $25 \text{ см}^{-1}$  от центра каждой линии (без постоянной «подкладки») на основе *line-by-line* программы [8] и компиляции параметров линий водяного пара [7]. Эта компиляция в отличие от базы данных HITRAN включает также параметры относительно слабых линий. Континуальное поглощение определялось только в микроокнах прозрачности между линиями, где вклад погрешности знания параметров линий в восстанавливаемый континуум минимален. Независящее от давления сечение континуального поглощения ( $\text{см}^2 \cdot \text{молек.}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ ) определялось затем в виде

$$C_s(\nu, T) = \frac{\tau_{cont}(\nu)}{\rho_s P_s L} \equiv \tau_{cont}(\nu) \frac{kT}{P_s^2 L}.$$

Здесь  $\rho_s$  и  $P_s$  – плотность молекул и давление водяного пара соответственно;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $L$  – оптическая длина пути.

## Результаты и обсуждение

Восстановленные спектры сечения континуального поглощения водяного пара, полученные нами, приведены на рис. 2. Погрешность, показанная для

данных при температуре 398 К, включает в себя шум детектора, погрешность базовой линии и погрешность определения давления водяного пара. Рис. 2 демонстрирует характерную для континуума воды отрицательную температурную зависимость. В полосах поглощения  $8800$  и  $10600 \text{ см}^{-1}$  видны также явные спектральные особенности (пики поглощения), которые отсутствуют в модели MT\_CKD [2], хотя данная модель неплохо описывает общее спектральное поведение континуума. Аналогичные пики были обнаружены ранее в более интенсивных полосах ближнего ИК-диапазона [3–5] и идентифицированы как субполосы поглощения димеров воды. Видно также, что модель MT\_CKD занижает значения континуума при повышении температуры. Оба этих факта свидетельствуют о том, что модель MT\_CKD не описывает всех особенностей континуального поглощения водяного пара в исследуемой области.

В работе [5] было высказано предположение, что отдельные спектральные особенности континуума чистого водяного пара в полосах поглощения могут быть обусловлены вкладом метастабильных (квазисвязанных) димеров (м-димеров), т.е. димеров, полная колебательно-вращательная внутренняя энергия которых больше энергии диссоциации димера [9]. Их спектр (в первом приближении) было предложено моделировать в [5] как совокупность сильно уширенных линий мономера (учитывая короткое время жизни м-димера) с удвоенной интенсивностью (два мономера в димере), т.е. рассматривая колебания в м-димере как совокупность слабозмущенных колебаний в мономере. На рис. 3 представлен результат такого моделирования для полосы  $10600 \text{ см}^{-1}$ . Спектр стабильных димеров (с-димеров) при этом моделировался на основе *ab initio* расчетов интенсивностей и центров субполос димеров [10] (модель VPT2) и измерений абсолютных интенсивностей

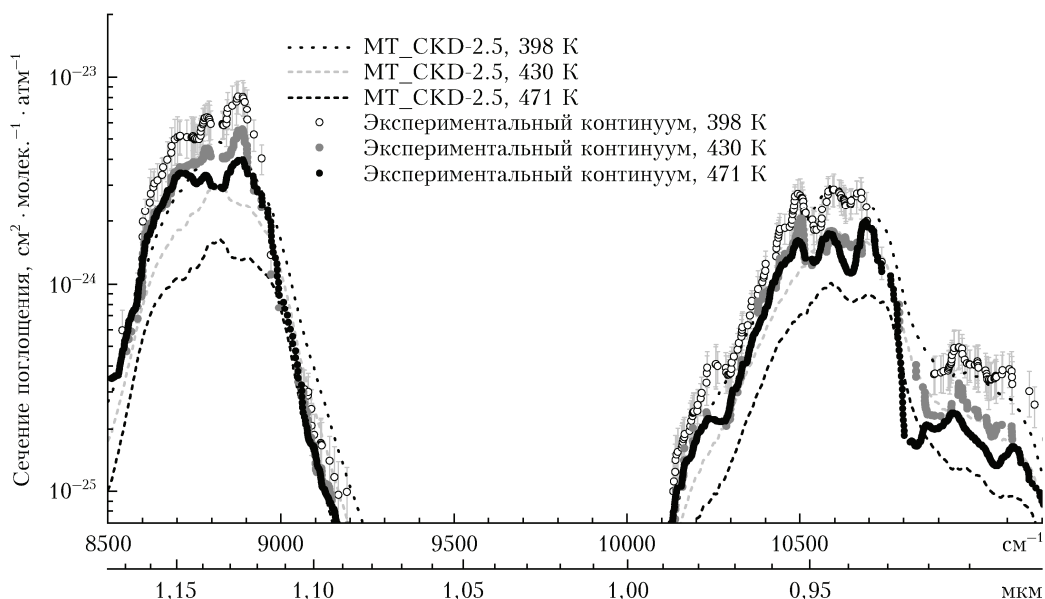


Рис. 2. Сечение континуума водяного пара для температур 398, 431 и 470 К в сравнении с моделью континуума MT\_CKD. Для 398 К показана погрешность восстановленного континуума

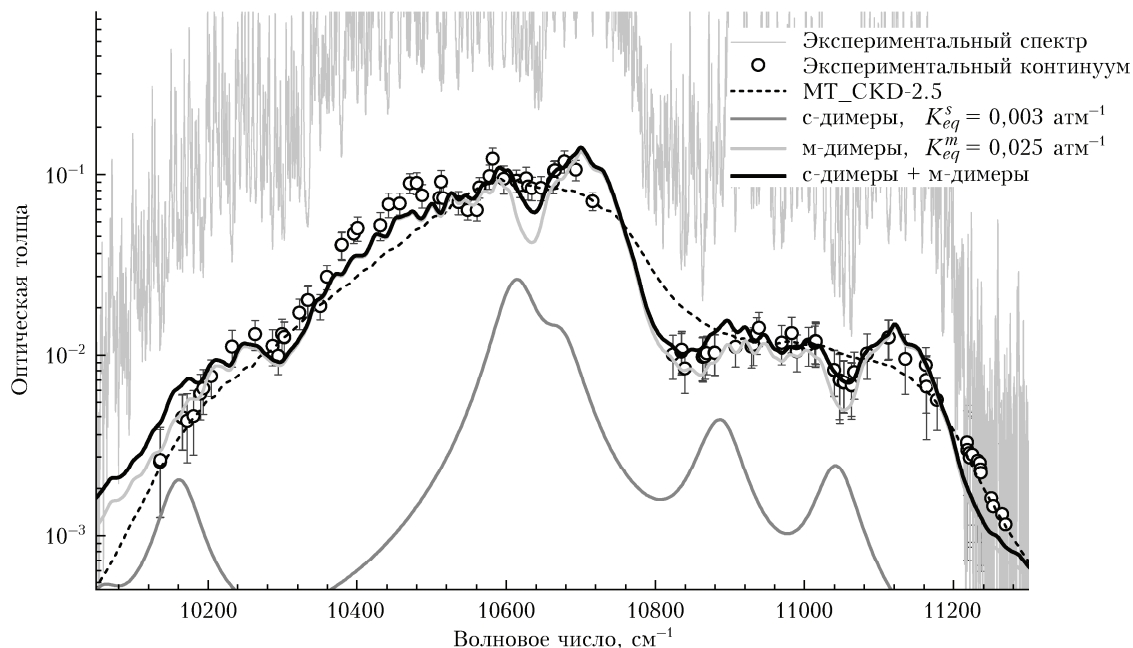


Рис. 3. Экспериментальный спектр поглощения высокого разрешения в водяном паре при давлении 1000 мбар, температуре 400 К и длине пути 17,7 м; спектр восстановленного континуума, модель континуума MT\_CKD-2.5 [2]. Модельные спектры с-димеров, м-димеров и их суммарный спектр

фундаментальных валентных полос димера в микрокаплях жидкого гелия [11]. Итоговый спектр димеров («с-димеры + м-димеры» на рис. 3) строился как сумма:

$$C_s(\nu) = K_{eq}^s \sum_i S_i^s f_i^s(\Delta\nu_i, \gamma^s) + K_{eq}^m \sum_i S_i^m f_i^m(\Delta\nu_i, \gamma^m),$$

где  $K_{eq}^s$  и  $K_{eq}^m$  – константа димеризации стабильных и метастабильных димеров, которые были определены из подгонки к экспериментальному спектру континуума (рис. 3) и составили 0,003 и 0,025 атм<sup>-1</sup> соответственно для 400 К;  $S_i^s$  – интенсивности субполос с-димеров [10, 11];  $S_i^m$  – интенсивности линий метастабильных димеров, полагаемые равными  $2 \times S_i^{H_2O}$ , где  $S_i^{H_2O}$  бралась на основе данных для параметров линий водяного пара [7];  $f_i^s(\Delta\nu_i, \gamma^s)$  и  $f_i^m(\Delta\nu_i, \gamma^m)$  – фойгтовские профили для моделирования как субполос с-димеров, так и линий м-димеров с величинами соответственно  $\gamma^s = 60$  см<sup>-1</sup> и  $\gamma^m = 20$  см<sup>-1</sup> [5];  $\Delta\nu$  – отстройка от центра субполосы/линии.

Анализируя данный предварительный результат, можно отметить следующее. Величина  $K_{eq}^s(400 \text{ К}) = 0,003$  атм<sup>-1</sup> примерно в 2 раза ниже, чем полученная из *ab initio* расчетов в работе [12] (0,0063 атм<sup>-1</sup>). Этот факт, однако, хорошо согласуется с результатом восстановления содержания с-димеров в [13] на уровне 0,65 от значений Scribano et al. [12] из экспериментальных спектров поглощения водяного пара в гигагерцовой области спектра. Значение полной константы димеризации, полученной из подгонки к спектру континуума при 400 К, составило  $K_{eq}^s + K_{eq}^m = 0,028$  атм<sup>-1</sup>, оно примерно в 2 раза превышает величину, полученную из *ab initio* расчетов [13],

которая составляет  $\sim 0,013$  атм<sup>-1</sup>. Это может свидетельствовать либо о не вполне точной оценке доли м-димеров из второго вириального коэффициента [13], либо о вкладе какого-то дополнительного (иного, чем димеры) механизма в континуальное поглощение в рассмотренных нами полосах.

## Заключение

В настоящей статье представлены первые результаты восстановления континуального поглощения чистого водяного пара в полосах ИК-диапазона 8800 и 10600 см<sup>-1</sup> при повышенных давлениях (1–5 атм) и температурах из Фурье-спектров высокого разрешения. Показано, что широко используемая модель континуума MT\_CKD нуждается в уточнении. Обнаруженные в полосах пики поглощения могут свидетельствовать о «димерной» природе континуума в данных полосах поглощения. Оценки полной константы димеризации, полученной из подгонки к экспериментальному спектру континуума при 400 К, могут свидетельствовать о наличии дополнительного к димерному механизма вклада в континуум в исследованных полосах поглощения.

Экспериментальная часть работы выполнена в рамках NERC-EPSCRC консорциума CAVIAR (<http://www.met.reading.ac.uk/caviar>), обработка эксперимента и анализ результатов выполнены при поддержке Программы фундаментальных научных исследований П.10.3.8 (проект ФНИ № 01201354620).

1. Shine K.P., Ptashnik I.V., Radel G. The water vapour continuum: Brief history and recent developments // *Surv. Geophys.* 2012. V. 33. P. 535–555.
2. Mlawer E.J., Payne V.H., Moncet J.-L., Delamere J.S., Alvarado M.J., Tobin D.D. Development and recent

- evaluation of the MT\_CKD model of continuum absorption // *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* 2012. V. 370. P. 2520–2556. DOI: 10.1098/rsta.2011.0295.
3. *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 // *Quant. J. Roy. Meteorol. Soc.* 2004. V. 130. P. 2391–2408.
  4. *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. P. L12808-1–L12808-5.
  5. *Ptashnik I.V., Shine K.P., Vigasin A.A.* Water vapour self-continuum and water dimers. 1. Review and analysis of recent work // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112. P. 1286–1303.
  6. *Ptashnik I.V., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M., Williams R.G.* Water vapor self-continuum absorption in near-infrared windows derived from laboratory measurements // *J. Geophys. Res.* 2011. V. 116. P. D16305-1–D16305-16.
  7. *Shillings A.J., Ball S.M., Barber M.J., Tennyson J., Jones R.L.* An upper limit for water dimer absorption in the 750 nm spectral region and a revised water line list // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. V. 10. P. 23345–23380.
  8. *Мицель А.А., Пташник И.В., Фирсов К.М., Фомин Б.А.* Эффективный метод полинейного счета пропускания поглощающей атмосферы // *Оптика атмосф. и океана.* 1995. Т. 8, № 10. С. 1547–1551.
  9. *Vigasin A.A.* Bimolecular absorption in atmospheric gases // *Weakly interacting molecular pairs: Unconventional absorbers of radiation in the atmosphere* / Ed. by C. Camy-Peyret, A.A. Vigasin. Boston; Dordrecht; London: Kluwer Academic Publishers, 2003. P. 23–47.
  10. *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. P. 4324–4335.
  11. *Kuyanov-Prozument K., Choi M.Y., Vilesov A.F.* Spectrum and infrared intensities of OH-stretching bands of water dimers // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 014304-1–014304-7.
  12. *Scribano Y., Goldman N., Saykally R.J., Leforestier C.* Water dimers in atmosphere III; equilibrium constant from flexible potential // *J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 110. P. 5411–5419.
  13. *Serov E.A., Koshelev M.A., Odintsova T.A., Parshin V.V., Tretyakov M.Yu.* Rotationally resolved water dimer spectra in atmospheric air and pure water vapour in the 188–258 GHz range // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16, N 47. P. 26221–26233.

*A.A. Simonova, R. McPheat, I.V. Ptashnik, K. Shine, K. Smith.* **Features of the water vapour continuum absorption in 0.94 and 1.13  $\mu\text{m}$  bands.**

The water vapour continuum absorption (or continuum) has a special importance for radiation balance of the Earth. In this paper one of the poorly studied spectral regions of the continuum absorption 8500–12500 cm<sup>-1</sup> (1.17–0.8  $\mu\text{m}$ ) is investigated, focusing on two absorption bands of water vapour. The continuum was derived from experimental pure water vapour absorption spectra obtained using a high resolution Fourier transform spectrometer. Measurements were carried out at elevated temperatures (from 398 to 471 K) and pressures (from 1 to 5 atm). Well-pronounced spectral absorption peaks were found within absorption bands, that are absent in the widely used MT\_CKD model. Estimation of the total dimerization equilibrium constant for stable and metastable dimers, derived by fitting a simulated water dimer spectrum to the experimental continuum at 400 K, amounted of 0.028 atm<sup>-1</sup>, which is twice higher than the modern *ab initio* prediction of this value.