

ИЗМЕРЕННЫЕ И РАССЧИТАННЫЕ ПАРАМЕТРЫ КОНТУРА ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ H₂O–CO₂ В СПЕКТРАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ 8600-9000 CM⁻¹

Петрова Т.М., Солодов А.М., Солодов А.А., Дейчули В.М., Дударёнок А.С., Лаврентьева Н.Н.

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск, Россия

e-mail: dudaryon@iao.ru, lnn@iao.ru, tanja@iao.ru

Коэффициенты уширения и сдвига спектральных линий H₂O–CO₂ необходимы при исследовании атмосфер планет, в которых диоксид углерода является основным газом. Измерения параметров линий выполнено на Фурье-спектрометре IFS 125 HR в области 8600–9000 см⁻¹. Для аппроксимации линий использовался модифицированный контур Фойгта, учитывающий зависимость уширения от скоростей сталкивающихся молекул. Расчеты были выполнены по полуэмпирическому методу, вращательное квантовое число J варьировалось от 0 до 20.

При изучении эволюции и свойств атмосфер ближайших к Земле планет из-за сильной вариативности их температур и давлений необходимо знание параметров контура спектральных линий водяного пара, уширенных давлением углекислого газа. Точность моделирования спектрального поглощения в углекислых атмосферах имеет первостепенное значение для восстановления количественных характеристик поглотителей (концентраций молекул) и атмосферных условий (температуры, давления). Углекислый газ является доминирующим в атмосферах Марса и Венеры [1]. Вертикальное распределение водяного пара в атмосферах важно для изучения эволюции и потерь воды на этих планетах.

Коэффициенты уширения линий водяного пара, индуцированного давлением углекислого газа, представлены в работах [2–9]: экспериментальные данные в спектральной области 2.7 мкм получены на Фурье спектрометре [4,9]. В [9] получены теоретические и экспериментальные коэффициенты уширения и сдвига линий в двух спектральных диапазонах – 2.7 мкм (3060–4370 см⁻¹) и 6 мкм (1350–2300 см⁻¹). В данной работе проведены измерения в спектральной области 8830 – 9000 см⁻¹. Расчетные значения полуширин линий получены в [2,3,9] по полуклассическому методу Робера-Бонами. В работе [7] для проведения вычислений применялся полуэмпирический подход [10], в котором параметры модели определяются из подгонки к экспериментальным значениям полуширин. В настоящей работе вычисления проводились также по полуэмпирическому методу.

Измерения ударных параметров линий поглощения молекулы воды, уширенных давлением углекислого газа, в спектральной области 8830 – 9000 см⁻¹ выполнены с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR (ИОА СО РАН, г. Томск). Регистрация спектров поглощения молекулы воды проводилась при пяти различных значениях давления CO₂ (0.092, 0.251, 0.394, 0.541 и 0.693 атм), давление паров воды менялось от 0.092 до 0.0123 мбар.

Измерения проводились при комнатной температуре и спектральном разрешении 0.01–0.012 см⁻¹. Для определения параметров линий поглощения молекулы воды использовалась процедура одновременной подгонки спектров, зарегистрированных при разных экспериментальных условиях, с помощью метода наименьших квадратов. Применялся профиль Фойгта, который учитывает зависимость уширения и сдвига от скоростей сталкивающихся молекул (квадратичный контур Фойгта, qSDV) [11,12]. Определялись следующие параметры спектральных линий: положение центра, интенсивность, коэффициенты самоуширения, уширения и сдвига, индуцированные давлением углекислого газа, и параметр, характеризующий зависимость уширения от скорости сталкивающихся молекул.

Для проведения вычислений уширения и сдвига линий H₂O-CO₂ использовался полуэмпирический метод, основанный на ударной теории уширения и модифицированный введением дополнительных параметров, определяемых с привлечением эмпирических данных. Необходимая в расчетах функция эффективности взаимодействий $P_l(\omega)$ представлена в виде произведения $P_l(\omega) = P_l^{ATK}(\omega)C_l(\omega)$, где $P_l^{ATK}(\omega)$ – функция эффективности в теории Андерсона-Тсао-Карнатта, $C_l(\omega)$ – поправочный фактор. Форма корректирующего фактора подбирается из анализа вращательной зависимости полуширин и сдвигов линий для определенной молекулярной системы. Для случая H₂O–CO₂ поправочный фактор имеет следующий вид

$$C_l(J) = \frac{c_1}{1 + c_2 \sqrt{J}}, \quad (1)$$

где c_1, c_2 – подгоночные параметры, определяемые из сравнения результатов вычислений с экспериментальными данными.

При рассмотрении взаимодействия молекул воды и углекислого газа главный вклад в уширение дает взаимодействие между дипольным моментом водяного пара (1.8549 Д для основного состояния) и квадрупольным моментом углекислого газа (4.02 ДÅ). Существенную роль играют индукционное и дисперсионное взаимодействия, а также электростатические взаимодействия более высоких порядков, в первую очередь квадруполь-квадрупольные взаимодействия ($Q_{bb}(\text{H}_2\text{O}) = -0.13$, $Q_{cc}(\text{H}_2\text{O}) = -2.50$, $Q_{aa}(\text{H}_2\text{O}) = 2.63 \text{ ДÅ}$, где a, b и c представляют собой оси инерции).

Детальный анализ был проведен для 50 линий R-ветви колебательно-вращательной полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, которая является наиболее сильной полосой в исследуемом спектральном диапазоне 8830-9000 см⁻¹. Экспериментальные (контур qSDV) и рассчитанные нами коэффициенты уширения линий водяного пара давлением углекислого газа в зависимости от $J'' + 0.5(J'' - K_a'')$ представлены на рисунке 1. Видно хорошее согласие данных и совпадение

вращательных зависимостей. Средне-квадратичное отклонение данных равно $0.0089 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$, что соответствует 5.7 %.

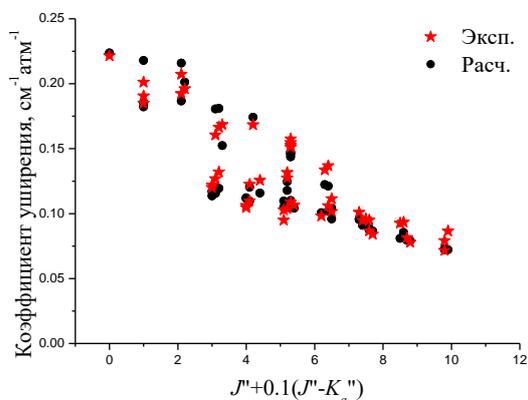


Рисунок 1 – Вращательная зависимость коэффициентов уширения линий поглощения $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$

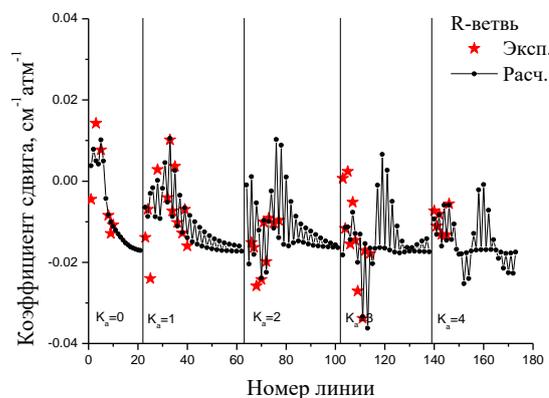


Рисунок 2 – Рассчитанные коэффициенты сдвига линий $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ для R-, P- and Q-ветвей полосы $\nu_1+\nu_2+\nu_3$

Вычисленные коэффициенты сдвига $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ для R-, P- and Q-ветвей полосы $\nu_1+\nu_2+\nu_3$ представлены на рисунке 2. Весь набор переходов для $K_a=1, 2, 3, 4$ до $J=20$ разбит на группы по K_a , в каждой группе переходы расположены по возрастанию J , четко прослеживается вращательная зависимость параметров.

Рассмотрена колебательная зависимость коэффициентов уширения линий: проведено сравнение экспериментальных полуширин линий, полученных в данной работе и в наших предыдущих публикациях, для полос перпендикулярного типа – полосы ν_3 [5], $\nu_2+\nu_3$ [7], $2\nu_2+\nu_3$, $\nu_1+\nu_3$ [6], $2\nu_1+\nu_3$, $\nu_1+2\nu_2+\nu_3$ [8]. На рисунке 3 видны одинаковые зависимости значений от вра-

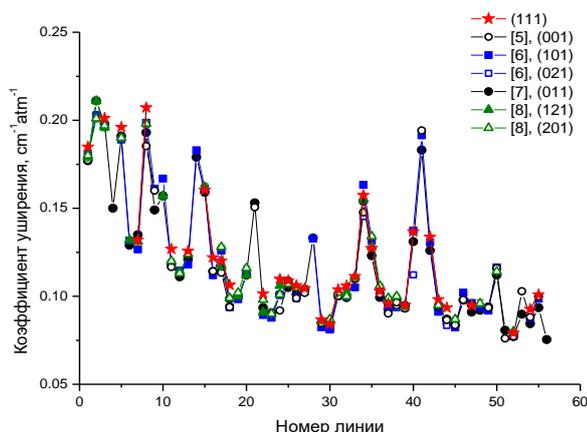


Рисунок 3 – Экспериментальные полуширины (контур qSDV) линий поглощения H_2O , полученные в данной работе и в работах [5–8], в скобках приведены колебательные квантовые числа верхнего состояния

щательных квантовых чисел для различных полос поглощения, причем номеру линии соответствует коэффициент уширения с одними и теми же значениями вращательных квантовых чисел верхнего и нижнего колебательных состояний.

В спектральной области 8600–9000 см^{-1} были определены коэффициенты уширения 50 наиболее сильных линий поглощения молекулы воды давлением углекислого газа в колебательно-вращательных полосах $\nu_1+\nu_2+\nu_3$, $2\nu_1+\nu_2$, $6\nu_2$, $\nu_1+3\nu_2$ и $3\nu_2+\nu_3$. Полученные с помощью модифицированного контура Фойгта (qSDV) коэффициенты уширения находятся в хорошем согласии с рассчитанными по полуэмпирическому методу.

Работа поддержана грантом РФФ № 24-22-00170.

1. Gorinov D.A., Eismont N.A., Kovalenko I.D., Abbakumov A.S., Bober S.A. Venera-D: A design of an automatic space station for Venus exploration // Solar System Research 2019. V. 53(7). P. 506-510.
2. Brown L.R., Humphrey C.M., Gamache R.R. CO₂-broadened water in the pure rotation and ν_2 fundamental regions // J. Mol. Spectrosc. 2007. V. 246. P. 1–21.
3. Gamache R.R., Neshyba S.P., Plateaux J.J., Barbe A., Regalia L., Pollack J.B. CO₂-broadening of water-vapor lines // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 170. P. 131–51.
4. Ducreux E., Grouiez B., Robert S., Lepere M., Vispoel B. et al. Measurements of H₂O broadened by CO₂ line-shape parameters: beyond the voigt profile // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2024. V. 323. 109026.
5. Deichuli V.M., Petrova T.M., Solodov A.A., Solodov A.M. Broadening and shift coefficients of water absorption lines induced by carbon dioxide pressure near 2.7 μm // Atmos. Ocean. Opt. 2022. V. 35. P. 634–8.
6. Deichuli VM, Petrova TM, Solodov AM, Solodov AA, Fedorova AA. Water vapor absorption line parameters in the 6760–7430 cm^{-1} region for application to CO₂-rich planetary atmosphere // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2022. V. 293. 108386.
7. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Deichuli V.M., Lavrent'eva N.N., Dudaryonok A.S. Measurements and calculations of CO₂-broadening and shift coefficients of water vapor transitions in the 5150–5550 cm^{-1} spectral region // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2023. V. 311. 108757.
8. Borkov Y.G., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A. Measurements of the broadening and shift parameters of the water vapor spectral lines in the 10,100–10,800 cm^{-1} region induced of carbon dioxide // J. Mol. Spectrosc. 2018. V. 344. P. 39–45.
9. Régalia L., Cousin E., Gamache R.R., Vispoel B., Robert S., Thomas X. Laboratory measurements and calculations of line shape parameters of the H₂O–CO₂ collision system // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2019. V. 231. P. 126–35.
10. Bykov A., Lavrentieva N., Sinitsa L. Semi-empiric approach of the calculation of H₂O and CO₂ line broadening and shifting // Molecular Physics, 2004. V. 102. P. 1653-1658.
11. Ngo N.H., Lisak D., Tran H., Hartmann J.-M. An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 2013. V. 129. P. 89–100.
12. Tran H., Ngo N.H., Hartmann J.-M. Efficient computation of some speed-dependent isolated line profiles // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf. 2013. V. 129. P. 199–203.