

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 535.34

ПАРАМЕТРЫ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ
В СПЕКТРАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ 4500–4700 см^{-1} ¹

© 2024 г. В. М. Дейчули^{a, *}, Т. М. Петрова^{a, **}, А. М. Солодов^{a, ***}, А. А. Солодов^a,
Т. Ю. Чеснокова^a, А. В. Ченцов^a

^aИнститут оптики атмосферы им. В. Е. Зуева СО РАН, Томск, Россия

*e-mail: dvm91@yandex.ru

**e-mail: tanja@iao.ru

***e-mail: solodov@iao.ru

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 11.10.2023 г.

Принята к публикации 05.11.2023 г.

В области 4500–4700 см^{-1} на фурье-спектрометре IFS125 HR зарегистрированы линии поглощения молекулы воды, уширенные давлением атмосферного воздуха. Определены параметры линий поглощения H_2O для контура Фойгта и модифицированного профиля Фойгта, учитывающего зависимость уширения от скоростей сталкивающихся молекул. Сделаны расчеты атмосферного пропускания с использованием параметров линий поглощения H_2O из различных версий спектроскопических баз данных HITRAN и GEISA и с нашими новыми параметрами линий H_2O . Показано, что использование наших новых данных по параметрам линий поглощения H_2O позволяет улучшить согласие между модельными и измеренными атмосферными спектрами.

Ключевые слова: водяной пар, параметры линий поглощения, фурье-спектрометр, моделирование атмосферного пропускания

DOI: 10.31857/S0044453724060063, EDN: PYAOLJ

ВВЕДЕНИЕ

Ближний ИК-диапазон часто используется для определения содержания парниковых газов CO_2 , CH_4 , CO и H_2O в атмосфере дистанционными методами. Кроме того, измерения атмосферных солнечных спектров в коротковолновой части ИК (SWIR) диапазона одновременно с тепловым диапазоном позволяют более точно определять высотные профили концентрации водяного пара, т. к. SWIR измерения более чувствительны к содержанию H_2O в нижней тропосфере и у поверхности Земли и других планет [1, 2].

Спектральный диапазон 4500–4700 см^{-1} содержит полосы поглощения H_2O , где имеются интервалы, в которых линии поглощения H_2O почти не перекрываются с линиями поглощения других газов, поэтому он может быть использован для определения содержания водяного пара в атмосфере. Однако различия в исходной информации по параметрам линий поглощения, представленных в современных спектроскопических базах данных [3, 4] и оригинальных работах, могут приводить

к значимым неопределенностям в результатах определения общего содержания водяного пара из атмосферных солнечных спектров, измеренных на наземном фурье-спектрометре [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения спектров поглощения молекулы воды в спектральном диапазоне 4500–4700 см^{-1} , уширенных давлением атмосферного воздуха, были выполнены с помощью фурье-спектрометра Bruker IFS125HR [6]. В качестве излучателя в спектрометре использовался вольфрамовый источник света, регистрация излучения осуществлялась с помощью InSb детектора. Была использована многоходовая газовая кювета с базой 30 м. Для того чтобы отношение сигнал/шум не менялось для исследуемых линий поглощения, длина пути варьировалась от 27869 до 72441 см. Давление буферного газа менялось от 0.115 до 0.592 атм. Все измерения проводились при температуре ~ 301 К и спектральном разрешении 0.008–0.01 см^{-1} . Это разрешение ниже, чем полная ширина линий в наших экспериментальных условиях. Пробы водяного пара готовились из дважды перегнанной и дегазированной жидкой воды. Для того

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

Таблица 1. Условия регистрации спектров поглощения молекулы воды, уширенных давлением атмосферного воздуха

N	$\Delta\nu$, см^{-1}	$P_{\text{H}_2\text{O}}$, атм	$P_{\text{в}}$, атм	l , см	T , К
1	0.008	0.0156	0.115	27869	301.4
2	0.010	0.0149	0.226	39087	301.3
3	0.010	0.0153	0.339	50205	301.4
4	0.010	0.0154	0.455	61323	301.5
5	0.010	0.0152	0.592	72441	301.2

Обозначения: N – номер спектра, $\Delta\nu$ – спектральное разрешение, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление паров воды, $P_{\text{в}}$ – давление воздуха, l – длина пути, T – температура.

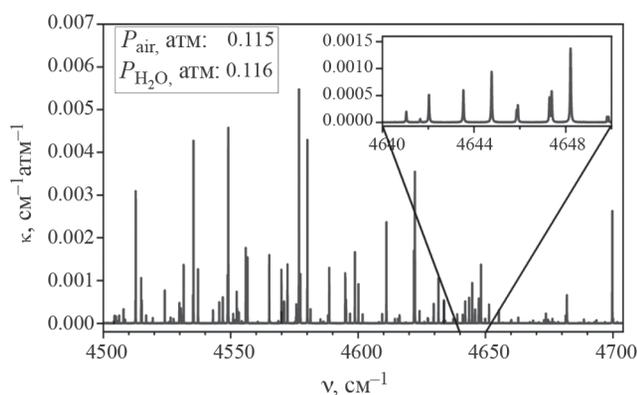


Рис. 1. Спектр поглощения молекулы воды, уширенной давлением воздуха в спектральном диапазоне 4500–4700 см^{-1} ; ν – волновое число, k – коэффициент поглощения.

чтобы избежать образования конденсата на окнах и стенках оптической кюветы парциальное давление водяного пара было выбрано равным $\sim 65\%$ от давления насыщенного пара. Для стабилизации давления и температуры газа сканирование начиналось через несколько часов (около 2) после заполнения газом кюветы. Давление паров воды определялось с помощью датчика MKS Baratron, имеющего паспортную погрешность 0.25%, измерение давления H_2O –атмосферный воздух смесей производилось датчиком DVR5 с диапазоном измерения давления 0–1013 мбар и погрешностью 1 мбар. Температура измерялась тремя термометрами, помещенными в разных частях кюветы. Неопределенность измерения температуры оценивалась в 0.2 К. Диаметр апертуры интерферометра был установлен в соответствии с разрешением спектрометра и составлял 1.15 мм. Аподизация была выполнена с помощью функции boxcar. Для улучшения отношения сигнала к шуму при измерении спектров поглощения для каждого давления буферного газа проводились 3000

сканирований и для наиболее сильных линий это отношение составляло 6000. Все экспериментальные условия приведены в табл. 1.

На рис. 1 в качестве примера приведен спектр поглощения молекулы воды в спектральном интервале 4500–4700 см^{-1} , зарегистрированный при давлении паров воды 0.0156 атм и давлении атмосферного воздуха 0.115 атм

Для первичной обработки спектров (получение спектров поглощения молекулы воды) использовался пакет программ OPUS6.5 (<https://www.bruker.com/products/infrared-near-infrared-and-ramanspectroscopy/opus-spectroscopy-software.html>).

Регистрация спектров поглощения молекулы воды при пяти значениях давления атмосферного воздуха позволила применять процедуру одновременной обработки спектров с помощью метода наименьших квадратов. Для определения параметров линий использовались как традиционный контур Фойгта (V), так модифицированный профиль Фойгта, учитывающий зависимость уширения и сдвига от скоростей поглощающих молекул (SDV). Для расчета с помощью SDV контуры был использован алгоритм, приведенный в работах [7, 8]. Определялись следующие параметры спектральных линий: положение центра, интенсивность, коэффициенты самоуширения, коэффициенты уширения, сдвига, индуцированного давлением атмосферного воздуха, и параметры, учитывающие квадратичную зависимость уширения и сдвига от скорости активной молекулы. Так как давление паров воды во всех образцах менялось не значительно, то коэффициенты сдвига, вызванные собственным давлением, приравнивались нулю.

Погрешность определения параметров линий зависит от погрешности измерения давления, температуры, оптической длины и погрешности, возникающей при подгонке контура спектральной линии. Наибольший вклад в погрешность определения интенсивности и коэффициентов уширения дают ошибки моделирования. Вклад ошибок, связанных с измерением давления, температуры и оптической длины, в общую неопределенность не превышал 1%. Оценки показали, что для изолированных линий поглощения H_2O , зарегистрированных с высоким отношением сигнал/шум, погрешность определения интенсивности и коэффициентов уширения не превышала 1.5%. Более подробный анализ погрешностей определения параметров линий поглощения приведен в [6].

В спектральной области 4500–4700 см^{-1} определены параметры для 180 линий поглощения молекулы воды, большинство из которых принадлежат колебательно-вращательной полосе $3\nu_2$. Пример аппроксимации для одной из исследованных линий поглощения молекулы воды с помощью двух моделей формы контура (V и SDV) показан на рис. 2. Панель справа показывает разность между экспериментальными

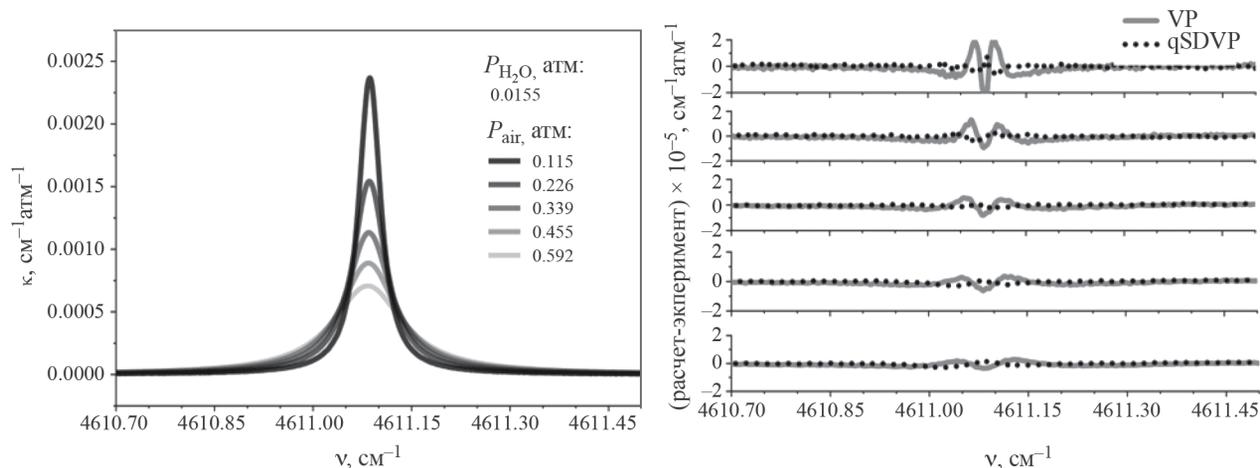


Рис. 2. Линия поглощения молекулы воды $[2\ 1\ 2] \rightarrow [1\ 0\ 1]$ колебательно-вращательной полосы $3\nu_2$, уширенная давлением атмосферного воздуха.

и рассчитанными спектрами для этих профилей. Из рис. 2 следует, что рассчитанные спектры хорошо совпадают с экспериментальными при аппроксимации SDV контуром – на графиках отклонений видна лишь шумовая компонента экспериментального сигнала. Среднеквадратичное отклонение при использовании V контура равно $1.74 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, а SDV профиля – $7.11 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$.

Базы спектроскопической информации HITRAN и GEISA [3, 4] достаточно часто используются для расчетов пропускания атмосферы Земли, поэтому представляет интерес сравнение полученных параметров линий поглощения молекулы воды с данными из [3]. Положения центров линий поглощения молекулы воды в исследуемом спектральном интервале определены хорошо. Согласно “reference code” базы HITRAN они представлены результатами двух работ [9, 10], данные из [9] соответствуют наиболее сильным линиям. Значения интенсивностей представлены вариационными расчетами из работ [11, 12], а коэффициенты уширения и сдвига линий поглощения молекулы воды, уширенных давлением атмосферного воздуха, – экспериментальной работой [13] и расчетами авторов [14]. На рис. 3 и 4 показано сравнение интенсивностей, коэффициентов уширения и сдвига линий поглощения H_2O , уширенных давлением атмосферного воздуха. Из рис. 3 следует, что измеренные интенсивности хорошо согласуются со значениями из [3], так среднее значение отношения интенсивностей составило $\langle S_{\text{данная работа}}/S_{\text{HITRAN2020}} \rangle = 0.996 \pm 0.009$. Для коэффициентов уширения и сдвига наблюдаются некоторые отличия: отношения $\gamma_{\text{данная работа}}/\gamma_{[3]}$ и $\delta_{\text{данная работа}}/\delta_{[3]}$ меняются от 0.88 до 1.315 и от –16.143 до 7.151 соответственно, среднеквадратичное отклонение равно $\langle \gamma_{\text{данная работа}}/\gamma_{[3]} \rangle = 1.028 \pm 0.074$.

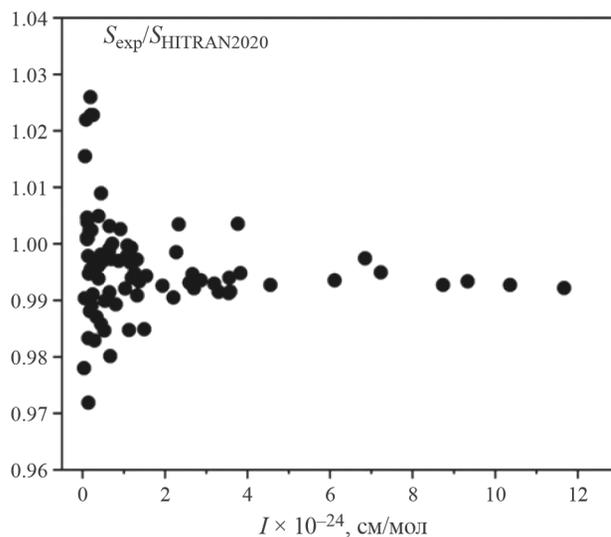


Рис. 3. Сравнение интенсивностей линий поглощения молекулы воды (колебательно-вращательная полоса $3\nu_2$) с данными, представленными в [3].

Валидация новых данных по параметрам линий поглощения H_2O с использованием измеренных атмосферных солнечных спектров

Одним из значимых критериев оценки качества спектроскопической информации по линиям поглощения атмосферных газов является сравнение модельных и измеренных атмосферных спектров. Мы провели сравнение модельных спектров, вычисленных с использованием параметров линий H_2O из новых версий спектроскопических баз данных HITRAN и GEISA и наших параметров линий поглощения H_2O , с атмосферными солнечными спектрами, измеренными на наземном фурье-спектрометре

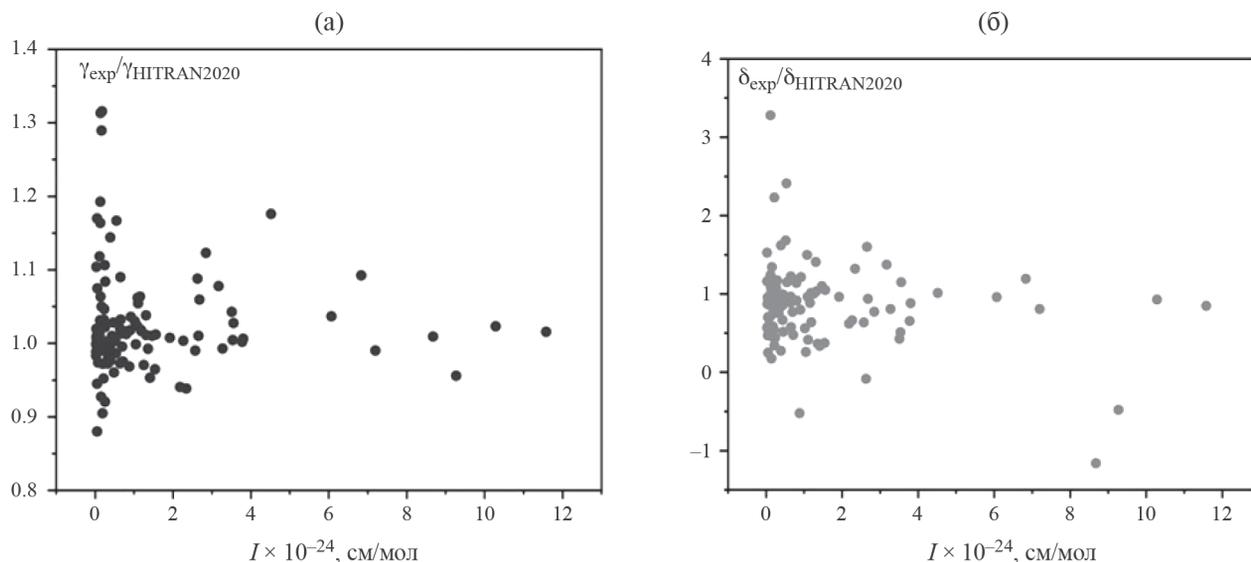


Рис. 4. Сравнение коэффициентов уширения (а) и сдвига линий поглощения (б) молекулы воды, уширенных давлением атмосферного воздуха (колебательно-вращательная полоса $3\nu_2$) с данными, представленными в [3].

в Коуровской астрономической обсерватории [15] со спектральным разрешением 0.02 см^{-1} .

Моделирование осуществлялось с использованием программы SFIT4 [16, 17] и высотных профилей температуры, давления и концентрации основных поглощающих газов, взятых из реанализа NCEP/NCAR [18, 19], которые были дополнены локальными данными температуры, влажности и давления во время измерений в Коуровке. Атмосферные профили в реанализе NCEP/NCAR получены с временным разрешением 4 раза в сутки и глобальным покрытием на основе спутниковых и аэрологических наблюдений.

В спектральном диапазоне $4500\text{--}4600 \text{ см}^{-1}$ в атмосфере кроме сильных линий поглощения H_2O присутствуют также линии CO_2 и CH_4 , которые могут перекрываться с исследуемыми линиями H_2O . Поэтому, кроме общего содержания (ОС) H_2O одновременно определялось ОС CO_2 в диапазоне $6180\text{--}6260 \text{ см}^{-1}$ и содержание CH_4 в диапазоне $6000\text{--}6100 \text{ см}^{-1}$, чтобы учесть более точно их концентрацию при моделировании в прямой задаче в рассматриваемом спектральном диапазоне $4500\text{--}4600 \text{ см}^{-1}$. В расчетах также учитывался внеатмосферный спектр излучения Солнца.

Моделирование показало, что при большом содержании водяного пара в атмосфере, как, например, в измерениях 29 мая 2015 г. в Коуровке, использование наших новых измеренных параметров линий поглощения H_2O для контура Фойгта позволяет повысить согласие модельных спектров с атмосферными измерениями (рис. 5). В диапазоне $4500\text{--}4600 \text{ см}^{-1}$ среднеквадратичное различие модельных спектров от измеренных атмосферных

солнечных спектров для наших параметров линий H_2O было наименьшим (RMS = 0.38%) по сравнению с HITRAN2020 (RMS = 0.42%), HITRAN2016 (RMS = 0.47%) и GEISA2020 (RMS = 0.55%).

На рис. 6 приведены спектральные интервалы, в которых наблюдаются заметные различия между измеренным атмосферным солнечным спектром и модельными спектрами, вычисленными с использованием HITRAN2020, HITRAN2016, GEISA2020 и нашими данными. Как видно из рис. 6, лучшее согласие между измерениями и модельным спектром в областях около 4504.4 см^{-1} и 4577.3 см^{-1} было при использовании наших данных по линиям поглощения H_2O . Также достаточно хорошо согласуются с атмосферными измерениями результаты, полученные с использованием линий H_2O из HITRAN2020.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На фурье-спектрометре IFS125 HR зарегистрированы спектры поглощения водяного пара в области $4500\text{--}4700 \text{ см}^{-1}$ и определены параметры для 180 линий поглощения H_2O , уширенных давлением атмосферного воздуха, с помощью контура Фойгта и модифицированного профиля Фойгта, учитывающего зависимость уширения от скоростей сталкивающихся молекул. Параметры линий поглощения, полученные с помощью модифицированного контура Фойгта, определены впервые.

Проведено моделирование атмосферного пропускания солнечного излучения с использованием наших данных по параметрам линий поглощения H_2O и спектроскопических баз данных HITRAN2020, HITRAN2016 и GEISA2020. Сравнение модельных

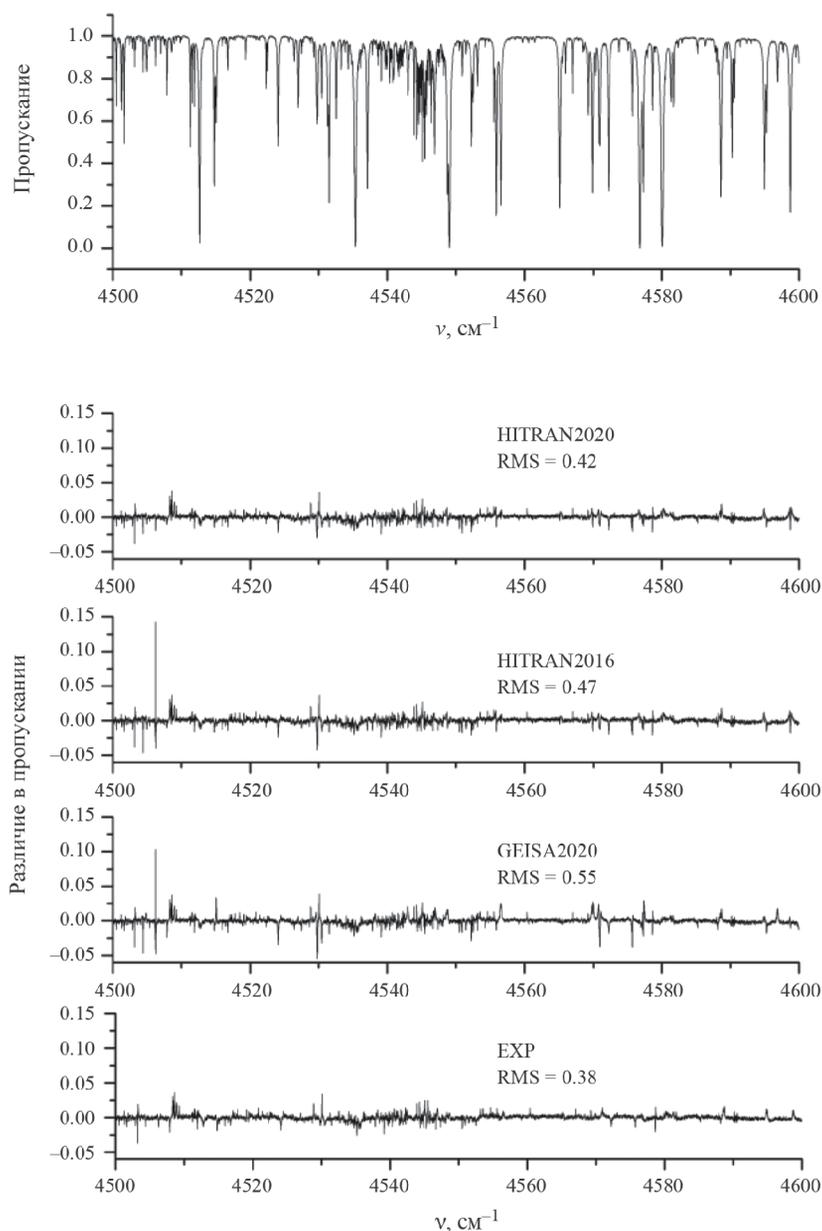


Рис. 5. Атмосферный солнечный спектр, измеренный на наземном фурье-спектрометре, и различие измеренного спектра от спектров, вычисленных с нашими параметрами линий H_2O (EXP) и линиями H_2O из спектроскопических баз данных HITRAN2020, HITRAN2016 и GEISA2020. Коуровка. 29.05.2015.

спектров с измеренными атмосферными солнечными спектрами в диапазоне $4500\text{--}4600\text{ см}^{-1}$ показало хорошее согласие атмосферных измерений с модельными результатами, полученными с нашими данными по линиям H_2O , при этом среднеквадратичное отклонение RMS измеренных спектров от модельных было наименьшим по сравнению с выше перечисленными базами данных при большом содержании водяного пара в атмосфере. Также моделирование с новой версией HITRAN2020 в этом спектральном диапазоне улучшает согласие

измерений и расчетов атмосферного пропускания по сравнению с предыдущей версией HITRAN2016.

Дополнительную информацию о параметрах линии поглощения молекулы воды, уширенных давлением атмосферного воздуха, в спектральном диапазоне $4500\text{--}4700\text{ см}^{-1}$ можно получить у авторов.

Авторы выражают благодарность В. И. Захарову, К. Г. Грибанову, И. В. Задворных и Н. В. Рокотяну за предоставленные атмосферные солнечные спектры, измеренные на фурье-спектрометре в Коуровской астрономической обсерватории.

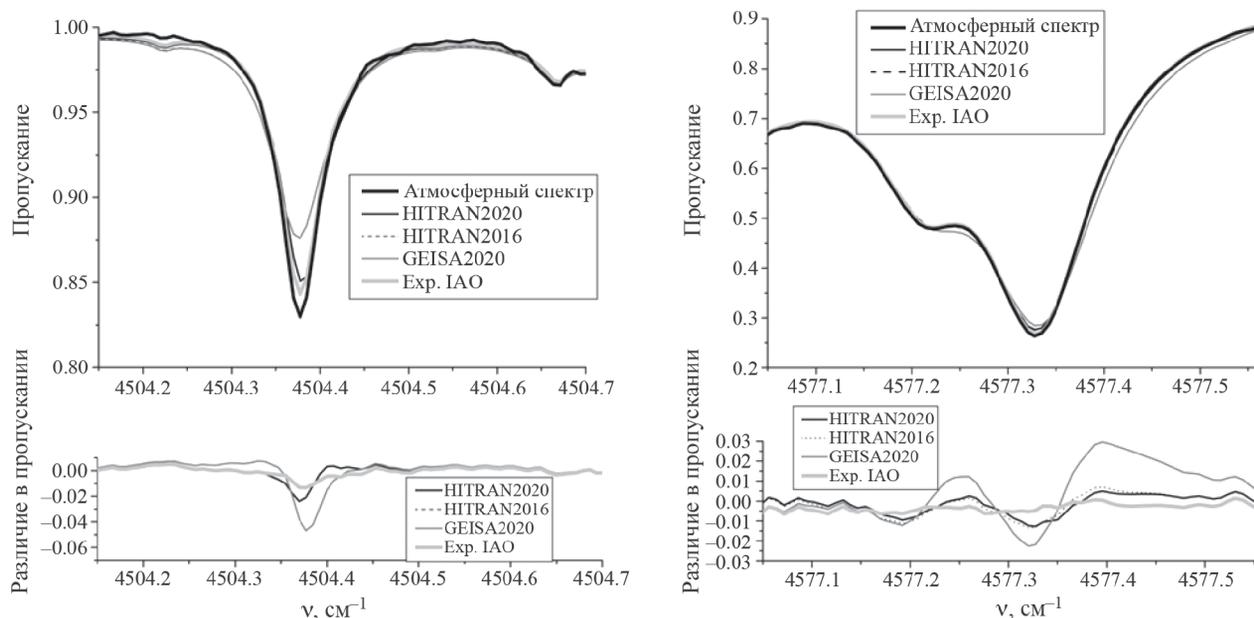


Рис. 6. Спектральные интервалы с выраженным различием между измеренным атмосферным спектром и модельными спектрами. Коуровка. 29.05.2015.

Исследования выполнены при финансовой поддержке в рамках Российского научного фонда № 22-77-00062 и государственного задания ИОА СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trent T., Boesch H., Somkuti P., Scott N.A. // Remote Sensing. 2018. V. 10. № 9. P. 1469. <https://doi.org/10.3390/rs10091469>
2. Montmessin F., Ferron S. // EPSC Abstracts (European Planetary Science Congress). 2017. V. 11. EPSC2017-221.
3. Gordon I.E., Rothman, L.S., Hargreaves, R.J. et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2022. V. 277(10794). P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107949>
4. Delahaye T., Armante R., Scott N.A. et al. // J. Mol. Spectrosc. 2021. V. 380. P. 111510. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2021.111510>
5. Chesnokova T.Yu., Chentsov A.V., Firsov K.M. // J. Appl. Remote Sens. 2020. V. 14. № 3. P. 034510. DOI: 10.1117/1.JRS.14.034510
6. Deichuli V.M., Petrova T.M., Solodov A.M. et al // Mol. Phys. 2023. V. 121. P. 15. <https://doi.org/10.1080/00268976.2023.2216133>
7. Ngo N.H., Lisak D., Tran H., Hartmann J.-M. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 2013. V. 129. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.05.034>
8. Tran H., Ngo N.H., Hartmann J.-M. // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 2013. V. 129. P. 199–203. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.06.015>
9. Toth R.A. <https://mark4sun.jpl.nasa.gov/h2o.html>
10. Furtenbacher T., Tóbiás R., Tennyson J. et al // J Phys Chem Ref Data. 2020. V. 49. P. 043103. doi: 10.1063/5.0030680
11. Lodi L., Tennyson J., Polyansky O.L. // J. Chem. Phys. 208. V. 135. P. 034113. <https://doi.org/10.1063/1.3604934>
12. Conway E.K., Gordon I.E., Kyuberis A.A. et al // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 2020. V. 241. P. 106711. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2019.106711>
13. Jenouvrier A., Daumont L., Régalia-Jarlot L. // Ibid. 2007. V. 105. P. 326. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2006.11.007>
14. Gamache R.R. private communication
15. Gribanov K., Jouzel J., Bastrikov V. et al // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14. P. 5943–5957. <https://doi.org/10.5194/acp-14-5943-2014>
16. Hase F., Hannigan J.W., Coffey M.T. et al // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2004. V. 87. P. 2552. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2003.12.008>
17. Palm M. Theoretical background SFIT4 // Sfit4 Error Analysis Workshop. 2013.
18. NOAA/ESRL Physical Sciences Division, “The NCEP/NCAR Reanalysis Project.” [<http://www.esrl.noaa.gov/psd/data/reanalysis/>].
19. Kalnay E., Kanamitsu M., Kistler R. et al. // B. Am. Meteorol. Soc. 1996. V. 77. P. 437. [https://doi.org/10.1175/1520-0477\(1996\)077<0437:TNYRP>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0477(1996)077<0437:TNYRP>2.0.CO;2)