

**Федеральное государственное бюджетное учреждение «НПО «Тайфун»
Институт экспериментальной метеорологии**

На правах рукописи

Баранов Юрий Иванович

**Экспериментальное исследование индуцированного и континуального поглощения
ИК-радиации основными атмосферными газами**

Специальность 01.04.05 - оптика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Обнинск – 2014

Работа выполнялась:

На кафедре молекулярной спектроскопии физического факультета С.-Петербургского государственного университета, 1978-1980 гг.

В Институте экспериментальной метеорологии ФГБУ «НПО «Тайфун», 1995-2012 гг.

В Национальном институте стандартов и технологий (NIST), США, 2001-2011 гг.

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук, профессор
Константин Михайлович Фирсов,
Волгоградский Государственный Университет.

Доктор физико-математических наук, доцент
Александр Григорьевич Петрушин,
Национальный исследовательский ядерный
университет МИФИ Обнинский институт атомной
энергетики (НИЯУ МИФИ ИАТЭ)

Доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник,
Леонид Аркадьевич Сурин,
Институт спектроскопии Российской
академии наук (ИСАН), г. Троицк.

Ведущая организация:

Институт физики атмосферы Российской
академии наук, г. Москва.

Защита диссертации состоится 9 октября 2014 г. в 13 часов, на заседании диссертационного совета Д212.232.45 по защите кандидатских и докторских диссертаций при Санкт-Петербургском Государственном университете по адресу: 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская д. 1, Малый конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Горького СПбГУ.

Автореферат разослан «__» _____» 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
докт. физ.-мат. наук

В.С. Сухомлинов

1. Общая характеристика работы.

В настоящей работе представлены результаты лабораторного экспериментального исследования поглощения инфракрасного излучения основными атмосферными газами включая азот, кислород, водяной пар, углекислый и угарный газы. Объектами исследования являлись основные столкновительно-индуцированные полосы азота, кислорода и углекислого газа, континуальное поглощение водяным паром в окнах относительной прозрачности его спектра при 10 и 4 μm , а также поглощение в нескольких разрешенных полосах окиси и двуокиси углерода. Регистрация спектров проводилась в разное время на кафедре молекулярной спектроскопии физического факультета С.-Петербургского Государственного университета (1978-1980), в лаборатории атмосферной спектроскопии Института экспериментальной метеорологии (ИЭМ), ФГБУ «НПО «Тайфун» (1985-2012) и в Национальном институте стандартов и технологий в США (2001-2011). Обработка результатов измерений и подготовка публикаций выполнены в основном в ИЭМ, ФГБУ «НПО «Тайфун».

2. Краткое вступление в тему диссертации.

Линейчатые инфракрасные спектры поглощения молекулярных газов достаточно хорошо изучены к настоящему времени благодаря развитию вычислительной техники и спектрального приборостроения, в частности, благодаря созданию Фурье-спектрометров высокого разрешения. Результатом исследования являются параметры колебательно-вращательных линий, к которым относятся их интенсивность, положение в спектре, коэффициенты уширения и сдвига, а также теоретические модели, связывающие эти параметры со структурой молекул и динамикой их колебательно-вращательного движения. Основополагающие сведения о молекулярных спектрах и их связи со строением и симметрией молекул могут быть почерпнуты в широко-известных монографиях Г. Герцберга [1, 2]. Параметры линий поглощения скомпилированы в различных базах данных. Одной из наиболее известных и популярных среди пользователей является база данных HITRAN [3] <<http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN>>, включающая параметры спектральных линий более 40 присутствующих в атмосфере Земли молекулярных газов и предназначенная для численного моделирования спектров в условиях, близких к атмосферным.

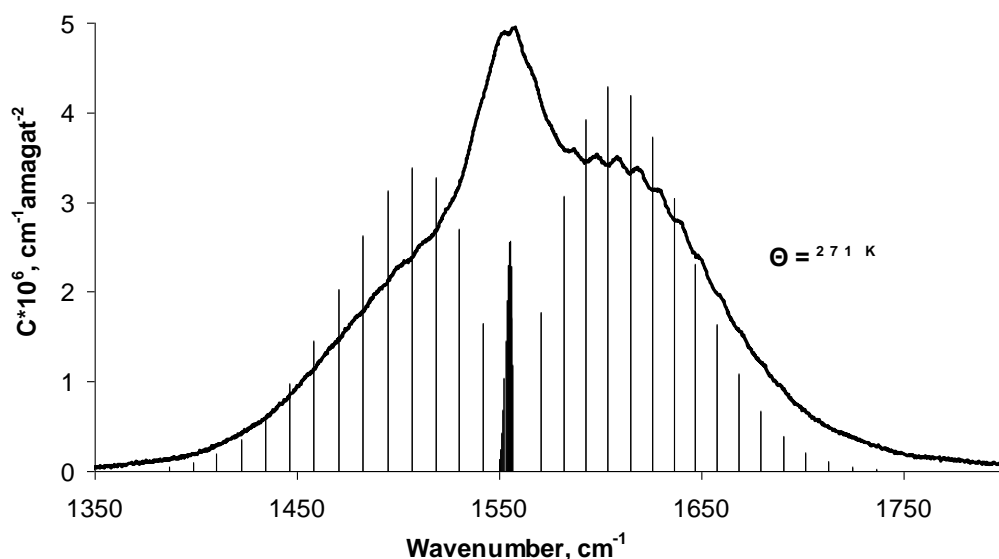


Рис. 1. Полученный в настоящей работе профиль основной СИПИИ кислорода при температуре 271 К. Вертикальные линии показывают структуру спектра для правил отбора $\Delta J = 0, \pm 2$.

Индукцированные (континуальные) полосы поглощения наблюдаются в ряде случаев, когда вращательные или колебательно-вращательные переходы для изолированных молекул оказываются запрещены в силу свойств симметрии волновых функций. Это, в первую очередь, индуцированные спектры двухатомных гомоядерных молекул H_2 , O_2 и N_2 , а так же некоторых многоатомных молекул с высокой симметрией равновесных конфигураций: CO_2 , CH_4 , C_2H_2 и др. В качестве примера на Рис. 1 воспроизведен контур основной **столкновительно-индуцированной полосы поглощения** (СИПП) кислорода.

Профили индуцированных полос, как видно из рисунка, являются достаточно гладкими (континуальными), хотя и содержат в некоторых случаях (O_2 , N_2) слабую волнообразную структуру, происхождение которой является в настоящее время предметом дискуссии. Возникновение индуцированных спектров связывается с нарушением свойств симметрии состояний поглощающей молекулы под воздействием молекул окружения в ходе парных столкновений. Столкновительно-индуцированным спектрам молекул в газовой фазе посвящены монографии Л. Фроммхольда [4] и Ж.-М. Артмана и др. [5]. Характерной особенностью столкновительно-индуцированного спектра является квадратичная зависимость коэффициента поглощения K от плотности газа ρ .

$$K(\nu, \Theta) = -\ln T(\nu, \Theta)L^{-1} = C(\nu, \Theta)\rho^2. \quad (1)$$

Здесь ν - волновое число, Θ - температура газа, T - монохроматическое пропускание образца при толщине поглощающего слоя - L , C - бинарный коэффициент поглощения. Для смеси двух газов (азота и кислорода, например) коэффициент индуцированного поглощения складывается из трех частей:

$$K(\nu, \Theta) = C_s(\nu, \Theta)\rho_s^2 + C_{sf}(\nu, \Theta)\rho_s\rho_f + C_f(\nu, \Theta)\rho_f^2, \quad (2)$$

где бинарный коэффициент $C_{sf}(\nu, \Theta)$ описывает взаимное влияние газов на поглощение в области их индуцированных полос. Соотношения (1, 2) записаны в бинарном приближении, когда спектральными проявлениями одновременного взаимодействия трех и более молекул можно пренебречь.

Континуум водяного пара (the water vapor continuum) – исторически сложившееся название экспериментально наблюдаемого избыточного поглощения (extra-absorption) в полосах и окнах прозрачности спектра H_2O , по сравнению с результатом полинейного (line by line) расчета с контуром Лоренца и параметрами линий из существующих баз данных. В общепринятом определении [6] коэффициент континуального поглощения $C_s(\nu, \Theta)$ **вычисляется** как разность между экспериментально измеренным коэффициентом поглощения $K(\nu, \Theta)$ и результатом полинейного (line by line) расчета:

$$C_s(\nu, \Theta) = K(\nu, \Theta)\rho_s^{-2} - \rho_s^{-1} \sum_i \frac{S_i(\Theta)}{\pi} \left(\frac{\gamma_i(P, \Theta)}{(\nu - \nu_i)^2 + \gamma_i^2(P, \Theta)} - \frac{\gamma_i(P, \Theta)}{(25 - \nu_i)^2 + \gamma_i^2(P, \Theta)} \right), \quad (3)$$

где ν_i , $S_i(\Theta)$ и $\gamma_i(P, \Theta)$ - соответственно положение, интенсивность и зависящая от давления газа - P и температуры - Θ полуширина i -ой линии поглощения. Суммирование ведется по всем линиям в диапазоне $\nu \pm 25 \text{ см}^{-1}$. Особенность расчета заключается в «обнулении» коэффициента поглощения в каждой линии на границе $\nu_i \pm 25 \text{ см}^{-1}$ путем вычета из контура Лоренца его же значения в точке $\nu_i + 25 \text{ см}^{-1}$. Рис. 2 представляет фрагмент спектра поглощения водяного пара в области окна прозрачности $10 \mu\text{m}$. В данном масштабе шкалы абсцисс линии поглощения выглядят как направленные вверх острые пики, тогда как при растяжении шкалы они принимают обычную колоколо-образную форму. Рис. 2 демонстрирует достаточно плавный спектральный ход континуума, так что было вполне естественным предположить, что он образован далекими крыльями интенсивных линий водяного пара, относящихся к чисто вращательной ($20 - 400 \text{ см}^{-1}$) и колебательно-вращательной полосе ν_2 ($1400 - 1800 \text{ см}^{-1}$). Интенсивности индуцированного (Рис. 1) и

континуального (Рис. 2) поглощения достаточно слабы и их лабораторные измерения проводятся, как правило, в газе высокой плотности и (или) с использованием многоходовых кювет, создающих протяженный поглощающий слой. Более детальная информация о методах и технических средствах исследований приведена ниже, в разделе 9 автореферата.

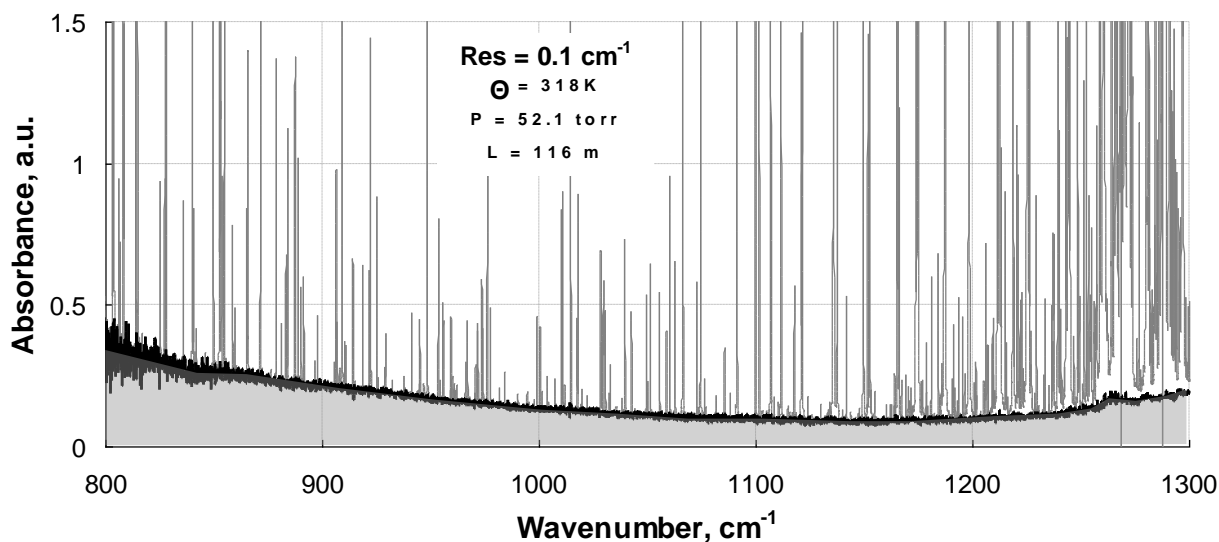


Рис. 2. Фрагмент спектра поглощения водяного пара в области окна прозрачности 10 μm . Окрашенная зона представляет континуум водяного пара.

3. Актуальность темы диссертации определялась в первую очередь недостатком надежных, полученных в широком диапазоне температур экспериментальных данных о столкновительно-индуцированных спектрах основных атмосферных газов и континууме водяного пара. Такие результаты востребованы при решении ряда практических задач в физике и оптике атмосферы (см. раздел 4). Следует отметить так же их важность для совершенствования методов теоретического моделирования индуцированных спектров, и для решения проблемы интерпретации континуума водяного пара, в частности. Эта проблема в общем виде сформулирована в работе Баранова и Лафферти [7]. Сам факт существования индуцированных спектров ведет к логичному выводу о том, что индуцированная «под-полоса» сходной физической природы существует, как **естественная компонента** любой разрешенной полосы, и эта компонента не связана с дискретными линиями колебательно-вращательных переходов. Данное обстоятельство было положено в основу рассмотренного авторами [7] предположения о значительной роли **столкновительно-индуцированного поглощения**¹ в формировании континуума. Однако в целом, возможный вклад этого типа поглощения в профили других разрешенных полос остается в настоящее время практически неизученным. В большинстве публикаций контур разрешенной полосы рассматривается как суперпозиция образующих ее линий со специальной формой их «близких» и «далеких крыльев» (см. например [8] и цитированную там литературу), хотя в рамках современной теории [9-11] установлено, что коэффициент поглощения не может быть представлен в виде простой суммы вкладов отдельных линий в силу эффекта их интерференции (line mixing). Создание теории [9-11] стало серьезным шагом вперед в понимании механизмов формирования контуров полос поглощения в спектрах молекулярных газов. Однако проблема определения роли не связанной с линиями

¹ Здесь и ниже под этим термином понимается не связанная с линиями разрешенных переходов компонента полос поглощения молекулярных газов. По мнению автора спектральные проявления стабильных димеров также не следует смешивать со столкновительно-индуцированным поглощением. Роль димеров водяного пара в формировании континуума обсуждается в автореферате в разделе, посвященном Главе 7 диссертации.

столкновительно-индуцированной компоненты разрешенной полосы, в указанных работах не рассматривалась. Представленные в диссертации результаты существенно расширяют экспериментальный базис в теоретическом изучении этой проблемы и, несомненно, имеют важное значение для ее решения. Эти обстоятельства и определяют актуальность темы диссертации.

4. Практическая значимость настоящей работы заключается в том, что СИПП основных атмосферных газов и особенно континуум водяного пара играют важную роль в переносе ИК-излучения в земной атмосфере, и как следствие – в формировании теплового баланса и климата планеты [12-14]. (Поглощение и рассеяние излучения атмосферным аэрозолем [15] также важно в радиационных процессах, но в настоящей работе не рассматривается.) Полученные экспериментальные данные по континуальному поглощению в чистом водяном паре и его смеси с азотом имеют чрезвычайную практическую значимость на фоне их существенного отличия от широко используемой в прикладных расчетах полуэмпирической модели континуума MT_CKD [16] (см. также <http://www.rtweb.aer.com>). Применение дистанционных и спутниковых средств исследования атмосферы Земли и подстилающей поверхности, таких, как ИК-спектро-радиометры или тепловизоры, так же требует все более точных данных о коэффициентах континуального поглощения и их температурной зависимости.

Между тем, экспериментальное исследование СИПП основных атмосферных газов имеет важное значение не только в физике земной атмосферы, но и в физике некоторых астрономических объектов, обладающих газообразными атмосферами. Это спутник Сатурна - Титан, с достаточно плотной атмосферой состоящей из азота, а также Венера и Марс, атмосферы которых состоят в основном из углекислого газа. В обобщенном смысле исследование столкновительно-индуцированного поглощения важно для физики более широкого ряда астрономических объектов с атмосферами, в состав которых входят водород, метан или некоторые атомарные¹ газы. В недавно опубликованной работе [12], анонсируется включение в специальный раздел компиляции HITRAN новых экспериментальных данных по индуцированному поглощению в основных полосах азота и кислорода, полученных, в том числе, с участием автора диссертации, что является веским подтверждением практической значимости настоящей работы.

5. Целью работы являлось получение новых и более точных экспериментальных данных о континуальном и столкновительно-индуцированном поглощении ИК-радиации основными атмосферными газами как для повышения качества моделирования радиационных процессов в атмосферах Земли и других астрономических объектов, так и для развития экспериментального базиса в теоретическом исследовании профилей молекулярных спектров. Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

Записаны спектры поглощения в области основных индуцированных полос азота, кислорода углекислого газа и смеси O_2+CO_2 в широком диапазоне температур. Определены температурные вариации профилей полос и их интегральных интенсивностей. Исследовано взаимное влияние кислорода и углекислого газа на их индуцированное поглощение.

Записаны спектры и определены бинарные коэффициенты континуального поглощения в чистом водяном паре и в смеси H_2O+N_2 в области окон прозрачности атмосферы 10 и 4 μm при различных температурах. Результаты измерений сопоставлены с данными из других источников и с моделью континуума MT_CKD.

Записаны спектры и получены бинарные коэффициенты поглощения в смеси H_2O+CO_2 в доступных для измерений спектральных диапазонах и микроокнах прозрачности.

¹ Атомарные газы имеют индуцированный (трансляционный) спектр поглощения в дальней ИК области.

Измерены бинарные коэффициенты поглощения в микроокнах прозрачности R-ветви и в высокочастотных крыльях некоторых полос окиси и двуокиси углерода.

Выполнен совокупный анализ полученных результатов и выработаны предложения и заключения по существу сформулированной в разделе 3 научной проблемы.

6. Научная новизна работы заключается в следующем:

- Зарегистрированы спектры индуцированного поглощения азота и кислорода в ранее не исследованных диапазонах температур. Показано, что температурная зависимость интегральных интенсивностей СИПП имеет параболический характер с пологим минимумом при около-комнатной температуре.

- Разработан и апробирован метод обработки экспериментальных данных, основанный на расчете и удалении из зарегистрированных спектров интерферирующих структур, и позволивший впервые выделить не наблюдавшиеся ранее полосы поглощения низкочастотной компоненты Ферми-триады $2(\nu_1, 2\nu_2)_{III}$ углекислого газа при 2544 см^{-1} и локализованную на крыле низкочастотной компоненты Ферми-диады «горячую» полосу $(\nu_1+\nu_2)_{II} - \nu_2$ стабильного димера углекислого газа при 1264.3 см^{-1} .

- Обнаружено чрезвычайно сильное влияние углекислого газа на интенсивность индуцированного поглощения в области основной полосы кислорода, так что интегральная интенсивность $S_{O_2+CO_2}^{1\leftarrow 0}$ оказывается приблизительно в пять раз больше интенсивности этой полосы $S_{O_2+O_2}^{1\leftarrow 0}$ в чистом кислороде. Впервые обнаружена полоса поглощения стабильного димера $O_2...CO_2$, локализованная около волнового числа 1555 см^{-1} .

- Впервые зарегистрирована и выделена основная полоса поглощения азота, индуцированная столкновениями с молекулами водяного пара. Подобно случаю кислорода, приближенная оценка ее интегральной интенсивности $S_{N_2+H_2O}^{1\leftarrow 0}$ в 14 раз превосходит интенсивность $S_{N_2+N_2}^{1\leftarrow 0}$ этой полосы в чистом азоте.

- Сформулирована научная проблема (раздел 3), касающаяся роли столкновительно-индуцированного поглощения в формировании континуума водяного пара и контуров разрешенных полос, и объединяющая исследование индуцированных и разрешенных спектров в единое научное направление в рамках молекулярной спектроскопии.

- Представлены и проанализированы факты в поддержку предложенной интерпретации континуума водяного пара в окнах относительной прозрачности спектра H_2O , как преимущественно столкновительно-индуцированного поглощения.

7. Основные положения, выносимые на защиту.

1. Результаты измерений (бинарные коэффициенты и абсолютные интегральные интенсивности) столкновительно-индуцированного поглощения в ИК-спектрах азота, кислорода, углекислого газа и смеси O_2+CO_2 в широком диапазоне температур.
2. Метод цифровой обработки спектров (алгоритмы, программное обеспечение и результаты применения), заключающийся в расчете и удалении вращательной структуры интерферирующих полос.
3. Результаты измерений континуума водяного пара в чистом H_2O и в смесях H_2O+N_2 и H_2O+CO_2 при различных температурах.
4. Вывод о необходимости существенной корректировки широко используемой в практических задачах модели континуума МТ_СКД.
5. Интерпретация континуума в окнах прозрачности спектра H_2O , как преимущественно столкновительно-индуцированного спектра водяного пара.

8. Апробация результатов.

Результаты настоящей работы докладывались:

- на шести Интернациональных симпозиумах по молекулярной спектроскопии. Колумбус, Огайо, США, 2002-2004, 2006, 2007, 2009 гг., <<http://molspect.chemistry.ohio-state.edu>>.

- на трех международных конференциях по базе данных HITRAN, Бостон (Гарвард), Массачусетс, США, 2002, 2004, 2006 гг., <<http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN>>.

- на 21 Международной конференции по Молекулярной спектроскопии высокого разрешения, Прага, Чехия, 2008 г.

- на специальной научной конференции «Вода в газообразной фазе». The Royal Society Theo Murphy International Scientific Meeting, Кавли, Великобритания, 2011 г.

- на 12 и 17 Международных симпозиумах по молекулярной спектроскопии высокого разрешения, High-Rus. Петергоф, 1996 г., Зеленогорск, Ленинградская обл., 2012 г.

- на научных семинарах кафедры молекулярной спектроскопии физического факультета С.-Петербургского государственного университета, С.-Петербург, 2009, 2011, 2012 гг.

- на научных семинарах Института физики атмосферы РАН, 2010 г.

- на научных семинарах Института экспериментальной метеорологии и заседаниях Ученого совета ФГБУ «НПО «Тайфун», Обнинск 2004, 2008, 2011, 2012 гг.

9. Объем, структура и краткое содержание диссертации.

Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 203 стр., включая 82 рис., 13 табл., библиографию из 170 наименований.

Во **Введении** дано краткое вступление в тему диссертации, сформулированы основные положения, определяющие ее научную актуальность и практическую значимость, определены цели работы. Приводятся положения, выносимые на защиту, сведения об апробации результатов исследования и список основных публикаций автора.

Первая глава представляет собой обзор ключевых работ в экспериментальных и теоретических исследованиях по теме диссертации. О спектрах поглощения в области основных колебательных частот кислорода (1556 см^{-1}) и азота (2331 см^{-1}) впервые сообщается в статье Кроуфорда и др. [17] в 1949 г. Позднее, в 1961 г. [18] было измерено индуцированное поглощение O_2 и N_2 в области чисто вращательных переходов ($30\text{--}90\text{ см}^{-1}$). С тех пор, в связи с прогрессом в технике спектроскопии многие исследовательские группы в мире снова возвращались к этой проблеме, проводя новые измерения и сообщая все более точную и детальную информацию о форме (контуре) индуцированных спектров и их температурной зависимости. Здесь следует упомянуть исследования Лонга и др. [19, 20], в которых были впервые обнаружены слабые следы структуры в виде волновой модуляции профиля в области «плеч» СИПП азота и кислорода (см. Рис. 1). Интерпретация этих структур до настоящего времени остается противоречивой.

Спектр поглощения углекислого газа в области Ферми-диады ($\nu_1, 2\nu_2$) (1340 см^{-1}) [21] представляет собой суперпозицию нескольких столкновительно индуцированных и разрешенных полос CO_2 . Кроме того в этом спектре отчетливо наблюдаются две полосы, принадлежащие стабильному димеру $(\text{CO}_2)_2$. До начала работ в рамках данной диссертации выделение «чистых» профилей индуцированного и «димерного» спектра путем исключения вкладов разрешенных полос углекислого газа и примесей не проводилось. Опубликованные в литературе (см., например [21, 22]) оценки интегральных интенсивностей индуцированного поглощения были основаны на численном выделении компоненты с квадратичной зависимостью от плотности газа.

В этой главе (раздел 1.2) приводится также краткий обзор экспериментальных и теоретических исследований контуров линий в разрешенных полосах молекулярных газов. Как отмечено выше, эти исследования имеют прямое отношение к теме диссертации.

Хорошо известно, что при давлениях газа близких к атмосферному форма линий вблизи их центров хорошо описывается контуром Лоренца. Так же хорошо известно, что на периферии отклонение реальных профилей от контура Лоренца становится радикальным, что, пожалуй, наиболее ярко было продемонстрировано в работах Винтерса и др. [23], и Берча и др. [24]. Авторы исследовали поглощение ИК-радиации в высокочастотных крыльях полос ν_3 и $3\nu_3$ CO_2 за «кантами» (границами распределения вращательной структуры) R-ветвей при $\nu \geq 2397 \text{ см}^{-1}$ и $\nu \geq 6990 \text{ см}^{-1}$, соответственно. Это поглощение традиционно и, в общем, логично рассматривалось как совокупный вклад «далеких крыльев» линий и оказалось по данным измерений значительно, на сотни процентов ниже результатов расчета с контуром Лоренца. На этом основании были сделаны выводы о «суб-лоренцовском» характере «далеких крыльев» линий в спектрах углекислого газа. Аналогичные результаты были получены позже (в том числе и автором) при исследовании контуров полос окиси углерода и закиси азота (см. обзор М. О. Буланина и др. [11]). Наблюдаемые факты объяснялись теоретически необходимостью учета при моделировании контуров линий и полос «конечной длительности соударений» и (или) эффектов «интерференции линий (line mixing)» [9, 11].

Впервые предположение о существовании *континуума водяного пара* в термальном окне прозрачности атмосферы 8 – 12 μm было сделано в 1938 г. в работе Эльзассера [25] на основе сопоставления радиационных потоков в атмосфере с численными модельными оценками поглощения в полосах H_2O . Многолетняя история изучения континуума достаточно подробно отражена в недавно вышедшем обзоре Шайна и др. [26].

Основу в экспериментальных исследованиях континуума водяного пара составляют лабораторные измерения при строго контролируемых условиях. Из-за относительной слабости континуального поглощения измерения проводятся с помощью многоходовых кювет, сконструированных по классической схеме Уайта [27] или ее разновидностям. В классическом варианте многоходовая кювета оптически согласуется со спектрометром [28]. В случае использования различных типов лазерных источников излучения (CO_2 -, CO -, HF -, DF -лазеры или диодные лазеры) спектрометр играет вспомогательную роль при контроле длины волны излучателя или не требуется вообще. Альтернативный, не связанный с использованием многоходовых кювет, способ исследований слабого поглощения в газах основан на применении высокочувствительных устройств – спектрофонов (см., например, [29]). Как правило, использованные в исследованиях континуума многоходовые кюветы и спектрофоны являлись результатом оригинальных конструкторских разработок участников научных коллективов. Сравнительно недавно в измерениях континуума водяного пара был применен высокочувствительный метод CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy) [30].

Одним из наиболее значимых ранних экспериментальных исследований континуума является вышедшая в 1970 г. работа Бигнела [31]. Коэффициенты поглощения были измерены с использованием диффракционного спектрометра с разрешением лучше 2 см^{-1} и многоходовой кюветы, создающей слой около 500 м при базовой длине 15.5 м. Автор приводит коэффициенты поглощения $C_{h_{2o-h_{2o}}}$ и $C_{h_{2o-n_2}}$ в области 4 μm и 9 – 21 μm в сравнении с данными из других источников. По результатам измерений при температурах от 21 до 45 С был впервые сделан вывод о **сильной отрицательной температурной зависимости** величины $C_{h_{2o-h_{2o}}}$.

В начале 70-х годов интенсивность изучения континуального поглощения ИК-радиации водяным паром в термальном окне прозрачности атмосферы 10 μm значительно возрастает. Причиной этого становится, в частности, создание CO_2 -лазеров с перспективой их использования в прикладных атмосферных исследованиях и в разработках военного назначения. Спектр генерации CO_2 -лазера расположен в области 10 μm и континуум водяного пара является важным фактором, определяющим ослабление излучения этого лазера атмосферным воздухом. Особое место в экспериментальном изучении континуума водяного пара занимают в эти годы работы Берча и его коллег. Используя две 1 м и 29 м многоходовые кюветы, сопряженные с диффракционным и призмным спектрометрами

[28], этот научный коллектив провел измерения континуума в широких спектральных интервалах и при различных температурах (см., например, [32, 33]). Полученные результаты были положены в основу разработки модели СКД [16], как наиболее надежные из существовавших в то время. Само появление модели, широко востребованной в прикладных задачах, стало знаковым событием в истории исследования континуума [26]. Значительный вклад представляют также работы, выполненные под руководством проф. В. Н. Арэфьева в 1975 – 1985 гг. с использованием уникальной многоходовой кюветы с базовой длиной 50 м [34, 35]. Это устройство, создающее поглощающий слой протяженностью до 3 км, в сочетании с перестраиваемым CO₂-лазером, позволило провести обширный цикл измерений, признанных в международном спектроскопическом сообществе и положенных в основу альтернативной полуэмпирической модели континуума водяного пара. Следует отметить также важные результаты лабораторных измерений континуума в окне прозрачности 4 мкм Уоткинсом и др. [36]. Авторы использовали в опытах многоходовую кювету с базой 21 м и эффективным поглощающим слоем 1521 м и перестраиваемый DF-лазер с переходами в области 2471 – 2863 см⁻¹, как источник излучения. Опубликованные результаты заметно отличались от данных Берча и коллег [32, 33], однако этот факт долгое время оставался без внимания.

В теоретическом исследовании профилей полос в молекулярных спектрах [9] обычно используется базовое соотношение:

$$K(\omega) = \frac{2\pi\omega N_0}{\hbar c} \left(1 - \exp \left\{ -\frac{\hbar\omega}{k\Theta} \right\} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \{ -i\omega t \} F(t) dt, \quad (4)$$

связывающее спектральную зависимость коэффициента поглощения $K(\omega)$ с зависящей от времени автокорреляционной функцией дипольного момента $F(t) = \langle \mu(0), \mu(t) \rangle$. В формуле (4) $\omega = 2\pi\nu$ – угловая частота, ν – волновое число, N_0 – число Лошмидта, $\mu(t)$ – оператор дипольного момента в представлении Гейзенберга, а угловые скобки означают усреднение по статистическому ансамблю молекул. Анализ свойств функции $F(t)$ на основе существующих модельных представлений о динамике и механизмах межмолекулярных взаимодействий лежит в основе большинства частных теоретических решений по проблеме контуров разрешенных полос в молекулярных спектрах.

Однако теоретическое моделирование столкновительно-индуцированных полос проводится обычно с использованием классического электростатического индукционного механизма [37], когда рассматриваются электрические моменты, наведенные на поглощающей молекуле полем молекулы-партнера. Эти индуцированные моменты являются сложной функцией тензоров поляризуемости и мультипольных моментов обеих молекул. Использование механизмов мультипольной индукции дает удовлетворительный результат при моделировании спектров водорода, азота, кислорода и смеси N₂+O₂ в среднем и далеком инфракрасных диапазонах [4, 38]. Однако они, не являются исчерпывающим. В рамках этих механизмов не удается объяснить наличие волнообразной модуляции профилей основных индуцированных полос поглощения азота и кислорода в области их «плеч» (см. Рис. 1).

Во второй главе диссертации приведено описание трех экспериментальных установок, использованных в работе в разные периоды времени. Все они построены по классической схеме, показанной на Рис. 3. Пучок излучения, выходящий из интерферометра (монохроматора) (1) через окно (о) направляется на объективное зеркало (С) многоходовой кюветы с помощью плоского (пз) и сферического (сз) зеркал. Выходящий из кюветы пучок излучения направляется симметричной оптической схемой в блок приемника излучения (4) и фокусируется внеосевым эллиптическим зеркалом (эз) на чувствительный элемент детектора (д). Зеркала оптической схемы устанавливаются внутри герметичного корпуса кюветы. Как правило, это металлический цилиндр, закрытый с торцов фланцами. Для проведения

исследований при различных температурах корпус оснащается «рубашкой» (внешний цилиндр) или «змеевиком», через которые прокачивается хладагент или разогревающая жидкость.

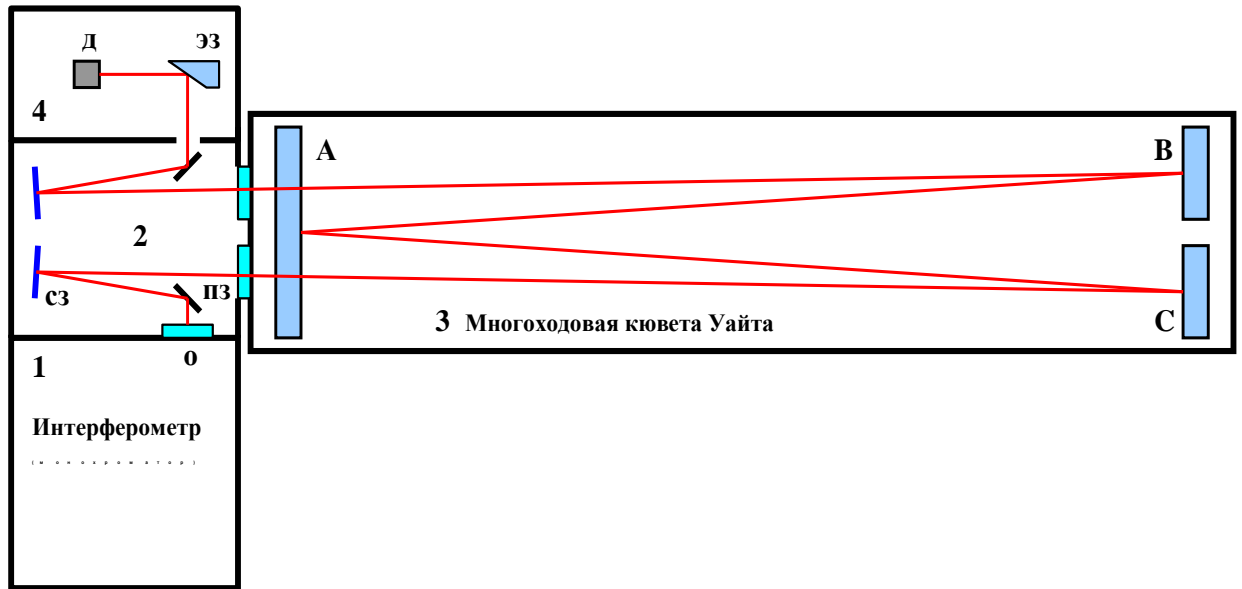


Рис. 3. Типичная схема экспериментальной установки, состоящей из спектрометра и многоходовой кювета. 1 - интерферометр (монокроматор), 2 - блок согласующей оптики, 3 – многоходовая кювета с оптической схемой Уайта, 4 – блок приемника излучения.

Конструкции кювет, включая способы установки зеркал, механизмы и приводы их юстировки чрезвычайно многообразны и являются результатом оригинальных разработок участников научных коллективов. На Рис. 4 показан общий вид установки, состоящей из Фурье-спектрометра WOMEM DA3-002 и многоходовой газовой кюветы с базой 2 м.

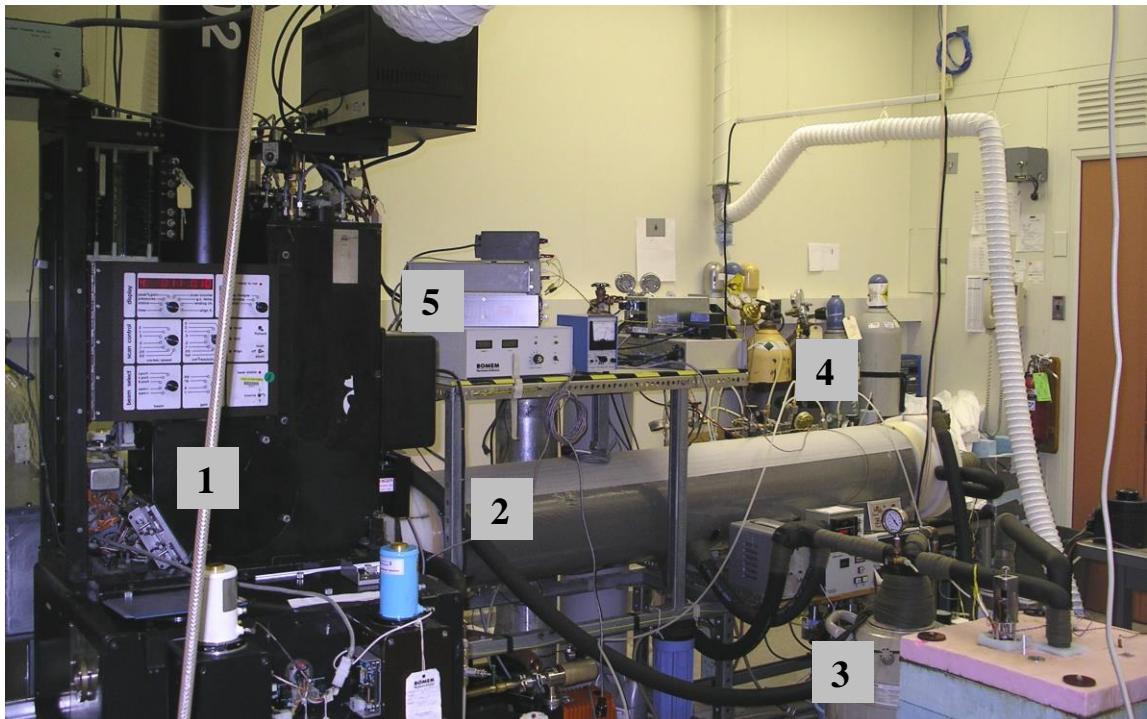


Рис. 4. Общий вид экспериментальной установки. 1 – Фурье-спектрометр WOMEM DA3-002, 2 - многоходовая газовая кювета, 3 – элементы системы охлаждения/разогрева, 4 - элементы системы пробоподготовки, 5 – контрольно-измерительные приборы.

Установка создавалась в начале 1990-х годов и к началу настоящей работы в 2001 г. требовала реконструкции в связи с выявленными в ходе эксплуатации техническими проблемами. Первая из них заключалась в значительной разъюстировке оптической схемы при заполнении кюветы газом до давления в несколько атм. Причиной этого было неудачное техническое решение по установке оптической скамьи внутри корпуса кюветы. Вторая проблема заключалась в разгерметизации кюветы при ее охлаждении в диапазоне температур ниже -30°C , вызванной потерей эластичности (затвердеванием) уплотняющих резиновых колец (O-rings). В ходе реконструкции эта проблема была решена заменой материала уплотнений и сокращением их числа, что позволило доводить температуру кюветы до -80°C . Значительные изменения были внесены в систему обеспечения температурного режима кюветы, рассчитанную изначально на работу при температурах ниже комнатной. Эти изменения заключались не только в замене хладагентов (метанол/этанол) в циркуляционных контурах на теплоноситель (этиленгликоль/вода), но и в установке электронагревателя с системой термостабилизации. В ходе реконструкции циркуляционная система была тщательно опресована. Все ее элементы были покрыты усиленным слоем теплоизоляции, что важно для работы при минимальных (-80°C) и максимальных ($+90^{\circ}\text{C}$) температурах.

Серьезную проблему в ИК-спектроскопии молекулярных газов представляет наличие примесей. Зачастую она не решается просто использованием в эксперименте дорогостоящих газов высокой степени очистки (ultra-high purity). Для удобства работы кювета была оснащена газовой системой пробоподготовки, схема которой приведена на Рис. 5.

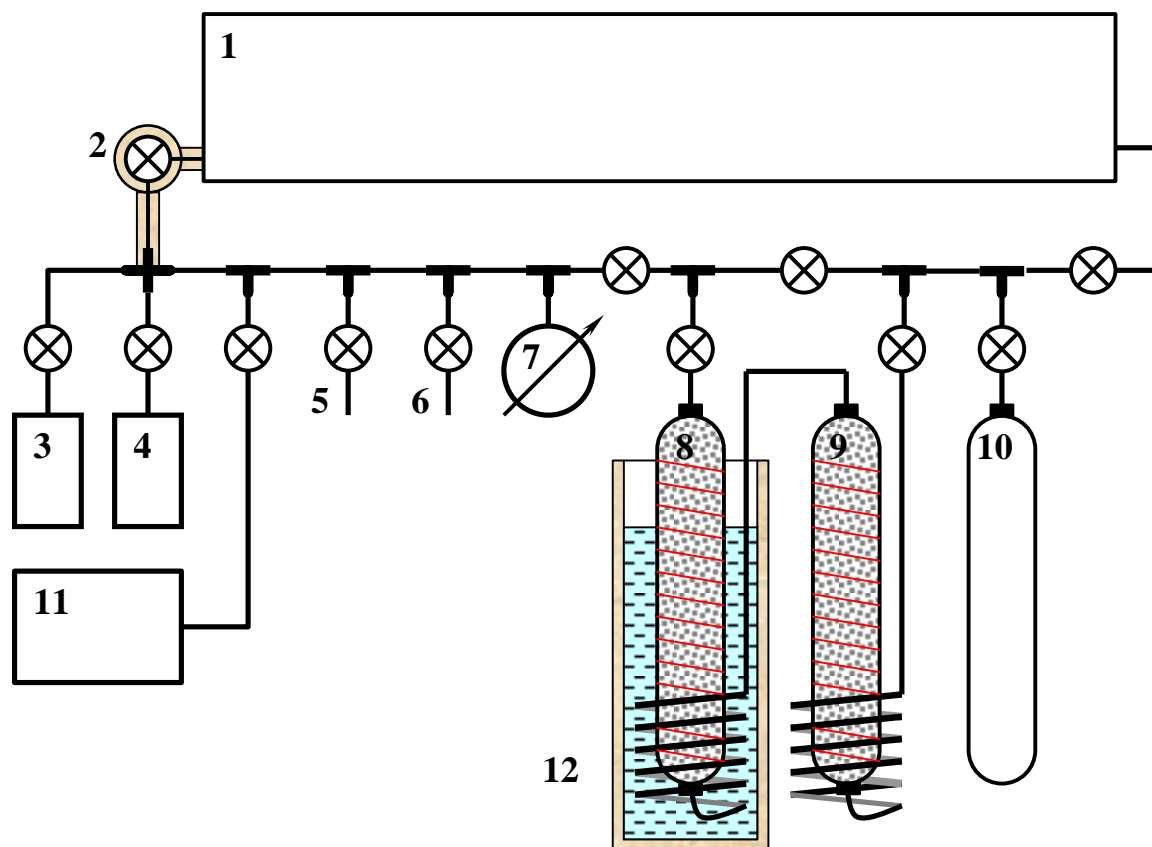


Рис. 5. Схема газовой системы пробоподготовки. 1 – многоходовая кювета, 2 – впускной вентиль, 3 – прецизионный датчик давления MKS, Baratron 270 (1333 mbar), 4 – прецизионный датчик давления Heise 621 (10 bar), 5, 6 – отводы для подключения баллонов со сжатыми газами, 7 – стрелочный манометр (10 bar), 8 – 9 – баллоны из нержавеющей стали, заполняемые сорбентами, 10 – баллон для сбора газа методом крио-конденсации, 11 – форвакуумный насос, 12 – термос с охлаждающей жидкостью.

Заполнение кюветы водяным паром осуществлялось из специального устройства, состоящего из горизонтально расположенного цилиндрического сосуда с установленным на нем электрическим обогревателем. В состав вакуумного поста экспериментальной установки входят винтовой форвакуумный насос Varian SH100 (Dry Scroll Pump), высоковакуумный турбомолекулярный насос Varian V70 и ионизационно-термопарный вакуумметр GP (Granville-Phillips) - 210. Экспериментальная установка в Институте экспериментальной метеорологии ФГБУ НПО «Тайфун» создана по типичной схеме Рис. 4 на базе серийного инфракрасного Фурье-спектрометра Perkin-Elmer 1720X. Многоходовая оптическая кювета с базовой длиной 1 м и оптическая схема ее согласования с прибором разработаны и изготовлены в ИЭМ автором настоящей работы. Внесенные конструктивные изменения в отсеке детектора излучения позволяют использовать при необходимости сменные, охлаждаемые жидким азотом приемники Hg: Cd: Te и In: Sb. Вакуумная система и система пробоподготовки также являются результатом оригинальной авторской разработки, хотя и включают ряд стандартных промышленных элементов, таких как форвакуумный насос, механические манометры типа МОСТ, некоторые типы вентиля и газовых баллонов. Это же следует сказать и о контрольно-измерительной системе, управляющей процессами охлаждения (нагрева) многоходовой кюветы.

Экспериментальная установка на кафедре молекулярной спектроскопии физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета создавалась в 1977-78 гг. под руководством профессоров М. О. Буланина и М. В. Тонкова при участии вед. инженера Ф. Н. Житенева. Установка состояла из вакуумного дифракционного спектрометра ИКС-31 (ЛОМО), оптически согласованного с разработанной на кафедре многоходовой кюветой с базовой длиной 4 м и поглощающим слоем до 640 м. Корпус кюветы изготовлен из нержавеющей стали и рассчитан на работу с газами при давлениях до 25 атм. Возможность разогрева или охлаждения не предусмотрена. Как и в других установках, кювета оборудована удобной и функциональной системой пробоподготовки, включающей колонны с сорбентами для очистки (осушки) газов, охлаждаемые сосуды для сбора газов методом крио-конденсации, сеть газовых трубок из нержавеющей стали, соединяющих эти и другие элементы системы, включая вентили, контрольные и образцовые манометры для измерения давлений. Вакуумная система обеспечивала откачку внутренних объемов кюветы и спектрометра и состояла из форвакуумного насоса РВН-20, двух-роторного механического вакуумного агрегата АВМ-50-1 и вакуумметра ВИТ-2А.

Основные технические характеристики и параметры использованных в работе установок приведены в Табл. 1.

Таблица 1.

Основные технические характеристики экспериментальных установок для исследования ИК-спектров поглощения молекулярных газов на протяженных оптических трассах.

Тип и характеристики спектрометра	Параметры многоходовой кюветы	Дополнительные сведения
1. Физический факультет С.-Петербургского ГУ. Дифракционный вакуумный однолучевой спектрометр ИКС-31 со сменными решетками 50, 100, 150 и 300 штр./мм. Спектральный диапазон 400 – 6000 см ⁻¹ . Предельное разрешение около 0.3 см ⁻¹ (зависит от длины волны). Приемники излучения: болометр,	Базовая длина кюветы – 4 м. Оптическая схема Уайта. Апертурный угол 1:16. Покрытие зеркал – Au. Длина трассы от 16 до 640 м. Максимально допустимое давление – до 25 атм. Рабочая температура – комнатная. Объем –	Кювета оснащена многофункциональной системой пробоподготовки, вакуумной системой и необходимой контрольно-измерительной аппаратурой.

фоторезистор PbS.	около 1 м ³ .	
2. Институт экспериментальной метеорологии НПО «Тайфун». ИК-фурье-спектрометр Perkin-Elmer 1720X. Светоделитель – KBr. Рабочий спектральный диапазон 400 – 7000 см ⁻¹ . Разрешение от 0.5 см ⁻¹ . Базовый приемник DTGS со востренной системой термостабилизации на основе элемента Пельтье. Дополнительно могут быть установлены охлаждаемые жидким азотом детекторы Hg:Cd:Te и In:Sb.	Базовая длина кюветы – 1 м. Оптическая схема Уайта. Апертурный угол 1:17. Покрытие зеркал – Al. Длина трассы от 6 до 30 м. Максимально допустимое давление – до 5 атм. Рабочая температура от ≈ -60 до +80 С. Объем – 15 л.	Кювета оснащена системой пробоподготовки, вакуумной системой и необходимой контрольно-измерительной аппаратурой.
3. Национальный институт стандартов и технологий (США). ИК-фурье-спектрометр WOMEM DA 003. Сменные светоделители на широкий спектральный диапазон от 200 до 10000 см ⁻¹ . Предельное разрешение 0.004 см ⁻¹ . Различные сменные приемники на широкий спектральный диапазон, включая использованные в настоящей работе, охлаждаемые жидким азотом детекторы Hg:Cd:Te и In:Sb.	Базовая длина кюветы – 2 м. Оптическая схема Уайта. Апертурный угол 1:25. Максимально допустимое давление – до 8 атм. Длина трассы от 12 до 116 м. Рабочая температура от ≈ -80 до +90 С. Объем – 106 л.	Кювета оснащена всем необходимым и современным оборудованием для работы с различными газами, включая много-функциональную систему пробоподготовки, вакуумную систему и контрольно-измерительную аппаратуру.

В третьей главе диссертации излагается методика цифровой обработки спектров. Применявшиеся в данной работе технологии пробоподготовки (очистки и осушки газов) не всегда приводили к идеальному результату и экспериментально зарегистрированные спектрограммы все-таки содержали следы примесных газов, наложенные на интересующие континуальные профили. В качестве иллюстрации на Рис. 6 представлен один из спектров азота, записанный при условиях, приведенных в поле графика.

Математически суперпозиция линейчатых спектров и индуцированных (континуальных) полос поглощения может быть записана в виде:

$$T_{\text{exp}}(\nu, \Theta) = T_{\text{CIA}}(\nu, \Theta) \times T_{\text{line}}(\nu, \Theta), \quad (5)$$

где экспериментальный спектр в безразмерной шкале пропускания является произведением столкновительно-индуцированного и линейчатого спектров. Метод обработки заключается в численном моделировании линейчатых спектров $T_{\text{line}}(\nu, \Theta)$ на основе базы данных HITRAN [3] с последующим поточечным делением экспериментального спектра на модельный. Ввиду ограниченного спектрального разрешения приборов, модельный спектр

$$T_{\text{line}}(\nu, \Theta) = \int d\nu' f(\nu - \nu') \mathcal{I}_{\text{line}}^{\text{mon}}(\nu', \Theta) \quad (6)$$

рассчитывается как свертка монохроматического $T_{\text{line}}^{\text{mon}}(\nu, \Theta)$ спектра с аппаратной функцией $f(\nu - \nu')$. В настоящей работе в качестве аппаратной функции брался контур Гаусса.

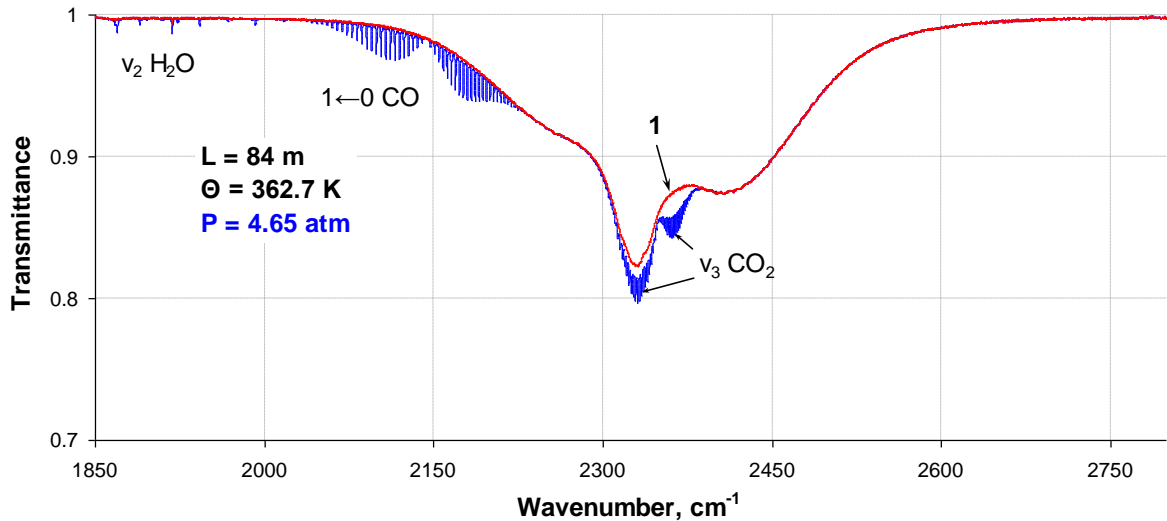


Рис. 6. Спектр поглощения азота в области основной индуцированной полосы $1\leftarrow 0$. Наблюдаемые слабые линии в диапазонах около 1870 , 2150 и 2350 cm^{-1} относятся к полосам ν_2 H_2O , $1\leftarrow 0$ CO и ν_3 CO_2 , соответственно. Восстановленный профиль после цифрового удаления структур примесных газов представлен линией 1.

Как известно, база данных HITRAN предназначена для моделирования линейчатых спектров чистых газов или атмосферо-подобных газовых смесей, когда активные в ИК-поглощении компоненты (H_2O , CO_2 , O_3 , CH_4 и т. д.) являются малыми примесями в среде азота или смеси N_2+O_2 . В этом случае для расчета полуширин и сдвигов линий достаточно использовать коэффициенты само-уширения и коэффициенты уширения и сдвига линий азотом. Однако в ряде практических задач, когда, например, необходимо смоделировать спектр поглощения примеси водяного пара в среде углекислого газа, приходится использовать некоторые упрощенные схемы выбора параметров уширения линий. В частности, можно принять, что коэффициенты уширения линий H_2O углекислым газом $\gamma_{h_2oi}^{co_2} = a\gamma_{h_2oi}^{n_2}$ пропорциональны коэффициентам уширения азотом с множителем a , определяемым методом подгонки. Другой случай – это моделирование спектра поглощения чистого водяного пара при повышенных температурах и давлениях газа. В таких спектрах становится необходимо учитывать сдвиги линий для более корректного выделения континуальной составляющей. Информация о коэффициентах «само-сдвига» линий H_2O в базе данных отсутствует, и задача решалась с помощью процедуры подгонки структуры модельного спектра под реально наблюдаемую путем варьирования в расчете интенсивностей, положений и полуширин колебательно-вращательных линий.

Первая версия программы цифровой обработки спектров была использована в работе [39] в 1999 г. и включала основной модуль полинейного расчета спектров пропускания в заданном интервале волновых чисел с учетом аппаратных искажений. В дальнейшем этот модуль программы неоднократно использовался как ядро различных модифицированных версий. Результат цифровой обработки спектра поглощения азота показан на Рис. 6 линией (1). Как видно, следы примесных газов исключаются из спектрограммы практически идеально. Однако более впечатляющим оказывается результат цифровой обработки спектра углекислого газа, представленный на Рис. 7. Для удобства демонстрации преобразований этот спектр, в отличие от Рис. 6, построен в шкале безразмерного коэффициента поглощения $-\ln T$.

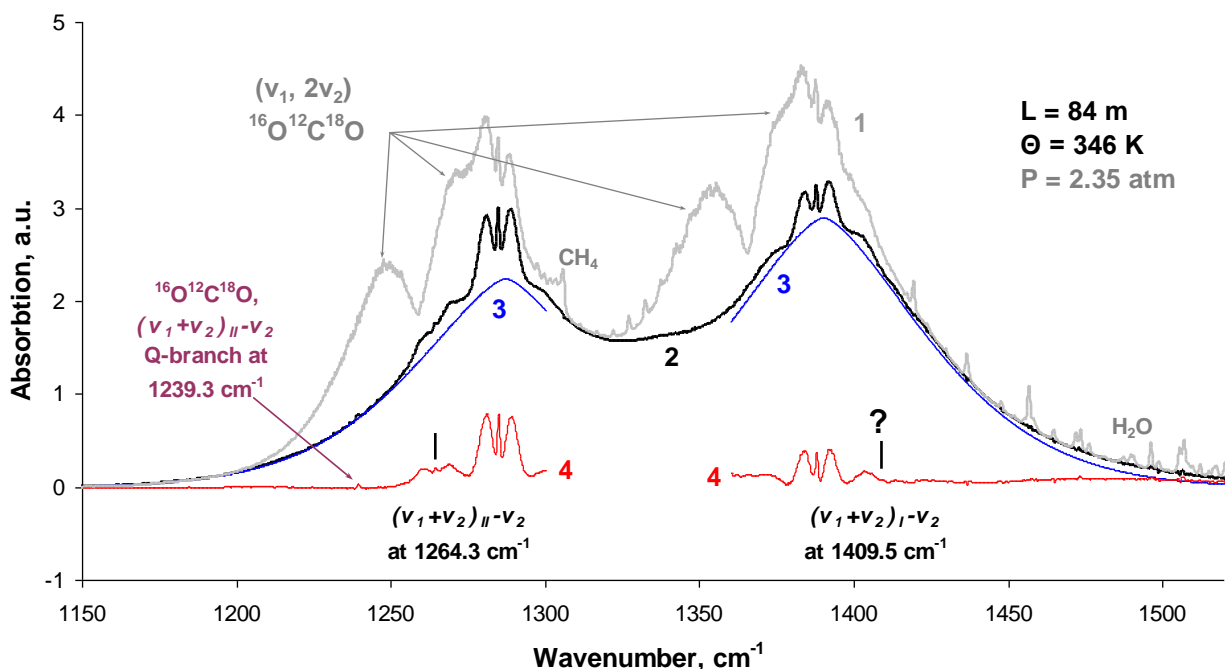


Рис. 7. Спектр поглощения углекислого газа в области Ферми-диады и результат его цифровой обработки и последующих преобразований.

Верхняя линия (1) представляет оригинальный профиль спектра поглощения углекислого газа в данном спектральном диапазоне. Профиль (2) получен после расчета и удаления интерферирующих разрешенных полос CO_2 , CH_4 и H_2O . На этом профиле, точнее на «плече» его низкочастотной компоненты около 1264 cm^{-1} , отчетливо заметна ранее скрытая спектральная структура. Два встроенных Гауссиана (3) были использованы, как приближенная модель собственно индуцированного поглощения в этом спектре. После его вычета были получены сглаженные спектры (4), отражающие преимущественно поглощение стабильным димером углекислого газа. На этих спектрах новая полоса при 1264 cm^{-1} становится особенно отчетливой. Очевидно, что она является «горячей» полосой поглощения димера $(\text{CO}_2)_2$, не проявляющейся при низких температурах, и соответствующей переходам с нижнего возбужденного колебательного уровня (01101) на одну из компонент расщепленного уровня (11102) . Вторая аналогичная полоса $(11101) \leftarrow (01101)$, ожидаемая при 1409 cm^{-1} , вероятно, значительно слабее и в спектре отчетливо не проявляется. Говоря об эффективности использованного метода обработки спектров, следует также обратить внимание на едва заметную особенность при 1239.3 cm^{-1} , являющуюся в действительности Q-ветвью полосы $(v_1+v_2)_{II} - v_2$ несимметричного изотопомера углекислого газа $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$. Линии этой ветви очень слабы и не включены в базу данных HITRAN, хотя и наблюдались в оригинальной работе [40]. Еще одним примером эффективного использования метода цифровой обработки спектров является выделение всех трех компонент образующих Ферми-триаду $2(v_1, 2v_2)$ CO_2 при 2547 , 2670 и 2796 cm^{-1} (см. ниже стр. 27). Реализованный метод обработки спектров оказался также эффективным при выделении скрытых структур в спектрах поглощения H_2O и в смесях $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$ и $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$.

В четвертой главе диссертации представлены результаты экспериментального исследования профилей и интенсивностей столкновительно-индуцированного поглощения кислорода, азота, углекислого газа и смеси O_2+CO_2 . Спектры записывались с разрешением 0.5 cm^{-1} (0.3 cm^{-1} для случая азота) при различных температурах (см. ниже Табл. 2). Глава содержит детальное описание этих экспериментов.

На Рис. 8 представлены в качестве примера четыре спектра кислорода, полученные в одной из серий измерений при температуре 321 К.

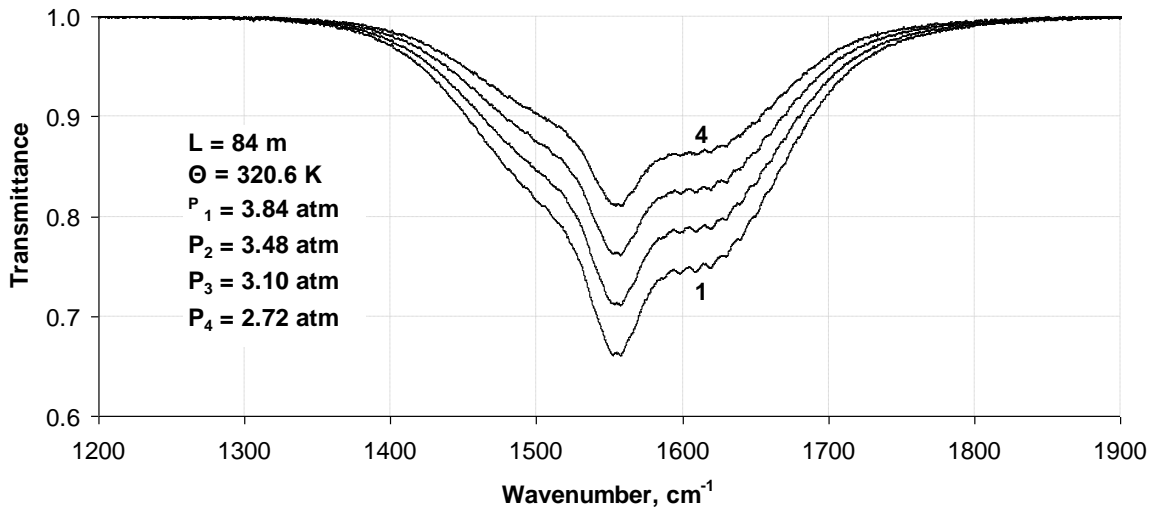


Рис. 8. Спектры поглощения кислорода при температуре 320.6 К.

Коэффициенты индуцированного поглощения $K(\nu, \rho, \Theta) = -\ln T(\nu, \rho, \Theta)L^{-1}$ в исследованных полосах чистых газов, равно как и их интегральные интенсивности $S(\rho, \Theta) = \int K(\nu, \rho, \Theta)d\nu$ оказались с хорошей точностью пропорциональны квадрату плотности газа, как это показано на Рис. 9.

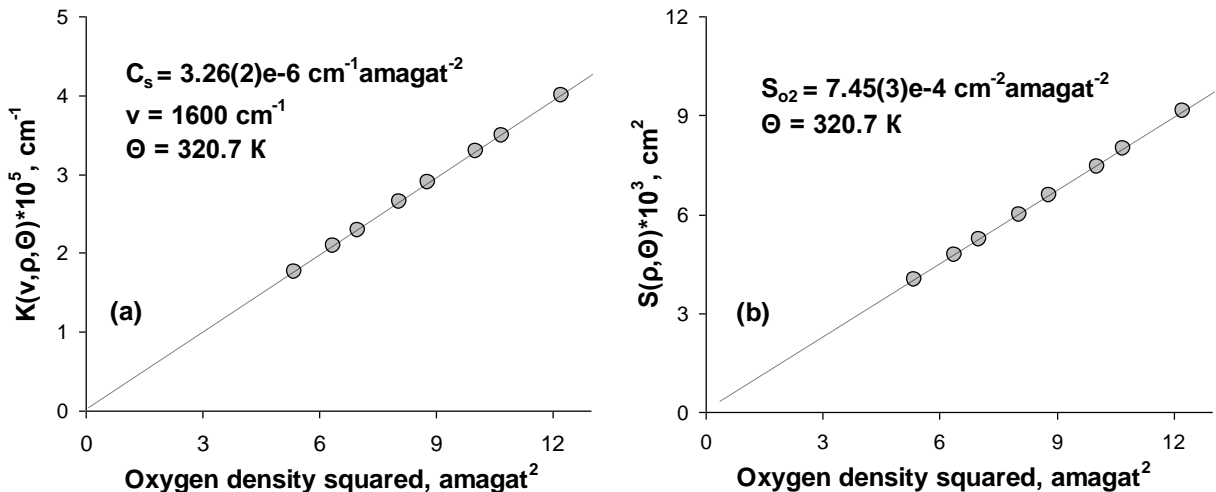


Рис. 9. Зависимость коэффициента поглощения $K(\nu, \rho, \Theta)$ при волновом числе 1600 cm^{-1} (а), и интегральной интенсивности полосы $S(\rho, \Theta)$ (б), от квадрата плотности газа. Бинарные коэффициенты поглощения C_s и абсолютные интегральные интенсивности полосы $S_{O_2}^{k \leftarrow 0}$ определяются из наклона графиков с погрешностью менее 1%.

На Рис. 10 показаны профили бинарных коэффициентов индуцированного поглощения $C_s(\nu, \Theta)$ основной полосы кислорода при нескольких температурах. Температурная зависимость бинарных коэффициентов поглощения имеет неодинаковый характер в различных спектральных диапазонах. Как показано на вставках Рис. 10, в центре полосы бинарные коэффициенты монотонно спадают при низких температурах, но выходят

на «плато» при температурах выше комнатной. В крыльях полосы наблюдается сравнительно монотонный рост поглощения во всем диапазоне температур.

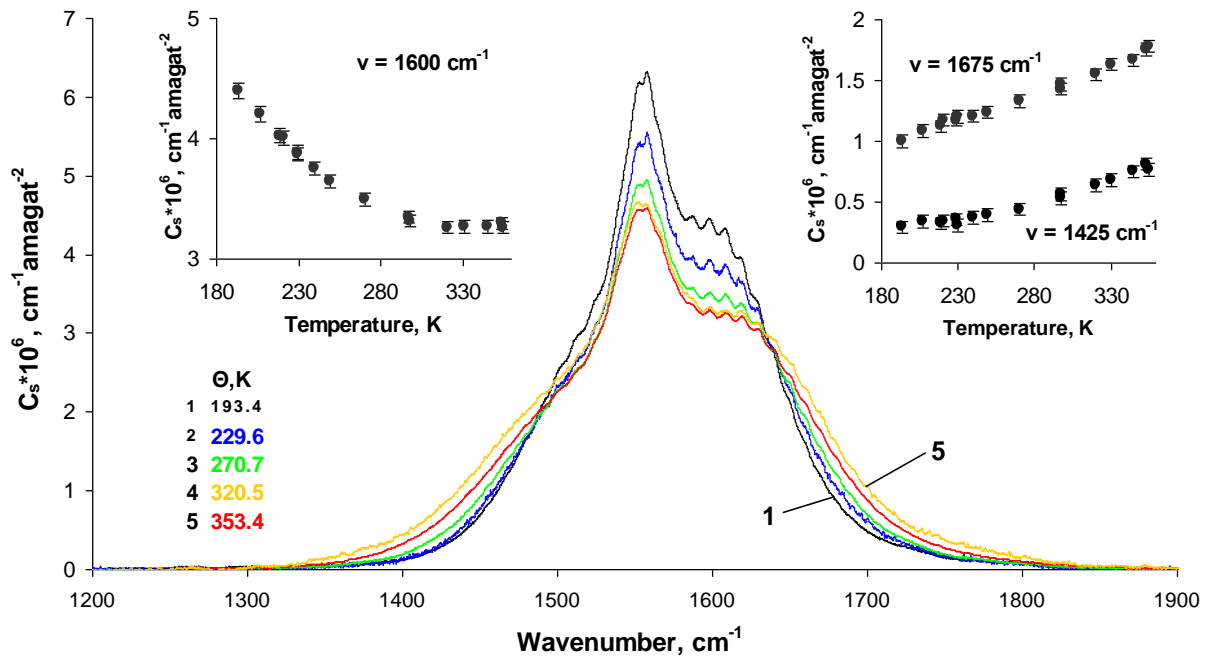


Рис. 10. Спектральная зависимость бинарных коэффициентов индуцированного поглощения C_s основной полосы кислорода при пяти температурах. На вставках показана температурная зависимость величин C_s на волновых числах 1600, 1675 и 1425 cm^{-1} .

На Рис. 11 представлена температурная зависимость абсолютных интегральных интенсивностей индуцированной полосы поглощения кислорода в сравнении с результатами из литературных источников.

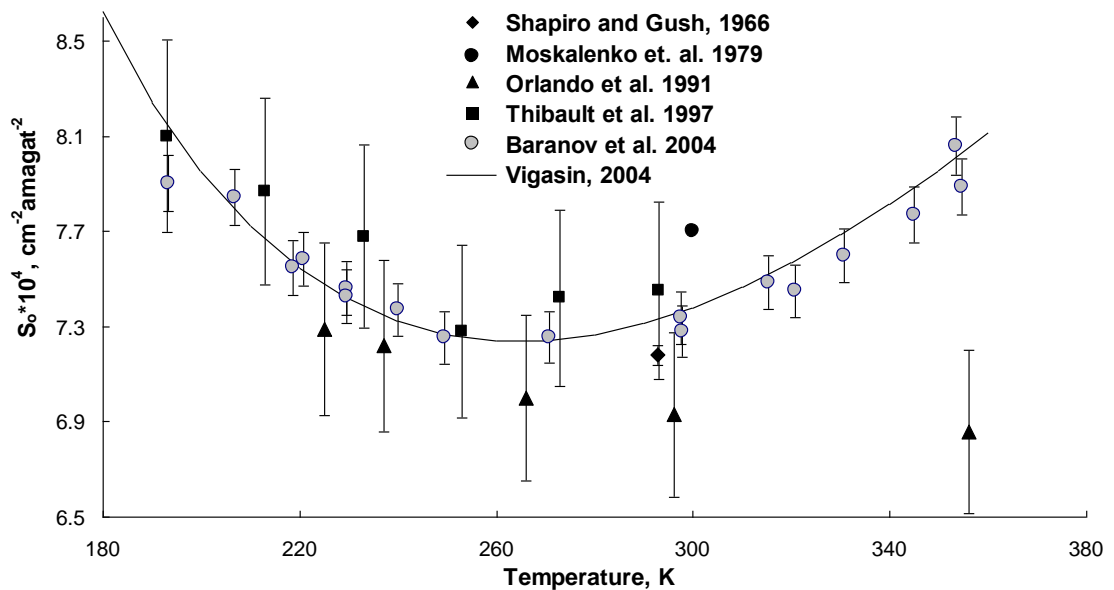


Рис. 11. Температурная зависимость абсолютных интегральных интенсивностей индуцированной полосы поглощения кислорода в сравнении с результатами из литературных источников. Сплошная линия показывает результат расчета А. А. Вигасина [41].

Из рисунка следует, что полученные в настоящей работе результаты отличаются от других экспериментальных данных более высокой точностью и надежно показывают параболический характер температурной зависимости абсолютной интегральной интенсивности индуцированной полосы поглощения кислорода с минимумом около 270 К.

Идея исследования спектров смеси O_2+CO_2 основана на теоретической работе [37]. В ней показано, что в смеси водяного пара с азотом обладающие дипольным моментом молекулы H_2O должны индуцировать значительное смешанное поглощение в области основной $1\leftarrow 0$ полосы N_2 . Результаты этих теоретических оценок можно условно распространить и на случай смеси O_2+H_2O , но экспериментальная проверка теоретических предсказаний в этом случае невозможна из-за перекрывания индуцированной полосы кислорода с чрезвычайно интенсивной полосой ν_2 водяного пара. Однако в реализации этого исследования водяной пар может быть заменен углекислым газом, молекула которого обладает большим квадрупольным моментом и также должна существенно «усилить» индуцированное поглощение кислородом в паре O_2+CO_2 . Рис. 12 иллюстрирует воздействие углекислого газа на поглощение в области основной индуцированной полосы $1\leftarrow 0$ кислорода. Нижняя кривая представляет спектр поглощения чистого кислорода при температуре 221 К. Пошаговое добавление в кювету углекислого газа ведет к радикальному увеличению интенсивности поглощения кислородом приблизительно на порядок величины. При этом на максимуме спектра отчетливо проявляется впервые зафиксированная в настоящей работе структура полосы стабильного димера ($O_2...CO_2$).

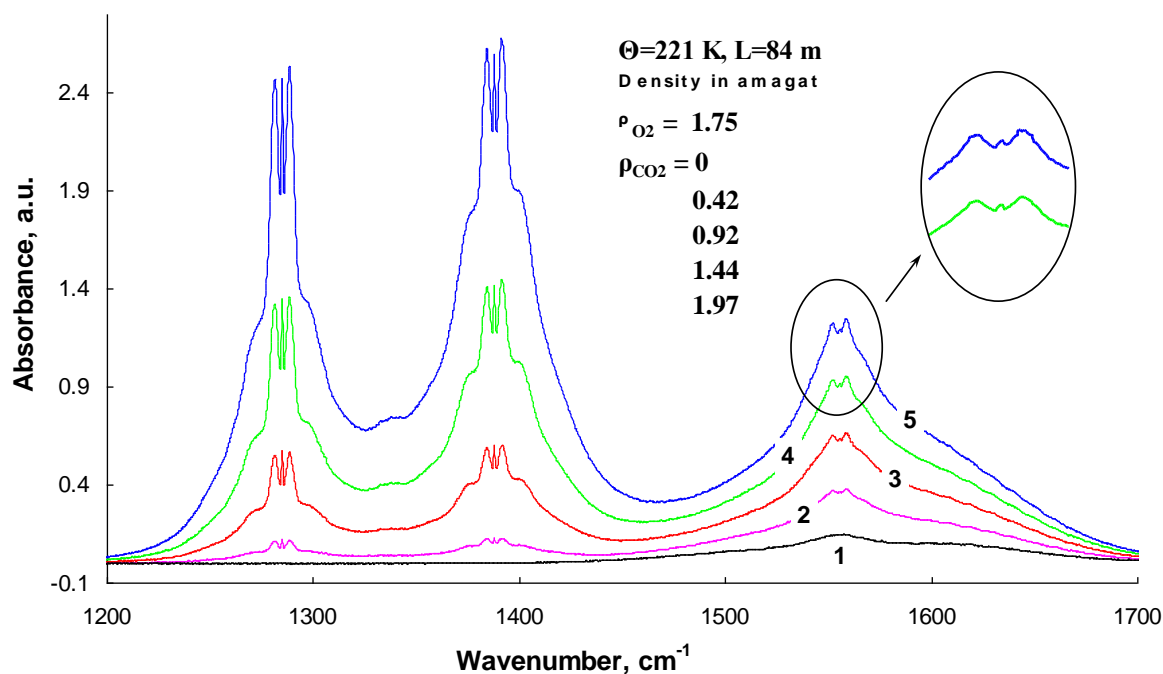


Рис. 12. Спектр поглощения чистого кислорода (1) и его трансформация при добавлении в кювету углекислого газа (2-5).

Детальное описание полученных результатов приведено в диссертации, а значения абсолютных интегральных интенсивностей СИПП сведены в Табл. 2.

Таблица 2.

Абсолютные интегральные интенсивности СИПП кислорода, азота, углекислого газа и смеси O_2+CO_2 при различных температурах.

Θ, K	$S_{O_2}^{1\leftarrow 0} \times 10^4, \text{ cm}^{-1}\text{am}^{-2}$	Θ, K	$S_{N_2}^{1\leftarrow 0} \times 10^4, \text{ cm}^{-1}\text{am}^{-2}$	Θ, K	$S_{CO_2}^0 \times 10^3, \text{ cm}^{-1}\text{am}^{-2}$	Θ, K	$S_{O_2+CO_2}^{1\leftarrow 0} \times 10^3, \text{ cm}^{-1}\text{am}^{-2}$
193.4	7.90	300.9	3.558	192.8	9.34	193.1	4.35
206.8	7.85	323.6	3.573	206.7	8.1	206.4	4.07
218.5	7.55	343.5	3.611	220.7	7.13	218.4	3.94
220.8	7.56	355.3	3.641	229.3	6.66	220.8	3.92
229.4	7.46	362.5	3.650	229.7	6.6	229.5	3.80
229.6	7.43			239.3	6.21	229.0	3.81
240.0	7.37			249.2	5.84	239.5	3.71
249.4	7.25			270.3	5.23	249.3	3.64
270.7	7.25			297.1	4.84	270.6	3.53
297.5	7.34			330.5	4.56	297.8	3.43
297.8	7.28			345.6	4.56	345.9	3.33
315.4	7.49			359.5	4.60		
320.7	7.45						
330.8	7.60						
344.9	7.77						
354.6	7.89						
353.4	8.06						

Из таблицы следует, что интенсивности $S_{O_2+CO_2}^{1\leftarrow 0}$ для смеси O_2+CO_2 существенно, приблизительно в 5 раз, превосходят абсолютные интегральные интенсивности $S_{O_2}^{1\leftarrow 0}$ для чистого кислорода

В разделе 4.5 данной главы приведены результаты исследования спектра поглощения CO_2 в области $2500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ позволившего выделить все компоненты Ферми-триады $2(\nu_1, 2\nu_2)$, включая оценки их абсолютных интегральных интенсивностей при различных температурах. Схема выделения иллюстрируется Рис. 13.

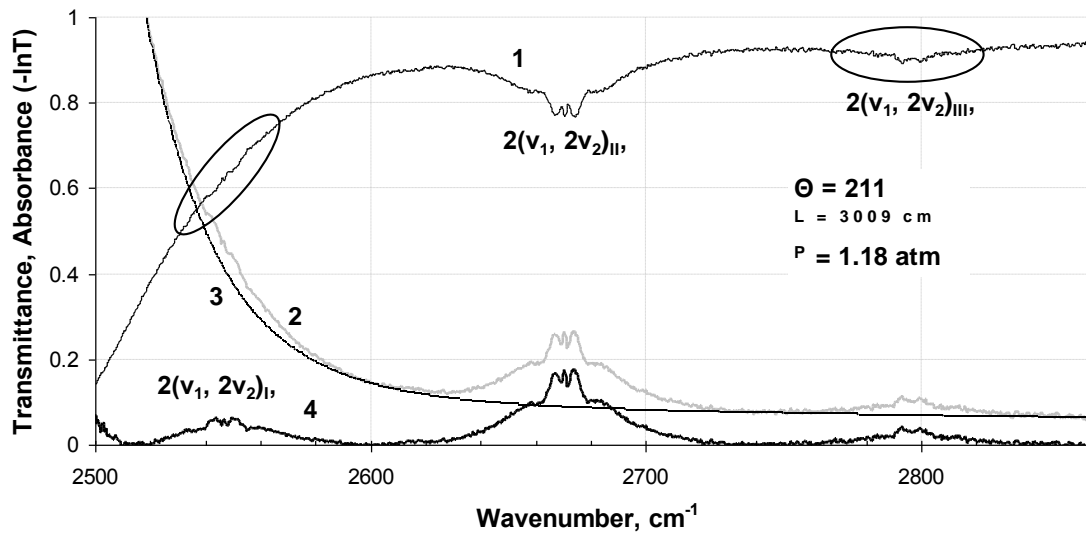


Рис. 13. Схема выделения компонент Ферми-триады $2(\nu_1, 2\nu_2)$. 1 – спектр поглощения после проведения цифровой обработки, 2 – этот же спектр в безразмерной шкале поглощения $-\ln(T)$, 3 – модель базовой линии для исключения вклада далекого крыла полосы ν_3 , 4 – окончательный спектр после вычета базовой линии.

Верхняя кривая (1) представляет спектр CO_2 в шкале пропускания, после удаления структур разрешенных полос. В этом спектре становится хорошо заметна полоса в области 2793 cm^{-1} , которая идентифицируется, как высокочастотная компонента обертона $2(\nu_1, 2\nu_2)_{III}$.

И вместе с этим на крыле полосы ν_3 проявляется слабо-различимая структура, не наблюдавшаяся в эксперименте ранее. Выделение этой структуры требовало построения модели крыла полосы ν_3 . Для удобства преобразований спектр (1) был переведен в шкалу безразмерного поглощения: $-\ln(T)$ (2). Модель крыла (3) построена на основе степенной функции $|\Delta\nu|^{-n}$, описание схемы моделирования приведено в диссертации. Результат (4) вычета модели крыла (3) из спектра (2) включает все три компоненты системы обертона $2(\nu_1, 2\nu_2)$ со схожими профилями и с четкими следами структуры полос стабильного димера.

Пятая глава диссертации посвящена экспериментальному исследованию континуума водяного пара в окнах прозрачности спектра H_2O 10 и 4 μm . В начале главы приводятся сведения хронологического характера, поскольку работа заняла продолжительный период времени с 2004 по 2009 г. с перерывами в 2005 и 2008 гг. Результаты исследования для диапазона 10 μm были опубликованы в 2008 г. в работе [42], однако параллельно обнаружилось, что в окне прозрачности спектра 4 μm проявляется систематическое, приблизительно квадратичное по плотности газа поглощение, коэффициент которого был на порядок величины больше того, что давала текущая версия модели континуума [16]. Одновременно к такому же выводу пришли авторы экспериментального исследования [43]. Позже, в начале 2010 г. появилась обновленная версия модели MT_CKD_2.5, в которой величины коэффициентов поглощения в диапазоне около 4 μm были увеличены приблизительно на порядок величины при сохранении их относительной температурной зависимости. Именно эта версия стала объектом сравнения с окончательными результатами настоящего исследования, опубликованными в 2011-2012 гг.

Пример спектра поглощения водяного пара в окне прозрачности 10 μm уже был представлен в автореферате на Рис. 2. Метод и условия регистрации спектров с деталями процедур их цифровой обработки подробно изложены в диссертации. Спектральный ход измеренных в окнах прозрачности 10 и 4 μm бинарных коэффициентов поглощения показан на Рис. 14 в сравнении с моделью MT_CKD_2.5 и некоторыми данными из литературных источников.

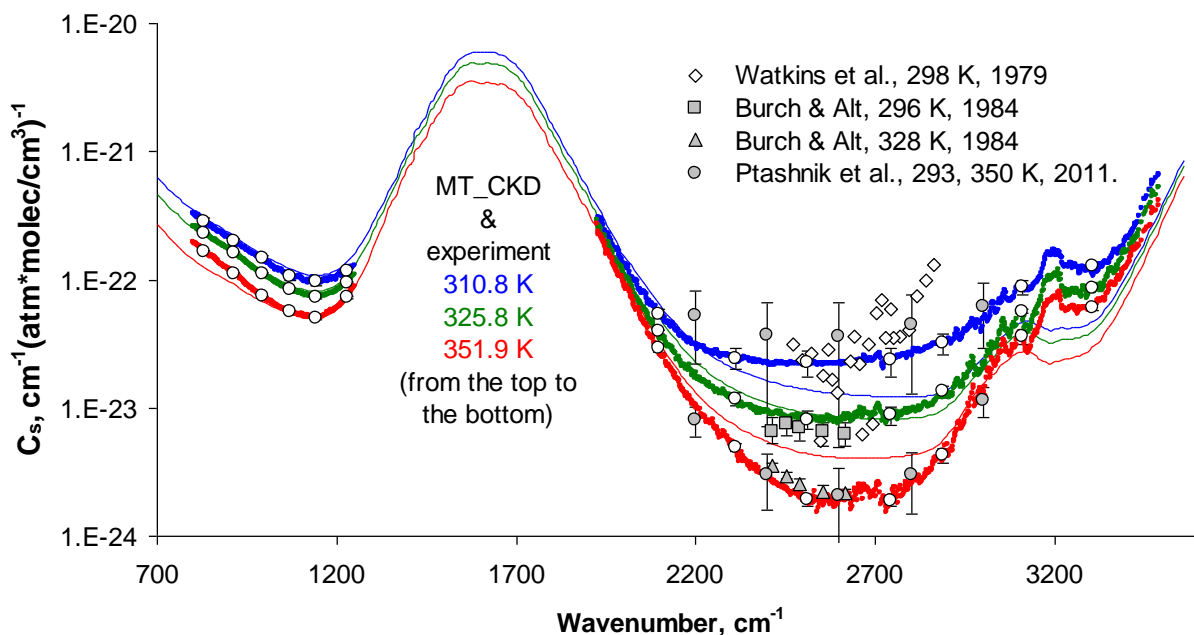


Рис. 14. Бинарные коэффициенты континуального поглощения в чистом водяном паре при трех температурах в сравнении с моделью и некоторыми литературными данными.

Результаты настоящей работы представлены на рисунке двояко. Мелкие точки, сливающиеся в жирную линию, показывают спектральный ход континуума. Ограниченное

число светлых кружков показывает оценку статистической погрешности экспериментальных данных. Заметное в спектральном ходе континуума «плечо» около 3100 cm^{-1} хорошо воспроизводится моделью и отображает, вероятно, столкновительно-индуцированную компоненту полосы $2\nu_2\text{ H}_2\text{O}$. Максимум около 3200 cm^{-1} , не отраженный моделью континуума, но зарегистрированный ранее в работах [43, 44] может быть проявлением полосы поглощения димера $(\text{H}_2\text{O})_2$. В масштабе рисунка расхождение между моделью и экспериментом в области $10\text{ }\mu\text{m}$ кажется малозначимым, хотя при высоких температурах оно достигает 90% на низкочастотной границе диапазона около 800 cm^{-1} . В области $4\text{ }\mu\text{m}$ модель континуума MT_CKD достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными на низкочастотной границе окна прозрачности около 2000 cm^{-1} . В средней части окна согласие наблюдается только при температуре 326 К, т. е. модель существенно недооценивает крутизну температурных вариаций континуума и не вполне адекватно воспроизводит его спектральный ход. Представленные на рисунке результаты измерений континуума при комнатной температуре из работ Уоткинса и др. [36] и Пташника и др. [45] имеют, достаточно высокую статистическую погрешность, но в целом ожидаемо превышают результаты настоящей работы при 311 К. При температуре 352 К данные настоящей работы практически совпадают с результатами [45]. Факт значительного отклонения данных Берча [33] не только от представленных на рисунке экспериментальных данных, но и от модели континуума, остается необъяснимым.

На Рис. 15 показана температурная зависимость коэффициента континуального поглощения при волновом числе 944.2 cm^{-1} (переход 10P20 лазера на углекислом газе) из разных источников. Видно, что большая часть результатов измерений континуума при около-комнатной температуре располагается на рисунке достаточно компактно. Коэффициенты поглощения настоящей работы хорошо согласуются с результатами измерений Хиндерлинга [29] и при экстраполяции в обе стороны температурного интервала близко сходятся к данным Берча [32] при $\Theta = 296$ и 393 K . Выпадают из ряда результаты Кормье и др. [30], полученные методом CRDS, и отличающиеся рекордно низким уровнем статистической погрешности. При комнатной температуре представленные на Рис. 15 коэффициенты поглощения варьируют между величиной $2.02 \times 10^{-22}\text{ cu}$ ($\text{cu} = \text{continuum unit} = \text{cm}^{-1}(\text{molec}/\text{cm}^3)^{-1}\text{atm}^{-1}$) [46] и $2.39 \times 10^{-22}\text{ cu}$ [32], тогда как результат Кормье и др. $(1.82 \pm 0.02) \times 10^{-22}\text{ cu}$, полученный со статистической погрешностью около 1% оказывается почти на 20% меньше нижней границы разброса. Такое отклонение трудно прокомментировать, если не предположить присутствие систематической ошибки.

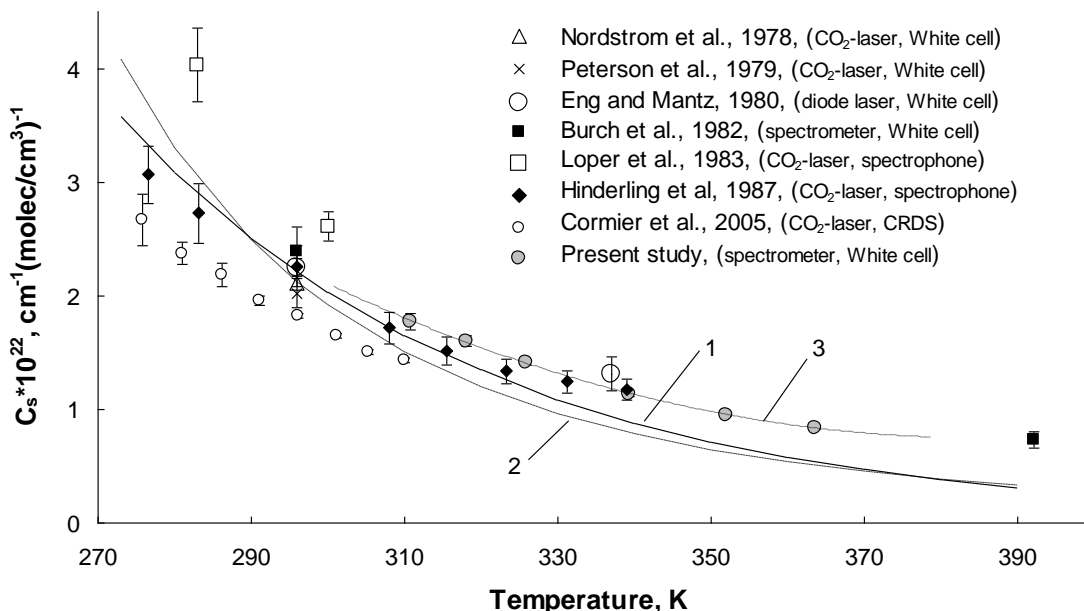


Рис. 15. Температурная зависимость континуума водяного пара при волновом числе 944.2 см^{-1} по данным из различных источников. Сплошная линия (1) и пунктирная (2) представляют температурные вариации коэффициента поглощения по моделям континуума MT_CKD [16] и Арефьева [35], соответственно. Линия (3) – полиномиальная аппроксимация результатов настоящей работы.

Обе модели континуума дают приблизительно одинаковый температурный ход поглощения, заметно отличающийся от экспериментальных данных при высоких температурах.

Рис. 16 демонстрирует температурную зависимость коэффициента континуального поглощения в другом спектральном диапазоне, при волновом числе 1203 см^{-1} .

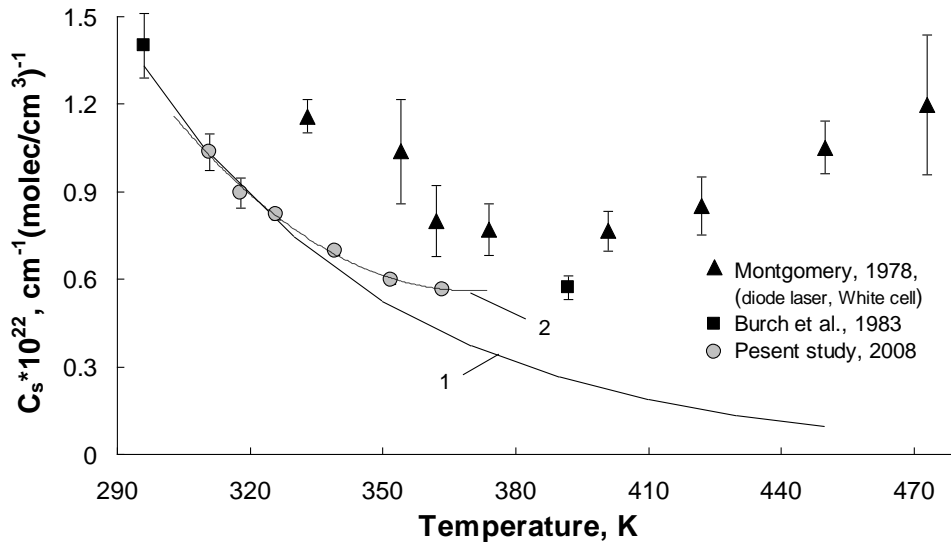


Рис. 16. Температурная зависимость бинарных коэффициентов поглощения при волновом числе 1203 см^{-1} . Сплошная линия (1) – модель континуума MT_CKD. Линия (2) – полиномиальная аппроксимация результатов настоящей работы.

Приведенные на рисунке данные Монтгомери [47] показывают параболический характер температурной зависимости континуума в этом спектральном регионе и, в частности, рост поглощения при температурах выше 400 К. Данные настоящей работы при полиномиальной экстраполяции хорошо сходятся к результатам Берча [32] и показывают в совокупности с ними если не начало ветви роста, то, по меньшей мере, начало «плато» в этой температурной зависимости. Модель континуума хорошо согласуется с экспериментальными данными Берча [32] и настоящей работы при средних 300 – 340 К температурах, но существенно занижает результаты при $\Theta > 340 \text{ К}$.

Температурные вариации континуума водяного пара в центре окна прозрачности 4 мкм представлены на Рис. 17 вместе с данными из других источников. Из рисунка видно, что обновление версии модели континуума не коснулось характера ее температурной зависимости, которая осталась экспоненциальной, несмотря на очевидное противоречие с экспериментальными данными. Результаты настоящей работы хорошо согласуются с данными Пташника и др. [45], а так же с результатами Берча и др. [32] при температурах 385 и 428 К. При более низких температурах 296, 328 и 338 К данные [32, 33] оказываются существенно ниже. Отметим, что экстраполяция результатов настоящей работы к комнатной температуре хорошо попадает в зону разброса данных других авторов, но превышает результат [33] в 6...7 раз.

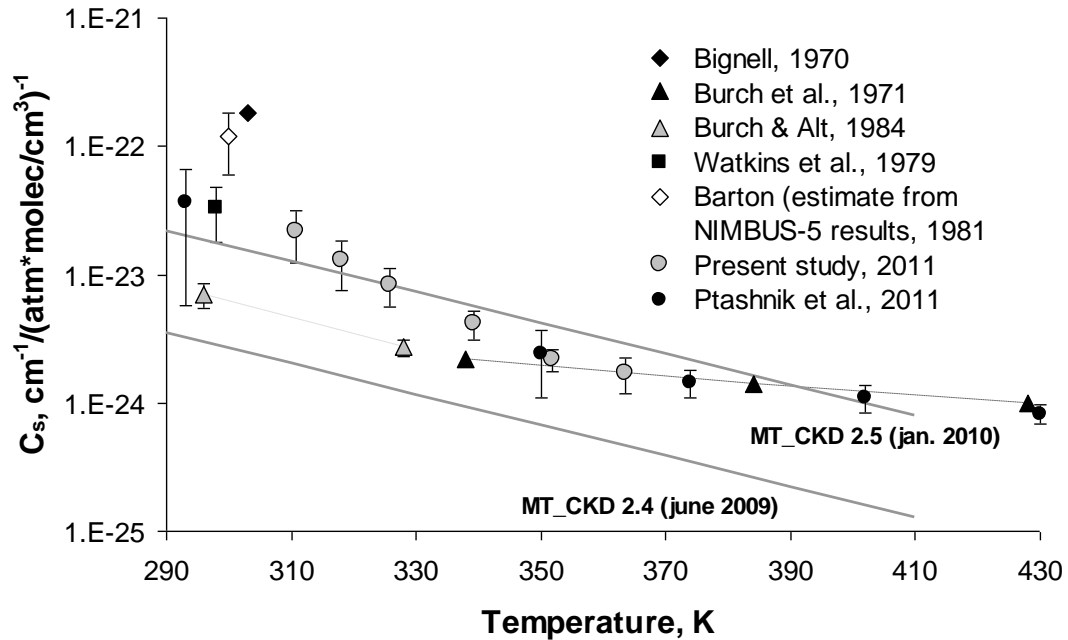


Рис. 17. Температурная зависимость континуума водяного пара в центре окна прозрачности около 2460 cm^{-1} . Сплошные линии представляют две версии модели MT_CKD.

В шестой главе диссертации изложены результаты экспериментального исследования континуального поглощения ИК-излучения водяным паром в смеси с азотом. Первые спектры смеси $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$ были записаны в 2004 г. с основной целью – оценить возможность измерения смешанного континуума в окнах прозрачности атмосферы 10 и 4 μm . Всего было проведено 16 серий измерений при температуре 326 К с использованием приемника Hg:Cd:Te. Опыты показали, что величина коэффициента смешанного континуального поглощения в области 10 μm оказывается достаточно правдоподобной, но определяется с высокой статистической относительной погрешностью около 50%. Вместе с этим выяснилось, что в центре окна прозрачности 4 μm коэффициенты смешанного континуального поглощения заметно больше, чем в окне 10 μm и на два порядка величины превышают предсказание модели MT_CKD [16]. Этот результат послужил толчком для детального исследования смешанного континуума в области 4 μm , которое было выполнено впоследствии с более чувствительным приемником In:Sb. Спектры записывались в поглощающем слое 100 м при четырех температурах 326, 339, 352 и 363 К. Парциальные давления водяного пара доходили до 260 торр, давление азота в эксперименте не варьировалось и составляло 4.09 атм. Детальное описание эксперимента приведено в диссертации.

Полученные бинарные коэффициенты поглощения смешанного континуума в области 10 и 4 μm представлены на Рис. 18. Результаты настоящей работы представлены на рисунке мелкими темными точками, сливающимися в жирные линии, и набором светлых кружков, показывающих относительные погрешности измерений. Использование приемников различной чувствительности и ограниченное число экспериментов привели к тому, что относительные погрешности данных в области 10 μm гораздо больше погрешностей в области 4 μm . Заметная температурная зависимость результатов измерений в этом интервале отсутствует, поэтому представленные на рисунке данные для четырех температур практически налагаются друг на друга. В обоих спектральных интервалах отмечается очень хорошее согласие между результатами настоящей работы и экспериментальными данными Берча и др. [33], полученными при комнатной температуре. В низкочастотном регионе 10 μm большая часть известных экспериментальных результатов (см. подробнее диссертацию) разбросана в зоне ограниченной моделями континуума В. Н. Арефьева и MT_CKD.

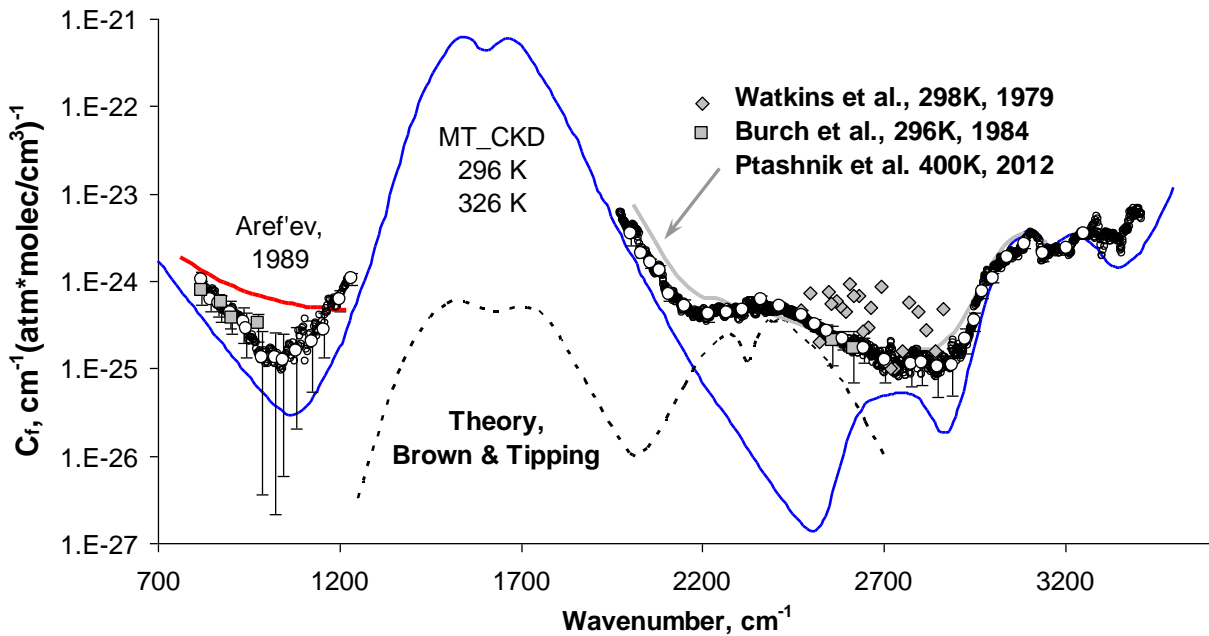


Рис. 18. Смешанный континуум водяного пара в окнах прозрачности 10 и 4 μm в сравнении с моделями, результатами лабораторных измерений и теоретическим расчетом Брауна и Типпинга [37].

В высокочастотном секторе рисунка результаты настоящей работы проходят через нижнюю границу разброса экспериментальных данных Уоткинса и др. [36] и удовлетворительно согласуются с результатами лабораторных измерений Пташника и др. [48] выполненных при температуре 400 К. Графики спектральной зависимости континуального поглощения отчетливо показывают присутствие широкой полосы с центром около 2350 cm^{-1} , которая, безусловно, является основной $1\leftarrow 0$ полосой азота, индуцированной столкновениями молекул N_2 с молекулами H_2O . Существование этой полосы, было предсказано в теоретических расчетах Брауна и Типпинга [37]. Штриховая линия воспроизводит полученный авторами этой работы профиль. Модель континуума MT_CKD не предусматривает такой тип индуцированного поглощения и радикально, до двух порядков величины, расходится с экспериментальными данными в диапазоне около 2400 cm^{-1} . Однако, на высокочастотной границе окна прозрачности $3000 - 3200\text{ cm}^{-1}$ согласие модели с экспериментом становится вполне удовлетворительным. Очевидно, что модель смешанного континуума нуждается в серьезной доработке.

В целях развития теоретического базиса в моделировании индуцированных спектров поглощения, представляла значительный интерес хотя бы приближенная реконструкция смешанной компоненты основной полосы азота, индуцированной в столкновениях с молекулами H_2O для оценки ее интегральной интенсивности. Схема реализованного эмпирического метода приближенного разделения вкладов полос в окне прозрачности $4\text{ }\mu\text{m}$ детально описана в диссертации и в работе [49], а реконструированный профиль полосы азота представлен на Рис. 20. Восстановленный профиль в целом «походит» на результат расчета Брауна и Типпинга [37], за исключением «провала» около 2320 cm^{-1} . Однако структура, выделенная на рисунке овалом, связана, скорее всего, с полосой ν_3 присутствовавшей в водяном паре примеси углекислого газа. Причиной проявления этой полосы могут быть неидеальность метода обработки спектров и смешанная столкновительная индукция в углекислом газе со стороны молекул H_2O . Если сделанное предположение верно, то в реконструированном спектре после исключения этой структуры появляется признак наличия «плато» в области $2275 - 2350\text{ cm}^{-1}$, где теория предсказывает существование «провала».

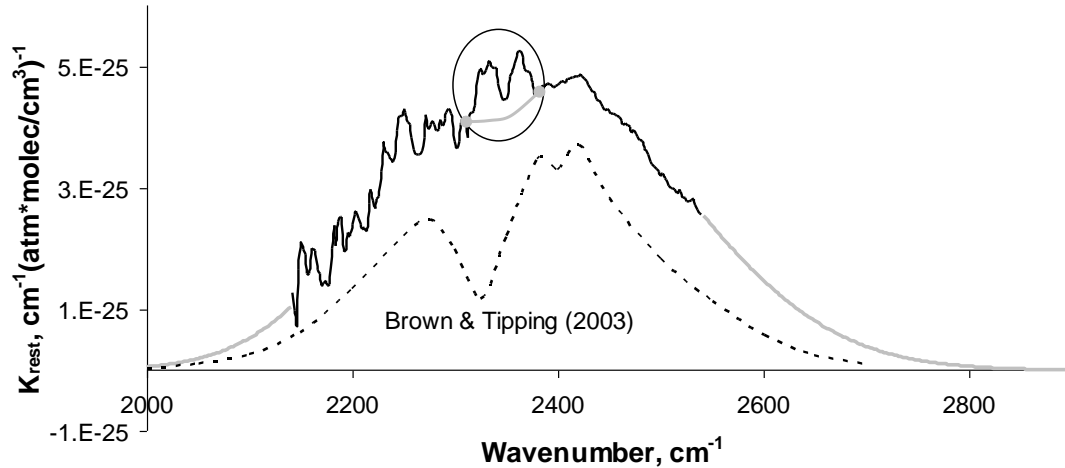


Рис. 20. Восстановленный приблизительный профиль основной полосы $1\leftarrow 0$ азота индуцированной столкновениями с молекулами водяного пара в сравнении с результатом теоретического расчета Брауна и Типпинга.

При интегрировании представленного на рисунке профиля оказалось, что результат Брауна и Типпинга [36] почти в два раза меньше экспериментальной оценки абсолютной интенсивности этой индуцированной полосы азота. С учетом ее возможной значительной систематической ошибки ($\sim 25\%$), такое согласие с экспериментом, полученное в теоретическом расчете, следует расценивать, как вполне удовлетворительное. Однако не менее интересно было узнать, что величина абсолютной интегральной интенсивности полосы $S_{N_2+H_2O}^{1\leftarrow 0} = 5.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2} \times \text{amagat}^{-2}$ в смеси N_2+H_2O в **14 раз** превосходит величину интенсивности $S_{N_2+N_2}^{1\leftarrow 0} = 3.6 \times 10^{-4}$ в чистом азоте. Полученные результаты не позволили сделать определенное заключение о температурном тренде абсолютных интегральных интенсивностей $S_{N_2+H_2O}^{1\leftarrow 0}$ из-за высокой погрешности. Тем не менее, они качественно согласуются с теоретическим “ab initio” расчетом на основе современной квантово-химической модели межмолекулярной потенциальной поверхности в паре $N_2:H_2O$ [49].

В седьмой главе диссертации обсуждаются существующие версии происхождения континуума и некоторые дополнительные экспериментальные факты, имеющие прямое или косвенное отношение к этой проблеме. Интерпретация континуума как совокупного вклада «далеких крыльев» линий логично вытекает из его общего вида (см. Рис. 2, 14). Эта идея лежала в основе многочисленных публикаций и позволяла в определенной мере успешно моделировать имевшиеся экспериментальные данные. Однако построение модели «далекого крыла» линий, описывающей всю совокупность новых экспериментальных результатов в обоих окнах прозрачности и при различных температурах, уже представляется невозможным.

Известно, что модель континуума СКД основана на теоретическом решении для контура линий, параметризованном по наиболее надежным экспериментальным данным (преимущественно данным Берча) в окне $10 \mu\text{m}$. Затем этот контур с формой крыльев, одинаковой для всех линий, использовался для воспроизводства континуума в других спектральных интервалах¹. Но, как установлено в настоящей работе и в независимом исследовании [45], континуум в окне $4 \mu\text{m}$ оказался на порядок величины больше модельных представлений. Это означает одно из двух: - либо природа континуума не укладывается в

¹ Технические детали конструирования модели континуума в открытой литературе не публиковались.

рамки данной идеи, - либо необходимо признать, что «далекие крылья» линий, образующих различные полосы поглощения водяного пара, имеют различную, или даже асимметричную форму¹. Напомним также, что согласно современным теоретическим представлениям [9, 11], коэффициент поглощения в разрешенной полосе не может быть представлен в виде суммы вкладов образующих ее линий. Несмотря на то, что использование термина «далекие крылья» линий при физической интерпретации континуума водяного пара вызывает скепсис, построение **адекватных эмпирических моделей** контуров не теряет пока актуальности для расчета спектров поглощения молекулярных газов в многочисленных прикладных задачах.

Исторически пожалуй единственным, но достаточно весомым аргументом в пользу «димерной» гипотезы происхождения континуума стала «отрицательная», близкая к экспоненциальной температурная зависимость коэффициента поглощения около 10.6 μm с показателем экспоненты, практически совпавшим с энергией диссоциации димера водяного пара (см., например, [30, 34, 50]). Однако эта интерпретация континуума в ее современном варианте, как будет показано ниже, вызывает ряд критических замечаний.

В работе Баранова и Лафферти [7] рассматривается альтернативное предположение о существенной роли **столкновительно-индуцированного** поглощения в формировании континуума водяного пара, особенно в окнах относительной прозрачности спектра H_2O . Эта идея была выдвинута впервые в 2001 г. в работе Бозр и Годона [51] на основе сопоставления бинарных коэффициентов поглощения C_{X+X} ряда бездипольных частиц $X = \text{Ar}, \text{CH}_4, \text{N}_2, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4$ и CO_2 в миллиметровом диапазоне длин волн (около 80 cm^{-1}) с бинарными коэффициентами поглощения $C_{\text{H}_2\text{O}+X}$ в смесях $\text{H}_2\text{O}+X$. Величины C_{X+X} характеризуют индуцированное поглощение во вращательно-трансляционном (трансляционном для Ar) спектре перечисленных молекул, тогда как величины $C_{\text{H}_2\text{O}+X}$ характеризуют смешанное континуальное поглощение во вращательной полосе водяного пара. Обнаруженная корреляция этих величин привела авторов к вынесенному в заголовок статьи вопросу о природе этого поглощения: *“Are collision-induced processes involved?”*. Позже упоминание столкновительно-индуцированного поглощения, как возможного механизма возникновения континуума, встречается в 2005 г. в работе Клафа и др. [16]. Интерес автора к такой интерпретации континуума возник независимо от упомянутых публикаций, на основе сопоставления профилей континуального поглощения в чистом водяном паре и в смеси $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$ с профилями СИПП углекислого газа и азота. Эти профили приведены на Рис. 21 в линейном масштабе оси ординат. Помимо их общего сходства отметим еще два важных факта.

Это, во-первых, сильная негативная температурная зависимость поглощения во вращательно-трансляционной полосе CO_2 и в полосах ($\nu_1, 2\nu_2$) Ферми-диады (Рис. 21, b), подобная температурной зависимости континуального поглощения в чистом водяном паре (Рис. 21, a), и, во-вторых, и в противоположность этому, – отсутствие существенной температурной зависимости поглощения в смешанном континууме водяной пар – азот (Рис. 21, c) и в индуцированных полосах поглощения чистого азота (Рис. 21, d).

Существование столкновительно-индуцированных компонент в каждой разрешенной полосе молекулярных спектров, как уже отмечалось ранее, не вызывает никаких сомнений. Вопрос, скорее, заключается в том, каково соотношение вкладов, и насколько совершенны разработанные и используемые в настоящее время методы их теоретического моделирования. В работе Брауна и Типпинга [37] применение классического механизма электростатической индукции позволило с хорошей степенью точности предсказать профиль и интенсивность основной полосы азота, индуцированной столкновениями с молекулами водяного пара (см. Рис. 18, 20). Однако смешанная, индуцированная

¹ Здесь не имеется в виду естественная асимметрия профилей связанная с принципом детального равновесия, которая несомненно была учтена при разработке модели континуума.

столкновениями с молекулами азота, компонента основной полосы ν_2 H_2O (в паре частиц $\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2$ поглощает молекула воды) при общем сходстве профилей оказалась на несколько порядков величины слабее, чем это наблюдается в спектре смешанного континуума $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$.

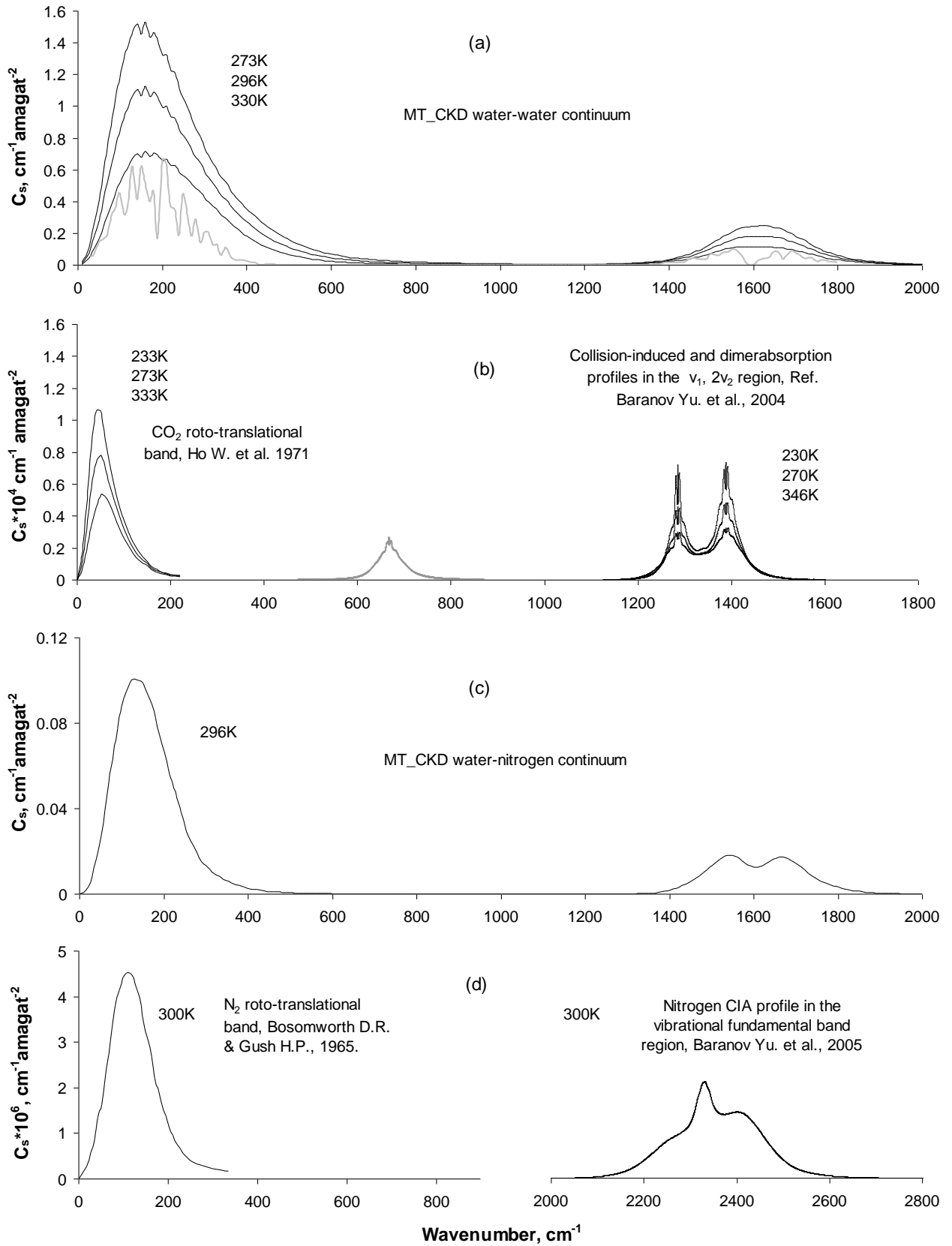


Рис. 21. Профили континуума водяного пара в сравнении с контурами полос поглощения углекислого газа и азота. Нижняя кривая на графике (а) показывает распределение интенсивности поглощения во вращательной полосе мономера H_2O , что эквивалентно спектру низкого разрешения. Изображенная на графике (б) полоса в диапазоне $600 - 750 \text{ см}^{-1}$ показывает схематически ожидаемую столкновительно-индуцированную компоненту основной полосы $\nu_2 \text{ CO}_2$, включая структуру, принадлежащую стабильному димеру.

В работе [7] предположено, что классическая электростатическая индукция может и не быть исчерпывающим механизмом формирования индуцированных спектров. Как отмечалось выше, в рамках этого механизма не удастся объяснить волновую модуляцию профилей полос азота и кислорода. Конечно, для окончательного вердикта по предложенной интерпретации континуума требуется его дальнейшее теоретическое изучение.

Роль *стабильных димеров водяного пара* (которые безусловно существуют и в атмосфере, и в образцах газа в лабораторных экспериментах) при формировании континуума следует ожидать такой же, как и роль стабильных димеров углекислого газа $(\text{CO}_2)_2$ при формировании спектров Ферми диады $(\nu_1, 2\nu_2)$ и Ферми триады $2(\nu_1, 2\nu_2)$ (см. Рис. 9, 13), где их полосы наблюдаются в открытом виде. Подобно этому случаю, выявленные в работах [43, 44] скрытые структуры внутри колебательно-вращательных полос водяного пара в диапазонах $1450-1750$, $3100-3300$ и $3500-3900 \text{ см}^{-1}$ вполне вероятно относятся к стабильному димеру $(\text{H}_2\text{O})_2$. Если так, то в местах локализации указанных структур, вклад димеров в суммарный коэффициент поглощения может быть значим. Также с достаточно высокой степенью уверенности можно сказать о значительном вкладе стабильных димеров в поглощение в дальнем ИК-диапазоне длин волн. Согласно результатам квантово-механического расчета вращательного спектра димера $(\text{H}_2\text{O})_2$ [52], и по данным, опубликованным Крупновым и Третьяковым в [53], вклад комплекса в континуальное поглощение является преобладающим в миллиметровом диапазоне длин волн (около 10 см^{-1}), затем снижается до $\sim 40\%$ в области спектра около $150-200 \text{ см}^{-1}$ и не превышает 3% в крыле полосы при волновом числе 944 см^{-1} . Недавнее экспериментальное исследование [54] спектра водяного пара в области $3-5 \text{ см}^{-1}$ ($100-150 \text{ ГГц}$), в котором впервые были зарегистрированы дискретные вращательные линии димера $(\text{H}_2\text{O})_2$ в равновесных условиях при комнатной температуре, подтверждают вывод о его доминирующей роли в этом диапазоне. Но представленные в работе Пташника и др. [55] оценки вклада стабильных и мета-стабильных димеров воды в поглощение в окнах прозрачности спектра H_2O (см. Рис. 3, 6 из этой работы) могут быть слишком оптимистичными, как в связи с использованием контура Лоренца для моделирования формы полос поглощения димера, включая их далекие крылья, так и в связи с выбором полуширины этого контура. Отметим, что полосы стабильного димера $(\text{CO}_2)_2$ (см. Рис. 9, 13) имеют хорошо очерченные границы в шкале волновых чисел, так что нет видимых оснований предполагать значимый вклад этих полос за пределами наблюдаемых структур. Это замечание можно отнести и к случаю димера водяного пара. Дополнительным аргументом здесь является и то, что концентрация димера в парах воды при атмосферных условиях на несколько порядков величины меньше концентрации мономера [26], а форма крыльев полос димера и мономера, и их интенсивность в расчете на одну частицу, не могут отличаться настолько, чтобы компенсировать разницу в концентрациях.

Тем не менее роль метастабильных комплексов в формировании континуума требует дальнейшего изучения, поскольку оценки на основе статистической теории «фазового пространства» А. А. Вигасина [56] предсказывают значительную долю таких состояний в водяном паре в равновесных условиях. При этом более удобным экспериментальным

материалом для валидации теоретических результатов могут быть полученные в настоящей работе профили полос Ферми-диады CO_2 и основной индуцированной полосы кислорода в смеси O_2+CO_2 , где структуры стабильных димеров $(\text{CO}_2)_2$ и $(\text{O}_2\dots\text{CO}_2)$ наблюдаются в открытой форме.

Предложенная интерпретация континуума водяного пара, находит *дополнительные экспериментальные подтверждения*. Одним из них стал эксперимент по исследованию взаимного влияния водяного пара и углекислого газа на их столкновительно-индуцированное (континуальное) поглощение в области 8 и 3.5 μm . Измерения были проведены на экспериментальной установке в НИСТ при четырех температурах 294, 311, 325 и 339 К и различных комбинациях парциальных давлений H_2O и CO_2 . На Рис. 22 и 23 представлены в качестве примера фрагменты спектров чистого водяного пара, чистого углекислого газа и их смеси в диапазонах 1100–1350 cm^{-1} и 2450–2750 cm^{-1} . Рис. 22 демонстрирует сильное влияние углекислого газа на континуальное поглощение в широких микроокнах прозрачности около 1128, 1145 и 1160 cm^{-1} , которое, очевидно, не связано просто с уширением близлежащих линий водяного пара.

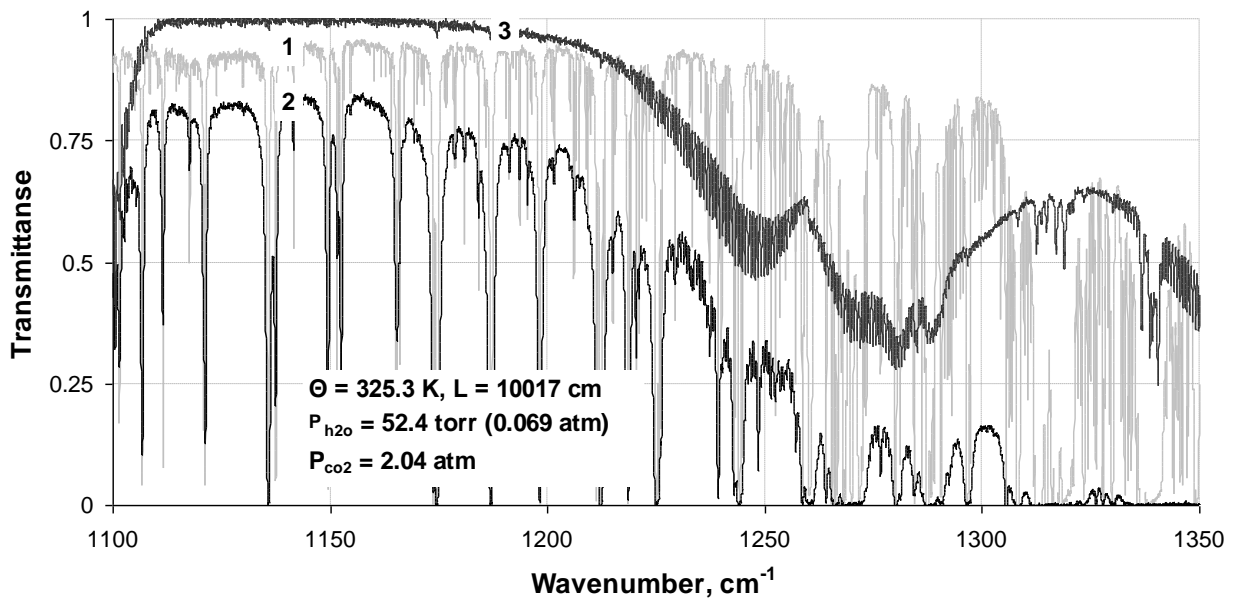


Рис. 22. Фрагменты спектров поглощения чистого водяного пара (1), чистого углекислого газа (3) и смеси $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ (2) в области 8 μm при условиях, показанных в поле графиков.

Рис. 23 еще более наглядно демонстрирует радикальное влияние водяного пара на поглощение в крыле полосы ν_3 CO_2 . Пропускание около волнового числа 2550 cm^{-1} уменьшается в смеси $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ на 8% по сравнению с чистым CO_2 . При этом форма (полуширина) образующих полосу ν_3 линий, практически остается неизменной поскольку *парциальное давление водяного пара составляло всего 52 торр* или в 30 раз меньше парциального давления CO_2 . Детали эксперимента и процедур обработки данных приведены в диссертации. Как наиболее важный результат отметим следующее. Из-за отсутствия выходящих за рамки экспериментальных ошибок устойчивых тенденций в температурной зависимости бинарных коэффициентов поглощения, полученные при разных температурах результаты были усреднены. В микроокне при 1128 cm^{-1} соотношение бинарных коэффициентов поглощения в чистом H_2O и смесях $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$ составляет: $C_{\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}} : C_{\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2} : C_{\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2} = 375:20:1$. Это означает, что углекислый газ индуцирует дополнительное континуальное поглощение водяным паром в 20 раз эффективнее азота. При

волновом числе 2860 см^{-1} это соотношение оказывается похожим:
 $C_{\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}} : C_{\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2} : C_{\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2} = 122:15:1.$

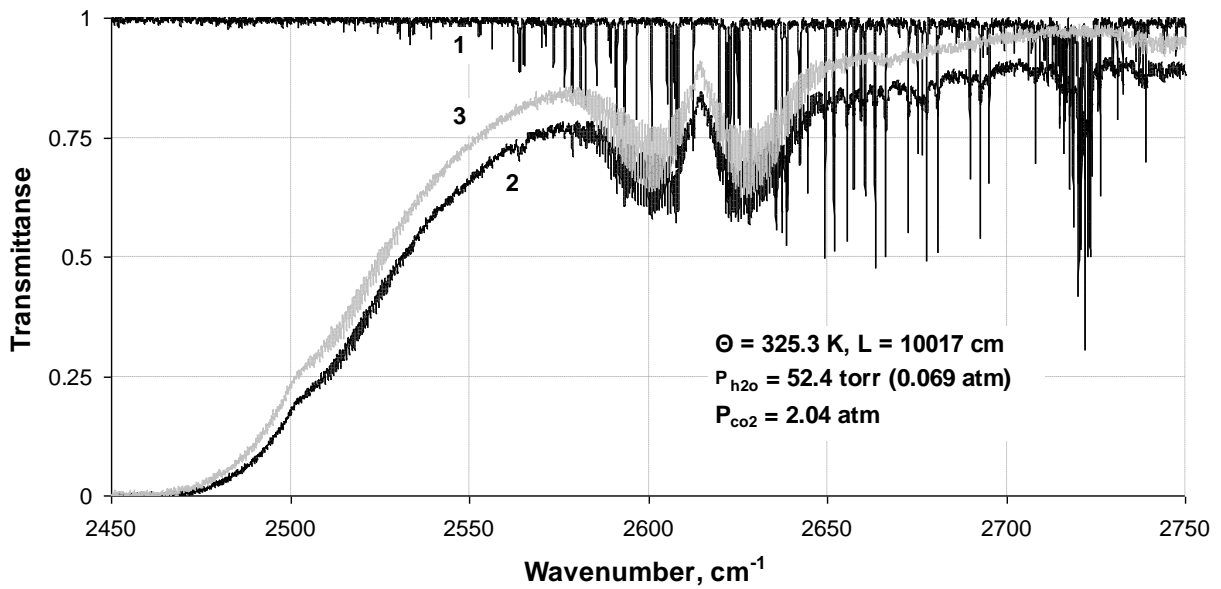


Рис. 23. Фрагменты спектров в крыле полосы ν_3 . 1 – H_2O , 2 – $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$, 3 – CO_2 .

Как уже отмечалось, высокочастотное крыло полосы ν_3 углекислого газа было предметом многочисленных экспериментальных исследований как в чистом CO_2 , так и в смесях с различными буферными газами. На Рис. 24 полученные в рамках настоящей работы экспериментальные данные для смеси $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ и CO_2+He сопоставлены с бинарными коэффициентами поглощения в чистом CO_2 и некоторых других смесях. Как следует из рисунка, бинарные коэффициенты поглощения для смеси углекислого газа с водяным паром приблизительно на порядок величины превосходят значения этих величин для чистого CO_2 . А результаты для смеси углекислого газа с гелием, полученные автором на экспериментальной установке в Санкт-Петербургском университете оказываются слабее бинарных коэффициентов поглощения в смеси $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ почти на два порядка величины.

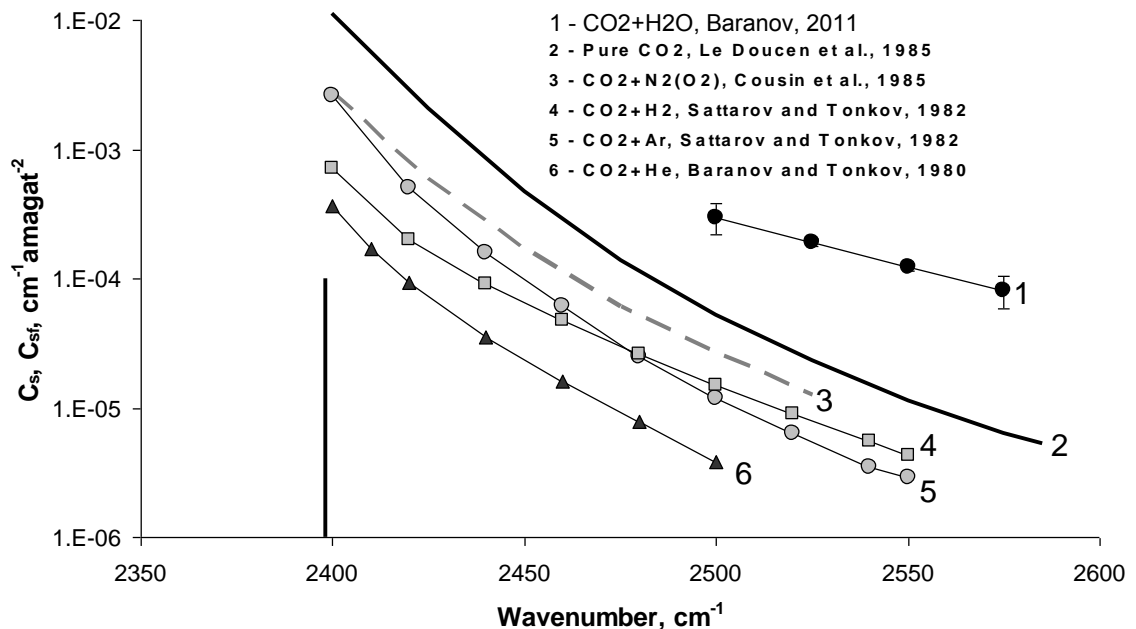


Рис. 24. Бинарные коэффициенты поглощения в чистом CO_2 (2) и в смесях $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{CO}_2+\text{N}_2(\text{O}_2)$ (3), CO_2+H_2 (4), CO_2+Ar (5), CO_2+He (6). Результаты (2 – 6) получены при комнатной температуре. Данные (1) являются результатом усреднения измерений при температурах 295, 311, 325 и 339 К. Вертикальная линия показывает положение канта.

Представленные экспериментальные факты указывают на одинаковую «индукционную» природу как континуального поглощения в области окна относительной прозрачности спектра H_2O 10 μm , так и поглощения в далеком крыле полосы ν_3 CO_2 . В заключительном разделе Главы 7 кратко освещается состояние продолжающейся в литературе дискуссии о происхождении слабой волновой модуляции в индуцированных полосах азота и кислорода (см. Рис. 1).

Заключение.

Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты в значительной мере восполняют пробелы в количественном знании континуального и индуцированного поглощения основными атмосферными газами в среднем ИК-диапазоне длин волн. Эти результаты имеют важную научную и практическую значимость в физике атмосферы и, в частности, в моделировании происходящих в ней радиационных процессов. Они также существенно расширяют экспериментальную базу для более глубокого теоретического исследования таких проблем, как роль «метастабильных» димеров в формировании континуума водяного пара, а также их роль в формировании спектров углекислого газа в области запрещенных переходов (ν_1 , $2\nu_2$) и спектров смеси CO_2+O_2 в области фундаментальной полосы кислорода. И, наконец, эти данные в совокупности с результатами экспериментального исследования спектров окиси и двуокиси углерода важны для изучения и выявления роли не связанного с линиями, столкновительно-индуцированного поглощения в разрешенных колебательно-вращательных полосах инфракрасных молекулярных спектров.

Результаты проведенных измерений указывают на необходимость совершенствования модели MT_CKD_2.5 , существенно расходящейся с экспериментом, особенно для смешанного ($\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$) континуума в области 4 μm . Рассмотренная в диссертации альтернативная интерпретация континуума, как аналога спектров поглощения углекислого газа и азота в дальней ИК-области и в области запрещенных переходов $1\leftarrow 0$ N_2 и (ν_1 , $2\nu_2$) CO_2 является более последовательной и логичной по сравнению с другими известными в литературе версиями. Эта интерпретация континуума предполагает значимую, но все же существенно ограниченную роль стабильных димеров воды в его формировании. Она основана не только на сходстве профиля и температурной зависимости коэффициента континуального поглощения с соответствующими характеристиками столкновительно-индуцированных полос поглощения CO_2 и N_2 (Рис. 21), но и на экспериментальных результатах, представленных в работе Боэр и Годона [50]. Изложенные выше дополнительные экспериментальные факты, такие как значительное влияние углекислого газа на континуальное поглощение водяным паром в спектральном диапазоне около 8 μm (Рис. 22) и обратное значительное влияние водяного пара на поглощение за кантом полосы ν_3 углекислого газа (Рис. 23, 24), свидетельствуют в пользу выдвинутой гипотезы о происхождении континуума. Эти факты также логично встраиваются в концепцию двойственной природы разрешенных полос поглощения, включающих скрытые, сравнительно слабые и не связанные с дискретными линиями разрешенных переходов столкновительно-индуцированные «под-полосы». Данная концепция объединяет исследование индуцированных спектров, исследование профилей разрешенных колебательно-вращательных полос и исследование континуума водяного пара в единую научную проблему в рамках молекулярной (атмосферной) спектроскопии.

Список цитированной литературы

- [1]. Герцберг Г. Строение и спектры двухатомных молекул. –М. :ИЛ., 1949,-404с.
- [2]. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. –М. :ИЛ., 1949,-648с.
- [3]. Rothman L. S., Gordon I. E., Barbe A., Benner D. C., Bernath P. F., Birk M. et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2009. V. 110. P. 533-572.
- [4]. Frommhold L. *Collision-induced absorption in gases.* : Cambridge University Press, 2006.
- [5]. Hartmann J. M., Boulet C., Robert D. *Collisional effects on molecular spectra: laboratory experiments and models, consequences for applications.* : Elsevier, 2008. 432 p.
- [6]. Clough S. A., Kneizys F. X., Davies R. W. *Atmos. Res.* 1989. V. 23. P. 229-241.
- [7]. Baranov Yu. I., Lafferty W. J. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2012. V. 370. P. 2578–2589.
- [8]. Спектральные проявления межмолекулярных взаимодействий в газах. Ред. Ю. С. Макушкин, СО АН СССР, Институт оптики атмосферы, Наука, Новосибирск, 1982.
- [9] Тонков М. В., Филиппов Н. Н. *Опт. и спектроск.* 1979, 50(2), 273, 1981, 54(5), 801, 1983, 54(6), 999.
- [10]. Tonkov M. V., Filippov N. N., Timofeev Y. M., Polyakov A. V. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1996. V. 56. P. 783-795.
- [11]. Bulanin M. O., Dokuchaev A. B., Tonkov M. V. and Filippov N. N. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1984. V. 31 № 6. P. 521-543.
- [12]. Richard C., Gordon I. E., Rothman L. S., Abel M. et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2012. V. 113. № 11. P. 1276-1285.
- [13]. Тимофеев Ю.М., Тонков М.В. *Изв. АН СССР. Сер. ФАО.* 1978. Т. 14. № 6. С. 614-617.
- [14]. Фирсов К. М., Мицель А. А., Науменко О. В., Чеснокова Т.Ю. *Оптика атмосферы и океана.* 1998. Т. 11. № 10. С. 1079-1089.
- [15]. Петрушин А.Г. Оптика облаков. В справочнике «Облака и облачная атмосфера» под ред. Мазина И.П., Хргиана А.Х. ГМИ, Л., 1989, с. 345-386.
- [16]. Clough S. A., Shephard M. W., Mlawer E. J., Delamere J. S. et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2005. V. 91. P. 233-244. (см. также <http://www.rtweb.aer.com>).
- [17]. Crawford M. F., Welsh H. L., Locke J. L. *Phys. Rev.* 1949. V. 75. P. 1607-1621.
- [18]. Heastie R. and Martin D. H. *Can. J. Phys.* 1962. V. 40. P. 122-127.
- [19]. Long C. A., Henderson G., Ewing G. E. *Chem. Phys.* 1973. V. 2. P. 485-489.
- [20]. Long C. A. and Ewing G. E. *J. Chem. Phys.* 1973. V. 58. P. 4824-4834.
- [21]. Burch D. E. and Gryvnaк D. A. // *J. Opt. Soc. Am.* 1971. V. 61. P. 499-503.
- [22]. Адикс Т. Г. Экспериментальное исследование ИК-спектра поглощения CO₂ применительно к окнам прозрачности атмосферы "Венера": дисс. канд. физ.-мат. наук / Институт физики атмосферы АН СССР. Москва, 1984. 245 с.
- [23]. Winters B. H., Silverman S. and Benedict W. S. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1964. V. 4. P. 527-537.
- [24]. Burch D. E., Gryvnaк D. A., Patty R. R., Bartky C. E. *J. Opt. Soc. Am.* 1969. V. 59. № 3. P. 267-280.
- [25]. Elsasser W. M. *Phys. Rev.* 1938. V. 53. P. 768-768.
- [26]. Shine K. P., Ptashnik I. V., Radel G. *Surv. Geophys.* 2012. V. 33. P. 535-555.
- [27]. White J. U. *J. Opt. Soc. Am.* 1942. V. 32. P. 285-288.
- [28]. Burch D. E., Gryvnaк D. A., Patty R. R. *J. Opt. Soc. Am.* 1967. V. 57. P. 885-95.
- [29]. Hinderling J., Sigrist M. W., Kneubuhl F. K. *Infrared Phys.* 1987. V. 27. P. 63-120.
- [30]. Cormier J. G., Hodges J. T., Drummond J. R. *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. 114309.
- [31]. Bignell K. J. *Quart. J. R. Met. Soc.* 1970. V. 96. P. 390-403.
- [32]. Burch D. E., Gryvnaк D. A. In: Deepak A., Wilkerson T.D., Ruhnke L.H. ed. *Atmospheric water vapor.* New York : Academic Press, 1980. P. 47-76.
- [33]. Burch D. E., Alt R. L. Report AFGL-TR-84-0128. U.S. Air Force Geophysics Laboratory, Hanscom Air Force Base, MA. 1984.

- [34]. Dianov-Klokov V. I., Ivanov V. M., Aref'ev V. N., Sizov N. I. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1981. V. 25. P. 83-92.
- [35]. Aref'ev V. N. *Atmos. Ocean. Opt.* 1989. V. 2. № 10. P. 878-894.
- [36]. Watkins W. R., White K. O., Bower L. R. and Sojka B. Z. *Appl. Opt.* 1979. V. 18. № 8. P. 1149-1160.
- [37]. Brown A., Tipping R. H. In: Camy-Peyret C., Vigasin A. A. eds. *Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere. Proceedings of the NATO advanced research workshop.* Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003. P. 93-99.
- [38]. Moreau G., Boissoles J., Le Doucen R., Boulet C. et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2001. V. 69. P. 245-256.
- [39]. Baranov Yu. I., Vigasin A. A. *J. Mol. Spectrosc.* 1999. V. 193. P. 319-325.
- [40]. Toth R. A. *Appl. Opt.* 1995. V. 24. № 2. P. 261-274.
- [41]. Vigasin A. A. *J. Mol. Spectrosc.* 2004. V. 224. P. 185-187.
- [42]. Baranov Yu. I., Lafferty W. J., Ma Q., Tipping R. H. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2008. V. 109. P. 2291-2302.
- [43]. Painter D. J., Ptashnik I. V., Shine K. P., Smith K. M., McPheat R. A., Williams R. G. J. *Geophys. Res.* 2009. V. 114. D21301.
- [44]. Burch D. E. Report AFGL-TR-85-0036. U.S. Air Force Geophysics Laboratory, Hanscom Air Force Base, MA. 1985.
- [45]. Ptashnik I. V., McPheat R. A., Shine K. P., Smith K. M., Williams R. G. J. *Geophys. Res.* 2011. V. 116. D16305.
- [46]. Peterson J. C., Thomas M. E., Nordstrom R. J., Damon E. K., Long R. K. *Appl. Opt.* 1979. V. 18. P. 834-841.
- [47]. Montgomery G. P. Jr. *Appl. Opt.* 1978. V. 17. P. 2299-2303.
- [48]. Ptashnik I. V., McPheat R. A., Shine K. P., Smith K. M., Williams R. G. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2012. V. 370. P. 2557-2577.
- [49]. Baranov Yu. I., Buryak I. A., Lokshantov S. E., Lukyanchenko V. A. and Vigasin A. A. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2012. V. 370. P. 2691-2709.
- [50]. Varanasi P. *JQSRT*, 1988, 40(3), 169-175.
- [51]. Bauer, A. and Godon, M. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2001. V. 69. P. 277-290.
- [52]. Scribano Y., Leforestier C. *J. Chem. Phys.* 2007, V. 126, 234301.
- [53]. Крупнов А. Ф., Третьяков М. Ю. *Оптика атмосферы и океана.* 2009, 22(2), 107-111.
- [54]. Tretyakov M. Yu., Serov E. A., Koshelev M. A., Parshin V. V., and Krupnov A. F. *Phys. Rev. Let.*, 2013, 110, 093001.
- [55]. Ptashnik I. V., Shine K. P., Vigasin A. A. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112. P. 1286-1303.
- [56]. Vigasin A. A. *Mol. Phys.* 2010;108(18):2309-13.
- [57]. Vigasin A. A. *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 202. № 1. P. 59-66.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих статьях:

1. Баранов Ю.И., Буланин М.О., Тонков М.В. Исследование крыльев линий колебательно-вращательной полосы $3\nu_3$ CO₂. // *Опт. и спектр.* 1981. Т. 50, № 3. С. 613-615.
2. Баранов Ю.И., Власова О.Б., Докучаев А.В., Тонков М.В. Форма полос ИК-поглощения газообразной окиси углерода. // *Опт. и спектр.* 1981. Т. 50. № 6. С. 1031-1033.
3. Баранов Ю.И., Тонков М.В. Форма крыльев ИК-полос окиси и двуокиси углерода. // *Опт. и спектр.* 1984. Т. 57, вып. 2. С. 242-247.
4. Арефьев В.Н., Баранов Ю.И., Баранова Е.Л. Поглощение водяным паром излучения в области 5.2-5.6 мкм. // *Изв. АН СССР. Сер. ФАО.* 1991. Т. 27. № 12. С. 1333-1341.

5. Арефьев В.Н., Баранов Ю.И., Баранова Е.Л. Исследование эффектов спектрального обмена в Q-ветви полосы поглощения углекислого газа 5.32 мкм. // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1995. Т. 31. № 6. С. 796-799.
6. Баранов Ю.И., Баранова Е.Л. Влияние температуры на спектральный обмен в Q-ветви колебательно-вращательной полосы (20^{00})_{III}-01¹⁰ CO₂. // Опт. и спектр. 1996. Т. 80. № 2. С. 218-220.
7. Baranov Yu.I., Vigasin A.A. Collision-induced absorption by CO₂ in the region of ν_1 , $2\nu_2$. // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 193. P. 319-325.
8. Баранов Ю.И., Баранова Е.Л. Исследование формы Q-ветви полосы поглощения (20^{00})_{III}-01¹⁰ двуокиси углерода. // Опт. и спектр. 1999. Т. 87. № 2. С. 286-291.
9. Vigasin A.A., Baranov Yu.I., Chlenova G.V. Temperature variations of the interaction induced absorption of CO₂ in the ν_1 , $2\nu_2$ region: FTIR measurements and dimer contribution. // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 213. P. 51-56.
10. Baranov Yu.I., Lafferty W.J., Fraser G.T., Vigasin A.A. On the origin of the band structure observed in the collision-induced bands of CO₂. // J. Mol. Spectrosc. 2003. V. 218. P. 260-261.
11. Baranov Yu.I., Lafferty W.J., Fraser G.T. Infrared spectrum of the continuum and dimer absorption in the vicinity of the O₂ vibrational fundamental in O₂/CO₂ mixtures. // J. Mol. Spectrosc. 2004. V. 228. P. 432-440.
12. Baranov Yu. I., Fraser G.T., Lafferty W.J., Mate B., Vigasin A.A. Laboratory studies of oxygen continuum absorption. // Proceedings of the NATO advanced research workshop. Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere, Eds. Camy-Peyret C. and Vigasin A.A. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers. 2004. P.159-168.
13. Baranov Yu. I., Fraser G.T., Lafferty W.J., Vigasin A.A. Collision-induced absorption in the CO₂ Fermi triad for temperatures from 211 K to 296 K. // Proceedings of the NATO advanced research workshop. Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere, Eds. Camy-Peyret C. and Vigasin A.A. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers. 2004. P. 149-158.
14. Predoi-Cross A. and Baranov Yu.I. Lineshape modeling of inter-branch intensity transfer in the 20^{00} -01¹⁰, 11^{10} -00⁰⁰ and 12^{20} -01¹⁰ Q-branches of carbon dioxide. // J. Molec. Struct. 2005. V. 742. P. 77-82.
15. Baranov Yu. I., Lafferty W.J., Fraser G.T. Investigation of collision-induced absorption in the vibrational fundamental bands of O₂ and N₂ at elevated temperatures. // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 233. P. 160-163.
16. Baranov Yu.I., Lafferty W.J., Ma Q. and Tipping R.H. Water-vapor continuum absorption in the 800–1250 cm⁻¹ spectral region at temperatures from 311 to 363 K. JQSRT. 2008. V. 109. P. 2291-2302.
17. Ibrahim N., Chelin P., Orphal J., Baranov Yu.I. Line parameters of H₂O around 0.8 μm studied by tunable diode laser spectroscopy. // JQSRT. 2008. V. 109. P. 2523 – 2536.
18. Coudert L.H., Wagner G., Birk M., Baranov Yu.I., Lafferty W.J., Flaud J.-M. The H₂¹⁶O molecule: Line position and line intensity analyses up to the second triad. // J. Molec. Spectrosc. 2008. V. 251. P. 339-357.
19. Baranov Yu.I., Lafferty W.J. The water-vapor continuum and selective absorption in the 3–5 μm spectral region at temperatures from 311 to 363 K. // JQSRT. 2011. V. 112. P. 1304-1313.
20. Baranov Yu.I. The continuum absorption in H₂O+N₂ mixtures in the 2000 - 3250 cm⁻¹ spectral region at temperatures from 326 to 363 K. // JQSRT. 2011. V. 112. P. 2281-2286.
21. Baranov Yu.I., Lafferty W.J. The water vapor self- and water–nitrogen continuum absorption in the 1000 and 2500 cm⁻¹ atmospheric windows. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2012. V. 370. P. 2578–2589.
22. Baranov Yu.I., Buryak I.A., Lokshtanov S.E., Lukyanchenko V.A. and Vigasin A.A. H₂O–N₂ collision-induced absorption band intensity in the region of the N₂ fundamental: ab initio

investigation of its temperature dependence and comparison with laboratory data. // *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2012. V. 370. P. 2691-2709.