

О.К. Войцеховская, Н.В. Кузьмина, Н.Н. Трифонова

ШИРОКОПОЛОСНЫЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДЯНОГО ПАРА В ИК-ДИАПАЗОНЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 300—2000 К

Проведение прямых расчетов для анализа распространения излучения в температурно-неоднородном газе в качестве исходной информации требует значений параметров спектральных линий (ПСЛ) поглощения в широком диапазоне температур. Первая версия высокотемпературного банка данных по ПСЛ подготовлена в ИОА СО АН СССР.

Данная статья посвящена контролю полноты и достоверности сформированного банка ПСЛ по H_2O на основе расчетов широкополосных спектральных характеристик — спектральной зависимости усредненного коэффициента поглощения и температурной зависимости интегральной интенсивности систем полос H_2O 6,3; 2,7; 1,8 мкм с последующим сравнением с экспериментом.

Введение

Одним из основных направлений экологических исследований является дистанционный контроль состава выхлопов промышленных энергетических установок по их ИК-излучению. Важными аспектами данной задачи является расчет собственного излучения газов в выхлопе и корректный учет перепоглощения в атмосфере излучения этих же газов.

Широко применявшиеся до настоящего времени эмпирические методики, так же как модели полос [1] и метод Куртиса-Годсона [2–3], уже не удовлетворяют растущим требованиям к точности подобных расчетов. Наиболее целесообразной представляется разработка новых методик, значительно использующих идеологию прямых расчетов (от линии к линии), широко применяемых для нормальных температур. Такие методики не имеют ограничений на спектральное разрешение и совместимы с любой возможной измерительной аппаратурой.

Очевидно, что исходной информацией для создания таких методик должны служить данные по параметрам спектральных линий (ПСЛ), достоверные в широком интервале температур: 300—3000°K.

Существующие в настоящее время атласы ПСЛ [4] достоверны только для нормальных условий. Это означает, что в атласы данных по ПСЛ включены спектральные линии, интенсивности которых при нормальных температурах (296°K) превышают некоторое минимальное значение. Вместе с тем с ростом температуры в молекуле происходит перезаселение энергетических уровней и все более существенный вклад в излучение (поглощение) начинают давать так называемые «горячие» линии, соответствующие переходам с высокими значениями колебательных и вращательных квантовых чисел, отсутствующие в атласах ПСЛ для нормальных температур.

Влияние «горячих» линий при расчете коэффициентов поглощения водяного пара

Наиболее распространенным компонентом выхлопов энергетических установок является водяной пар, имеющий значительную концентрацию в продуктах сгорания и являющийся оптически активным в ИК-диапазоне. Необходимость учета «горячих» линий при расчете излучения от нагретых объемов водяного пара неоднократно отмечалась в литературе.

В [6, 7, 8] предпринята попытка использовать атлас ПСЛ [4] для расчета излучательной способности $\bar{\epsilon}_v$ и пропускания $\bar{\tau}_v$ водяного пара при $T = 500\text{--}1500^\circ\text{K}$ путем перевода значений ПСЛ при $T \approx 300^\circ\text{K}$ по известным формулам [1–3] к более высоким температурам. Сравнение расчетов $\bar{\epsilon}_v$ и $\bar{\tau}_v$ с экспериментом показывает, что значения ПСЛ, содержащиеся в этих банках, достаточны только для расчетов излучения газов с $T < 600^\circ\text{K}$. При более высоких температурах значения ПСЛ в атласах хорошо описывают только центральную часть полос поглощения, но при $T > 1500^\circ\text{K}$ и этой информации уже становится недостаточно. Таким образом, для учета излучения нагретых объемов молекулярных газов необходимо создавать банки ПСЛ специально для высоких температур. При нормальных температурах основное внимание уделяется анализу распределения интенсивности колебательной полосы по вращательной структуре, а интегральная интенсивность полосы определяется из эксперимента [4, 5]. Так как интегральные интенсивности колебательных переходов при температурах $T > 300^\circ\text{K}$, а тем более для высоковозбужденных состояний неизвестны, то традиционный подход не применим.

В [9] подробно описано решение задачи о вычислении центров и интенсивностей переходов между высоковозбужденными колебательными состояниями. На основе достаточно полных данных по интегральным интенсивностям полос водяного пара для низких колебательных состояний были най-

дены волновые функции этих состояний, записаны выражения, связывающие матричный элемент дипольного момента $\langle V'|M|V \rangle^2$ (в базисе волновых функций гармонического осциллятора) с коэффициентами разложения дипольного момента по нормальным координатам. Исходя из экспериментальных значений $\langle V'|M|V \rangle^2$, соответствующих температуре 300°K, решена обратная электрооптическая задача и найдены производные дипольного момента. Вычисления были экстраполированы на переходы с высокими значениями колебательных квантовых чисел, и с помощью созданной в ИОА СО АН СССР информационно-поисковой системы по спектроскопии высокого разрешения [10] сформирован атлас линий тонкой структуры высокотемпературных газов, включая водяной пар.

Оценка достоверности спектральной информации по H₂O

Применение ПСЛ из банка данных для высоких температур в прикладных задачах требует анализа полноты и достоверности содержащейся информации. Обычный способ — это сравнение рассчитанных параметров с экспериментально измеренными характеристиками спектров высокого разрешения. Несмотря на надежность такого контроля параметров отдельных линий, он не позволяет провести глобальную проверку банка в целом. Как правило, спектры высокого разрешения измеряются в очень узких спектральных диапазонах, и положительные результаты сравнения, полученные в конкретном спектральном диапазоне, не гарантируют высокой точности ПСЛ при экстраполяции расчетов на соседние спектральные интервалы. Поэтому для проверки банка ПСЛ для высоких температур необходимо привлекать и экспериментальные данные по спектральным характеристикам H₂O, измеренным в широких интервалах (существенно шире полуширины отдельной спектральной линии). Как показал наш опыт, при таком сравнении проверяется наличие систематических погрешностей в самом алгоритме расчета ПСЛ, в исходных данных по интегральным интенсивностям колебательных переходов, их температурной зависимости, и даже в отдельных значениях используемых архивных данных по энергиям отдельных КВ-уровней.

При расчете ПСЛ для высоких температур [9] самым сложным этапом является корректное определение интегральной интенсивности колебательного перехода $S_{V'V}(T)$. Очевидно, что суммирование $S_{\Sigma}(T)$ для данной системы колебательно-вращательных (КВ) полос (6,3 мкм, 2,8 мкм и т.д.)

$$S_{\Sigma}(T) = \sum_{V'V} S_{V'V}(T) \quad (1)$$

и определение интегральной интенсивности системы полос $\alpha(T)$

$$\alpha(T) = \lim_{\nu_1}^{\nu_2} \int K_{\nu}(T) d\nu, \quad (2)$$

где $K_{\nu}(T)$ — спектральный коэффициент поглощения, а ν_1, ν_2 — границы данной системы КВ-полос, из обработки экспериментальных данных представляют собой два способа нахождения одной и той же величины.

Экспериментальное определение $\alpha(T)$ H₂O основывается на обработке измерений среднего пропускания $\bar{\tau}_{\nu}$ (для $T < 1000^{\circ}\text{K}$) либо средней излучательной способности $\bar{\epsilon}_{\nu}$ (для $T > 1000^{\circ}\text{K}$) однородных слоев горячего водяного пара по формуле

$$\alpha(T) = \lim_{u \rightarrow 0} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\epsilon_{\nu}(u)}{u} d\nu, \quad (3)$$

где u — поглощающая масса данного слоя (в атм · см). Формула (3) справедлива и для конечных значений u , если выполняется приближение оптически тонкого слоя ($Su \ll 1$) [1], тогда ϵ_{ν} и u связаны выражением

$$\epsilon_{\nu} = K_{\nu}u, \quad (4)$$

Сравнение результатов расчета $S_{\Sigma}(T)$ по алгоритмам [5, 9] и экспериментально определенных значений $\alpha(T)$ из различных источников для систем КВ-полос H₂O 6,3; 2,7 и 1,87 мкм приведено на рис. 1.

Большой разброс в значениях $S_{V'V}(T)$ объясняется погрешностями эксперимента, к которым прежде всего относятся неопределенность температуры излучающего газа, нарушение приближения оптически тонкого слоя и невозможность учета степени перекрытия различных систем КВ-полос.

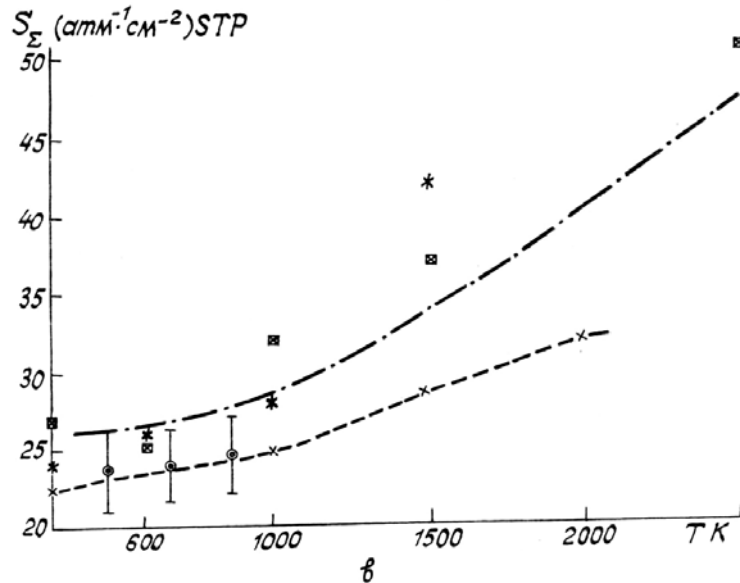
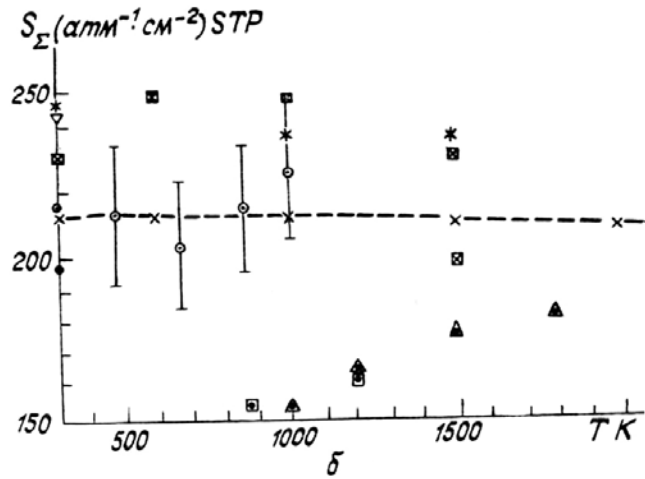
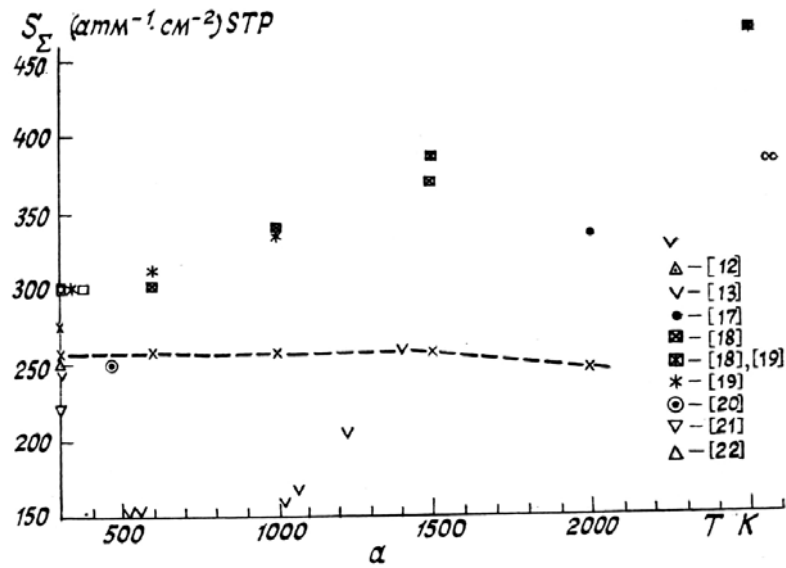


Рис. 1. Температурные зависимости суммарных интенсивностей для систем полос H_2O : $a - 6,3$; $b - 2,7$; $v - 1,87$ μm ; крестики — расчет авторов; экспериментальные данные (см. рисунок)

В [10–13] в качестве источника нагретого водяного пара используются водород-кислородные горелки. В подобном эксперименте сложную задачу представляет собой обеспечение однородности молекулярного газа, а также контроля температуры T , K и поглощающей массы u . По оценкам авторов, неопределенность в значении T , K приводит к погрешности $\alpha(T)$ от 10% [10–11] до 20% [13, 16, 18].

Следующим источником погрешностей является обработка результатов измерений $\bar{\epsilon}_v$ по формуле (3) в тех спектральных диапазонах, где фактически условие $Su \ll 1$ не выполняется. В такой ситуации действительное значение излучательной способности меньше соответствующей оценки в приближении оптически тонкого слоя (4), и применение формулы (3) приводит к уменьшению интеграла $\alpha(T)$ по сравнению с его действительным значением. Если учесть, что основная доля интеграла $\alpha(T)$ набирается в центре полосы, где оптически тонкий предел нарушается при сравнительно небольших u , то вносимая погрешность может оказаться значительной. По-видимому, данный вид погрешности сказывается и в аномальном поведении зависимости интегральных интенсивностей от температуры, полученных для систем полос 6,3 мкм в работах [15, 19] и системы полос 2,7 мкм в работе [12], причем это отклонение больше для сравнительно низких температур. Здесь, по-видимому, сказывается то, что при одних и тех же геометрических размерах горелки отклонение от приближения оптически тонкого слоя с ростом температуры уменьшается.

И наконец, еще одним источником погрешности интегральной интенсивности $\alpha(T)$ является неопределенность в значениях границ полосы ν_1 и ν_2 и среднего коэффициента поглощения на краях полосы, обусловленного перекрытием систем колебательно-вращательных полос. При обработке экспериментальных данных по формуле (2) предполагалось, что контур полосы поглощения на краях имеет экспоненциальную зависимость от частоты. Тогда границы полосы ν_1 и ν_2 можно получить путем продления контура в область перекрытия полос. С увеличением температуры погрешность в определении $\alpha(T)$ увеличивается, так как вследствие роста заселенности верхних уровней увеличивается степень перекрытия полос.

Перечисленные выше погрешности в измерениях $\alpha(T)$ привели к тому, что в экспериментально определяемых интегральных интенсивностях имеется большой разброс значений при $T = 300^\circ\text{K}$ [9], а также остается открытым вопрос об экспериментальной температурной зависимости для различных полос. Как показано в работе [14], для полос 6,3 и 2,7 мкм не зависит от температуры, а для полосы 1,8 мкм $S_\Sigma(2000^\circ\text{K})/S_\Sigma(300^\circ\text{K}) = 1,45$, что вполне согласуется с нашими расчетами.

Однако в работе [15] со ссылкой на частное сообщение Бенедикта сообщается о наличии температурной зависимости для полосы 6,3 мкм H_2O :

$$S_\Sigma = 250 + 0,05 \cdot T \text{ атм}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \text{ STP.}$$

Действительно, проведенное по таблицам [15, 18] суммирование по КВ-полосам привело к результатам, превышающим результаты нашего расчета для всех полос (см. рис. 1).

Авторы [19] также отметили возрастание интегральной интенсивности в районе 6,3 мкм на 32% в диапазоне температур 300–2200°K. Для системы полос 2,7 мкм в [19] обнаружено незначительное уменьшение интегральной интенсивности (приблизительно на 10%) в интервале температур 300–2200°K, что не противоречит результатам наших расчетов, учитывая возможные погрешности эксперимента. Однако в работе [17] утверждается, что температурная зависимость суммарной интенсивности полосы 6,3 мкм объясняется исключительно вкладом соседней вращательной полосы, имеющей на порядок большую интегральную интенсивность. Таким образом, с одной стороны, механизм зависимости S_Σ от температуры пока не найден, а с другой — отсутствует эксперимент, в котором достоверно показан температурный рост интегральной интенсивности полосы 6,3 мкм за счет перекрытия с вращательной полосой.

Расчет спектральной зависимости коэффициента поглощения

Если сравнение интегральных интенсивностей позволяет обнаружить систематические погрешности расчета $S_{\nu\nu}(T)$, то для нахождения систематических погрешностей в параметрах отдельных колебательно-вращательных линий следует использовать сравнение с другой широкополосной характеристикой — средним коэффициентом поглощения

$$\bar{K}_\nu(T) = \frac{1}{\Delta\nu} \int K_\nu d\nu. \quad (5)$$

Типичным интервалом усреднения для H_2O является $\Delta\nu = 25\text{см}^{-1}$. Легко показать, что приближенно средний коэффициент поглощения с точностью до вклада крыльев линий определяется суммой \sum_i

интенсивностей линий, попадающих в данный интервал $\Delta\nu$ и также зависит от интенсивностей и контуров $\Phi(\gamma_i, \nu - \nu_i)$ линий, внешних по отношению к данному интервалу, вклад которых обозначим соответствующей суммой \sum_i' . Тогда рассчитываемые нами значения $\frac{1}{\Delta\nu} \sum_i S_i$ и точное значение

$\bar{K}_\nu(T)$ связаны между собой соотношением

$$\frac{1}{\Delta\nu} \sum_i S_i = \bar{K}_\nu(T) + \frac{1}{\Delta\nu} \sum_i S_i \int_{\nu \in \Delta} \Phi(\nu - \nu_i) d\nu - \frac{1}{\Delta\nu} \sum_{i'} \int \Phi(\nu - \nu_{i'}) d\nu. \quad (6)$$

Анализ выражения (6) показывает, что расхождение между $\frac{1}{\Delta\nu} \sum_i S_i$ и \bar{K}_ν в центре колебательно-вращательной полосы составляет проценты. В участках между КВ-полосами, где важно учитывать эффект крыльев линий — [2–3], весь коэффициент поглощения определяется вкладом «внешних» линий и оценка (6) теряет смысл.

Экспериментальное определение коэффициента поглощения осуществляется по той же схеме и одновременно с измерением интегральных интенсивностей $\alpha(T)$, т.е. $K_{\text{экс}}(\nu)$ вычисляется по формуле (3), где ν_1, ν_2 представляют собой границы интервала шириной $\Delta\nu$ (методика определения изложена в [15, 18]). Ниже кратко опишем способ определения \bar{K}_ν , использованный в работе [18], результаты которой приведены на рис. 2 в качестве экспериментальных.

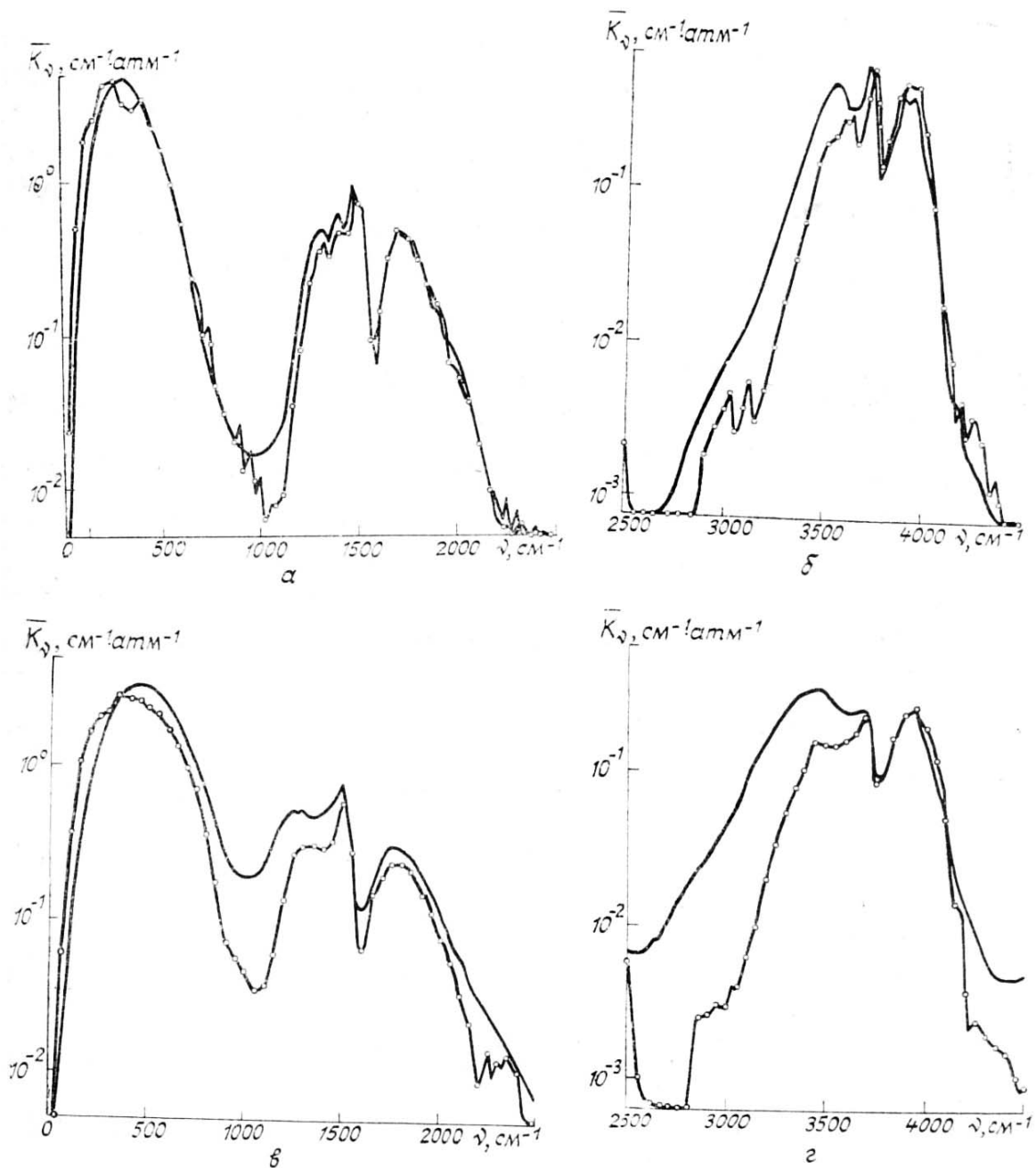


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения H_2O : сплошная линия — эксперимент; кружочки — наш расчет. Для $T = 1000 \text{ K}$: а — полоса 6,3, б — 2,7 мкм; для $T = 2000 \text{ K}$: в — полоса 6,3, г — 2,7 мкм

Так как для молекулы H_2O в ряде спектральных областей оптически тонкий слой трудно реализовать в эксперименте, определение $\alpha(T)$ в [15, 18] было осуществлено по серии измерений $\bar{\epsilon}_v$ и $\bar{\tau}_v$ для различных оптических толщин. Обработка результатов измерений производилась по двухпараметрической методике в рамках статистической модели полосы. Согласно этой модели усредненное в спектральном интервале $\Delta\nu$ пропускание $\bar{\tau}_v$ можно записать как

$$\bar{\tau}_v = \exp\left(-\frac{1}{\Delta\nu} \sum_i W_i\right), \quad (7)$$

где W_i — эквивалентная ширина i -й спектральной линии, которая для лоренцовского контура равна

$$W_i = 2\pi\gamma_i\chi_{li} \exp\left(-\frac{\chi_{li}}{2}\right) [I_0(\chi_{li}) + I_1(\chi_{li})], \quad (8)$$

$\chi_{li} = \frac{S_i u}{\pi\gamma_i}$; I_0, I_1 — представляет собой модифицированные функции Бесселя. В предположении экспоненциального распределения линии по интенсивностям реальная сумма W_i заменяется двухпараметрической аппроксимацией

$$\sum W_i = \bar{K}u \left(1 + \frac{\bar{K}u}{4\bar{\gamma}/d}\right)^{-1/2}, \quad (9)$$

где второй параметр $\bar{\gamma}/d$ называют отношением средней полуширины линии к среднему расстоянию между линиями. Таким образом, параметры \bar{K} и u определяются методом наименьших квадратов по серии измерений для различных оптических толщин. Так как формула (9) описывает сумму для промежуточных значений и лишь приближенно (среднее отклонение этих величин составляет 10, а в некоторых спектральных интервалах — до 40%), то в значениях также возможно внесение дополнительных ошибок.

Проведенные расчеты усредненных значений коэффициентов поглощения по полученным значениям ПСЛ тонкой структуры H_2O показали, что в центрах полос водяного пара наблюдается хорошее согласие с экспериментом. В крыльях полос слева от центра полосы расхождение растет и достигает приблизительно порядка в окнах прозрачности H_2O . Подобная картина объясняется формулой (6), т.к. в окнах прозрачности основной вклад дают крылья отдельных линий.

Дальнейшее совершенствование информационного наполнения базы данных по параметрам спектральных линий водяного пара при $T \sim 2000^\circ K$ планируется в следующих направлениях:

- 1) Проведение более полного учета влияния внутримолекулярных взаимодействий на интенсивности отдельных КВ-линий в районах 2,7 и 1,87 мкм.
- 2) Уточнение исходных значений интегральных интенсивностей колебательных полос H_2O ($T = 300^\circ K$), используемых при построении функции дипольного момента.
- 3) Расширение диапазона колебательных и вращательных квантовых чисел линий, включаемых в базу данных.
- 4) Расчет полуширин линий с учетом температурной зависимости.

Оценка достоверности базы данных расчетных значений ПСЛ в перспективе должна проводиться непосредственно в сравнении с результатами натурального эксперимента по функциям пропускания или излучательной способности. Это требует использования формы линии, описывающей одновременно далекое крыло и центральную часть линии. Но даже использование лоренцовского контура позволяет разделить вклады в экспериментально регистрируемые поглощение и излучение континуальной (обусловленной крыльями далеких линий) и селективной (обусловленной центральной частью контура линий) компонент и провести анализ температурной зависимости потенциала межмолекулярных взаимодействий.

1. Гуди Р. М. Атмосферная радиация. М.: Мир, 1966. 522 с.
2. Зуев В. Е. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере. М.: Сов. радио, 1970. 496 с.
3. Зуев В. Е. Распространение лазерного излучения в атмосфере. М.: Радио и связь, 1981. 288 с.
4. Chedin A., Husson N., Scott N. et al. The GEISA data bank; 1984 version. — Laboratoire de Meteorol. Dynamique du CNRS, 1986; Brown L.R., Farmer C.B., Rinsland C.P. and Toth R.A. //Appl. Opt. 1987. V. 26. P. 5154—5182.
5. Войцеховская О. К., Макушкин Ю. С., Трифонова Н. Н., Черепанов В. Н. Программа расчета центров и интенсивностей КВ-линий молекул типа асимметричного волчка. ГОСФАП. 1986. № П004348. 64 с.
6. Hartmann J.M., Leone L.R., Taine J. //J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1984. V. 32. P. 119—127.

7. Saifiani A.A., Hartmann J.M., Taine J. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1985. V. 33. P. 243–257.
8. Leone L.R., Taine J., Marbot S. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1986. V. 35. P. 345–347.
9. Войцеховская О.К. // *Оптика атмосферы.* 1990 (в печати).
10. Войцеховская О.К., Розина А.В., Трифонова Н.Н. Информационная система по спектроскопии высокого разрешения. Новосибирск: Наука, 1988. 150 с.
11. Ferriso C.C., Ludwig C.B. // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 41. P. 1668–1674.
12. Ferriso C.C., Ludwig C.B. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1964. V. 4. P. 215.
13. Ludwig C.B., Ferriso C.C., Abeyta C.N. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1965. V. 5. P. 281–290.
14. Breese J.C., Ferriso C.C. // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. P. 402–406.
15. Ferriso C.C., Ludwig C.B., Thomson A.L. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1966. V. 6. P. 241–273.
16. Ben Aryeh Y. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1967. V. 7. P. 211–224.
17. Von Rosenberg C.W., Pratt N.H., Brayk N.D. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1970. V. 10. P. 1156–1169.
18. Ludwig C.B. // *Appl. Opt.* 1971. V. 10. P. 1057–1073.
19. Москаленко Н.И., Ильин Ю.А., Покотило Н.К., Семенцов С.А., Пушкин В.Т. // *ЖПС.* 1981. Т. XXXIV. С. 475–480.
20. Goldstein R. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1964. V. 4. P. 343–352.
21. Maclay C.Y. // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 43. № 1. P. 185.
22. Jaffe J.M., Benedict W.S. // *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer.* 1963. V. 3. P. 87.
23. Goldman A., Oppenheim V.P. // *Appl. Opt.* 1964. V. 5. № 6. P. 1073.

Институт оптики атмосферы СО АН СССР, Томск
Институт физики АН БССР, Минск

Поступила в редакцию
20 ноября 1989 г.

О.К. Voitsekhovskaya, N.V. Kuzmina, N.N. Trifonova. Broadband Spectral Characteristics of Water Vapor in the IR Region at Temperatures 300 to 2000°K.

To make direct calculations to analyze the light propagation through a thermally inhomogeneous gas one needs the parameters of absorption lines to be known within a wide temperature range. At the Institute of Atmospheric Optics we have prepared the first version of the data bank on the absorption lines parameters at high temperatures.

This paper deals with the control of completeness and reliability of the data on H₂O absorption lines compiled in the bank. The control is performed based on calculations of broadband characteristics, such as spectral behavior of the averaged absorption coefficient and temperature dependence of the integral intensity of the H₂O absorption band systems at 6.3, 2.7 and 1.87 μm. Computational results are then compared to experimental data.