

О.Г. Бузыкин, С.В. Иванов

## Континуальное поглощение водяного пара в колебательно-неравновесных условиях

Центральный аэрогидродинамический институт им. Н.Е. Жуковского, г. Жуковский  
Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, г. Троицк

Поступила в редакцию 27.12.2002 г.

Дана формулировка континуального поглощения водяного пара в колебательно-неравновесных условиях. Полуэмпирический метод Клафа – Кнейзиса – Дэвиса обобщен на колебательно-неравновесные условия в предположении вращательно-поступательного локального термодинамического равновесия. Рассчитан континуум  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  при самоуширении и уширении воздухом в спектральной области 0–5500  $\text{см}^{-1}$  при постоянной температуре  $T = 288$  К. Продемонстрирована возможность значительного неравновесного просветления континуума в некоторых спектральных областях, которое объясняется эффектами полной и частичной инверсии заселенности энергетических уровней  $\text{H}_2\text{O}$ . Получено также увеличение поглощения в других спектральных областях. Предложен способ более гибкого описания континуума путем введения нескольких полуэмпирических  $\chi$ -функций для контуров линий  $\text{H}_2\text{O}$ , которые должны определяться для каждой полосы отдельно с использованием экспериментальных данных. Обсуждаются возможные эксперименты по выявлению природы континуума водяного пара (мономер/ димер) на основе полученных теоретических результатов.

### Введение

Континуум водяного пара дает значительный вклад в оптические характеристики атмосферы во многих спектральных областях. Несмотря на огромное количество публикаций (см., например, библиографию на Интернет-сайте [www.water vapor continuum.com](http://www.water vapor continuum.com)), природа континуального поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  до сих пор окончательно неясна. Существуют следующие гипотезы, на которых базируются объяснения поглощения водяного пара в окнах прозрачности атмосферы: вклад далеких крыльев сильных колебательно-вращательных линий мономера  $\text{H}_2\text{O}$  [1–6]; поглощение излучения в колебательно-вращательных полосах димеров воды  $(\text{H}_2\text{O})_2$  и столкновительно-индуцированное поглощение [7–12]; нелинейные явления [13, 14]. Высказывалось также мнение о возможной роли комплексов воды, образованных на ионах [15, 16]. В натуральных условиях к указанным вариантам добавляется еще и аэрозольное ослабление [17, 18], которое очень трудно контролировать.

Наиболее известная и широко используемая сейчас полуэмпирическая модель СКД континуума водяного пара для чистой (без аэрозоля) атмосферы была разработана Клафом, Кнейзисом и Дэвисом в 1989 г. [3]. Их подход позволяет единым образом описать континуальное поглощение в широком диапазоне частот от микроволн до ближнего ИК. Этим модель СКД выгодно отличается от других эмпирических моделей, пригодных только для относительно узких спектральных интервалов (см., например, [9, 19]). Модель СКД основана на мономерной гипотезе о природе континуума водяного пара и рассчитана на применение только в равновесных условиях. Насколько нам известно, в настоящее время все экспериментальные исследования континуума проводились в условиях термодинамического равновесия и для неравновесных ситуаций каких-либо попыток построения моделей континуального поглощения не было.

В то же время известно, что неравновесные эффекты имеют место в ряде практических приложений, связанных с дистанционным зондированием атмосферы, и во многих лабораторных исследованиях. К различным видам неравновесия в воздухе приводят: электрические разряды, распространение электронных пучков, лазерный пробой, химические и фотохимические реакции, воздействие лазерного излучения на молекулы, сверх- и гиперзвуковые потоки газа и др. (см., например, [20–25]). Неравновесные условия обычно делятся на электронные, колебательные и вращательные. Их сущность состоит в различии «температуры» заселенности энергетических уровней (электронных, колебательных, вращательных) и кинетической (поступательной) температуры [20]. В случае колебательной неравновесности  $T_V \neq T_R = T$ . Здесь вращательные степени свободы, обладающие температурой  $T_R$ , считаются находящимися в равновесии с поступательными степенями свободы, характеризующимися температурой  $T$ . Колебательная температура  $T_V$  для двухуровневой системы определяется как

$$T_V = (E_{V_1} - E_{V_0}) / k_B \ln \left( \frac{N_0 g_{V_1}}{N_1 g_{V_0}} \right),$$

где  $N_0$ ,  $N_1$  и  $g_{V_0}$ ,  $g_{V_1}$  – заселенности и статистические веса колебательных уровней  $|0\rangle$  и  $|1\rangle$ ;  $k_B$  – постоянная Больцмана [25].

Наиболее заметные неравновесные эффекты возникают при инверсии заселенности энергетических уровней – полной (колебательной) и частичной (колебательно-вращательной). Инверсия заселенностей спектроскопически проявляется в увеличении поглощения на одних переходах и в уменьшении поглощения на других переходах вплоть до возникновения отрицательного поглощения (усиления) [26–28]. Классическим примером указанных эффектов в водяном паре является лазер на молекулах  $\text{H}_2\text{O}$

[29], где электрический разряд создает инверсию между нижними уровнями мод  $\nu_1, \nu_3$   $\text{H}_2\text{O}$  и нижними уровнями моды  $\nu_2$ . Экспериментально получена генерация на многих чисто вращательных переходах  $\text{H}_2\text{O}$  (благодаря вращательной инверсии заселенностей), принадлежащих состояниям (100), (001), (010), (020), а также колебательно-вращательных переходах (благодаря полной и частичной инверсии) в полосах (100)–(020), (001)–(020), (020)–(010).

Цель настоящей работы следующая: 1) разработать модель непрерывного поглощения водяного пара для колебательно-неравновесных условий и исследовать наиболее значительные эффекты; 2) предложить способ улучшения описания континуума с помощью полуэмпирических  $\chi$ -функций для контуров линий мономера воды; 3) предложить эксперименты, открывающие новые возможности изучения природы континуума водяного пара и базирующиеся на исследовании спектра поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  в неравновесных условиях.

## 1. Основные уравнения

### 1.1. Классическая модель СКД

В основе классической методики СКД [3] лежит предположение, что континуум водяного пара формируется далекими крыльями сильных линий поглощения мономера  $\text{H}_2\text{O}$ . Основное внимание уделяется подбору контуров спектральных линий на больших расстояниях от их центров таким образом, чтобы результирующий расчетный спектр совпадал с экспериментальным как в чистом водяном паре, так и в воздухе, где пар присутствует в качестве малой примеси. Используется следующее выражение для коэффициента поглощения ( $\text{см}^2/\text{молек}$ ), пригодное как в инфракрасном, так и в микроволновом диапазонах [3]:

$$\alpha(\nu) = R(\nu, T) \sum_i \tilde{S}_i \frac{1}{\pi} \left[ \frac{\gamma_i}{(\nu - \nu_i)^2 + \gamma_i^2} \chi(\nu_i - \nu) + \frac{\gamma_i}{(\nu + \nu_i)^2 + \gamma_i^2} \chi(\nu_i + \nu) \right]. \quad (1)$$

Здесь  $R(\nu, T) = \nu \tanh(\beta\nu/2)$ ,  $\beta = hc/k_B T$ ;  $\tilde{S}_i = S_i/R(\nu_i, T)$ ;  $\nu$  – волновое число,  $\text{см}^{-1}$ ;  $T$  – температура газа;  $c$  – скорость света;  $h$  и  $k_B$  – соответственно постоянные Планка и Больцмана;  $S_i$ ,  $\nu_i$ ,  $\gamma_i$  – интегральная интенсивность,  $\text{см}^2/\text{молек}$ , волновое число центра и столкновительная полуширина  $i$ -й линии поглощения. Полуэмпирическая функция  $\chi$  описывает отклонение реального спектрального контура линии от лоренцевского и используется для подгонки результатов расчета к экспериментальным данным. Континуум есть медленно меняющаяся составляющая реального спектра поглощения. Он дается следующим выражением:

$$\alpha_c(\nu) = R(\nu, T) [\tilde{C}_s^0 (N_s/N_0) + \tilde{C}_f^0 (N_f/N_0)], \quad (2)$$

где  $\tilde{C}_s^0$  и  $\tilde{C}_f^0$  – коэффициенты, ответственные за самоуширение и уширение молекулами буферного газа;  $N_s$ ,  $N_f$  и  $N_0$  – соответствующие числовые плотности (индексы  $f$ ,  $s$  и  $0$  обозначают соответственно буферный газ (сухой воздух), активный газ (водяной пар) и атмосферный воздух). Здесь

размерность  $\alpha_c$  также в  $\text{см}^2/\text{молек}$ . Континуальные коэффициенты  $\tilde{C}_s^0$  и  $\tilde{C}_f^0$  (их размерность  $\text{см}^3/\text{молек}$ ) вычисляются по следующим формулам:

$$\tilde{C}_\mu^0(\nu)(N_\mu/N_0) = \sum_i \tilde{S}_i [f_c(\nu - \nu_i) \chi(\nu - \nu_i) + f_c(\nu + \nu_i) \chi(\nu + \nu_i)], \quad (3)$$

где  $\mu = s, f$ ; функция  $f_c(\nu \mp \nu_i)$  есть форма линии с исключенной сильной центральной частью. Она имеет следующий вид:

$$f_c(\nu \mp \nu_i) = \begin{cases} \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_i}{25^2 + \gamma_i^2}, & |\nu \mp \nu_i| \leq 25 \text{ см}^{-1}, \\ \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_i}{(\nu \mp \nu_i)^2 + \gamma_i^2}, & |\nu \mp \nu_i| \geq 25 \text{ см}^{-1}. \end{cases}$$

В [3]  $\chi$ -функция записывается следующим образом:

$$\chi = \begin{cases} 1 - (1 - \chi') \frac{(\nu \mp \nu_i)^2}{25^2}, & |\nu \mp \nu_i| \leq 25 \text{ см}^{-1}, \\ \chi', & |\nu \mp \nu_i| \geq 25 \text{ см}^{-1}. \end{cases} \quad (4)$$

Функция  $\chi'$  в случае самоуширения имеет вид

$$\chi' = \chi'_s = 8,63 \exp(-z_1^2) + (0,83z_2^2 + 0,033z_2^4) \exp(-|z_2|).$$

Функции  $z_1$  и  $z_2$  при  $T = 296 \text{ К}$  определены как  $z_1 = (\nu \mp \nu_i)/400$ ,  $z_2 = (\nu \mp \nu_i)/250$ . В случае уширения буферным газом (воздухом)

$$\chi' = \chi'_f = 6,65 \exp(-z_1^2), \quad z_1 = (\nu \mp \nu_i)/75.$$

В [3] параметры  $\chi$ -функции были получены с помощью подгонки спектра расчетного континуума методом наименьших квадратов к экспериментальным данным Берча [30–32].

### 1.2. Обобщение на неравновесные условия

Идея нашего подхода состоит в раздельном учете эффектов изменения заселенностей уровней  $\text{H}_2\text{O}$  и изменения газовой температуры при построении модели континуума. В данной статье мы ограничились моделированием только колебательно-неравновесности молекул  $\text{H}_2\text{O}$  при равновесии поступательно-вращательных степеней свободы ( $T_V \neq T_R = T = \text{const}$ ). Весь континуум водяного пара в диапазоне от нуля до  $5500 \text{ см}^{-1}$  был разделен на вклады отдельных полос поглощения, которые зависели от заселенностей колебательных уровней.

Интегральная интенсивность  $S_{ik}$  колебательно-вращательной (КВ) линии поглощения  $i$  в полосе  $k$ , соответствующей переходу  $L_k \rightarrow U_k$  между нижним  $L_k$  и верхним  $U_k$  колебательными уровнями, может быть записана в следующем виде [20, 28]:

$$S_{ik} = \tilde{S}_{ik} R(\nu_{ik}, T) = \frac{c^2 A_{ik}}{8\pi \nu_{ik}^2} \left( N_{L_k} q_{R_{L_{ik}}} \frac{g_{U_{ik}}}{g_{L_{ik}}} - N_{U_k} q_{R_{U_{ik}}} \right), \quad (5)$$

где  $q_{R_{L_{ik}}}$  и  $q_{R_{U_{ik}}}$  – равновесные вращательные функции распределения для состояний  $L_k$  и  $U_k$ ;  $g_{L_{ik}}$  и  $g_{U_{ik}}$  – статистические веса нижнего и верхнего КВ-уровней;  $A_{ik}$  – первый коэффициент Эйнштейна для рассматриваемого КВ-перехода. Коэффициент континуального поглощения  $\alpha_c(\nu)$  ( $\text{см}^{-1}$ ) на данной частоте определяется суммой вкладов всех полос:

$$\alpha_c(\nu) = R(\nu, T) \times \sum_k [(\tilde{C}_{sL_k}^0 P_s + \tilde{C}_{fL_k}^0 P_f) N_{L_k} - (\tilde{C}_{sU_k}^0 P_s + \tilde{C}_{fU_k}^0 P_f) N_{U_k}], \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{L_k}^0(\nu) P_\mu &= \sum_i \frac{c^2 A_{ik}}{8\pi\nu_{ik}^2 R(\nu_{ik}, T)} q_{R_{L_{ik}}} \times \\ &\times \frac{g_{U_{ik}}}{g_{L_{ik}}} [f_c(\nu - \nu_{ik}) \chi_k(\nu - \nu_{ik}) + f_c(\nu + \nu_{ik}) \chi_k(\nu + \nu_{ik})], \\ \tilde{C}_{U_k}^0(\nu) P_\mu &= \sum_i \frac{c^2 A_{ik}}{8\pi\nu_{ik}^2 R(\nu_{ik}, T)} q_{R_{U_{ik}}} \times \\ &\times [f_c(\nu - \nu_{ik}) \chi_k(\nu - \nu_{ik}) + f_c(\nu + \nu_{ik}) \chi_k(\nu + \nu_{ik})], \\ \gamma_i(P, T) &= \gamma_s^0 P_s \left(\frac{296}{T}\right)^{n_s} + \gamma_f^0 P_f \left(\frac{296}{T}\right)^{n_f}. \end{aligned}$$

Здесь  $P_\mu$  – парциальное давление ( $\mu = s, f$ , т.е.  $P_s$  либо  $P_f$ ). В данных формулах мы использовали более распространенное представление континуума через давления, а не через числовые плотности, которое при постоянной температуре совпадает с представлением [3]. В формуле для полуширины линии  $\gamma_s^0$  и  $\gamma_f^0$  – коэффициенты (при 1 атм и 296 К) самоуширения  $\text{H}_2\text{O}$  и уширения посторонним газом ( $\text{см}^{-1}\cdot\text{атм}^{-1}$ );  $n_s$  и  $n_f$  – показатели температурной зависимости ширины линии для этих случаев.

## 2. Результаты численного моделирования

Расчеты проводились с использованием базы данных HITRAN-96 [33] при температуре  $T = 288$  К, соответствующей температуре стандартной атмосферы на нулевой высоте, а также в некоторых случаях при  $T = 296$  К. Рассматривался только основной изотоп  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ . Из-за отсутствия в HITRAN-96 для многих линий сведений по самоуширению считалось  $\gamma_s^0 = 5\gamma_f^0$  и  $n_s = n_f$  для всех линий. В качестве первого шага  $\chi$ -функции полагались одинаковыми для всех полос  $\text{H}_2\text{O}$ , и их параметры брались такими же, как и в исходной модели СКД [см. (4)]. При этом за неимением данных для параметров  $\chi$ -функции при температуре 288 К в расчетах использовались параметры для 296 К.

При вычислениях поглощения учитывались все переходы  $\text{H}_2\text{O}$  в области  $0\text{--}5500$   $\text{см}^{-1}$ , содержащиеся в базе HITRAN-96 (5 чисто вращательных и 20 колебательно-вращательных полос, связывающих 11 колебательных уровней). Колебательные уровни  $\text{H}_2\text{O}$  и учитываемые переходы показаны на рис. 1.

При моделировании учитывалась возможность столкновительной релаксации выбранных колебательных состоя-

ний. Модель колебательной кинетики [26, 27, 34] включает скоростные уравнения для заселенностей 11 уровней  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  с учетом процессов VV-, VV'-, VT- столкновительного обмена. Уровни  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и переходы показаны на рис. 2.

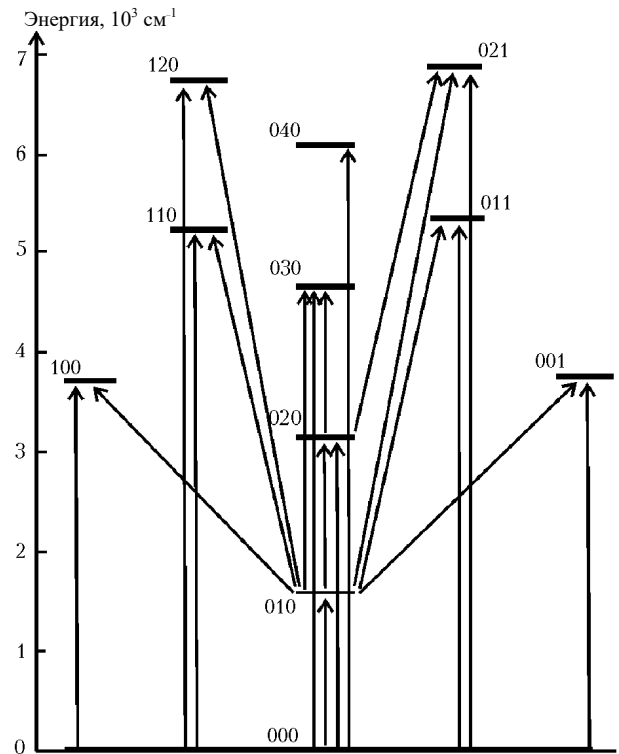


Рис. 1. Колебательные уровни молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и переходы, учитываемые в спектроскопической схеме

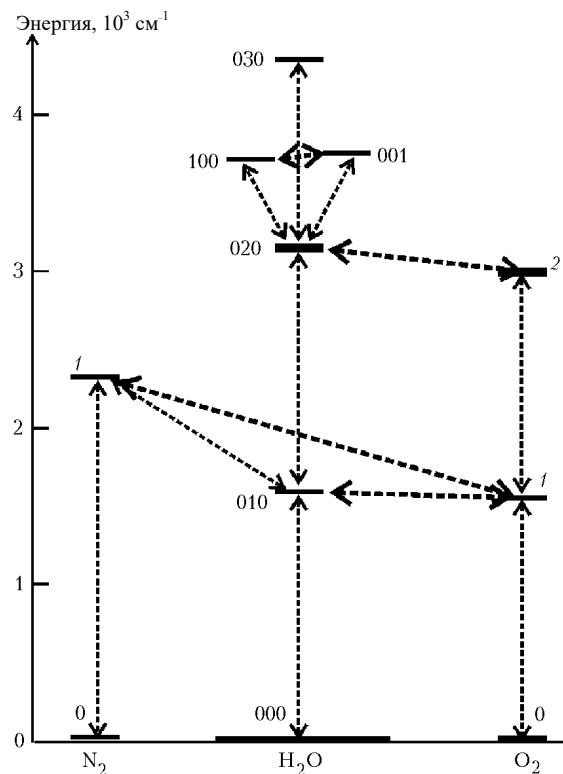


Рис. 2. Колебательные уровни  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и переходы, учитываемые в схеме релаксационной кинетики

Вычисления спектра поглощения проводились с достаточно мелким шагом по частоте ( $2 \text{ см}^{-1}$ ). Логарифмы коэффициентов  $\tilde{C}_k^0$  для каждой полосы аппроксимировались посредством сглаживающих сплайнов, параметры и коэффициенты которых сохранялись в массивах данных. Эти массивы использовались затем в основной программе, которая вычисляет континуальный коэффициент поглощения для заданных условий. С целью уменьшения объема данных проводилось спектральное сглаживание мелко-масштабных пульсаций, возникающих в расчетном спектре континуума. Эти пульсации связаны не с физикой явления, но скорее с видом используемой  $\chi$ -функции. Допускалось наличие не более двух максимумов в окрестности центра каждой полосы поглощения.

Для случая уширения посторонними газами (воздухом) метод СКД дает в окнах прозрачности в районе 1000 и 2500  $\text{см}^{-1}$  существенно меньшее поглощение по сравнению с экспериментальными данными Робертса и др. [9]. Авторы [3] объясняют этот факт другими механизмами поглощения (столкновительно-индуцированные спектры, зависящее от влажности аэрозольное поглощение) и предлагают их учитывать, добавляя подгоночную константу в формулу для  $\alpha_c$  (к сожалению, эта константа в [3] не приведена). Наши вычисления показали, что достаточно хорошее согласие функций с  $\tilde{C}_f(\nu)$  [3, рис. 6] достигается, если мы добавляем к  $\alpha_c$  величину  $0,75 \cdot 10^{-26} N_s \nu^{-1/2} R(\nu, T) \text{ см}^{-1}$  (здесь  $N_s$  – числовая плотность водяного пара,  $\text{см}^{-3}$ ).

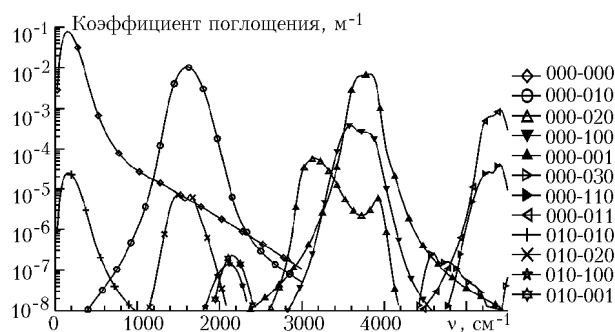


Рис. 3. Вклад отдельных полос  $\text{H}_2\text{O}$  в равновесное поглощение. Стандартная атмосфера.  $P = 1 \text{ атм}$ ,  $T = 288 \text{ К}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 7,75 \cdot 10^3 \text{ ppmV}$

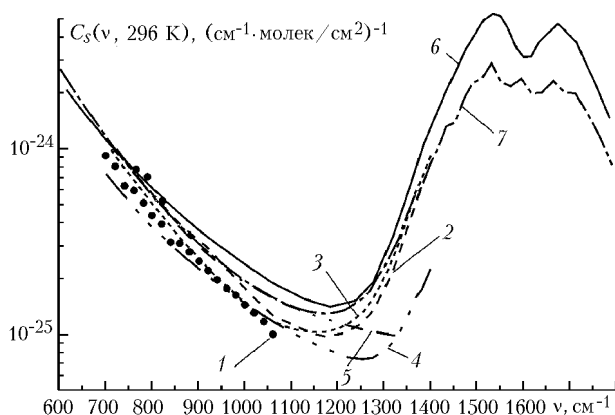


Рис. 4. Современное состояние континуума водяного пара при самоуширении: 1 – эксперимент Берча; 2 – модель СКД 2.2 (1996); 3 – модель СКД 0 (1989); 4 – расчет Ма и Типпинга (1992); 5 – измерения Робертса и др. (1976); 6 – расчет Клафа и др. (1989) [3]; 7 – расчет в настоящей работе. Данные 1–5 взяты с Интернет-сайта [www.aer.com](http://www.aer.com).

## 2.1. Тест для равновесных условий и сравнение с другими данными

В качестве теста предлагаемой методики сначала был рассчитан частный случай равновесного континуума. Рис. 3 показывает вклад отдельных полос в континуальное поглощение равновесной атмосферы. Сравнение наших вычислений для равновесия с некоторыми доступными результатами представлено на рис. 4 (континуум при самоуширении) и рис. 5 (континуум при уширении воздухом). Эти рисунки отражают современное состояние сведений о континууме водяного пара.

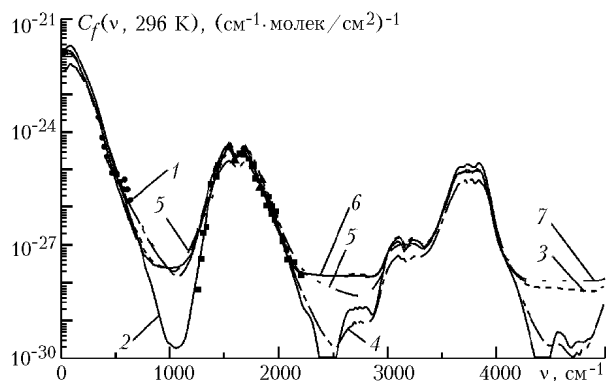


Рис. 5. Современное состояние континуума водяного пара при уширении воздухом: 1 – эксперимент Берча; 2 – модель СКД 2.2 (1996); 3 – модель СКД 0 (1989); 4 – расчет Ма и Типпинга (1992); 5 – модель Томаса (1995) [19]; 6 – расчет Клафа и др. (1989) [3]; 7 – расчет в настоящей работе. Данные 1–4 взяты с Интернет-сайта [www.aer.com](http://www.aer.com).

Из рис. 4 и 5 можно сделать следующие выводы: 1) существует заметный разброс имеющихся данных как для самоуширения  $\text{H}_2\text{O}$ , так и для уширения воздухом; 2) наши результаты находятся в пределах этого несоответствия, совпадая достаточно хорошо с результатами [3]; 3) континуум  $\text{H}_2\text{O}$  при самоуширении значительно сильнее, чем при уширении воздухом, поскольку в последнем случае  $\chi$ -функция спадает более быстро с частотой, чем в случае самоуширения [см. (4)].

## 2.2. Неравновесный континуум при уширении воздухом (стандартная атмосфера)

На рис. 6 показан широкодиапазонный спектр неравновесного континуума водяного пара в условиях стандартной атмосферы (в этом случае преобладает уширение воздухом –  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$ ).

Расчет проводился для условий, когда все уровни  $\text{H}_2\text{O}$  в результате возбуждения получают одинаковую колебательную температуру  $T_V$ . Одинаковые  $T_V$  всех уровней подразумевают больцмановское распределение колебательных заселенностей с температурой  $T_V$ , что делает невозможным полную инверсию заселенностей. В этом случае может возникнуть только частичная инверсия. Как видно из рис. 6, форма континуума заметно деформируется в разных спектральных областях поразному: поглощение может уменьшаться, увеличиваться или оставаться неизменным. Уменьшение поглощения в центральных областях колебательно-вращательных полос объясняется простым увеличением заселенности

верхнего колебательного уровня перехода, т.е. уменьшением разности заселенностей (см., например, полосы в районе 1600, 3800, 5400  $\text{см}^{-1}$ ).

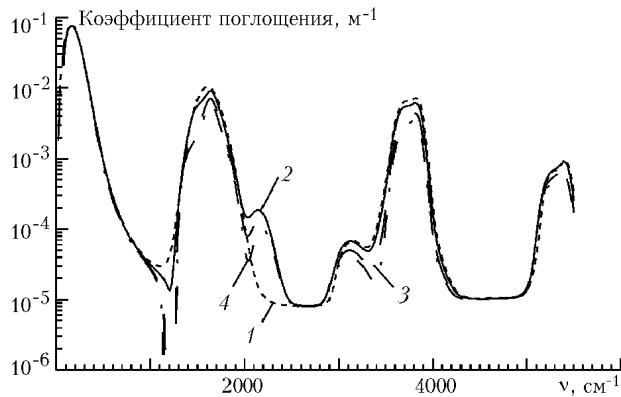


Рис. 6. Широкодиапазонный спектр континуума водяного пара в условиях возбуждения всех  $\text{H}_2\text{O}$  уровней с одинаковой колебательной температурой  $T_V$ . Стандартная атмосфера.  $P=1$  атм,  $T=288$  К,  $C_{\text{H}_2\text{O}}=7,75 \cdot 10^3$  ppmV. 1 –  $T_V=288$  К (равновесие); 2 – 2000; 3 – 5000; 4 – 10000 К

Та же причина производит заметные (вплоть до порядка величины) изменения поглощения (сначала увеличение, а затем уменьшение) в горячих полосах (010)–(020) и (010)–(100), лежащих в области 2000–2300  $\text{см}^{-1}$ . Катастрофическое уменьшение поглощения (вплоть до отрицательных значений) в области 1160–1280  $\text{см}^{-1}$  является следствием эффекта частичной инверсии на

переходе (000)–(010) и, возможно, на переходе (010)–(020). Более подробно эффект частичной инверсии и отрицательного поглощения в  $\text{H}_2\text{O}$  был рассмотрен в [28]. На рис. 7 показаны наиболее интересные области в увеличенном масштабе.

Вращательная полоса в микроволновом диапазоне практически не подвержена влиянию колебательного возбуждения. Это вполне естественно, поскольку уменьшение поглощения в основной вращательной полосе (000)–(000) компенсируется приростом поглощения в горячих полосах (010)–(010), (020)–(020) и др. Отметим, что эффект частичной инверсии имеет место также в  $P$ -ветвях полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$ , но он не приводит к отрицательному поглощению в районе 3100–3500  $\text{см}^{-1}$  из-за поглощения в полосе  $2\nu_2$ .

Селективное возбуждение колебательных уровней (когда  $T_V \neq T_R$ ) только для одного или для нескольких уровней, в то время как другие уровни находятся в равновесии, приводит к дополнительным интересным особенностям, связанным с возможностью возникновения полной инверсии заселенностей. На рис. 8 представлен континуум  $\text{H}_2\text{O}$  в тех же спектральных интервалах, что и на рис. 7, но для случая возбуждения только уровней (020), (100) и (001). Такое возбуждение ведет к полной инверсии между указанными состояниями и состоянием (010), вызывая сильное отрицательное поглощение в области 1400–1500  $\text{см}^{-1}$  и несколько меньшее в области 1950–2400  $\text{см}^{-1}$ . Отрицательное поглощение в области 1160–1280  $\text{см}^{-1}$ , вызванное эффектом частичной инверсии, оказывается более заметным, если возбужден лишь уровень (020) (ср. с рис. 7).

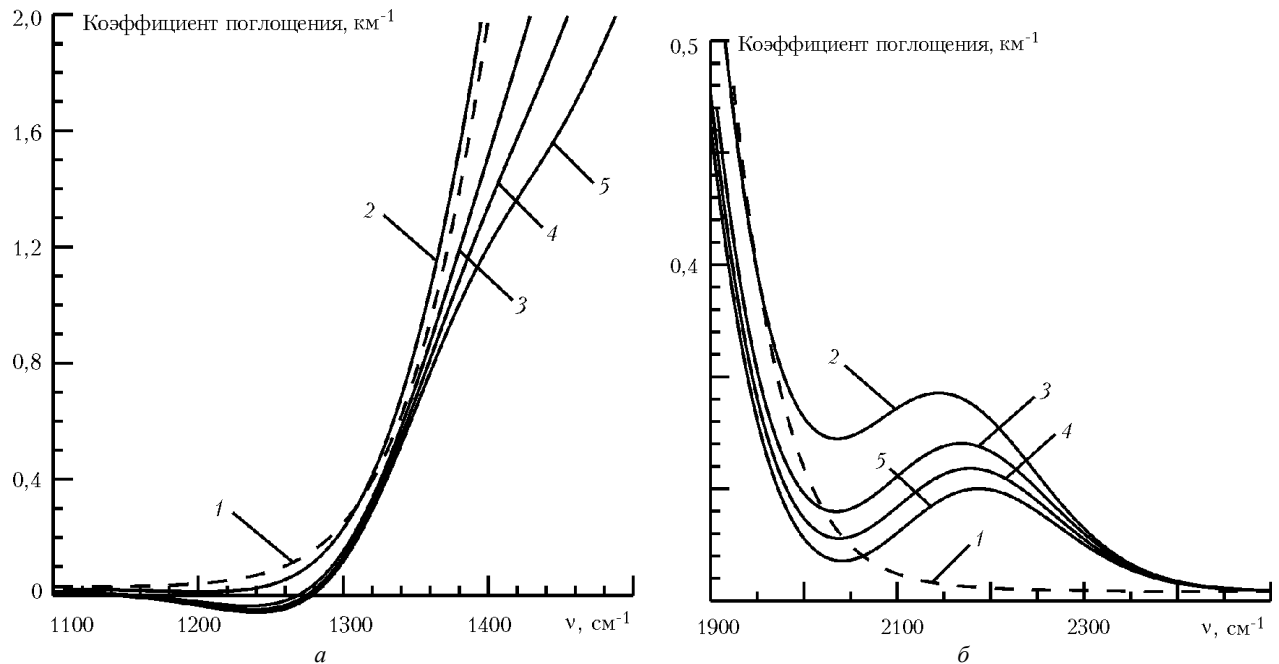


Рис. 7. Наиболее интересные области рис. 6 (увеличено): а – область  $P$ -ветви полосы  $\nu_2$   $\text{H}_2\text{O}$ ; б – область горячих полос (010)–(001) и (010)–(100); 1 –  $T_V=288$  К (равновесие); 2 – 2000; 3 – 5000; 4 – 10000 К

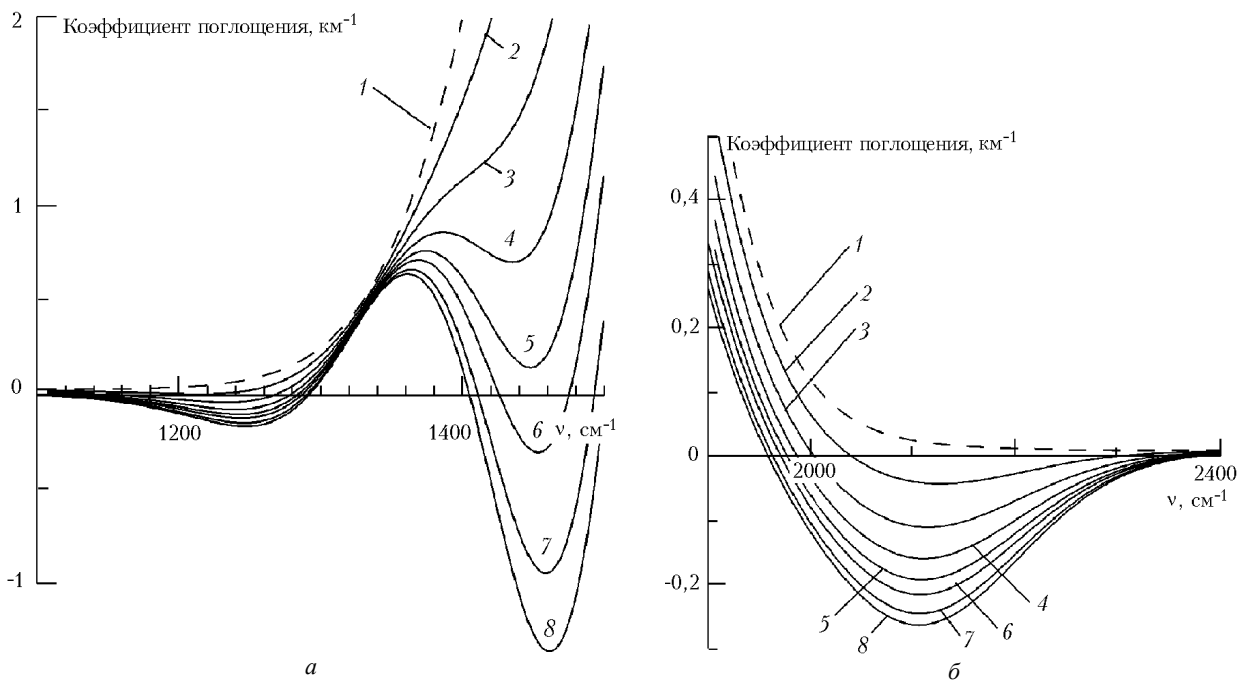


Рис. 8. Континуум водяного пара в условиях селективного возбуждения уровней  $\text{H}_2\text{O}$ . Стандартная атмосфера.  $P = 1$  атм,  $T = 288$  К,  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 7,75 \cdot 10^3$  ppmV: *a* – возбуждается только уровень (020) до колебательной температуры  $T_V$ ; *б* – возбуждаются уровни (100) и (001) до колебательной температуры  $T_V$ : 1 –  $T_V = 288$  К (равновесие); 2 – 2000; 3 – 3000; 4 – 4000; 5 – 5000; 6 – 6000; 7 – 8000; 8 – 10000 К

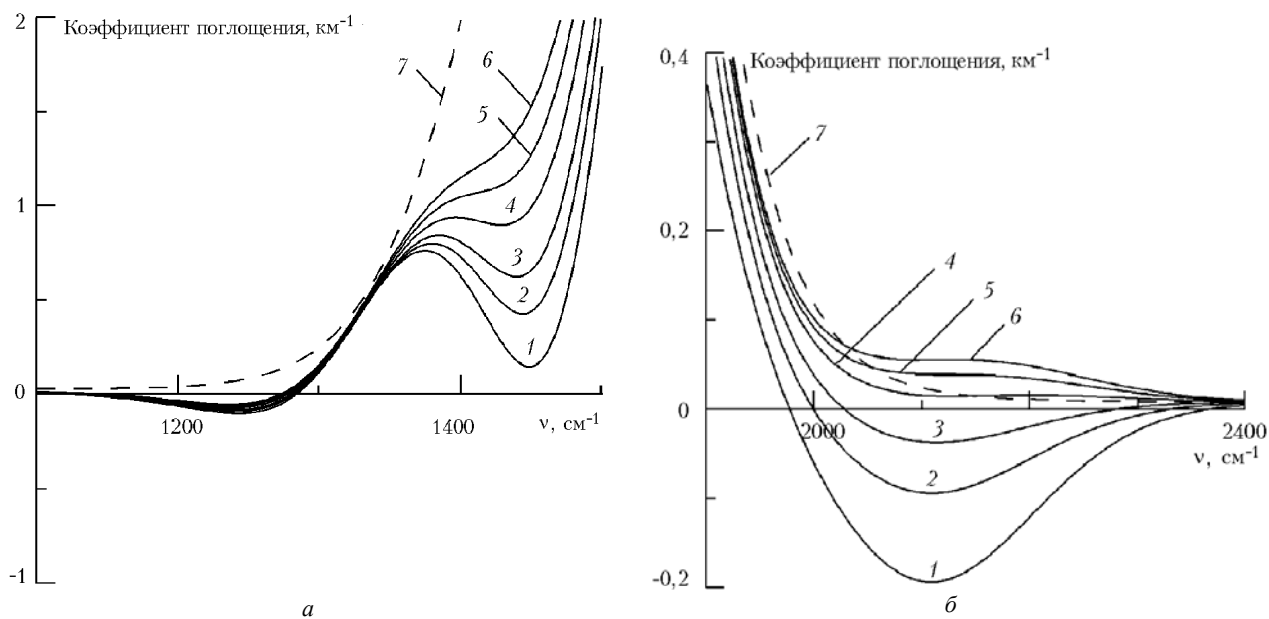


Рис. 9. Временная эволюция неравновесного континуума водяного пара после мгновенного возбуждения выделенных состояний. Стандартная атмосфера.  $P = 1$  атм,  $T = 288$  К,  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 7,75 \cdot 10^3$  ppmV: *a* – возбуждается только уровень (020) до  $T_V = 5000$  К; *б* – возбуждаются уровни (100) и (001) до  $T_V = 5000$  К: 1 –  $t = 0$ ; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 4; 5 – 6; 6 – 8 нс; 7 –  $\infty$ ,  $T_V = T = 288$  К (равновесие)

Временная эволюция неравновесного континуума водяного пара показана на рис. 9. При атмосферном давлении это очень быстрый процесс. Скорость релаксации не является постоянной: на малых временах она имеет максимальное значение, затем релаксация замедляется.

Другие особенности спектроскопического проявления процесса релаксации связаны с заселением состояния (010) в ходе релаксации и, как следствие, с увеличением поглощения в горячих полосах (010)–(001) и (010)–(100) и уменьшением поглощения в полосе (000)–(010).

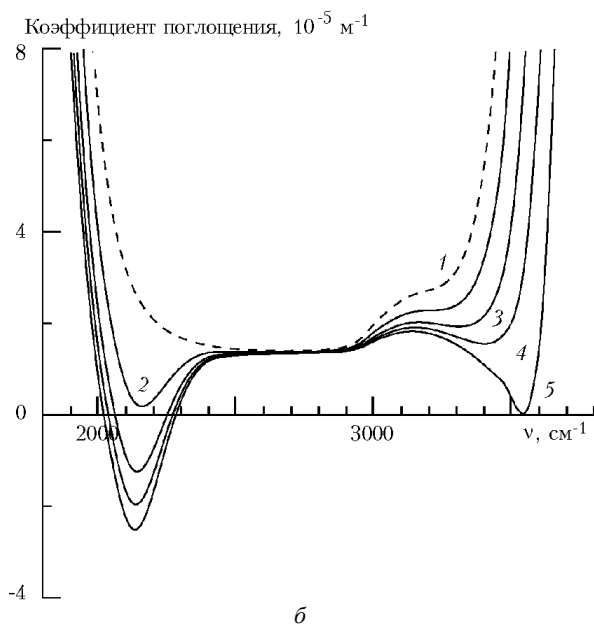
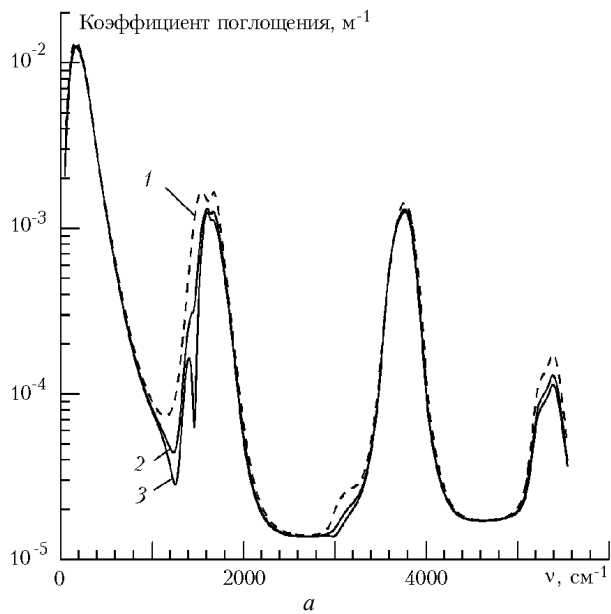


Рис. 10. Неравновесный континуум чистого водяного пара при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10$  торр. Возбуждение выделенных уровней: *a* – возбуждается только уровень (020) до колебательной температуры  $T_V$  ( $I - T_V = 296$  К (равновесие); 2 – 5000; 3 – 10000 К); *б* – возбуждаются уровни (100) и (001) до  $T_V$  ( $I - T_V = 296$  К (равновесие); 2 – 3000; 3 – 5000; 4 – 7000; 5 – 10000 К)

### 2.3. Неравновесный континуум при самоуширении

Как уже отмечалось выше, случай самоуширения  $\text{H}_2\text{O}$  более эффективен, чем при уширении воздухом, и, следовательно, поглощение континуума чистого водяного пара больше, чем при том же парциальном давлении  $\text{H}_2\text{O}$  в смеси. Неравновесный континуум чистого водяного пара показан на рис. 10.

Видно, что уменьшение поглощения при возбуждении выделенных уровней значительно слабее, чем в случае уширения воздухом (ср. с рис. 8). Характерно, что когда уровень (020) возбужден, никакого отрицательного погло-

щения вообще не возникает. Эффект отрицательного поглощения в районе  $2150 \text{ cm}^{-1}$  оказывается на порядок меньше, чем при уширении воздухом (см. рис. 8).

Интересно проследить влияние состава смеси на спектр неравновесного континуума водяного пара. Результаты вычислений для случая возбуждения уровня (020) при разных парциальных давлениях  $\text{H}_2\text{O}$  для чистого пара и для влажного воздуха при общем давлении 1 атм представлены на рис. 11.

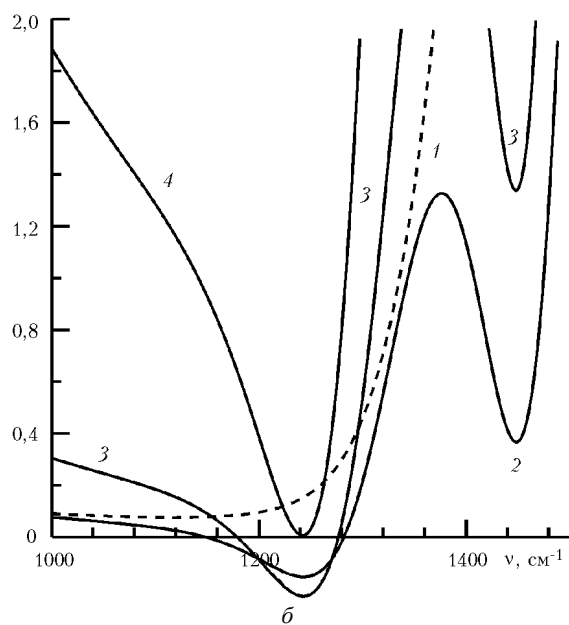
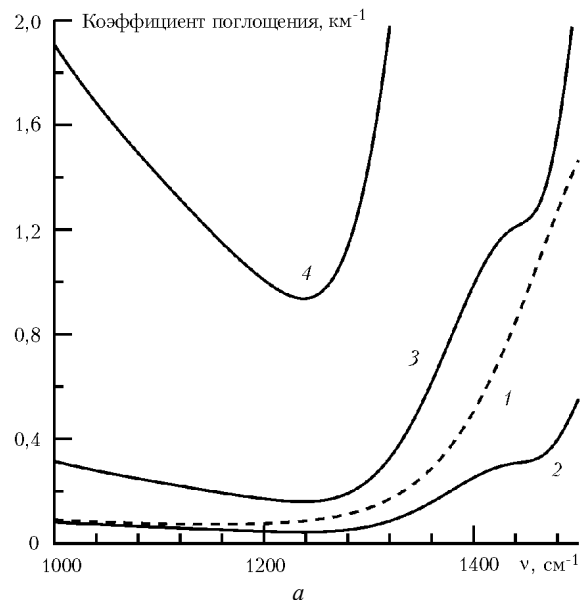


Рис. 11. Влияние газового состава и парциального давления  $\text{H}_2\text{O}$  на спектр неравновесного континуума. Область  $P$ -ветви полосы  $\nu_2$   $\text{H}_2\text{O}$ . Возбуждение уровня (020) до  $T_V = 5000$  К: *a* – чистый водяной пар; *б* – водяной пар + воздух при общем давлении 1 атм.  $T = 296$  К: 1 –  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10$  торр при  $T_V = 296$  К (равновесие); 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50 торр

На рис. 12 показаны зависимости неравновесного континуального поглощения влажного воздуха от парциального давления  $\text{H}_2\text{O}$ , рассчитанные на выбранных частотах

тах. Из рис. 11 и 12 можно сделать следующий вывод: неравновесный континуум сильно и по-разному зависит от состава смеси на различных частотах.

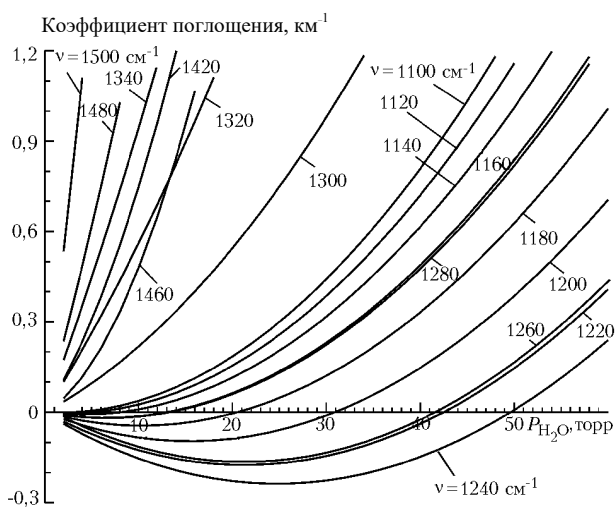


Рис. 12. Зависимость неравновесного континуума влажного воздуха от парциального давления  $H_2O$  на некоторых частотах. Возбуждение уровня (020) до  $T_V = 5000$  К. Полное давление смеси  $H_2O +$  воздух 1 атм.  $T = 296$  К. Частоты ( $cm^{-1}$ ) указаны около кривых

### 3. Идея экспериментов типа накачка–зондирование для модификации полуэмпирических $\chi$ -функций и выяснения природы континуума водяного пара

Полученные результаты открывают дополнительные возможности для изучения континуума водяного пара, которые недоступны в равновесной спектроскопии. Например, можно предложить эксперименты типа накачка–зондирование в водяном паре. При этом для накачки уровней  $H_2O$  можно использовать пико- или фемтосекундные лазеры [35, 36], а для зондирования изменения слабого поглощения новые спектроскопические методики (например, внутривибрационную спектроскопию, ЗИР-спектроскопию и др. [37, 38]). Если возбудить (накачать) выбранное состояние  $H_2O$  коротким лазерным импульсом и затем быстро измерить неравновесный ИК-спектр в областях, соответствующих полосам поглощения, связанным с возбужденным состоянием, можно подобрать подходящие  $\chi_k$ -функции для этих полос с помощью метода наименьших квадратов. Ясно, что только использование экспериментально полученной соответствующей  $\chi_k$ -функции для каждой полосы делает возможным надежные прогнозы свойств неравновесного континуума. Отметим, что подобная модификация подхода полуэмпирических поправочных  $\chi$ -функций для описания континуума (т.е. введение не одной, а нескольких  $\chi_k$ -функций) делает даже равновесную методику СКД более гибкой, например, в случае ее применения к высоким температурам.

Эксперименты типа накачка–зондирование в водяном паре могут помочь выявить природу континуума, давая ответ на вопрос: димерное это или мономерное поглощение? Подобные эксперименты базируются на существенном различии вращательной структуры полос поглощения мономера  $H_2O$  и димера  $(H_2O)_2$ . Когда мы накачиваем колебательные состояния мономера в его деформационной

моду  $\nu_2$ , мы получаем эффект полной и частичной инверсии и, как следствие, значительное уменьшение поглощения (вплоть до отрицательных его значений) в области  $1100\text{--}1600$   $cm^{-1}$  (см. рис. 7, 8 для уширения воздухом и рис. 10 для самоуширения). Напомним, что уменьшение поглощения в области  $1200$   $cm^{-1}$  вызывается эффектом частичной инверсии. Совершенно естественно, что при накачке состояний моды  $\nu_2$  мономера мы также возбуждаем соответствующие внутримолекулярные колебания димера (так как они незначительно смещены относительно частот мономера). Это, казалось бы, должно вести к тем же самым эффектам инверсии и уменьшения поглощения. Однако сказанное справедливо лишь для эффекта полной инверсии и не относится к случаю частичной инверсии.

В работе [28] было показано, что эффект частичной инверсии сильно проявляется в спектрах молекул типа асимметричного волчка, в то время как у молекул, являющихся симметричными волчками, он значительно слабее. Мономер воды в основном состоянии является типичным асимметричным волчком (его вращательные постоянные сильно различаются:  $A = 27,8807$   $cm^{-1}$ ,  $B = 14,5217$   $cm^{-1}$ ,  $C = 9,2775$   $cm^{-1}$  [39, 40]). С другой стороны, димер воды в основном состоянии является вытянутым почти симметричным волчком (его вращательные постоянные  $A = 6,3442$   $cm^{-1}$ ,  $B = 0,2059$   $cm^{-1}$ ,  $C = 0,2049$   $cm^{-1}$  [41]). Отсюда ясно, что эффект частичной инверсии будет менее выражен в димере воды по сравнению с мономером. Следовательно, если в экспериментах по возбуждению моды  $\nu_2$  водяного пара будет зарегистрировано заметное уменьшение поглощения в области  $1200$   $cm^{-1}$ , то это будет указанием на мономерную природу континуума в этой области.

### Выводы

1. Модель континуума СКД водяного пара расширена на колебательно-неравновесные условия.
2. Обнаружено, что спектр неравновесного континуума сильно зависит (количественно и качественно) от соотношения заселенностей уровней  $H_2O$  и парциального давления водяного пара в смеси. Получены эффекты сильного увеличения и уменьшения (вплоть до отрицательных значений) континуального поглощения  $H_2O$  в неравновесных условиях.
3. Предложен способ улучшения качества описания континуума с помощью полуэмпирических  $\chi$ -функций для форм линий мономера воды. Способ состоит в измерении спектров неравновесного ИК-поглощения водяного пара в областях различных полос и определении вместо одной одинаковой для всех полос  $\chi$ -функции (как в классическом методе СКД) нескольких  $\chi_k$ -функций, характеризующих каждую полосу в отдельности.
4. Предложены эксперименты типа накачка–зондирование для выявления природы континуума водяного пара (димер/мономер). Идея этих экспериментов основана на различной силе проявления эффекта частичной инверсии заселенностей уровней в спектре полосы  $\nu_2$  мономера  $H_2O$  и димера  $(H_2O)_2$  в области  $1200$   $cm^{-1}$ .

1. Несмелова Л.И., Творогов С.Д., Фомин В.В. Спектроскопия крыльев линий. Новосибирск: Наука, 1977. 144 с.
2. Clough S.A., Kneizys F.X., Davies R., Gamache R., Tipping R. Theoretical line shape for  $H_2O$  vapor; application to the continuum // Atmospheric Water Vapor / Ed. by A. Deepak, T.D. Wilkerson, L.H. Ruhnke New York: Academic Press, 1980. P. 25–46.



3. Clough S.A., Kneizys F.X., Davies R.W. Line shape and the water vapor continuum // *Atmos. Res.* 1989. V. 23. P. 229–241.
4. Ma Q., Tipping R.H. Water vapor continuum in the millimeter spectral region // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. № 9. P. 6127–6139.
5. Ma Q., Tipping R.H. A far wing line shape theory and its applications to the water vapor continuum absorption in the infrared region. I // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. № 9. P. 6290–6301.
6. Теорогов С.Д. Проблема периферии контура спектральных линий в атмосферной оптике // *Оптика атмосф. и океана.* 1995. Т. 8. № 1–2. С. 18–30.
7. Арефьев В.Н., Дианов-Клоков В.И. Ослабление излучения 10,6 мкм водяным паром и роль димеров (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> // *Оптика и спектроскопия.* 1977. Т. 42. Вып. 5. С. 849–855.
8. Дианов-Клоков В.И., Иванов В.М. О роли механизмов ослабления излучения в окне 8–13 мкм при разных метеорологических условиях // *Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана.* 1981. Т. 17. № 6. С. 587–593.
9. Roberts R.E., Selby J.E.A., Biberman L.M. Infrared continuum absorption by atmospheric water vapor in 8–12 μm window // *Appl. Opt.* 1976. V. 15. № 9. P. 2085–2090.
10. Suck S.H., Kassner J.L., Yamaguchi Y. Water cluster interpretation of IR absorption spectra in the 8–14 μm wavelength region // *Appl. Opt.* 1979. V. 18. № 15. P. 2609–2618.
11. Демчук Ю.С., Мирумянц С.О., Москаленко Н.И., Филипов В.Л. О природе континуального поглощения парами воды и температурной зависимости в областях спектра 3–3,5 и 8–12 мкм // *Оптика и спектроскопия.* 1990. Т. 69. Вып. 1. С. 64–70.
12. Демчук Ю.С., Мирумянц С.О., Винокуров С.Л. О природе просветления паров воды в области спектра 8–12 мкм под влиянием лазерного излучения CO<sub>2</sub> // *Оптика и спектроскопия.* 1992. Т. 72. Вып. 1. С. 93–97.
13. Golovko V.F. Dispersion formula and continuous absorption of water vapor // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2000. V. 65. P. 621–644.
14. Golovko V.F. Continuous absorption of water vapor and a problem of the absorption enhancement in the humid atmosphere // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2001. V. 69. P. 431–446.
15. Carlon H.R. Do clusters contribute to the infrared absorption spectrum of water vapor? // *Infrared Phys.* 1979. V. 19. № 3. P. 549–557.
16. Suck S.H., Kassner J.L., Thurman R.E., Yue P.S., Anderson R.A. Theoretical prediction of ion clusters relevant to the atmosphere: size and mobility // *J. Atmos. Sci.* 1981. V. 38. № 6. P. 1272–1278.
17. Дианов-Клоков В.И., Иванов В.М. О возможной роли аэрозоля в ослаблении излучения 10,6 мкм слабозамутненной атмосферой // *Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана.* 1978. Т. 14. № 3. С. 328–330.
18. Щелканов Н.Н. Влияние аэрозоля на оценку температурной зависимости континуума водяного пара в области 8–12 мкм // *Оптика атмосф. и океана.* 1996. Т. 9. № 7. С. 895–900.
19. Thomas M.E. Empirical water vapor continuum models for infrared propagation // *Proc. SPIE.* 1995. V. 2471. P. 66–76.
20. Пеннер С.С. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963.
21. Лосев С.А. Газодинамические лазеры. М.: Наука, 1977.
22. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
23. Bullitt M.K., Bakshi P.M., Picard R.H., Sharma R.D. Numerical and analytical study of high-resolution limb spectral radiance from nonequilibrium atmospheres // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1985. V. 34. № 1. P. 33–53.
24. Manuilova R.O., Shved G.M. The 4.8 and 9.6 μm O<sub>3</sub> band emissions in the middle atmosphere // *J. Atmos. and Terr. Phys.* 1992. V. 54. № 9. P. 1149–1168.
25. Edwards D.P., Lopez-Puertas M. Non-local thermodynamic equilibrium studies of the 15-μm bands of CO<sub>2</sub> for atmospheric remote sensing // *J. Geophys. Res. D* 1993. V. 98. № 8. P. 14955–14977.
26. Ivanov S.V., Buzykin O.G., Rusyanov D.A. Atmospheric transmission control with infrared lasers // *Proc. SPIE.* 1999. V. 3688. P. 501–507.
27. Ivanov S.V., Buzykin O.G., Rusyanov D.A. Laser-induced atmospheric transmission windows in infrared // *Proc. SPIE.* 1999. V. 3732. P. 157–163.
28. Бузыкин О.Г., Иванов С.В. Частичная инверсия в малых молекулах: новые возможности для спектроскопической диагностики газов // *Оптика и спектроскопия.* 2000. Т. 88. Вып. 5. С. 772–781.
29. Benedict W.S., Pollack M.A., Tomlinson III W.J. The water-vapor laser // *IEEE J. Quantum Electron.* 1969. V. QE-5. № 2. P. 108–124.
30. Burch D.E. Continuum absorption by H<sub>2</sub>O. Rep. AFGL-TR-81-0300 (U.S. Air Force Geophys. Laboratory, Hanscom Air Force Base, Mass., 1981).
31. Burch D.E. Absorption by H<sub>2</sub>O in narrow windows between 3000–4200 cm<sup>-1</sup>. Rep. AFGL-TR-85-0036 (U.S. Air Force Geophys. Laboratory, Hanscom Air Force Base, Mass., 1985).
32. Burch D.E. and Alt R.L. Continuum absorption in the 700–1200 cm<sup>-1</sup> and 2400–2800 cm<sup>-1</sup> windows. Rep. AFGL-TR-84-0128 (U.S. Air Force Geophys. Laboratory, Hanscom Air Force Base, Mass., 1984).
33. Rothman L.S., Rinsland C.P., Goldman A., Massie S.T., Edwards D.P., Flaud J.-M., Perrin A., Camy-Peyret C., Dana V., Mandin J.-Y., Schroeder J., McCann A., Gamache R.R., Wattson R.B., Yoshino K., Chance K.V., Jucks K.W., Brown L.R., Nemtchinov V., Varanasi P. The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 edition // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1998. V. 60. № 5. P. 665–710.
34. Buzykin O.G., Ionin A.A., Ivanov S.V., Kotkov A.A., Seleznev L.V., Shustov A.V. Resonant absorption of first-overtone CO laser radiation by atmospheric water vapor and pollutants // *Laser and Particle Beams.* 2000. V. 18. P. 697–713.
35. Доля З.Е., Назарова Н.Б., Парамонов Г.К., Савва В.А. Локализация населенности на отдельных колебательных уровнях молекулы, возбуждаемой ультракороткими ИК-лазерными импульсами // *Оптика и спектроскопия.* 1988. Т. 65. Вып. 6. С. 1242–1247.
36. Парамонов Г.К. Селективное возбуждение колебательных уровней молекул импульсами CO<sub>2</sub>-лазера фемтосекундной длительности // *Оптика и спектроскопия.* 1991. Т. 70. Вып. 2. С. 446–452.
37. Быков А.Д., Синуца Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.
38. Cormier J.G., Ciurylo R., Drummond J.R. Cavity ringdown spectroscopy measurements of the infrared water vapor continuum // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. № 3. P. 1030–1034.
39. Camy-Peyret C., Flaud J.-M. Line position and intensities in the ν<sub>2</sub> band of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O // *Mol. Phys.* 1976. V. 32. № 2. P. 523–537.
40. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара. Новосибирск: Наука, 1989. 296 с.
41. Coudert L.H., Hougen J.T. Analysis of the microwave and far infrared spectrum of the water dimer // *J. Mol. Spectrosc.* 1990. V. 139. P. 259–277.

O.G. Buzykin, S.V. Ivanov. Water vapor continuum absorption under vibrational non-equilibrium conditions.

The formulation of water vapor continuum absorption in vibrational non-LTE conditions is presented. The semi-empirical approach of Clough, Kneizys and Davies is extended to vibrational non-LTE conditions assuming rotational-translational LTE. Self- and air-broadened H<sub>2</sub><sup>16</sup>O continuum is simulated in 0–5500 cm<sup>-1</sup> spectral region at constant temperature  $T = 288$  K. The possibility of marked nonequilibrium bleaching of continuum in certain spectral regions is demonstrated and explained by full and partial population inversion effects between H<sub>2</sub>O energy levels. The absorption increase in some other regions is also obtained. The more flexible method of continuum characterization is proposed based on use of several semi-empirical  $\chi$ -functions for H<sub>2</sub>O line shapes, which should be determined separately for each band by use of experimental data. The possible experiments revealing the nature of water vapor continuum absorption (monomer/dimer) are discussed based on obtained theoretical results.