

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.14; 535.342:539.196

Континуальное поглощение в ИК-спектре углекислого газа и водяного пара

О.Б. Родимова*

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

Поступила в редакцию 27.11.2017 г.

В пределах ИК-полос поглощения H_2O и CO_2 величина континуального поглощения зависит от принятой границы локального вклада линий. Для полос 4,3; 2,7; 1,4; 1,2 мкм CO_2 , а также для вращательной полосы и полос 1400–1900, 3500–3900 и 5200–5500 cm^{-1} H_2O наблюдается корреляция максимальной границы локального вклада линий с формой контура линии на больших смещенных частотах. Континуальное поглощение может быть определено однозначно при измерениях в крыльях полос, если считать, что в крыльях полос оно является чисто континуальным. В пределах полос континуальное поглощение определяется неоднозначно и зависит от величины границы локального вклада линий.

Ключевые слова: углекислый газ, континуальное поглощение, крылья спектральных линий; carbon dioxide, continuum absorption, spectral line wings.

Введение

Как известно, континуальное поглощение водяного пара в ИК-области спектра активно исследуется как экспериментально, так и теоретически уже около 100 лет. Гипотезы о природе этого поглощения, имеющего место в спектральных интервалах вне известных линий поглощения молекулы воды, сводятся в основном к двум вариантам: поглощению крыльями линий молекулы воды и поглощению димерами воды. В последнее время, благодаря совершенствованию измерительной аппаратуры и возросшей точности квантово-механических расчетов поглощения, вопрос о разделении поглощения димерами и мономерами приближается к своему решению. Имеется, однако, еще один существенный элемент в проблеме континуального поглощения. При исследовании континуального поглощения в пределах полос поглощения возникает необходимость отделить его от поглощения, обусловленного центральными частями линий, т.е. от так называемого локального вклада линий в полное поглощение. Локальный вклад оценивается путем расчета лоренцевского поглощения известными спектральными линиями, входящими в некоторый интервал около рассматриваемой частоты. Способ такого выделения достаточно произволен, так как зависит прежде всего от принимаемой величины интервала, в котором рассчитывается локальный вклад.

Что касается водяного пара, то сейчас общепринятым является определение континуума, ведущее начало от работы [1], первой в серии аппроксимаций СКД или МТ-СКД континуального поглощения.

По этому определению локальный вклад линии представляет собой поглощение, рассчитанное с лоренцевским контуром в пределах $\pm 25 cm^{-1}$ от центра линии за вычетом постоянного «плинтуса», равного значению лоренцевского коэффициента поглощения на расстоянии $25 cm^{-1}$ от центра линии. Величина $25 cm^{-1}$ приблизительно соответствует величине $1/\tau$, где τ — средняя длительность столкновения, в данном случае равная $\sim 2 \cdot 10^{-13}$ с. Следует отметить, что в пользу величины $25 cm^{-1}$ говорит тот факт, что выбор большей величины не влияет существенно на величину континуального поглощения (см., например, [2]). Это определение континуума водяного пара принимается справедливым для всех ИК-полос водяного пара.

Обсуждение континуального поглощения в крыльях полос углекислого газа было не настолько широким, как континуума водяного пара, и относилось первоначально в основном к полосе 4,3 мкм CO_2 . Описанное впервые в [3] далее оно исследовалось в работах D. Burch [4, 5], в ЛГУ [6, 7] и во Франции [8–10]. Основными гипотезами при его описании являлись гипотеза о поглощении крыльями сильных линий близлежащих полос и гипотеза об интерференции линий в крыльях полос. Последняя, однако, не дает нужной точности в далеких крыльях полос CO_2 [11], заставляя авторов вернуться к идее использования экспоненциальных аппроксимаций для формы спектральных линий, подобных таковым в [12].

Асимптотическая теория крыльев линий (АТКЛ) [13] успешно применялась для описания экспериментальных данных по поглощению в крыльях полос CO_2 по мере их появления. Форма контура спектральных линий CO_2 , позволяющая объяснить

* Ольга Борисовна Родимова (rod@iao.ru).

частотную и температурную зависимости коэффициента поглощения в крыльях линий и полос, значительно отличается от формы, характерной для линий водяного пара (рис. 1). В случае водяного пара (рис. 1, *a*) контур почти до 500 см^{-1} превышает лоренцевский и лишь к 1000 см^{-1} обнаруживает явный экспоненциальный спад. Превышение контура линий CO_2 над лоренцевским невелико и может появиться на $3\text{--}5 \text{ см}^{-1}$ от центра линии, а его экспоненциальный спад (рис. 1, *б*) начинается после 50 см^{-1} или ранее.

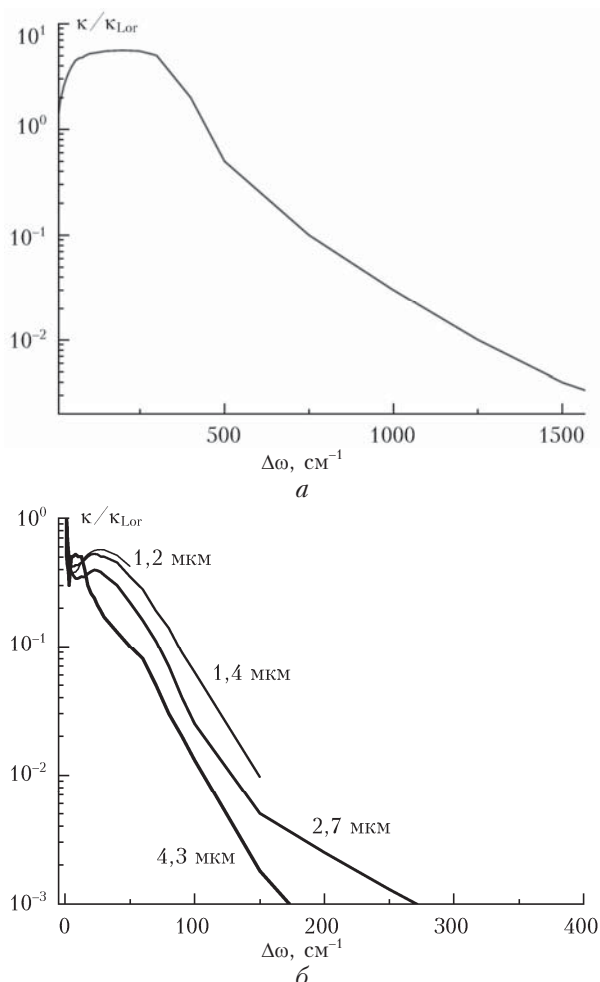


Рис. 1. Отклонение от лоренцевского контура: *a* — контура, описывающего частотное поведение коэффициента поглощения H_2O в коротковолновом крыле вращательной полосы [14]; *б* — контуров для полос 1,4; 2,7; 4,3 [4] и 1,2 мкм CO_2 [15]; $T = 296 \text{ K}$

Для молекулы CO_2 не существует общепринятого определения континуума с конкретным выбором параметра, определяющего границы локального вклада. В ряде работ (см., например, [16]) при определении континуального поглощения за границу локального вклада принималась по аналогии с водяным паром величина 25 см^{-1} . Однако различие контуров линий в случаях H_2O и CO_2 приводит к мысли о том, что к определению этой величины следует подходить с осторожностью. Так, оказалось, что среди факторов, влияющих на величину локального вклада

линий при извлечении континуального поглощения CO_2 из экспериментального, определяющую роль играет величина границы локального вклада B_{con} [2]. Ниже мы рассмотрим влияние границы локального вклада B_{con} на величину континуального поглощения для полос 1,2; 1,4; 2,7 мкм CO_2 (см. также [17]) и обсудим способ ее определения.

1. Влияние изменения границы локального вклада на континуальное поглощение в пределах полос и в крыльях полос

Рассмотрим континуальное поглощение в пределах полосы при изменении границы локального вклада на примере полосы $4,3 \text{ мкм CO}_2$. Полный коэффициент поглощения рассчитан с контуром АТКЛ, который воспроизводит спектральную и температурную зависимости коэффициента поглощения в крыле и микроокнах полосы $4,3 \text{ мкм}$. Если континуальное поглощение считать согласно определению, принятому в случае водяного пара (см. выше), то при разных границах локального вклада получается картина, показанная на рис. 2. Видно, что для разных B_{con} континуальное поглощение различается на порядки и при достаточно больших B_{con} на ряде частот становится отрицательным, чему отвечают пропуски на кривых рис. 2. Причина такого поведения — форма спектральной линии в ИК-спектре CO_2 (рис. 3). Контур заметно отличается от лоренцевского на расстояниях больше 7 см^{-1} от центра линии при сравнительно небольших давлениях, до $\sim 1 \text{ атм}$. Поэтому традиционное определение континуума с $B_{\text{con}} = 25 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3, *a*) вызывает значительную переоценку локального вклада, что и может приводить к отрицательному континууму на некоторых частотах.

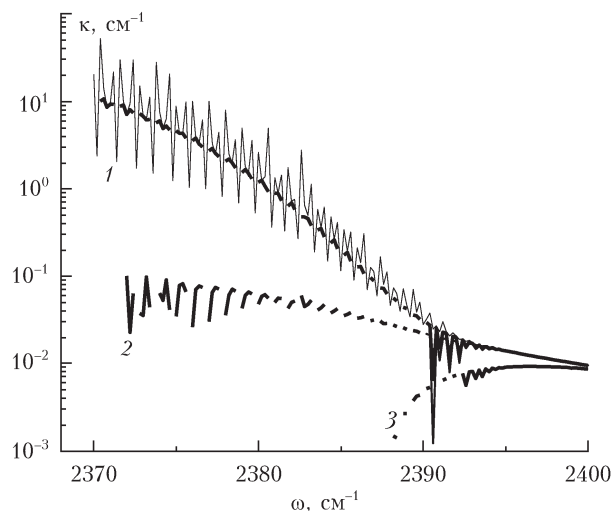


Рис. 2. Коэффициент поглощения в крыле полосы $4,3 \text{ мкм CO}_2$, $T = 296 \text{ K}$, $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ атм}$: тонкая кривая — полный коэффициент, рассчитанный с контуром АТКЛ; полуширные кривые — коэффициент континуального поглощения после вычета локального вклада линий с лоренцевским контуром с $B_{\text{con}} = 0,4$ (1); 10 (2); 25 см^{-1} (3)

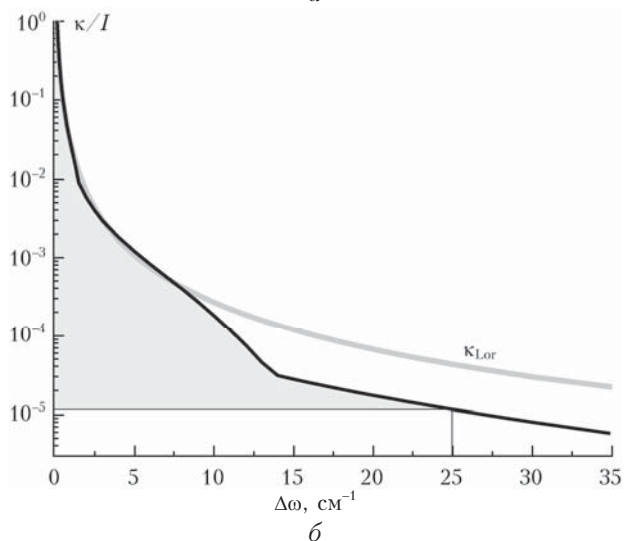
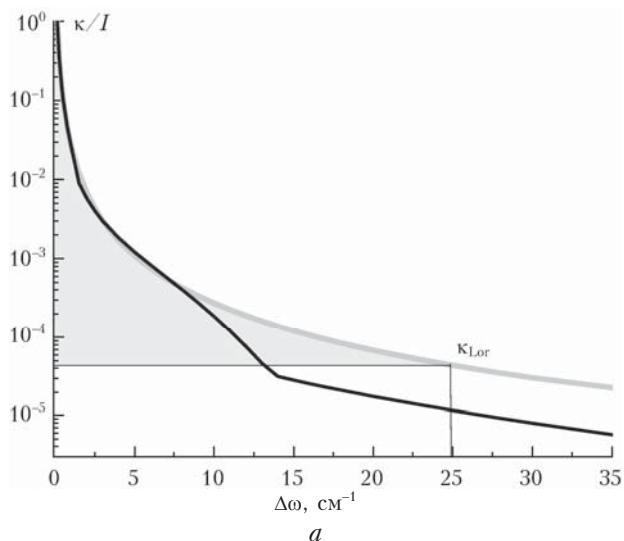


Рис. 3. К определению локального вклада линии для контура, отличающегося от лоренцевского на малых расстояниях от центра линии. Полушириная кривая — действительный контур, серая кривая — лоренцевский контур, серая площадь определяет локальный вклад линий: *а* — определение локального вклада линии с лоренцевским контуром, как в H_2O ; *б* — определение локального вклада линии с действительным контуром; $P_{CO_2} = 1$ атм

Если локальный вклад в поглощение учитывается в рамках действительного контура (рис. 3, б), получаются результаты, показанные на рис. 4. Отрицательных значений континуума не возникает, но различие величин континуального поглощения для разных B_{con} по-прежнему велико в пределах полосы и нивелируется только при приближении к крылу полосы.

Аналогичные результаты получаются для других полос CO_2 . Рис. 5 иллюстрирует зависимость континуального поглощения от границы локального вклада для полосы 2,7 мкм. Видно, что в пределах полосы соотношение между локальным вкладом линий, рассчитанным с контуром АТКЛ (кривые 1'–3'), и континуальным поглощением (кривые 1–3) значительно меняется при использовании различных B_{con} ,

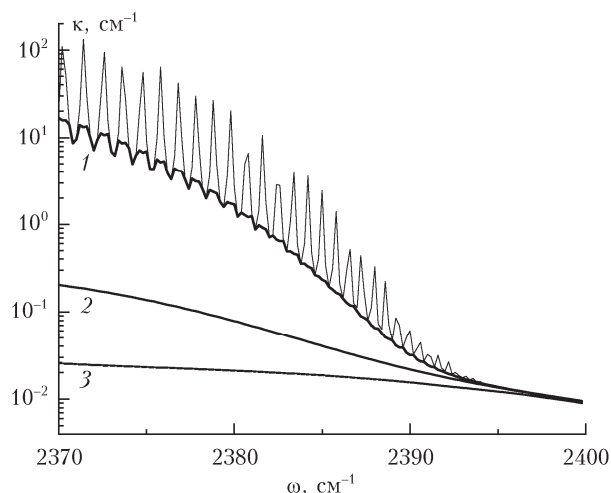


Рис. 4. Коэффициент поглощения в крыле полосы 4,3 мкм CO_2 , $T = 296$ К, $P_{CO_2} = 1$ атм. Тонкая кривая — полный коэффициент, рассчитанный с контуром АТКЛ, полужирные кривые — коэффициент континуального поглощения, полученный вычитанием локального вклада линий с контуром АТКЛ: 1 — $B_{con} = 0,3$; 2 — 10; 3 — 25 cm^{-1} . Шаг по частоте 0,2 cm^{-1}

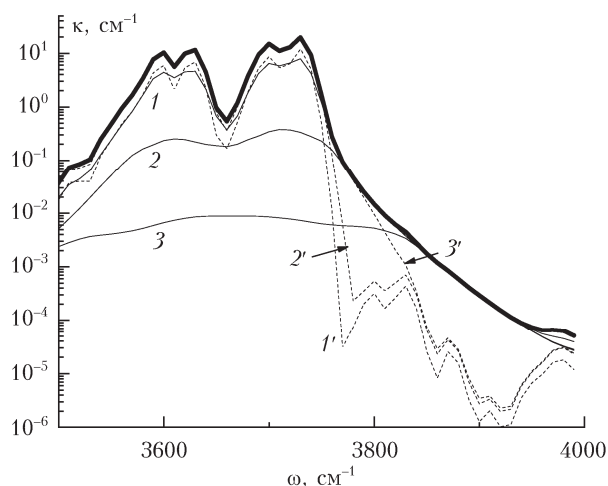


Рис. 5. Поглощение в области полосы 2,7 мкм CO_2 . Полушириная кривая — полный коэффициент поглощения; кривые 1–3 — континуальное поглощение при $B_{con} = 5, 25, 100$ cm^{-1} ; кривые 1'–3' — локальный вклад линий в поглощение при $B_{con} = 5, 25, 100$ cm^{-1} ; $P_{CO_2} = 21,685$ атм

что может приводить к ошибкам в оценке роли континуального поглощения при больших B_{con} .

2. Взаимосвязь границы локального вклада с формой контура спектральной линии

Заслуживает внимания зависимость отношения континуального поглощения к полному $\kappa_{con}/\kappa_{tot}$ от границы локального вклада (рис. 6). В пределах полосы при фиксированном B_{con} отношение $\kappa_{con}/\kappa_{tot}$ остается примерно постоянным. Для малых B_{con} отношение $\kappa_{con}/\kappa_{tot}$ приближается к единице, при

росте B_{con} отношение $\kappa_{\text{con}}/\kappa_{\text{tot}}$ стремится к нулю. Выбор B_{con} возможен лишь при подгонке расчетных коэффициентов поглощения к экспериментальным в микроокнах, если считать, что поглощение в них является непрерывным, что не всегда правомерно. В крыле полосы отношения $\kappa_{\text{con}}/\kappa_{\text{tot}}$ коэффициентов поглощения для разных B_{con} стремятся к единице, причем существует некоторое B_{con}^0 , для которого при $B_{\text{con}} < B_{\text{con}}^0$ эти отношения совпадают между собой.

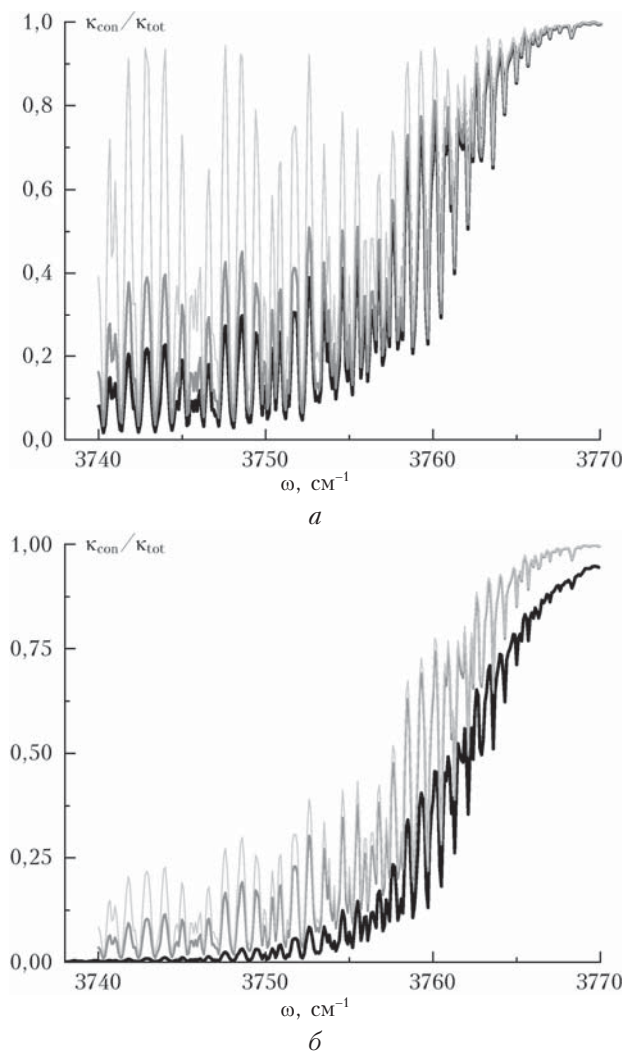


Рис. 6. Вклад непрерывного поглощения в полное поглощение в зависимости от границ локального вклада линий, рассчитанного с контуром АТКЛ, в полосе 2,7 мкм CO_2 : а — $B_{\text{con}} = 0,4$ (светло-серая кривая), 1 (серая кривая) и 2 см^{-1} (черная кривая); б — $B_{\text{con}} = 2$ (светло-серая кривая), 5 (серая кривая) и 25 см^{-1} (черная кривая). Шаг по частоте 0,1 см^{-1} , $P_{\text{CO}_2} = 21,685$ атм

Аналогичное поведение $\kappa_{\text{con}}/\kappa_{\text{tot}}$ наблюдается и в случае водяного пара, только из-за различия контуров значения B_{con}^0 будут другими. Так, в случае коротковолнового крыла вращательной полосы H_2O отношение $\kappa_{\text{con}}/\kappa_{\text{tot}}$ остается примерно постоянным в интервале значений B_{con} до $B_{\text{con}}^0 \sim 500$ см^{-1} [2] (рис. 7). Полный коэффициент на рис. 7 рассчитан

с контуром АТКЛ, локальный вклад линий — с лоренцевским контуром.

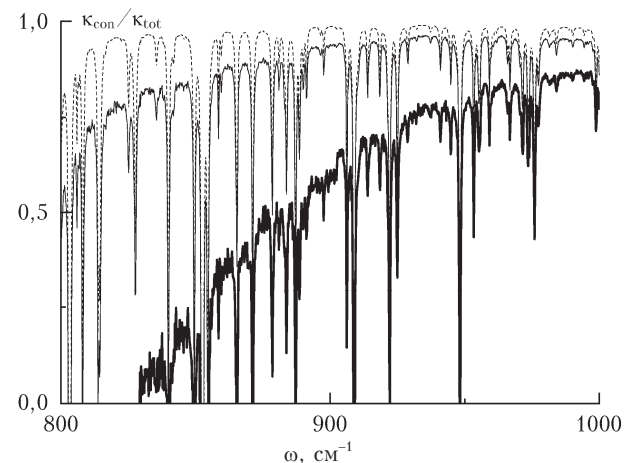


Рис. 7. Отношение непрерывного вклада к полному коэффициенту поглощения водяного пара в области окна 8–12 мкм. Пунктирная кривая — $B_{\text{con}} = 500$ см^{-1} , тонкая кривая — 600 см^{-1} ; полужирная кривая — 700 см^{-1}

Из сказанного следует, что непрерывное поглощение в пределах полосы определяется неоднозначно, так как оно сильно зависит от принятой границы локального вклада линий и от контура, используемого при расчете локального вклада. В крыле полосы в качестве границы локального вклада могут быть выбраны значения, меньшие, чем B_{con}^0 .

На рис. 8 показано поведение коэффициента непрерывного поглощения для нескольких частот в крыле полосы 4,3 мкм CO_2 в зависимости от величины границы локального вклада B_{con} . Коэффициент непрерывного поглощения меняется мало, примерно до $B_{\text{con}} = 20$ см^{-1} , и далее показывает спад, в какой-то мере повторяя поведение контура линии (см. рис. 1, б).

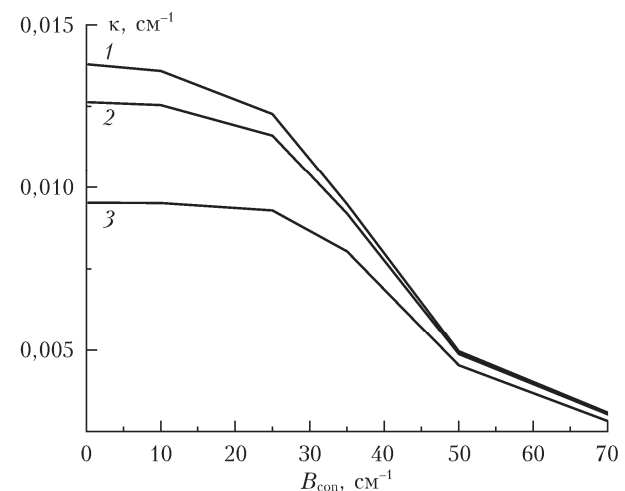


Рис. 8. Коэффициент непрерывного поглощения CO_2 при самоуширении для нескольких частот в крыле полосы 4,3 мкм при изменении границы локального вклада линий: 1 — 2395; 2 — 2396; 3 — 2400 см^{-1}

Нижней границей для B_{con}^0 может, в принципе, служить расстояние от центра линии, до которого контур совпадает с лоренцевским, хотя вопрос о нижней границе требует дополнительного рассмотрения.

Итак, верхняя граница B_{con}^0 может быть соотнесена с формой контура спектральной линии. Форма контура в крыльях линий CO_2 меняется от полосы к полосе (см. рис. 1, б), поэтому резкое уменьшение отклонения контура отдельной линии от лоренцевского должно начинаться раньше для полос в более длинноволновой области спектра.

Заключение

В пределах ИК-полос поглощения H_2O и CO_2 величина континуального поглощения зависит от принятой границы локального вклада линий B_{con} . В пределах полос при фиксированном B_{con} доля континуального поглощения $\kappa_{\text{con}}/\kappa_{\text{tot}}$ остается примерно постоянной. В крыльях полос значения отношения $\kappa_{\text{con}}/\kappa_{\text{tot}}$ для разных B_{con} приближаются к единице.

Для полос 4,3; 2,7; 1,4; 1,2 мкм CO_2 , а также для вращательной полосы и полос 1400–1900, 3500–3900 и 5200–5500 cm^{-1} H_2O наблюдается корреляция максимальной границы локального вклада линий B_{con}^0 с формой контура линии на больших смещенных частотах. А именно величина B_{con}^0 коррелирует со значениями смещенных частот, на которых контур линии становится значительно меньше лоренцевского. Согласно АТКЛ контур в крыле линии разный в зависимости от полосы. Так, для вращательной полосы и полос 1400–1900, 3500–3900 и 5200–5500 cm^{-1} H_2O величина B_{con}^0 равна примерно 500, 1400 и 1600 cm^{-1} . Для ИК-полос CO_2 различие B_{con}^0 не столь радикально. Вопрос о минимальной границе локального вклада требует дополнительных исследований. В [18] при исследовании ИК-полос CO_2 в качестве критерия выбора B_{con} предлагалось взять достаточно гладкое поведение вычисленного континуального поглощения в пределах полос. Для полос 4,3; 2,7; 1,4 мкм CO_2 подходящая величина $B_{\text{con}} = 4 \text{ cm}^{-1}$.

Итак, при извлечении континуального поглощения CO_2 из экспериментальной определяющую роль играет величина границы локального вклада линий. Континуальное поглощение может быть определено однозначно при измерениях в крыльях полос, если считать, что в крыльях полос оно является чисто континуальным. В пределах полос континуальное поглощение определяется неоднозначно и зависит от величины границы локального вклада линий. Расчет континуального поглощения в крыльях полос CO_2 подтверждает взаимосвязь максимальной границы локального вклада линий с формой контура линии на больших смещенных частотах.

Автор выражает глубокую признательность И.В. Пташнику 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. Klimeshina T.E., Rodimova O.B. Continuum absorption in the 4.3- μm CO_2 band // *Proc. SPIE. 20th Intern. Symp. on Atmos. and Ocean Opt. Atmos. Phys.* 2014. V. 9292. P. 92920H.
3. Winters B.H., Silverman S.J., Benedict W.S. Line shape in the wing beyond the band head of the 4.3 μm band of CO_2 // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1964. V. 135, N 4. P. 527–537.
4. Burch D.E., Gryvnak D.A., Patty R.R., Bartky Ch.E. Absorption of infrared radiant energy by CO_2 and H_2O . IV. Shapes of collision-broadened CO_2 lines // *J. Opt. Soc. Am.* 1969. V. 59, N 3. P. 267–280.
5. Burch D.E., Gryvnak D.A. Absorption of infrared radiant energy by CO_2 and H_2O . V. Absorption by CO_2 between 1100 and 1835 cm^{-1} (9.1–5.5 μm) // *J. Opt. Soc. Am.* 1971. V. 61, N 4. P. 499–503.
6. Буланин М.О., Булычев В.П., Гранский П.В., Коузов А.П., Тонков М.В. Исследование функций пропускания CO_2 в области полос 4,3 и 15 мкм // *Проблемы физики атмосферы.* Л.: Изд-во ЛГУ, 1976. Вып. 13. С. 14–24.
7. Bulanin M.O., Dokuchaev A.B., Tonkov M.V., Filipov N.N. Influence of the line interference on the vibratio-rotation band shapes // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1984. V. 31, N 6. P. 521–543.
8. Cousin C., Le Doucen R., Boulet C., Henry A., Robert D. Line coupling in the temperature and frequency dependence of absorption in the microwindows of the 4.3- μm CO_2 band // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1986. V. 36, N 6. P. 521–538.
9. Hartmann J.M., Perrin M.Y. Measurements of pure CO_2 absorption beyond the ν_3 band at high temperatures // *Appl. Opt.* 1989. V. 28, N 13. P. 2550–2553.
10. Boissoles J., Menoux V., Le Doucen R., Boulet C., Robert D. Collisionally induced population transfer effect in infrared absorption spectra. III. Temperature dependence of absorption in the Ar-broadened wing of CO_2 ν_3 band // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93, N 4. P. 2217–2221.
11. Tran H., Boulet C., Stefani S., Snels M., Piccioni G. Measurements and modelling of high pressure pure CO_2 spectra from 750 to 8500 cm^{-1} . I – Central and wing regions of the allowed vibrational bands // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112, N 6. P. 925–936.
12. Le Doucen R., Cousin C., Boulet C., Henry A. Temperature dependence of the absorption in the region beyond the 4.3 mm band of CO_2 . I: Pure CO_2 case // *Appl. Opt.* 1985. V. 24, N 6. P. 897–906.
13. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
14. Bogdanova Yu.V., Rodimova O.B. Line shape in far wings and water vapor absorption in a broad temperature interval // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2010. V. 111, N 15. P. 2298–2307.
15. Климешина Т.Е., Петрова Т.М., Родимова О.Б., Солодов А.А., Солодов А.М. Поглощение CO_2 в крыльях полос в ближнем ИК-диапазоне // *Оптика атмосф. и океана.* 2015. Т. 28, № 4. С. 291–297; Klimeshina T.E., Petrova T.M., Rodimova O.B., Solodov A.A., Solodov A.M. CO_2 Absorption in Band Wings in Near IR // *Atmos. Ocean Opt.* 2015. V. 5. P. 387–393.
16. Mondelain D., Vasilchenko S., Čermák P., Kassi S., Campargue A. The CO_2 absorption spectrum in the 2.3 μm

transparency window by high sensitivity CRDS: (II) Self-absorption continuum // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 187. P. 38–43.

17. Родимова О.Б. Континуальное поглощение в спектре углекислого газа [Электронный ресурс] // Оптика атмосф. и океана. Физ. атмосфер.: Сб. докл. XXIII Между-

нар. симп. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2017. С. А89–А92. 1 CD-ROM.

18. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Поглощение излучения в колебательно-вращательных спектрах молекул. Методика расчета и ее применение к CO₂. Деп. в ВИНТИ. 1983. № 6367-83.

O.B. Rodimova. Continuum absorption in the IR CO₂ spectrum.

The H₂O and CO₂ continuum absorption within the IR bands depends on the accepted bound of the local line contribution. Correlation between the maximum bound of the local line contribution and the line shape at large frequency detunings is observed for the 4.3, 2.7, 1.4, and 1.2 μm CO₂ bands, H₂O rotational band, and 1400–1900, 3500–3900, and 5200–5500 cm⁻¹ H₂O bands. The continuum absorption can be unambiguously determined from measurement data in the band wings if it is assumed to be exhaustively continual there. Within the bands, the continuum absorption is ambiguously determined depending on the bound of the local line contribution.