

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ В СПЕКТРЕ CO₂ ПЕРИФЕРИЯ ПОЛОС 4.3, 2.7 И 1.4 МКМ

Г. В. Телегин и В. В. Фомин

Проведены расчеты коэффициента поглощения на периферии полос 4.3, 2.7 и 1.4 мкм в спектре CO₂ с использованием «обобщенного контура спектральной линии». Рассмотрены случаи CO₂—CO₂ и CO₂—N₂. Показано, что использование обобщенного контура позволяет предложить удобную двухпараметрическую аппроксимацию для формы линии. Расчеты и эксперименты хорошо согласуются для полос 4.3 и 2.7 мкм, в полосе 1.4 мкм согласие хуже. Дан анализ возможных причин расхождения расчетов и эксперимента в последнем случае, сделаны выводы о возможности использования обобщенного контура для расчетов коэффициента поглощения в спектре CO₂.

Теоретическим расчетам спектра углекислого газа посвящено большое число работ [1]. Однако внимание к этим вопросам все более усиливается в связи с расширением исследований по переносу излучения в атмосферах Земли и других планет, по спутниковому и наземному дистанционному зондированию и т. д. Правильное представление формы спектральных линий при проведении количественных расчетов коэффициента поглощения является необходимым условием получения надежных результатов. Подавляющее число подобных работ основано на использовании лоренцовского контура линии [1, 2], который, как известно, справедлив лишь при малых расстройках резонансных частот. В то же время расчеты переноса излучения в микро- и макроокнах прозрачности требуют знания формы линий на близкой и далекой периферии.

Впервые контур далекого крыла линий спектра CO₂ исследован в работе [3], где был установлен факт экспоненциального спада коэффициента поглощения за кантом полосы 4.3 мкм при самоуширении и уширении молекулярным азотом. Авторы предложили эмпирическое выражение, согласно которому контур отдельной линии записывается в виде

$$K(\nu) = \begin{cases} K_L(\nu) & |\nu - \nu_0| \leq \nu_{\min} \\ K_L(\nu) \exp[-a(|\nu - \nu_0| - \nu_{\min})^b] & |\nu - \nu_0| > \nu_{\min} \end{cases} \quad (1)$$

В (1) K_L — лоренцовский контур линии, ν_{\min} , a , b — постоянные, определяемые из наилучшего согласия расчетов с экспериментом. Позднее экспоненциальный спад на периферии этой и других полос CO₂ был неоднократно подтвержден [4-7]. В работе [4] показаны ограниченные возможности аппроксимации (1). Предпринимались попытки теоретически объяснить экспоненциальный ход коэффициента поглощения [8-10]. Как один из результатов, форма линий типа (1) при $|\nu - \nu_0| \gg \nu_{\min}$ получена в общей теории контура далекой периферии линий, изложенной в работах [11, 12].

Цитированные выше исследования выявили весьма сложный характер формирования контура линии при различных значениях смещенных частот, показали, сколь существенные ошибки могут вноситься в результаты теоретического предсказания спектра углекислого газа при неправильном задании формы линии. Это отсутствие четких количественных

границ применения контуров типа лоренцовского и из теории [12], противоречивость эмпирически найденных контуров [12, 13], непредсказуемость ошибок на промежуточных значениях смещенных частот — обуславливают необходимость поиска физически обоснованных контуров, описывающих линию в целом, и проведение расчетов спектра на их основе.

Целью данной работы является выявление возможностей количественного предсказания континуального спектра далекой периферии полос 4.3, 2.7 и 1.4 мкм углекислого газа на основе впервые введенного авторами работы [13] физически обоснованного «обобщенного контура линии». Этот контур описывает линию на частотах, произвольно отстоящих от ее центра, и содержит в себе в качестве предельных случаев лоренцовский контур и контур теории [12]. Как оказывается, «обобщенный контур» позволяет получить удобные малопараметрические функции для коэффициента поглощения в спектре CO_2 . Исследованы случаи самоуширения и уширения молекулярным азотом, дана методика нахождения параметров.

Методика расчета

Исходное выражение для «обобщенного контура» имеет вид

$$K(\nu) = K_L(\nu) W(\Delta\nu), \quad K_L(\nu) = \frac{S}{\pi} \frac{\gamma}{\Delta\nu^2 + \gamma^2}, \quad (2)$$

где $\Delta\nu = |\nu - \nu_0|$, S , γ , ν_0 — интенсивность, полуширина и частота центра линии. В случае, когда необходимо одновременно учитывать самоуширение (индекс f) и уширение посторонним газом (индекс s), $W(\Delta\nu)$, записывается следующим образом:

$$W(\Delta\nu) = \frac{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_0}{kT}\right)} \frac{\nu}{\nu_0} \frac{\pi\Delta\nu^2}{\gamma} (z_f + z_s), \quad (3)$$

где $\gamma = \gamma_f + \gamma_s$. Если формулы используются для линий в далекой инфракрасной области, то в (2) надо учесть дополнительный нерезонансный член

$$\frac{S}{\pi} \frac{\gamma \exp\left(-\frac{h\nu_0}{kT}\right)}{(\nu + \nu_0)^2 + \gamma^2} W(\nu + \nu_0). \quad (4)$$

Функции z , входящие в (3), даются следующими выражениями:

$$z_{f,s} = K_{f,s}(\Delta\nu) \Phi(R_{f,s}), \quad (5)$$

где

$$K_{f,s}(\Delta\nu) = \frac{4\pi N_{f,s} R_{f,s}^3}{\sum_{l=3, m, k \dots} l C_{l(f,s)} \frac{R_{f,s}^l}{R_{f,s}}}, \quad (6)$$

$$\Phi(R_{f,s}) = \frac{1}{R_{f,s}} \int_0^{R_{f,s}} \frac{R \exp\left[-\frac{U(R)}{kT}\right]}{\sqrt{R_{f,s}^2 - R^2}} dR, \quad (7)$$

$$R_{f,s} \left[\frac{C_{3(f,s)} + \sqrt{C_{3(f,s)}^2 + 4\Delta\nu^2 \frac{2^{m-3}}{m} C_{m(f,s)}^{6/m}}}{2\Delta\nu} \right]^{1/3}, \quad (8)$$

$$C_{m(f,s)}(\Delta\nu) = \frac{C_{m(f,s)} + \sqrt{C_{m(f,s)}^2 + 4\Delta\nu^2 \frac{2^{k-m}}{k} C_{k(f,s)}^{2m}}}{2}, \quad (9)$$

$$C_{3(f,s)} = \frac{3\gamma_{f,s}}{4\pi N_{f,s}}. \quad (10)$$

В (5)–(10) $N_{f,s}$ — концентрация молекул буферного и основного газов, $C_{l(f,s)}$ — постоянные в разложении сдвига резонансной частоты ν_0 в ряд

по мультиполям (исключая $l=3$). $U(R)$ в (7) — классический потенциал межмолекулярного взаимодействия.

Дальнейшая схема расчета предполагала выбор наиболее простой модели контура линии с как можно меньшим числом параметров «одномультимольное приближение» [сумма двух членов в знаменателе выражения (6)], $U(R)$ выбирался в виде потенциала Леннарда—Джонса с табличными значениями параметров [14]

$$U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (11)$$

$$\sigma = \begin{cases} 4.0 \text{ \AA}; & \varepsilon = \begin{cases} 190 \text{ K} & \text{CO}_2 - \text{CO}_2 \\ 132 \text{ K} & \text{CO}_2 - \text{N}_2. \end{cases} \end{cases} \quad (12)$$

Удобно перейти к новым параметрам

$$C_3^* = \frac{3\gamma}{\pi}, \quad C_m^*(N) = (4\pi N)^{m/3} C_m, \quad (13)$$

при этом C_3^* и C_m^* имеют одинаковые размерности [см^{-1}], первый параметр с точностью до множителя порядка единицы совпадает с полушириной.

Согласно (13), параметры оказываются зависящими от концентрации молекул, но это снимает явную зависимость $W(\Delta\nu)$ от N . Для двух предельных ситуаций — самоуширение ($x_s \gg x_f$) и уширение посторонним газом ($x_s \ll x_f$) в рассматриваемой области спектра расчетные формулы для поправок к лоренцовскому контуру линии упрощаются и приобретают вид

$$W(\Delta\nu) = \frac{\left[1 + \sqrt{1 + 4\Delta\nu^2 \frac{m-3}{m} \frac{C_m^{*6/m}}{C_3^{*2}}} \right]^2}{1 + \frac{m}{3} \frac{C_m^*}{C_3^*} R^{3-m}} \Phi(R), \quad (14)$$

$$R = \left(\frac{C_3^* + \sqrt{C_3^{*2} + 4\Delta\nu^2 \frac{m-3}{m} C_m^{*6/m}}}{8\pi N \Delta\nu} \right)^{1/3}. \quad (15)$$

Таким образом, для расчета спектра по новому контуру, кроме традиционной спектроскопической информации, необходимо знать два новых параметра — m и C_m .

Для их нахождения использовалась схема, основанная на следующей тенденции: увеличение m значительно сильнее увеличивает коэффициент поглощения на больших смещенных частотах. Строился график зависимости коэффициента поглощения от смещенной частоты. На графике наносились две точки, соответствующие экспериментальному $K(\nu)$ на минимальной и максимальной частотах, зарегистрированных в эксперименте для данной колебательно-вращательной полосы. Затем фиксировалось m (за нулевое приближение можно взять константу первого члена в мультипольном разложении межмолекулярного потенциала) и для него определялось C_m^{\max} , исходя из того, чтобы на $\Delta\nu = \gamma$ коэффициент поглощения, рассчитанный по методике, известной в литературе как «приближение одной сильной линии» [3], не выходил за пределы 10% от значения, даваемого лоренцовским контуром. Если рассчитанные с найденным C_m^{\max} коэффициенты поглощения превышали экспериментальные на двух указанных выше частотах, то расчет повторялся при меньших C_m , пока не достигались следующие ситуации: $K(\nu_{\min}) < K_{\text{эксп.}}$ и $K(\nu_{\max}) \geq K_{\text{эксп.}}$ или $K(\nu_{\min}) \leq K_{\text{эксп.}}$ и $K(\nu_{\max}) < K_{\text{эксп.}}$. Далее расчет проводился при больших m , проверялось, какое m дает лучшее приближение к эксперименту. Если оказывалось, что увеличенное m предпочтительнее, то расчет проводился с еще большим m . Рис. 1 поясняет методику нахождения параметров m и C_m на примере полосы 4.3 мкм в случае самоуширения. Крестиками обозначены значения коэффициента поглощения, найденные

в работе [4] для частот 2400 и 2550 см^{-1} . Три кривые соответствуют трем итерациям. Видно, что вариациями C_5 невозможно интерпретировать эксперимент; использование $m=10$ улучшает ситуацию, позволяя приблизиться к эксперименту на частоте 2400 см^{-1} , но расхождения на частоте 2550 см^{-1} остаются весьма значительными; увеличение m до 20 оказывается весьма удачным, дальнейшее увеличение m не улучшает резуль-

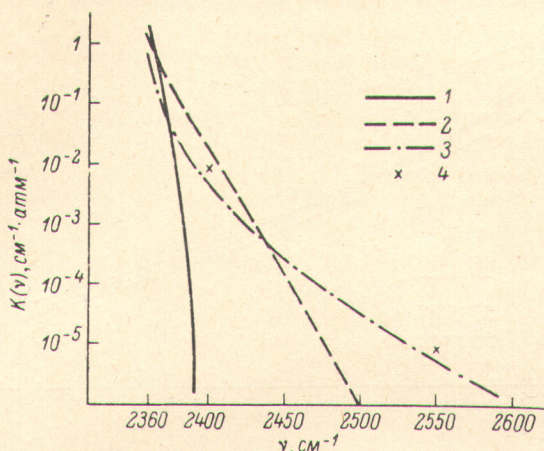


Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения от частоты в «приближении одной сильной линии» для полосы 4.3 мкм при различных значениях параметров.

1 — $m=5$, $C_5=0.03 \text{ см}^{-1}$; 2 — $m=10$, $C_{10}=8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$; 3 — $m=20$, $C_{20}=1.3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$; 4 — эксперимент. $\nu_0=2349.3 \text{ см}^{-1}$, $S=2700 \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$, $\gamma=0.07 \text{ см}^{-1}$, $T=300 \text{ К}$, $P=1 \text{ атм}$.

тат. Найденные по изложенной методике значения параметров, приведенные к концентрации молекул $N_0=2.687 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, даны в таблице.

На заключительном этапе проводился полинейный расчет периферии полос 4.3, 2.7 и 1.4 мкм с найденными значениями m и C_m . В полосе 4.3 мкм в P - и R -ветвях перехода 00^0-00^1 учитывалось 80 линий; в полосе 2.7 мкм для перехода $000-101$ — 39 линий и в полосе 1.4 мкм для перехода 00^0-00^3 — 61 линия. Согласно проведенным оценкам, остальные

Значения постоянных $C_m^* = (4\pi N_0)^{m/3} C_m$ (в см^{-1}) для разных полос ($N_0 = 2.687 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$)

Газ	Полоса, мкм		
	4.3	2.7	1.4
CO_2-CO_2 , $m=20$	$1.3 \cdot 10^{-10}$	$1.8 \cdot 10^{-10}$	$2.5 \cdot 10^{-10}$
CO_2-N_2 , $m=30$	$1.42 \cdot 10^{-17}$	$1.8 \cdot 10^{-17}$	$5.0 \cdot 10^{-18}$

линии полос дают пренебрежимо малый вклад, а учет их значительно увеличивает машинное время счета. Положения центров линий и интенсивности брались из атласа [15]. Для полуширин линий использовались средние значения: $\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2} = 0.07 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{\text{CO}_2-\text{N}_2} = 0.066 \text{ см}^{-1}$; контрольный расчет с полуширинами линий, меняющимися по полосе, согласно [4], показал, что вносимая ошибка не превышает 5% при минимальных значениях частот в полосе и резко уменьшается по мере ухода в ее крыло.

Результаты расчетов

На рис. 2 и 3 даны результаты расчетов коэффициента поглощения для случаев CO_2-CO_2 и CO_2-N_2 соответственно. Штрихпунктирные линии — данные расчетов в «приближении одной сильной линии», штриховые ли-

нии — результаты «полинейного» счета. Увеличение расхождения между этими кривыми при уменьшении частоты объясняется тем, что по мере приближения к полосе необходимо учитывать ее реальную структуру. На этих же рисунках сплошные кривые — результаты экспериментов [4]. Видно, что для полос 4.3 и 2.7 мкм ($\text{CO}_2\text{—CO}_2$) согласие расчетов и эксперимента весьма неплохое. Несколько хуже согласие в полосе 2.7 мкм

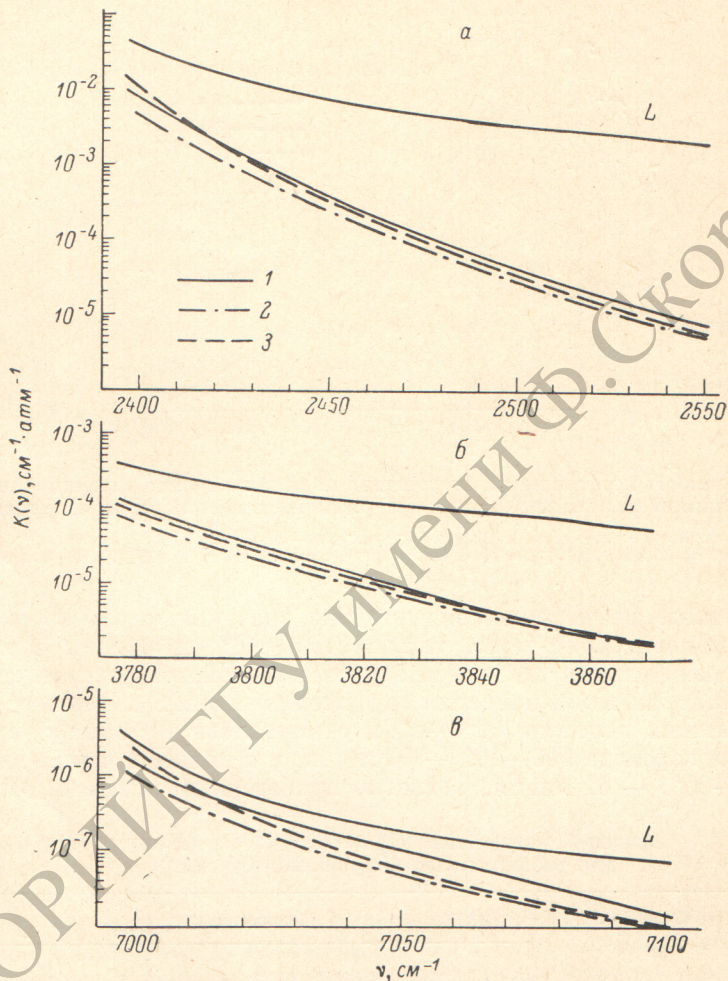


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения от частоты в случае $\text{CO}_2\text{—CO}_2$ для разных полос.

a — 4.3, *б* — 2.7, *в* — 1.4 мкм; 1 — эксперимент [4], 2 — расчет в «приближении одной сильной линии», 3 — полинейный расчет, L — расчет по лоренцовскому контуру.

($\text{CO}_2\text{—N}_2$); здесь на далекой периферии полосы (3850 см^{-1}) отклонение достигает 35%. К сожалению, в работе [4] не указаны погрешности как эксперимента, так и восстановленных нормализованных коэффициентов поглощения. Если для полосы 4.3 мкм данные работы [4] можно проконтролировать измерениями других авторов [3, 5-7], то в полосе 2.7 мкм (а также в полосе 1.4 мкм) имеется существенная неопределенность, поскольку, по мнению самих авторов [4], точность восстановления $K(\nu)$ весьма чувствительна к погрешности измерений пропускания. Здесь же на рис. 2 и 3 для сравнения приведены результаты расчетов с использованием лоренцовской формы линии. Видно, что в этом случае расчеты и эксперимент отличаются в несколько раз и даже на порядки.

Особый интерес представляет полоса 1.4 мкм. В случае $\text{CO}_2\text{—CO}_2$ измерения [4] охватывают диапазон частот 100 см^{-1} , при этом отклонения от эксперимента меняются от +50% на 7000 см^{-1} до -31% на

7100 см^{-1} . В случае $\text{CO}_2\text{—N}_2$ эксперимент проведен в значительно более узком диапазоне (6990—7010 см^{-1}), причем расхождение расчета и эксперимента весьма велико: расчет превышает эксперимент в 3.9 раза на частоте 6990 см^{-1} , в 1.6 раза на 7000 см^{-1} и составляет 0.82 от эксперимента на 7010 см^{-1} . Следует отметить специфику этой области. Измерения проводились вблизи групп сильных линий. Расстояние от канта полосы, где интенсивность линий всего на порядок меньше максимальной, до

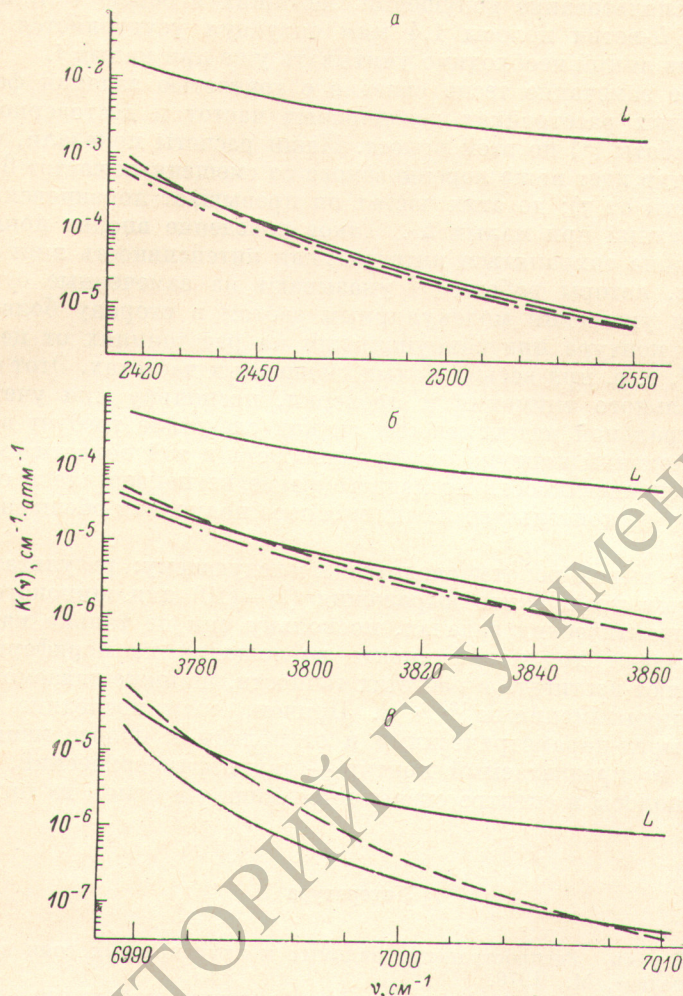


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения от частоты в случае $\text{CO}_2\text{—N}_2$ для разных полос.

a — 4.3, *б* — 2.7, *в* — 1.4 мкм. Обозначения те же, что и на рис. 2.

частоты 6990 см^{-1} составляет 1.61 см^{-1} , а расстояние до самой интенсивной в *R*-ветви линии — 7.93 см^{-1} (для сравнения: в крыле полосы 4.3 мкм расстояние от минимальной в эксперименте частоты 2400 см^{-1} до наиболее интенсивной линии 30 см^{-1} , причем интенсивность линий у канта меньше максимальной на несколько порядков). В связи с этим можно указать несколько возможных причин расхождений. Несмотря на то что использование столь упрощенной схемы нахождения параметров *m* и *C_m* дает вполне приемлемые результаты для первых двух полос, она нуждается в уточнении. На рис. 3, в отсутствует кривая расчетов в «приближении сильной линии», поскольку они теряли смысл: переход к полинейному счету менял результаты на ближней частоте на порядок. По этой причине для случая $\text{CO}_2\text{—N}_2$ параметр *m* специально не находился, а полагался равным 30.

Источником ошибок может служить исходная информация о ширинах линий. Перекрытие линий при больших j (порядка 40 и более) ограничивает возможности экспериментального их определения. Существующие теории [16] и расчеты на их основе дают предельное значение γ при больших j около 0.05 см^{-1} (при нормальных условиях). Однако теория [16] нуждается в уточнении, поскольку узкие линии формируются близкими столкновениями, т. е. межмолекулярными взаимодействиями на расстояниях, где использование допущений, лежащих в основе [16], проблематично. Для R -ветви полосы 1.4 мкм ситуация усугубляется тем, что перекрытие линий необходимо учитывать уже при малых j .

Сделанное замечание тесно связано с точностью задания формы линий при малых расстройках резонансных частот и достоверностью результатов работы [4] по этой полосе. Наши расчеты показали, что обобщенный контур идет ниже лоренцовского со смещенных частот $6-15 \text{ см}^{-1}$ (в зависимости от γ); до этих частот он превышает лоренцовский, переходя в последний при малых $\Delta\nu$. Такое поведение вполне понятно, поскольку должна сохраняться интегральная интенсивность линии. С другой стороны, авторы работы [4] указывают на замеченные отклонения контура при уширении молекулярным азотом в сторону более низких значений от контура при самоуширении на расстояниях от центра линии 0.5 см^{-1} , т. е. при весьма малых смещенных частотах. Этот факт требует пристального внимания и проверки, поскольку при учете сохранения интегральной интенсивности он как следствие требует весьма заметных отклонений контура от лоренцовского в той области смещенных частот, где справедливость последнего ранее не подвергалась сомнению. А именно это обстоятельство лежит в основе получения обобщенного контура линии.

Основной вывод работы сводится к следующему: результаты расчетов позволяют предложить выражения (2)—(10) для широкого использования в практических задачах, поскольку они не только качественно верно описывают ход коэффициента поглощения на периферии полос, но и позволяют достигать в расчетах точности, не ниже даваемой эмпирическими аппроксимациями [3, 6, 7]. Причем, если последние являются трех- и четырех-параметрическими и от полосы к полосе меняются все параметры, то предлагаемый контур — двухпараметрический, при этом положение полосы в спектре сказывается лишь на одном из них.

Литература

- [1] В. Е. Зуев. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере. «Сов. радио», М., 1970.
- [2] В. Е. Зуев, М. В. Кабанов. Перенос оптических сигналов в земной атмосфере (в условиях помех). «Сов. радио», М., 1977.
- [3] V. N. Winter, S. S. Silverman, W. S. Benedict. J. Quant. Spectr. Rad. Transf., 4, 527, 1964.
- [4] D. E. Vurch, D. A. Gruynak, R. R. Patty, Ch. E. Bartky. J. Opt. Soc. Am., 59, 267, 1969.
- [5] Э. С. Кузнецова, В. М. Осипов, М. В. Подкладенко. Опт. и спектр., 38, 36, 1975.
- [6] М. О. Буланин, В. П. Бульчев, П. В. Гранский, А. П. Коузов, М. В. Тонков. В сб.: Проблемы физики атмосферы, вып. 13, 14, 1976.
- [7] Н. И. Москаленко, О. В. Зотов, С. О. Мирумянц. Тез. докл. II Всес. симп. по молекулярной спектр. высокого и сверхвысокого разрешения, 56, Новосибирск, 1974.
- [8] А. П. Гальцев. Опт. и спектр., 37, 420, 1974.
- [9] А. П. Гальцев. Опт. и спектр., 39, 850, 1975.
- [10] М. В. Тонков, Н. Н. Филиппов. Опт. и спектр., 46, 249, 1979.
- [11] В. Е. Зуев, Л. И. Несмелова, С. Д. Творогов, В. В. Фомин. Препринт № 18, ИОА СО АН СССР, Томск, 1976.
- [12] Л. И. Несмелова, С. Д. Творогов, В. В. Фомин. Спектроскопия крыльев линий. «Наука», Новосибирск, 1977.
- [13] Г. В. Телегин, В. В. Фомин. Препринт № 26, ИОА СО АН СССР, Томск, 1979 г.

- [14] Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. ИЛ, М., 1961.
- [15] R. A. Mc Clatchey et al. Atmospheric absorption line parameters compilation. AFCRL—TR—73—0096, Environmental research papers, № 434.
- [16] С. J. Tsao, В. Curnutte. J. Quant. Spectr. Rad. Transf., 2, 41, 1962; С. Yamamoto, М. Tanaka, Т. Aoki. J. Quant. Spectr. Rad. Transf., 9, 371, 1969.

Поступило в Редакцию 29 октября 1979 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорини