

КОНФЕРЕНЦИЯ А

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
И АТМОСФЕРНЫЕ РАДИАЦИОННЫЕ
ПРОЦЕССЫ**

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ФУРЬЕ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕТОДИОДНЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ

Сердюков В.И., Сеница Л.Н.
Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия
sln@asd.iao.ru

Ключевые слова: Фурье-спектроскопия, спектры поглощения водяного пара, центры спектральных линий, пороговая чувствительность

Показана эффективность применения светодиодных излучателей в Фурье-спектроскопии высокого разрешения. Проведена регистрация с высокой чувствительностью спектров поглощения в видимом и ближнем ИК-диапазонах с помощью Фурье спектрометра с длиной пути 36 м. Достигнутая чувствительность спектрометра $1 \times 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ сравнима с чувствительностью лазерных методик даже при использовании в качестве излучателей ламп накаливания.

ВВЕДЕНИЕ.

В настоящее время актуальной является проблема регистрации спектров поглощения молекул атмосферных газов в видимой и УФ- областях спектра. Это обусловлено, прежде всего, важностью этого спектрального диапазона в радиационном балансе приходящего солнечного излучения и сложностью теоретического расчета спектров [1].

Основным поглощающим компонентом атмосферы в этом спектральном диапазоне являются пары воды. Кроме того, присутствуют спектры поглощения O_2 , CO_2 и довольно сильное широкополосное поглощение O_3 и O_4 , хорошо видимые в спектрах солнечного излучения, прошедшего через атмосферу Земли [2]. Для регистрации таких слабых (от 10^{-5} до 10^{-9} см^{-1}), но очень плотных спектров, используются различные методики, обеспечивающие высокую чувствительность регистрации по коэффициенту поглощения. В основном это лазерные методики, имеющие чувствительность на уровне $10^{-7} - 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ [3]. Однако такие методики являются очень трудоемкими и часто не обеспечивающие достаточное качество спектров.

Классическая дифракционная спектрометрия с многоходовыми кюветами (МХК) не может обеспечить высокое разрешение и точность положения линий поглощения регистрируемых спектров. Оптимальным для регистрации слабых спектров поглощения в видимой и УФ-областях спектра является, видимо, метод Фурье-спектроскопии, который обладает, по сравнению с классической дифракционной спектрометрией, существенно более высокой светосилой даже при высоком разрешении [4].

Фурье-спектрометры используются в комплексе с многоходовыми вакуумными кюветами, которые в большинстве случаев являются уникальными [5] и, поэтому, достаточно дорогими приборами.

ЭКСПЕРИМЕНТ. МНОГОХОДОВАЯ ОПТИЧЕСКАЯ КЮВЕТА.

Нами была разработана простая и надежная многоходовая кювета с высокой светосилой (отношение диаметра коллективного зеркала к базовой длине 1:4) вертикального типа [6].

В основе конструкции разработанной нами по аналогии с известными конструкциями многоходовой оптической кюветы вертикального типа для исследования спектров поглощения газов лежит трехзеркальная схема Уайта в модификации Бернштейна и Герцберга [7].

На двух основаниях, жестко скрепленных тремя стальными стержнями диаметром 16 мм, установлены сферические зеркала с радиусом кривизны 60 см. Юстировка зеркал позволяла получать от 3 до 60 отражений излучения галогеновой лампы через кювету. Таким образом,

длина поглощающего слоя в кювете регулировалась от 2,4 до 36 метров. Система сферических зеркал герметично накрывалась стальным колпаком с внутренним диаметром 200 мм и высотой 700 мм. Рабочий объем кюветы составлял 22 литра. Колпак закрепляется на нижнем основании кюветы – массивном стальном фланце с кварцевыми окнами и установленным на юстировочном узле коллективным зеркалом.

Кювета устанавливалась на массивный стол с регулируемой высотой ножек. Напуск и откачка газа происходит посредством вакуумной системы, контроль давления в кювете осуществляется преобразователем давления АИР-20М, диапазон измерений давления 0-100 кПа, погрешность 0,1%.

Ввод паров воды в кювету (использовалась дистиллированная вода) проводился через вакуумный ввод. В МХК использовались широкополосные зеркала с серебряными покрытиями с защитными слоями - SiO_2 и Al_2O_3 , которые обеспечивали коэффициент отражения $R = 96\% - 98\%$ вплоть до 0,4 мкм. В отсутствие защитного слоя серебряные покрытия быстро окислялись и становились непригодными.

Отношение диаметра коллективного зеркала МХК к базовой длине 1:4. Натекание в кювету составляло менее 0,1 мбар в 5 суток.

Возможность длительного измерения спектров (9 суток) обеспечивала стабилизация температуры помещения объемом 75 м^3 , в котором проводились измерения, с помощью кондиционера *Midea MSE-24HR*.

ЭКСПЕРИМЕНТ. ВЛИЯНИЕ ЧИСЛА ОТРАЖЕНИЙ.

Пороговая чувствительность спектрометра $K_{\text{пор}}$ определяется формулой,

$$K_{\text{пор}} = (1/L) \times (\Delta I/I), \quad (1)$$

где L - длина поглощающего слоя, I - интенсивность излучения.

Откуда следует, что пороговая чувствительность зависит от двух экспериментальных величин - длины пути поглощающего слоя L , а также от способности регистрирующей системы измерять малые изменения сигнала $(\Delta I/I)_{\text{пор}}$. Так, например, при длине поглощающего слоя $L = 1\text{ м}$ и способности регистрации $(\Delta I/I)_{\text{пор}} = 0.001$ (при $S/N=1000$) пороговая чувствительность системы $K_{\text{пор}}$ будет равна 10^{-5} см^{-1} .

При использовании многоходовой кюветы длина пути поглощающего слоя L превращается в произведение длины базы кюветы L_0 на число проходов (число отражений от зеркал) n . С ростом числа отражений происходит, с одной стороны, увеличение длины поглощающего слоя, а с другой стороны, уменьшение интенсивности излучения и, следовательно, изменение отношения $(\Delta I/I)$.

До тех пор, пока интенсивность излучения не спадёт до критической величины $(\Delta I/I)_{\text{пор}}$ величина $K_{\text{пор}}$ уменьшается обратно пропорционально с длиной пути L . Однако, начиная с момента, когда интенсивность излучения I достигает пороговой интенсивности I_0 , соответствующей установленному значению $(\Delta I/I)_{\text{пор}}$, в формулу для пороговой чувствительности необходимо включить ослабление интенсивности, поскольку при дальнейших отражениях от зеркал отношение $(\Delta I/I)$ становится больше заданного значения $(\Delta I/I)_{\text{пор}}$.

Интенсивность прошедшего через кювету светового пучка определяется потерями на отражение и определяется формулой:

$$I = I_0 \cdot R^N \quad (2)$$

где I_0 – интенсивность падающего в кювету излучения, I – интенсивность прошедшего излучения, R – коэффициент зеркал кюветы и N – число отражений от зеркал. В этом случае $K_{\text{пор}}$ приобретает следующий вид

$$K_{\text{пор}} = (1/L) \times (\Delta I / (I_0 \cdot R^N)). \quad (3)$$

График зависимости $K_{\text{пор}}$ от числа отражений N для различных R (0.9, 0.95, 0.99 и 1) приведен на рис.2. Из рисунка следует, что с ростом числа отражений $K_{\text{пор}}$ начинает отличаться от пороговой чувствительности идеальной кюветы с 100 процентными зеркалами. Это ухудшение пороговой чувствительности будет тем сильнее и тем резче, чем меньше коэффициент отражения зеркал.

Отсюда следует, что увеличение числа отражений при данном коэффициенте зеркал для уменьшения порогового коэффициента поглощения целесообразно только до определенного значения при данной интенсивности излучения.

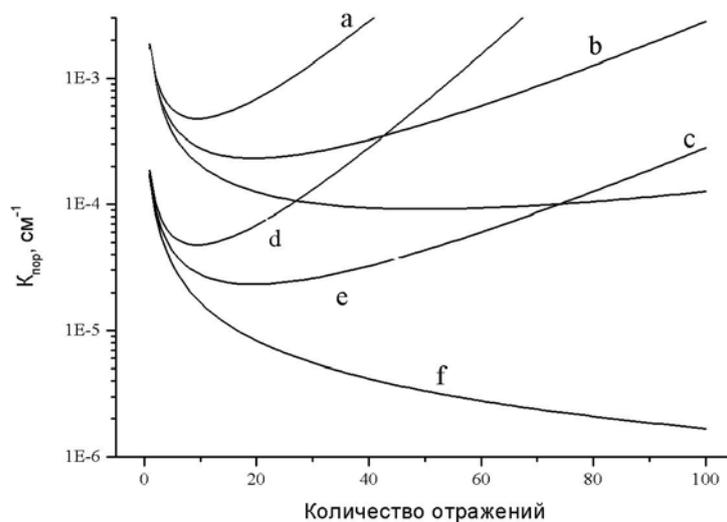


Рис.1. Зависимость $K_{\text{пор}}$ от числа отражений N для различных R (0.9(a), 0.95(b) в 1(c) и 1) при $S/N=2000$ и (0.9(a), 0.95(b) в 1(c) и 1) при $S/N=200000$

Это критическое значение числа ходов может быть увеличено за счет увеличения интенсивности излучения. В этом случае $(\Delta I/I)$ увеличивается до $(\Delta I/I)_{\text{пор}}$ при больших отражениях, поэтому критическое значение числа ходов изменится в область больших N .

Ранее мы показали, что без учета функции чувствительности фотоприемника, наиболее оптимальное число отражений N после достижения пороговой величины $(\Delta I/I)_{\text{пор}}$ определяется равенством относительного увеличения длины оптического пути и относительного уменьшения интенсивности [8]:

$$1 - R = 1/N \quad (4)$$

Отсюда, оптимальное число отражений для зеркал $N_{\text{опт}}$ равно

$$N_{\text{опт}} = 1/(1 - R) \quad (5)$$

При таком числе отражений от зеркал величина $K_{\text{пор}}$ будет минимальной. Для нашей кюветы $N_{\text{опт}} = 1/(1 - (0,96 \div 0,98)) = 25 \div 50$ и $L = 0,6 \cdot [(25 \div 50) + 1] = 15,6 \div 30,6$ метра.

Однако учет спектральной функции чувствительности фотоприемника может существенно изменить ситуацию. Если интенсивность излучения превосходит значение

интенсивности, при котором достигается $(\Delta I/I)_{\text{пор}}$, число ходов в кювете можно увеличить до значения, когда $(\Delta I/I)$ сравнивается с $(\Delta I/I)_{\text{пор}}$, а дальше следует выражению 3.

Ввод выходящего из кюветы излучения на Фурье-спектрометр проводился через эмиссионный вход,

Излучатели.

Обычно в Фурье спектрометрии в качестве излучателей применяют галогенную лампу накаливания.

Существуют более интенсивные широкополосные излучатели – дуговые ксеноновые лампы. Максимальная спектральная мощность излучения таких ламп находится в области $\lambda_{\text{max}} = 0,6$ мкм, что соответствует температуре абсолютно черного тела $T = 6000 - 7000$ К. С такими излучателями можно проводить измерения, используя кюветы с большой базой – высокая мощность излучателя может позволить достичь максимально возможный ненасыщенный сигнал, несмотря на потери при его "диафрагмировании", при длине пути более 900 метров. Однако проводить такие измерения в течении 10 и более суток очень сложно – характеристики ксеноновых ламп сильно меняются после 200 часов непрерывной работы [9]. Сильные флуктуации мощности таких ламп, даже после введения стабилизации оптического сигнала [10], вносят дополнительные сложности в использовании таких ламп.

Еще большую чувствительность по поглощению следует ожидать при использовании в качестве излучателей сверхярких светодиодов. Нами было показано, что при использовании светодиода в качестве излучателя можно достичь чувствительности регистрации по поглощению, сравнимую с чувствительностью лазерных методик регистрации.

Повышение чувствительности регистрации связано с тремя причинами. Первая - абсолютные шумы светодиодов в несколько раз меньше абсолютных шумов ламп накаливания (около 2-3 раз) во всех спектральных диапазонах.

Вторая - спектральная плотность мощности светодиодов находится в промежутке между плотностью мощности ламп накаливания и диодных лазеров, обычно используемых в лазерной спектроскопии. Поэтому увеличение амплитуды излучателя в разы увеличивает чувствительность регистрации. Сравнительные спектры излучения наиболее мощных в настоящее время светодиодов серии CREE XPE (CREE XPERED, CREE XPEAMB, CREE XPEGRN, CREE XPEBLU, CREE XPEARX), а также 3GR-R и галогенной лампы накаливания в режиме перекала [11] приведены на рис.2.

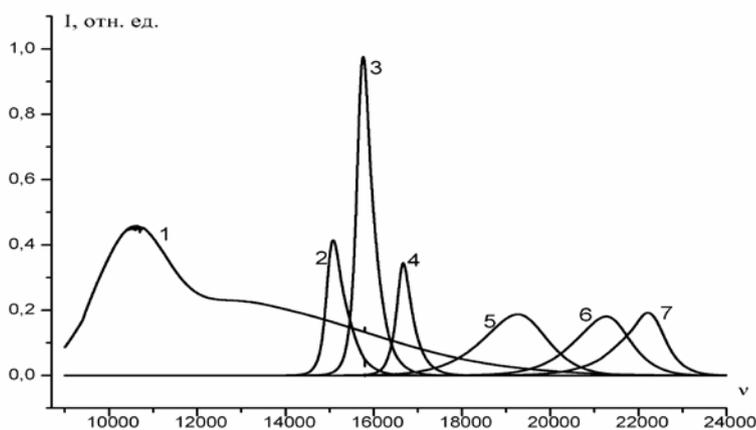


Рис.2. Сравнительные спектры излучения наиболее мощных светодиодов.

Третья – оптимизация числа ходов в МХК и использование зеркал кюветы с высоким коэффициентом отражения.

В результате нам удается уверенно регистрировать спектр поглощения молекул в малых МХК с чувствительностью до 10^{-8} см⁻¹. Последнее является очень важным при регистрации спектров поглощения редких и дорогих изотопов атмосферных газов.

Увеличение чувствительности регистрации должно наблюдаться и при анализе веществ в жидкой фазе (фотометрический анализ) – как минимум, пропорционально увеличению интенсивности излучателя.

Повышение чувствительности следует ожидать и при использовании светодиодов в качестве излучателей во время фотоэлектрической регистрации спектров с помощью дифракционных спектрометров. Отметим, что в случае спектрофотометрического газоанализа молекул чувствительность его может увеличиться в 20 -30 раз.

В настоящее время нами уже проведена регистрация спектров поглощения молекул с использованием мощных светодиодных излучателей. Были получены новые спектроскопические параметры молекул CO₂, C¹⁸O₂, C¹⁷O¹⁸O, H₂¹⁸O в диапазонах от 25000 до 14000 см⁻¹, часть из которых приводится в [12-14].

Литература.

1. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Champion J.-P., Chance K., Coudert L.H., Dana V., Devi V.M., Fally S., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman A., Jacquemart D., Kleiner I., Lacombe N., Lafferty W.J., Mandin J.-Y., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Miller C.E., Moazzen-Ahmadi N., Naumenko O., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V.I., Perrin A., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Rotger M., Simecková M., Smith M.A.H., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.C., Vander Auwera J. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database // JQSRT. 2009. V. 110. №9-10. P.533-572.

2. Васильченко С.С., Сердюков В.И., Сеница Л.Н. Спектральная система измерений газовых атмосферных компонентов с оптоволоконной следящей системой и некоторые результаты анализа атмосферных спектров / Оптика атмосферы и океана. 2012. Т. 25, № 10. С. 920-925

3. Л.Н.Сеница. Методы спектроскопии высокого разрешения // Томск: Томский государственный университет, 2006, 364с.

4. М.В. Тонков. Фурье-спектроскопия – максимум информации за минимум времени // Соросовский образовательный журнал, Т.7, №1.С.83-88. 2001г.

5. Ю.Н. Пономарев, Т.М. Петрова, А.М.Солодов, А.А.Солодов, С.А.Сулакшин. Фурье спектрометр с 30 метровой кюветой для исследования слабых спектров поглощения атмосферных газов. // Материалы 17 Международного симпозиума «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы»(28 июня- 1 июля 2012г., Томск -2012). с. 144-147.

6.Сердюков В.И., Сеница Л.Н., Васильченко С.С., Воронин Б.А. Высокочувствительная Фурье-спектроскопия в высокочастотной области с малыми многоходовыми кюветами / 2013. Т. 26, № 03. С. 240-246

7. Bernstein H.J., Herzberg G. Rotation-vibration spectra of diatomic and simple polyatomic molecules with long absorbing paths// J.Chem. Phys. 1948.V.16.P.30-38

8. Ю.А.Поплавский, В.И.Сердюков. Светодиодная Фурье-спектрометрия газов в видимом диапазоне// Материалы 14 Международного симпозиума «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы»(12-15 октября 2009г., Томск -2009). С.12-15.

9. Рохлин Г. Н. Газоразрядные источники света. - М. - Л.: Энергия, 1966 - 550с .

10.Хмелевцов С.С.,Коршунов В.А.,Вдовенков А.М. Ультрафиолетовый трассовый газоанализатор ДООС-4Р// Оптика атмосферы и океана. 2002.Т.15.С.998-1003.

11. В.И.Сердюков. Оптика атмосферы и океана, **26**, №9 (2013) 817-821.

12.С.Н. Михайленко, В.И. Сердюков, Л.Н. Сеница, С.С. Васильченко, Светодиодная Фурье спектроскопия H₂¹⁸O в диапазоне 15 000 – 15 700 см⁻¹ // Оптика и спектроскопия, **115**, № 6, 912-921 (2013)

13. V. I. Serdyukov, L. N. Sinitsa, and S. S. Vasil'chenko Highly Sensitive Fourier Transform Spectroscopy With Led Sources ,J.Mol.Spectrosc V.290, P.13-17 (2013)
14. S.N. Mikhailenko, V.I. Serdyukov, L.N. Sinitsa Led-based fourier transform spectroscopy of H_2^{18}O in the range of 15 000 – 16000 cm^{-1} JQSRT, V.156, P.36–46(2015)

ДИНАМИКА СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ D₂O В НАНОПОРАХ АЭРОГЕЛЕЙ: ЧТО ЗА ЭТИМ СТОИТ.

А.А. Луговской, Л.Н. Сеница, В.И. Сердюков

Институт Оптики Атмосферы им. В.Е.Зуева СО РАН, 634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1
laa@iao.ru, sln@asd.iao.ru

Ключевые слова: спектр поглощения воды, аэрогель, Фурье-спектроскопия.

Аннотация.

С использованием динамической методики зарегистрированы спектры различных типов D₂O нанопорах аэрогеля с размером пор 50 нм.

Введение

Молекула воды является основной молекулой, определяющей физические и химические процессы в биообъектах [1], поэтому исследование особенностей взаимодействия молекул воды в нанопорах между собой и со стенками пор является актуальной задачей

Цель нашей работы – выявление основных типов D₂O в нанопорах, исследуя динамику процесса адсорбции - десорбции методом регистрации спектров с высоким разрешением.

Эксперимент

Исследовались образцы SiO₂ аэрогеля со следующими параметрами: длина 25 мм, удельная плотность 0.035 г/см³, размер пор 50 нм. В качестве исследуемого газа была выбрана молекула D₂O. Регистрация спектра поглощения производилась на Фурье-спектрометре IFS-125M в диапазоне 4000-6000 см⁻¹, спектральное разрешение 0.03 см⁻¹.

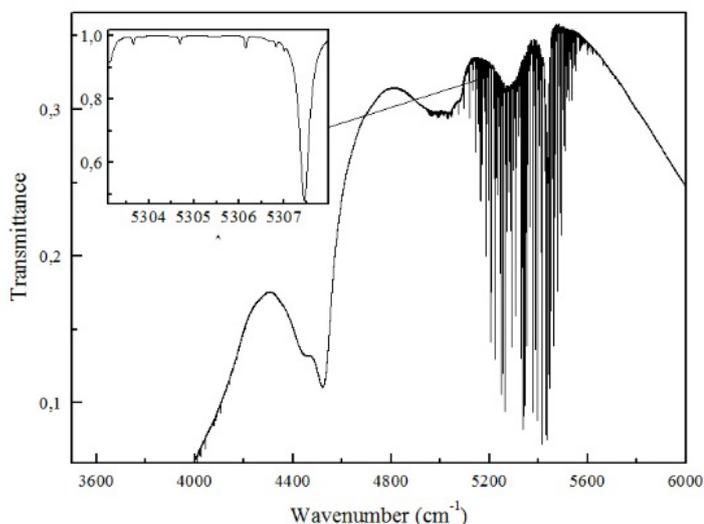


Рис.1 Спектр пропускания D₂O в кремниевом аэрогеле

Спектр пропускания D_2O в аэрогеле диоксида кремния в диапазоне $4000...6000\text{ см}^{-1}$ представлен на рис.1. Спектр состоит из широкополосного поглощения, широких линий H_2O (шириной порядка 0.1 см^{-1}) воздуха, находящегося внутри спектрометра, и узких линий D_2O в порах, которые принадлежат к полосам $2\nu_1$, $2\nu_3$ и $\nu_1+\nu_3$.

Результаты

В процессе напуска паров D_2O количество мономера в порах растёт (Рис.2). Это связано с постепенным проникновением паров D_2O во внутренние слои пор. По изменению интенсивности линии можно судить об изменении количества молекул мономера D_2O , находящихся в порах аэрогеля в момент регистрации спектра.

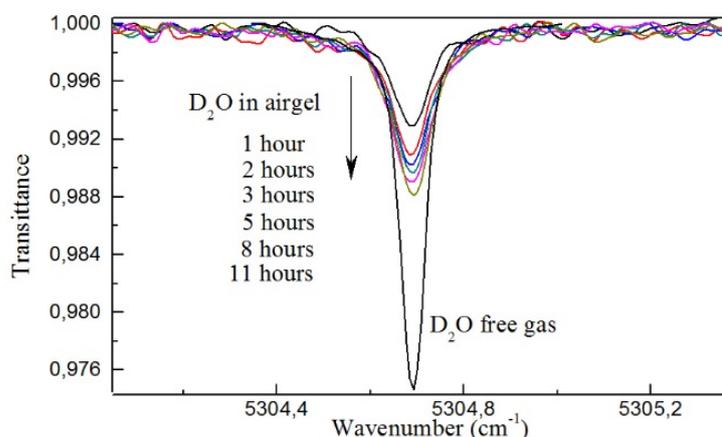


Рис.2 Динамика линий поглощения D_2O в кремниевом аэрогеле в процессе напуска паров D_2O

На рисунке 3 представлены спектры поглощения мономера D_2O (1), жидкой воды (2) и воды в порах (3). Пунктиром приведено разложение контура (2) на поглощение молекулами D_2O различной степени связанности, согласно [2].

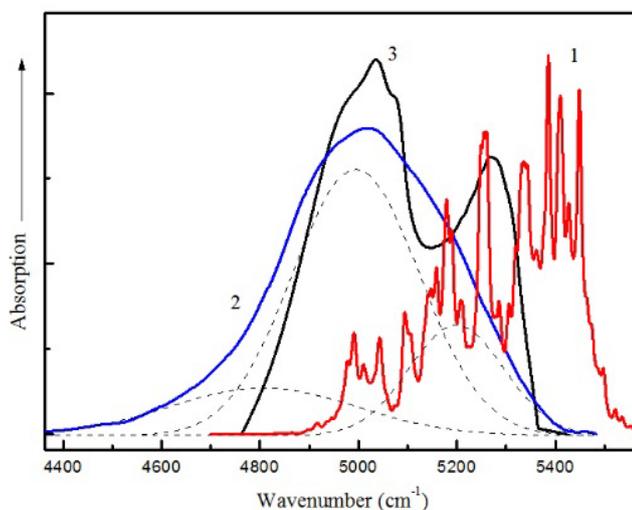


Рис.3 Спектры поглощения D_2O : мономер (1), тонкая пленка (2), в нанопорах аэрогеля (3). Штриховыми линиями обозначено разбиение (2) на составляющие моды.

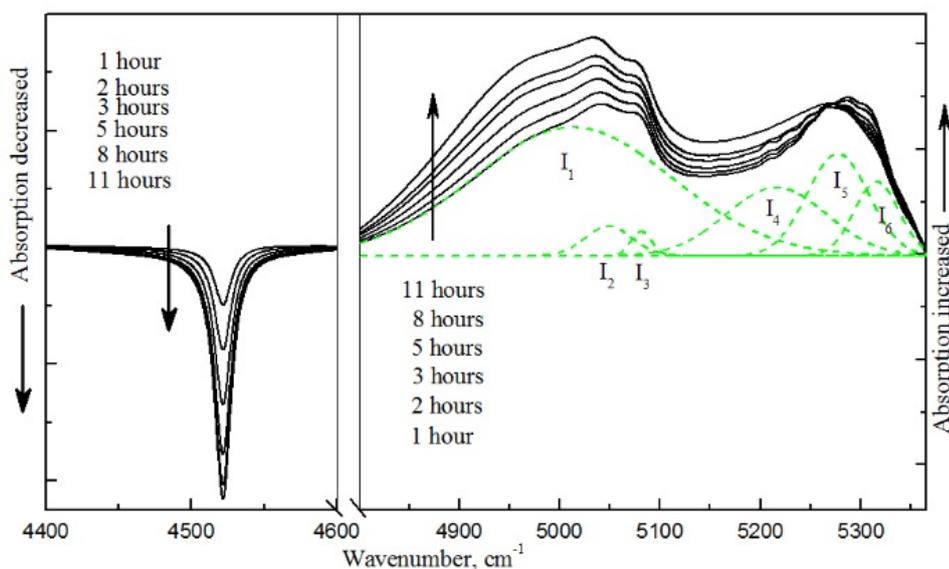


Рис.4 Динамика полос поглощения аэрогеля (слева) и D₂O (справа) в процессе напуска паров D₂O в аэрогель

В процессе напуска паров D₂O поглощение в диапазоне 4800...5400 см⁻¹ увеличивается, а в диапазоне 4400...4600 см⁻¹ поглощение уменьшается в такой же последовательности, как показано на рисунке 4

Разбиение полос поглощения на составляющие по методике, использовавшейся в работах [1,2], показывает, что контур D₂O с точностью 1% подгоняется 6 Гауссианами с центрами 5003 (I₁), 5049 (I₂), 5082 (I₃), 5216 (I₄), 5277 (I₅) и 5317 (I₆) см⁻¹. В процессе напуска центры подгоночных контуров остаются постоянными, а изменяется только соотношение их интенсивностей. Контур полосы поглощения SiO₂ 4400...4600 см⁻¹ не имеет составной структуры, и с погрешностью 0.5 % подгоняется 1 контуром Гаусса с центром 4522 (I_A) см⁻¹

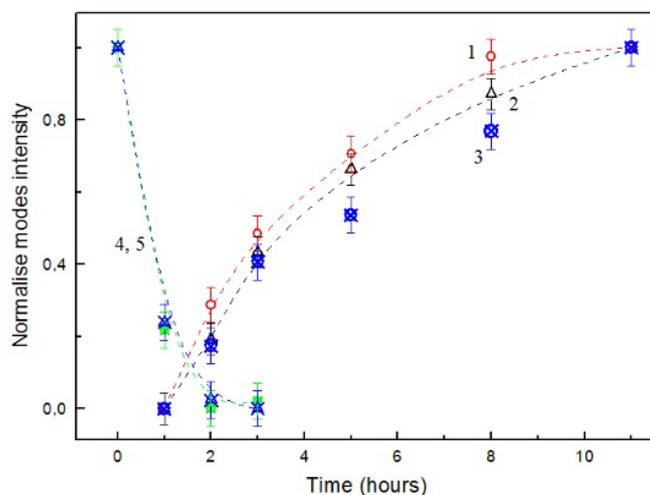


Рис.5 Изменение интенсивности мод при напуске: (1) - I₁; (2) - I_A; (3) концентрация мономера. Изменение интенсивности мод при откache: (4) - I₁; (5) - I_A.

Изменение интенсивности мод I_1 , I_A , а также интенсивности поглощения линии мономера D_2O в процессе напуска приведено на рис.5. Увеличение интенсивности низкочастотной составляющей I_1 (кривая 1) при напуске происходит по такому же закону, как и увеличение моды I_A . (кривая 2). Это увеличение происходит пропорционально концентрации молекул мономера (кривая 3).

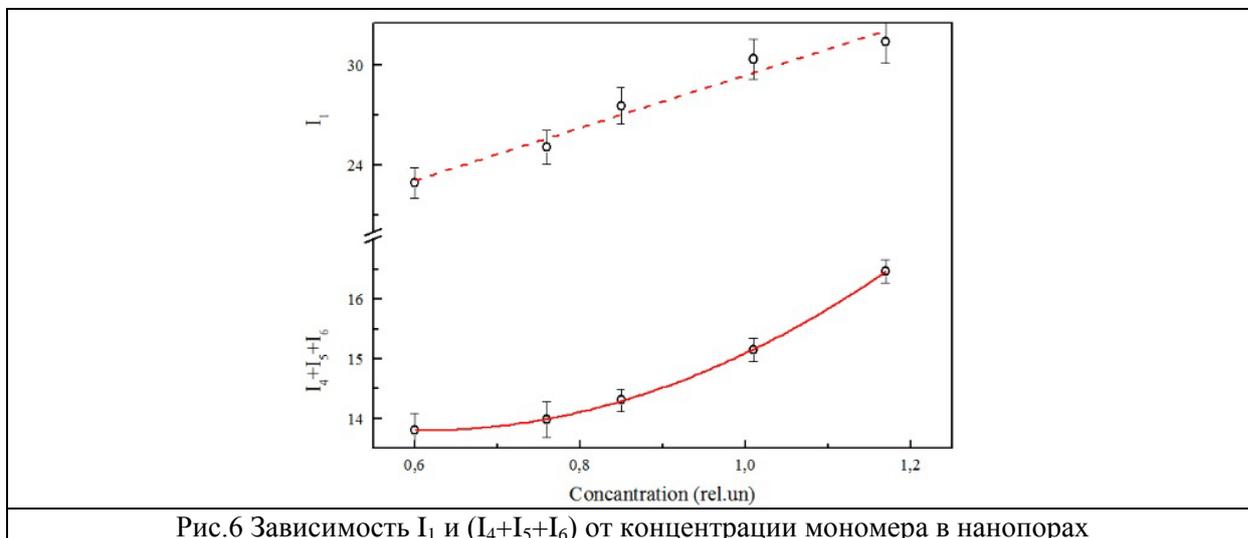


Рис.6 Зависимость I_1 и $(I_4+I_5+I_6)$ от концентрации мономера в нанопорах

Интенсивность $(I_4+I_5+I_6)$ через 2, 3, 5, 8 и 11 часов после начала напуска D_2O в нанопоры представлена на рисунке 6. Здесь по оси абсцисс отложено количество мономера в порах в соответствующие моменты напуска. Экстраполяция получившейся зависимости представлена сплошной кривой и соответствует графику квадратичной функции $A+B_1x+B_2x^2$

Квадратичная зависимость поглощения I_B от концентрации молекул мономера в объёме пор позволяет предположить, что поглощение на участке $5100-5250 \text{ см}^{-1}$ относится к малым кластерам, в первую очередь, к димерам D_2O [3].

Заключение

Исследование динамики поглощения D_2O в порах кремниевого аэрогеля позволило выделить три составляющие D_2O - мономерную, димерную и пристеночную воду в порах при начальной стадии напуска воды в образец с порами диаметром 50 нм.

Список литературы

1. M. Erko, G.H. Findenegg, N. Cade, A.G. Michette, and O. Paris, Phys. Rev. B 84, 104205 (2011)
2. L.N. Sinitsa, A.A. Lugovskoy, A.B. Sukhov, and Yu.A. Poplavskii, Russian Physics Journal 57, 1172 (2015)
3. M.Yu. Tretyakov, M.A. Koshelev, E.A. Serov, V.V. Parshin, T.A. Odintsova, G.M. Bubnov, Physics-Uspokhi 57, 1083 (2014)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛМР СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛЫ NO(²Π) В ПОЛОСЕ 0-1

Ю.Г. Борков¹, Ю.М.Климачев², О.Н. Сулакшина^{1,3}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

³Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации
geo@iao.ru, umk@sci.lebedev.ru, son@iao.ru

Ключевые слова: окись азота, ЛМР- спектр, СО лазер, эффект Зеемана

Представлены результаты моделирования ЛМР–спектров молекулы NO(²Π) в полосе 0-1, полученные на основе созданной расчетной процедуры, позволяющей рассчитывать зависимость зеемановского расщепления спектральных линий от величины магнитного поля. Исследование временной динамики поглощения излучения молекулами NO в магнитном поле было проведено для тринадцати линий СО лазера, для которых максимальное значение рассчитанного коэффициента поглощения превысило $3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ при давлении 0.02 атмосферы и температуре 296К.

Моноксид азота или окись азота вследствие своей химической активности и парамагнитных свойств является одной из немногих двухатомных молекул, которые привлекают к себе внимание ученых из различных областей знаний, таких как физика, химия, биология, и сегодня медицина. Являясь одним из газовых компонентов атмосферы Земли, окись азота играет существенную роль в атмосферных процессах, особенно в процессах образования и разрушения озона. В организмах млекопитающих и человека окись азота является важной составляющей клеточных сигнальных молекул, участвующих во многих физиологических и патологических процессах.

Парамагнитные свойства молекулы дают возможность проводить детектирование малых концентраций NO методом лазерного магнитного резонанса [1-2], что особенно актуально в медицине [3]. Наличие собственного магнитного момента приводит к зеемановскому расщеплению уровней энергии в магнитном поле, что позволяет управлять спектром поглощения молекулы. Таким образом, лазерный магнитный резонанс (ЛМР) является методом изучения зеемановских спектров парамагнитных молекул и радикалов.

В работе представлены результаты моделирования ЛМР спектров молекулы NO в состоянии ²Π в полосе 0-1 на основе созданной расчетной процедуры, позволяющей получать зависимость зеемановского расщепления спектральных линий от величины магнитного поля [4-5].

Таблица 1. Линии излучения СО лазера

	Линия СО лазера V+1→V P(J)	Частота линии СО лазера ν , см ⁻¹
1*	11→10 P(8)	1852.709
2*	11→10 P(7)	1856.445
3	11→10 P(6)	1860.147
4	10→9 P(12)	1862.837
5	10→9 P(11)	1866.742
6	9→8 P(16)	1872.232
7	10→9 P(9)	1874.452
8*	9→8 P(15)	1876.304
9*	7→6 P(15)	1927.296
10	9→8 P(13)	1884.349
11	9→8 P(12)	1888.323
12	9→8 P(9)	1900.043
13	9→8 P(8)	1903.883

Для измерения коэффициента поглощения NO применялся непрерывный газоразрядный СО лазер низкого давления, охлаждаемый жидким азотом, который перестраивался по спектру и был способен работать на ~200 колебательно-вращательных линиях [6]. Для исследования временной динамики поглощения излучения молекулами NO в магнитном поле было выбрано тринадцать линий СО лазера (таблица1), для которых максимальное значение рассчитанного коэффициента поглощения превысило $3 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹ при давлении 0.02 атмосферы и температуре 296 К. Сравнение моделируемого спектра проводилось на четырех переходах отмеченных в таблице 1 (*), для которых были

получены измерения ЛМР-спектра [7, 8]. Для всех указанных линий лазера исследовалась зависимость от величины магнитного поля частот переходов между зеемановскими подуровнями в колебательной полосе 0-1 молекулы NO. В качестве примера на Рис.1 и 2 приведены результаты расчетов для двух частот излучения СО лазера (1927.30 см⁻¹, 1856.45 см⁻¹).

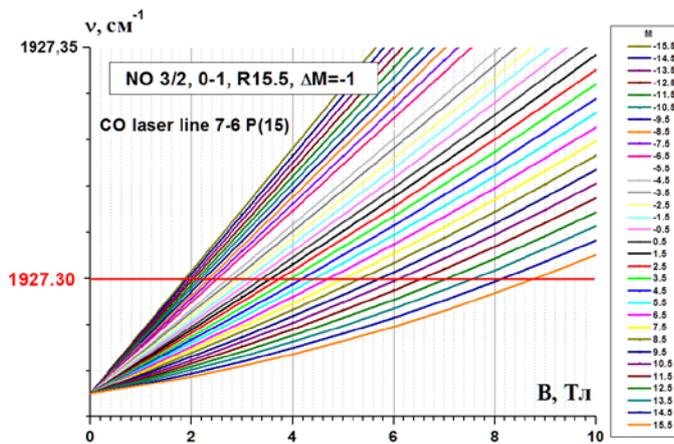


Рис.1 Зависимость частот зеемановских компонент перехода R15.5 с $\Delta M=-1$ молекулы NO в состоянии $\Pi_{3/2}$ от величины магнитного поля.

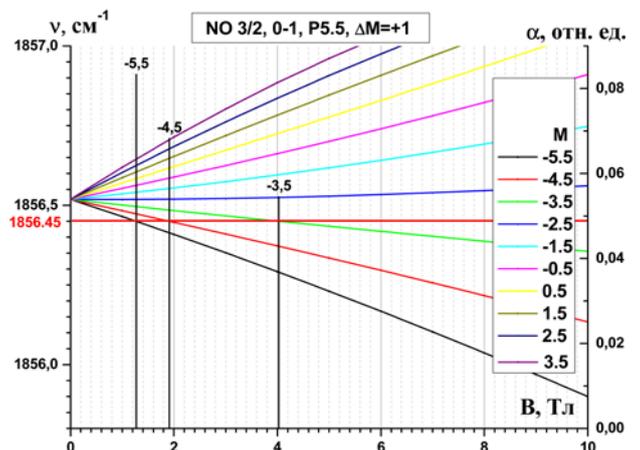


Рис.2 Зависимость частот зеемановских компонент перехода P5.5 с $\Delta M=+1$ молекулы NO в состоянии $\Pi_{3/2}$ от величины магнитного поля.

Как видно из рисунков нелинейность зеемановского расщепления растет с увеличением индукции магнитного поля. Приведенные на рисунках зависимости позволяют определить величину индукции магнитного поля, при которой частоты зондирующего излучения СО лазера

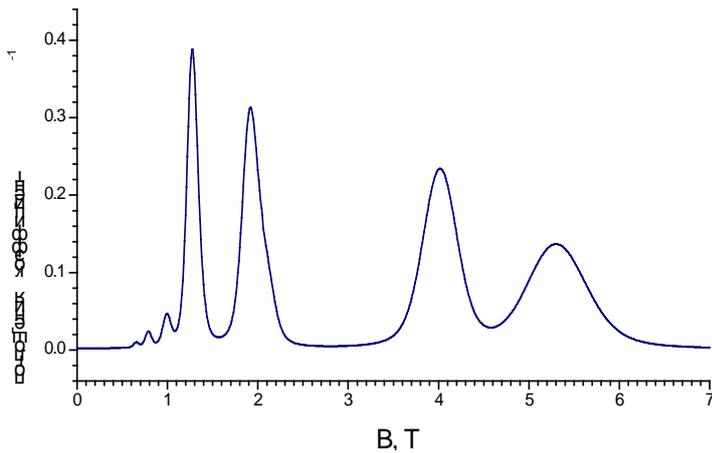


Рис.3 Рассчитанный коэффициент поглощения $a(B)$ в молекуле NO ($P=0.02$ атм и $T=296$ К) в зависимости от магнитного поля для зондирующего излучения $\omega=1856.445$ см^{-1}

поглощения проводился по отдельной программе с использованием контура Фойгта. Коэффициенты уширения линий для Лоренцевского контура, вызванные собственным давлением (коэффициенты самоуширения) выбирались из базы данных HITRAN [9] и пересчитывались на заданные условия, а параметры контура Доплера рассчитывались по известной формуле. На Рис.3 приведен рассчитанный коэффициент поглощения $a(B)$ в молекуле NO ($P=0.02$ атм и $T=296$ К) в зависимости от магнитного поля для зондирующего излучения с частотой 1856.445 см^{-1} . Поглощение зондирующего излучения обусловлено девятью зеемановскими компонентами, структура двух из которых неразрешима в спектре. Два самых высоких пика поглощения создавались компонентами со значениями проекции полного углового момента $M=-5.5$ и $M=-4.5$ при $\Delta M=1$. Последние пики соответствуют поглощению излучения на переходах с разной круговой поляризацией излучения, что позволяет с помощью магнитного поля селективно поглощать в NO излучение с различным направлением вращения поляризации. Сопоставление модельных и экспериментальных данных проводилось путем сравнения измеренной и рассчитанной динамики коэффициентов поглощения излучения молекулами азота в импульсном магнитном поле. На рисунках 4 (а,б) приведены две характерные временные зависимости коэффициента поглощения NO в магнитном поле на линиях излучения CO лазера $7 \rightarrow 6$ P(15) и $11 \rightarrow 10$ P(7). Представленная на Рис. 4 временная зависимость магнитного поля бралась из экспериментов. Сравнение выполнялось для коэффициентов поглощения нормированных на максимальное значение за импульс магнитного поля, при этом уменьшалось влияние таких факторов, как точность измерения коэффициентов поглощения и ширины линий зондирующего излучения. На рисунке измеренное поглощение отложено вверх, а рассчитанное поглощение вниз в виде зеркального отражения. Проведенное сопоставление рассчитанной и временной динамики поглощения зондирующего излучения показало, что для линии $11 \rightarrow 10$ P(7) расчетная модель воспроизводит положения пиков измеренного поглощения в импульсном магнитном поле с

совпадают с линиями зеемановских переходов в молекуле NO. На Рис.2 приведены также относительные интенсивности поглощения α зеемановских компонент.

Для каждой линии зондирующего излучения CO-лазера была рассчитана зависимость коэффициента поглощения излучения от величины магнитного поля. Расчет коэффициента по-

точностью достаточной для идентификации зеемановских компонент линий поглощения молекул NO. Для линии $7 \rightarrow 6$ P(15) такое сопоставление не позволяет провести идентификацию компонент, т.к. их число составляет 32 (см. Рис.1) и при этом они все «сливаются» в один широкий пик.

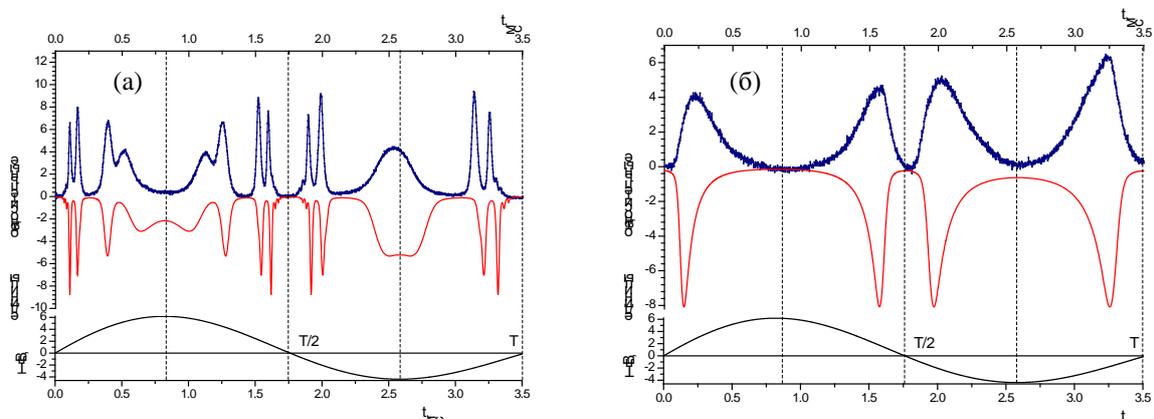


Рис.4 Временная динамика измеренного и рассчитанного коэффициентов поглощения в NO излучения СО-лазера на линии $11 \rightarrow 10$ P(7) – (а) и на линии $7 \rightarrow 6$ P(15) –(б) в импульсном магнитном поле.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №13-02-01135).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kaldor A., Olson W.B., Maki A. Pollution monitor for nitric oxide: a laser device based on Zeeman modulation of absorption //Science. 1971. V.176. P.508-510.
2. Bonczyk P.A., Ultee C.J. Nitric oxide detection by use of Zeeman-effect and CO laser //Optics Communications. 1972. V.6. P.196-198.
3. Mürtz P., Menzel L., Bloch W., Hess A., Michel O., Urban W. LMR spectroscopy: a new sensitive method for on-line recording of nitric oxide in breath //J. Appl. Physiol. 1999. V.86. P.1075-1080.
4. Borkov Yu.G., Ionin A.A., Klimachev Yu.M., Kinyaevskiy I.O., Kotkov A.A., Kozlov A.Yu., Sulakshina O.N. Zeeman Effect treatment in the Infrared Spectrum of the Nitric Oxide Molecule // Proc. SPIE. 2014. V.9292. P.929207-1.
5. Борков Ю.Г., Ионин А.А., Киняевский И.О., Климачев Ю.М., Козлов А.Ю., Котков А.А., Сулакшина О.Н., Исследование проявления эффекта Зеемана в ИК спектре молекулы NO // Труды XX Международного симпозиума “Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы” [Электронный ресурс]. Томск: изд-во ИОА СОРАН, 2014. ISBN 978-5-94458-145-7. - 1 CD-ROM. С.А23-А26.
6. Vetoshkin S., Ionin A., Klimachev Yu., Kotkov A., Kozlov A., Rulev O., Seleznev L., Sinitsyn D. Multiline Laser Probing for Active Media CO:He, CO:N₂, and CO:O₂ in Wide-Aperture Pulsed Amplifier.// J. of Russian Laser Research 2006. V. 27, P.33-69.
7. Ионин А.А., Климачев Ю.М., Козлов А.Ю., А.А.Котков А.А. Нелинейное зеемановское расщепление колебательно-вращательных линий спектра поглощения молекул NO в сильном магнитном поле. Препр./ФИАН(Москва).2009. №18, с.1-39.
8. Ionin A.A., Klimachev Yu.M., Kozlov A.Yu. and A.A. Kotkov A.A. Mid-IR Zeeman spectrum of nitric oxide molecules in a strong magnetic field// J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2011. V.44. P.025403.
9. L.S. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y. and etc. The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database // JQSRT 2012. V.130. P-4-50.

КОЭФФИЦИЕНТЫ УШИРЕНИЯ И СДВИГА ДАВЛЕНИЕМ ГЕЛИЯ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ ДЛЯ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Петрова Т.М.¹, Солодов А.М.¹, Солодов А.А.¹, Стариков В.И.²

¹ ИАО СО РАН, ² ТУСУР, ЮТИ ТПУ

tanja@iao.ru, solodov@iao.ru, asolodov@iao.ru, vstarikov@yandex.ru

Ключевые слова: коэффициенты уширения и сдвига, молекула воды, Фурье-спектрометр

Аннотация.

В ближнем ИК-диапазоне проведены измерения и расчеты коэффициентов уширения и сдвига линий поглощения молекулы воды для девяти колебательно-вращательных полос давлением гелия. Значения коэффициентов уширения и сдвига получены из анализа спектров поглощения H₂O-He, зарегистрированных на Фурье-спектрометре IFS 125 HR при комнатной температуре с разрешением 0.01 см⁻¹ и в диапазоне изменения давления гелия от 200 до 3000 мбар. Расчеты коэффициентов уширения γ и сдвига δ проведены полуклассическим методом с использованием потенциала в виде суммы парных потенциалов Леннарда-Джонса. Показана колебательная и вращательная зависимость параметров потенциала.

Данная работа является продолжением цикла наших работ, посвященных исследованию коэффициентов уширения и сдвига линий поглощения молекулы воды давлением гелия в инфракрасной области (см. работу [1] и ссылки в ней). Ранее нами в работе [1] было показано наличие колебательной зависимости коэффициентов уширения линий поглощения молекулы воды. Были проанализированы линии, принадлежащие 9 колебательным полосам ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$, $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$, $2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_2 + \nu_3$ and $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, причем параметры для большинства линий были зарегистрированы авторами доклада с помощью Фурье-спектрометра высокого разрешения Bruker IFS HR, расположенного в Институте оптики атмосферы, г.Томск. Так же в работе были представлены параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия, зависящие от колебательных квантовых чисел.

В настоящей работе для спектральной области 3000 – 9000 см⁻¹ было значительно увеличено количество рассматриваемых линий поглощения: если в предыдущей работе для каждой полиады молекулы воды было зарегистрировано и проанализировано около 20 линий, то в данной работе исследовались коэффициенты уширения и сдвига для более, чем 300 линий поглощения. Для этого была проведена регистрация спектра поглощения воды в области 3000 – 9000 см⁻¹ при комнатной температуре и давлении 10.0 мбар со спектральным разрешением 0.01 см⁻¹, увеличение оптического пути позволило исследовать более слабые линии поглощения. Давление буферного газа (гелия) варьировалось от 0 до 3 атм. Для аппроксимации линий поглощения использовался Фойгтовский контур. На рисунке 1, в качестве примера, приведена

линия поглощения молекулы воды (переход [2 1 2] – [3 1 3] в полосе $\nu_1+\nu_2+\nu_3$), уширенная давлением гелия, а так же для нее зависимости положения центра и полуширины линии от давления буферного газа. Наблюдается линейная зависимость.

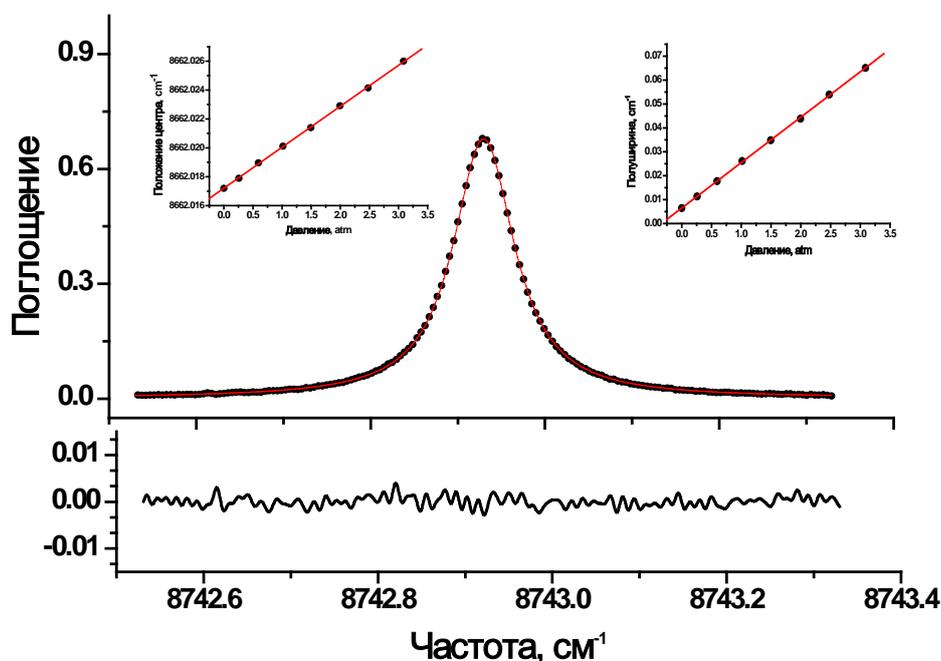


Рисунок 1. Линия поглощения молекулы воды (переход [2 1 2] – [3 1 3] в полосе $\nu_1+\nu_2+\nu_3$), давление паров воды составляло 10 мбар, давление гелия – 605 мбар; на верхних панелях представлены зависимости положения центра данной линии поглощения и ее полуширины от давления буферного газа– гелия.

Получены данные о коэффициентах уширения и сдвига для линий поглощения девяти колебательных полос ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$, $\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_3$, $2\nu_1$, $\nu_1+\nu_3$, $2\nu_2+\nu_3$ and $\nu_1+\nu_2+\nu_3$. Они послужили основой для определения колебательно зависимого межмолекулярного потенциала взаимодействия для рассматриваемой системы $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$. Расчеты коэффициентов уширения γ и сдвига δ были проведены с помощью полуклассического метода Робера-Бонами [2]. Потенциал взаимодействия был выбран в виде суммы парных потенциалов

$$V = V_{1,2}^{aa} = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{d_i}{r_i^{12}} - \frac{e_i}{r_i^6} \right), \quad (1)$$

которые моделировались потенциалами Леннарда-Джонса. Методами контактных преобразований [3] из потенциала (1) был получен эффективный потенциал взаимодействия

для системы H₂O-A, в которой молекула H₂O находится в данном колебательно-вращательном состоянии (n)

$$\tilde{V}_{eff}^{(n)}(r) = \sum_{l=0}^2 \sum_{t=0}^4 \sum_{\mu=-l}^l \left\{ \begin{matrix} |\mu| \\ 0 \end{matrix} b_t^l \frac{\tilde{D}_{12+t}^{l,n}}{r^{12+t}} - \begin{matrix} |\mu| \\ 0 \end{matrix} c_t^l \frac{\tilde{E}_{6+t}^{l,n}}{r^{6+t}} \right\} D_{\mu}^l \quad (2)$$

Волна означает, что эта величина зависит от вращательных и колебательных (v) квантовых чисел молекулы H₂O. Для этих величин были получены все необходимые соотношения и проведены расчеты коэффициентов уширения и сдвига, в которых использовались только параметры d_i и e_i из потенциала (1) и параметры, определяющие внутримолекулярное силовое поле молекулы H₂O и ее мгновенную конфигурацию. Это – расчет с Потенциалом 2.

Главный вклад (пропорциональный r^{-6}) из изотропной части потенциала (1) не зависит от колебательных квантовых чисел v . Между тем, определение этого вклада через индукционный и поляризационный потенциалы

$$V_{isot}^{ind} = -\frac{\mu^2 \alpha_2}{r^6},$$

$$V_{isot}^{dis} = -\frac{3 u \alpha_1 \alpha_2}{2 r^6} \quad (3)$$

(где $u = u_1 u_2 / (u_1 + u_2)$, μ - дипольный момент H₂O, α_1, α_2 and u_1, u_2 – средние поляризуемости и потенциалы ионизации H₂O и гелия соответственно) явно свидетельствует о том, что этот вклад должен быть колебательно зависимым, поскольку как дипольный момент μ так и поляризуемость α_1 молекулы H₂O зависят от колебательного состояния. Поэтому в расчетах с Потенциалом 1 изотропный потенциал взаимодействия моделировался потенциалом

$$V_{isot}^{mod} = -\frac{\tilde{C}_6^{(n)}}{r^6} + \frac{\tilde{C}_{12}^{(n)}}{r^{12}} \quad (4)$$

в котором колебательная зависимость $\tilde{C}_6^{(n)}$ определялась через колебательную зависимость μ и α_1 в формулах (3) а колебательная (линейная от v) зависимость $\tilde{C}_{12}^{(n)}$ определялась через дополнительный варьируемый параметр.

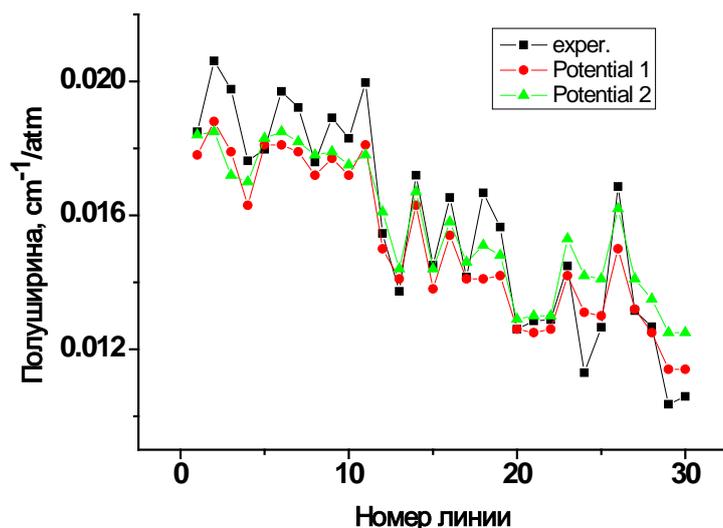


Рисунок 2. Сравнение значений коэффициентов уширения, рассчитанных с помощью межмолекулярного потенциала 1 и 2.

Параметры Потенциала 1 и Потенциала 2 были определены из условия наилучшего описания экспериментальных данных по коэффициентам уширения и сдвига для всех исследованных колебательных полос. На рисунке 2 приведено сравнение значений коэффициентов уширения линий поглощения молекулы воды, рассчитанных с помощью этих потенциалов. Использование колебательной и вращательной зависимости изотропного потенциала (4) приводит к более качественному описанию экспериментальных данных по сравнению с потенциалом (1), в котором вклады, пропорциональные r^{-6} и r^{-12} , не зависят колебательных состояний молекулы H_2O .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 15-02-06808 А.

Литература

1. Petrova T.M., A.M. Solodov, A.A. Solodov and V.I. Starikov Vibrational dependence of an intramolecular potential for H_2O-He system // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1013. V. 129. P. 241–253
2. Robert D., Bonamy J. Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations // J. Phys. 1979. V.40. № 10. P. 923–943.
3. Starikov V.I. Vibration–rotation interaction potential for H_2O-A system. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2015. V. 155. P. 49–56.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ИЗ АТМОСФЕРНЫХ СОЛНЕЧНЫХ СПЕКТРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ БАНКОВ ПАРАМЕТРОВ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ

Т.Ю.Чеснокова¹, А.В. Ченцов¹, Н.В. Рокотян², В.И.Захаров²

¹ Институт оптики атмосферы им.В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск

² Уральский Федеральный Университет, г. Екатеринбург, Россия

ches@iao.ru, chentsov_alexey@mail.ru, nikita@rokotyan.com, v.zakharov@remotesensing.ru

Ключевые слова: парниковые газы, атмосферный солнечный спектр

Аннотация

Проведено моделирование атмосферного переноса солнечного излучения с использованием различных современных спектроскопических данных по линиям поглощения метана и углекислого газа в ближнем ИК диапазоне. Определено содержание парниковых газов в столбе атмосферы из солнечных спектров, измеренных на наземном Фурье-спектрометре с высоким спектральным разрешением. Показано, что различия в параметрах линий поглощения атмосферных газов в спектроскопических банках данных могут приводить к существенным неопределенностям в результатах восстановления содержания газов в атмосфере.

Введение

В настоящее время многие исследования посвящены проблемам изменения климата. Наблюдающееся в последнее столетие увеличение средней глобальной температуры Земли и атмосферы связывают с ростом концентрации парниковых газов в атмосфере [1]. Содержание углекислого газа в атмосфере увеличилось с доиндустриального 1750 г. по наши дни более чем на 40%, метана - более чем на 150% [1,2]. Регулярные измерения содержания парниковых газов в столбе атмосферы проводятся с использованием наземных и спутниковых спектрометров, работающих в ближнем ИК диапазоне. Для определения содержания парниковых газов из измеренных спектров используются различные спектроскопические данные по линиям поглощения атмосферных газов. В исследованиях [3,4] показано, что неопределенность в параметрах линий поглощения может приводить к значительным погрешностям восстановления содержания газов из измеренных атмосферных солнечных спектров высокого разрешения.

В нашей работе сделано сравнение содержания метана и углекислого газа в столбе атмосферы, определенного из измеренных атмосферных спектров поглощения солнечного излучения с использованием различных банков данных по линиям поглощения атмосферных газов.

Спектроскопические банки линий поглощения CH_4 и CO_2

В атмосферных расчетах наиболее часто используется спектроскопическая база параметров линий поглощения газов HITRAN [5,6], данные в которой регулярно обновляются. Значительные изменения по линиям поглощения метана в ближнем ИК диапазоне были сделаны в новой версии базы данных HITRAN2012 [6]. По сравнению с предыдущей версией 2008 г. [5] в новой базе данных HITRAN2012 72% линий CH_4 были заменены в спектральном диапазоне от 0–11502 cm^{-1} и были добавлены новые полосы поглощения. При этом число линий CH_4 в новой базе данных возросло более чем в 1,5 раза.

В HITRAN2012 также увеличилось почти в 1,5 раза число линий поглощения CO_2 по сравнению с предыдущей версией HITRAN2008 в диапазоне 0–12785 cm^{-1} . Изменения были сделаны на основе новых экспериментальных измерений и расчетных данных, содержащихся в банке линий поглощения CO_2 CDS296. Спектроскопический банк параметров линий поглощения CO_2 CDS296 создан на основе метода эффективных операторов, и его новая версия [7] содержит около 500000 линий поглощения в диапазоне 6–14075 cm^{-1} для 12 изотопологов CO_2 .

Недавно вышла новая версия банка параметров линий метана [8], разработанная для обработки данных измерений Фурье-спектрометра, расположенного на японском спутнике GOSAT [9]. Банк данных GOSAT2014 [8] содержит спектроскопические параметры 12150 линий поглощения метана в диапазоне 5550–6240 cm^{-1} . Параметры линий были определены из лабораторных измерений спектров поглощения CH_4 с высоким спектральным разрешением при различных температурах и давлениях упирающих газов. В работах [3,4] показано, что имеются различия (до 0,03 в пропускании) между модельными атмосферными спектрами, вычисленными с использованием различных версий базы данных HITRAN и банка GOSAT, а также там приведено сравнение с атмосферными солнечными спектрами, измеренными на наземном Фурье-спектрометре. В отличие от метана спектры атмосферного пропускания, вычисленные с линиями поглощения CO_2 из HITRAN2008, HITRAN2012 и банка CDS2014, лучше согласуются между собой.

Определение содержания атмосферных газов из измеренных солнечных спектров

Из измеренных на наземном Фурье-спектрометре атмосферных спектров солнечного излучения на обсерватории Коуровка было определено содержание метана и углекислого газа в столбе атмосферы для различных месяцев 2013 г. В прямой задаче при расчете атмосферного пропускания учитывалось поглощение CH_4 , H_2O , CO_2 , N_2O , CO , O_3 , O_2 и спектр излучения Солнца. Высотные профили температуры, давления и концентрации атмосферных газов были

взяты из метеомоделей для г. Екатеринбурга [10], которые были дополнены измеренными значениями температуры, давления и влажности у поверхности в момент измерений в районе Коуровки. Обратная задача решалась с использованием пакета программ SFIT4 [11]. Моделирование в прямой задаче при определении содержания CH_4 проводилось с использованием линий поглощения CH_4 из HITRAN2008, HITRAN2012 и GOSAT2014, при определении CO_2 с банком линий поглощения CO_2 CDS2014, HITRAN2008 и HITRAN2012. При этом параметры линий поглощения остальных атмосферных газов были взяты из HITRAN2008. Для определения содержания CH_4 использовались полосы поглощения в спектральном диапазоне $5900\text{--}6100\text{ см}^{-1}$, для CO_2 – $6180\text{--}6260\text{ см}^{-1}$. Результаты определения атмосферного содержания CH_4 и CO_2 с использованием различных спектроскопических банков данных представлены на рис. 1 и 2. Для сравнения на рисунках приведены среднемесячные значения содержания этих газов в районе обсерватории Коуровка, полученные по данным измерений Фурье-спектрометра, расположенного на японском спутнике GOSAT [9] (серые треугольники на графиках). Значения атмосферного содержания CH_4 , восстановленные с применением HITRAN2008 и HITRAN2012, отличаются почти на 2%. Данные по содержанию CH_4 , полученные с использованием банка параметров линий CH_4 GOSAT2014, близки по значениям к данным с HITRAN2008. В результатах определения содержания CO_2 наблюдается меньшее различие между данными, восстановленными с разными спектроскопическими банками параметров линий поглощения CO_2 . Расхождение не превышает 0,6%.

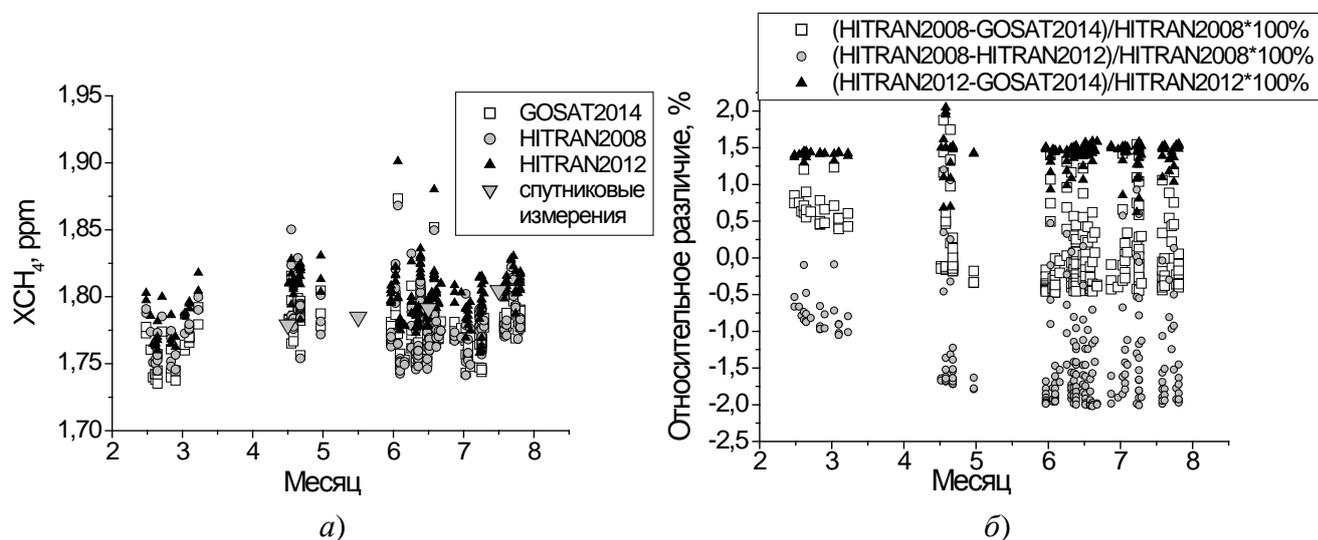


Рис. 1. *а* – атмосферное содержание CH_4 , восстановленное из измеренных атмосферных солнечных спектров с использованием параметров линий поглощения CH_4 из HITRAN2012, HITRAN2008 и GOSAT2014. *б* – относительные различия в восстановленном атмосферном содержании CH_4

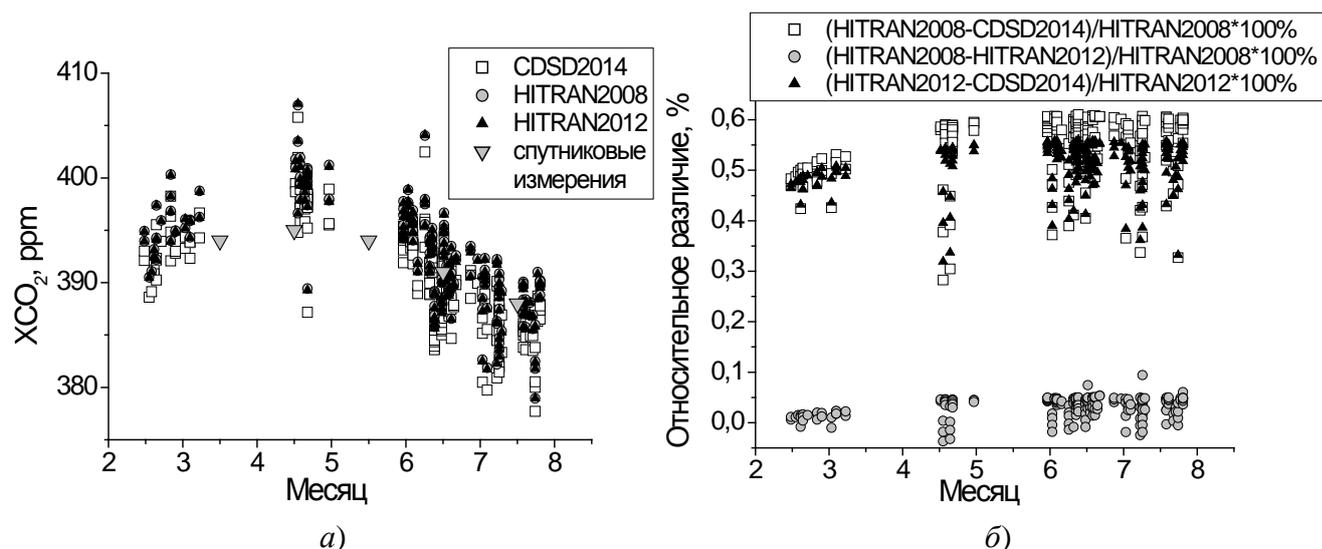


Рис. 2. *а* – Атмосферное содержание CO_2 , восстановленное из измеренных атмосферных солнечных спектров с использованием параметров линий поглощения CO_2 из HITRAN2012, HITRAN2008 и CDS2014. *б* – относительные различия в восстановленном атмосферном содержании CO_2

Данные исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-01-05984), Министерства образования и науки РФ (базовая часть государственного задания для высших учебных заведений, проект №2189) и программы ФНИ (проект П.10.3.7).

Литература

1. IPCC 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change // eds. Stocker, T. F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P. M. Midgley. Cambridge University Press. 2013.
2. Blasing T. J. Current Greenhouse Gas Concentrations //CDIAC. February 2014, doi:10.3334/CDIAC/atg.032
3. Chesnokova T.Yu., Boudon V., Gabard T., Gribanov K.G., Firsov K., Zakharov V.I. Near-infrared radiative transfer modeling with different CH_4 spectroscopic data bases to retrieve atmospheric methane total amount // JQSRT. 2011. V. 112, N 17. P. 2676–2682.
4. Чеснокова Т.Ю., Ченцов А.В., Рокотян Н.В., Захаров В.И.. Определение содержания парниковых газов из атмосферных спектров солнечного излучения с использованием различных спектроскопических данных по линиям поглощения//Оптика атмосферы и океана. 2015. Т.28. №5.
5. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., et al The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database // JQSRT. 2009. V. 110, N 9-10. P. 533–572.
6. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., et al The HITRAN2012 molecular spectroscopic database // JQSRT. 2013. V. 130. P. 4–50.
7. Tashkun S.A., Perevalov V.I., Gamache R.R., Lamouroux J. CDS2014, high resolution carbon dioxide spectroscopic databank: Version for atmospheric applications // JQSRT. 2015. V. 152. P. 45–73.
8. Nikitin A.V., Lyulin O.M., Mikhailenko S.N., Perevalov V.I., Filippov N.N., Grigoriev I.M., Morino I., Yoshida Y., Matsunaga T. GOSAT-2014 methane spectral line list // JQSRT. 2015. V. 154. P. 63–71.
9. The Greenhouse gases Observing SATellite (GOSAT) Project http://www.gosat.nies.go.jp/index_e.html
10. <https://tccon-wiki.caltech.edu>
11. Palm M. Theoretical background SFIT4 // Sfit4 Error Analysis Workshop. Tsukuba, Japan. June 2013.

БАЗА ДАННЫХ S&MPO – ОБНОВЛЕНИЯ 2013-2015ГГ. СПИСКОВ ЛИНИЙ МОЛЕКУЛ
 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ И $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

А. Barbe¹, С.Н. Михайленко²

¹ Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, UMR CNRS 7331, UFR Sciences Exactes et Naturelles, BP 1039 - 51687 Reims Cedex 2, France

² Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, пл. Академика Зуева, 1, 634021
Томск, Россия

E-mail: Alain.Barbe@univ-reims.fr semen@iao.ru

Ключевые слова: Молекула озона; изотопологи; поглощение; база данных S&MPO

База данных параметров спектральных линий информационно-вычислительной системы S&MPO [1] дополнена списками линий двух изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ и $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ молекулы озона. Указанные списки линий были сгенерированы на основе результатов работ [2-4]. В базу данных [1] включены положения и интенсивности колебательно-вращательных переходов более 80 колебательных полос. Созданные списки линий покрывают спектральный диапазон от микроволн до 4800 см^{-1} . Список $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ сравнивается с аналогичным списком базы HITRAN [5]. Расчётные спектры молекул $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ и $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ сравниваются с зарегистрированными методами Фурье спектроскопии спектрами поглощения.

Литература

1. Babikov Yu.L., Mikhailenko S.N., Barbe A., Tyuterev V.I.G. S&MPO – an information system for ozone spectroscopy on the WEB. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2014. V. 145. P. 169-196.
2. De Backer-Barilly M.-R., Barbe A., Tyuterev V.I.G., Chichery A., Bourgeois M.-T. High-resolution infrared spectra of $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ ozone isotopomer in the range $900 - 5000\text{ см}^{-1}$: line positions. J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 216. P. 454-464.
3. De Backer-Barilly M.-R., Barbe A., Tyuterev V.I.G., Bourgeois M.-T. High-resolution infrared spectra of $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ozone isotopomer in the range $900 - 5000\text{ см}^{-1}$: line positions. J. Mol. Spectrosc. 2003. V. 221. P. 174-185.
4. Barbe A., De Backer-Barilly M.-R. Unpublished results. 2005.
5. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., et al. The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 4-50.

ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ ОЗОНА: АНАЛИЗ CW-CRDS СПЕКТРОВ ВБЛИЗИ ДИССОЦИАЦИИ

Е. Старикова^{1,2}, А. Barbe³, М.-R. De Backer-Barilly³, Вл.Г. Тютюрев³, D. Mondelain⁴, S. Kassi⁴,
А. Campargue⁴

¹ Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск, Россия

² Томский Государственный Университет, пр. Ленина 36, г. Томск, Россия,

³ U.M.R. CNRS 7331, Université de Reims, В.Р. 1039, 51687 Reims Cedex 2, France,

⁴ Université Grenoble 1/CNRS, LIPhy, F-38000 Grenoble, France

starikova_e@iao.ru, alain.barbe@univ-reims.fr, mr.debacker@univ-reims.fr,
vladimir.tyuterev@univ-reims.fr, didier.mondelain@ujf-grenoble.fr, samir.kassi@ujf-grenoble.fr,
alain.campargue@ujf-grenoble.fr

Ключевые слова: Озон, Высоковозбужденные состояния, Потенциальная поверхность, CW-CRDS спектроскопия

В работе представлен обзор результатов анализа CRDS спектров изотопических модификаций молекулы озона ($^{16}\text{O}_3$ и $^{18}\text{O}_3$), зарегистрированных в диапазоне $5850 - 7920 \text{ см}^{-1}$. В общей сложности в указанном диапазоне было идентифицировано 31 КВ полоса молекулы $^{16}\text{O}_3$ и 27 КВ полос молекулы $^{18}\text{O}_3$. Приводится сравнение колебательных уровней энергии, полученных из анализа, с предсказаниями на основе потенциальной поверхности энергии (ППЭ) молекулы, предлагаются новые аргументы о форме ППЭ озона в области диссоциации. Обсуждаются проблемы построения моделей эффективных гамильтонианов, учет резонансных взаимодействий с темными состояниями, построение расчетных списков линий.

ИК - спектры молекулы озона изучались в основном с помощью Фурье спектроскопии в диапазоне вплоть до 5800 см^{-1} . Подробную историю спектроскопии высокого разрешения молекулы озона можно найти в работе [1]. Большая часть результатов доступна на сайтах информационной системы S&MPO [2]. Новый этап в продвижении в более высокие спектральные диапазоны осуществлен благодаря развитию высокочувствительной лазерной техники. Существенный прогресс был получен благодаря измерениям с CW-CRDS (CW-Cavity Ring Down Spectroscopy) спектрометром [3], который был разработан в лаборатории LIPhy Университета Гренобля (Франция).

Для регистрации спектров в исследуемом диапазоне ($5850-7920 \text{ см}^{-1}$) использовалось около 80 перестраиваемых диодных лазеров, каждый из которых охватывает диапазон порядка 7 нм ($\sim 30 \text{ см}^{-1}$). Высокая чувствительность спектрометра $\alpha_{\min} \sim 2 \times 10^{-10} - 5 \times 10^{-11} \text{ см}^{-1}$ позволяет

регистрировать линии с интенсивностью меньше 1×10^{-30} см/молекулу. Оценочная точность положений линий в спектре составляет 2×10^{-3} см⁻¹. Детальность эксперимента продемонстрирована на Рис. 1. При резком уменьшении интенсивностей зарегистрированных полос с ростом энергии верхних состояний, на верхней границе интервала наблюдений, интенсивности линий на 8-9 порядков слабее, чем для самой сильной фундаментальной полосы ν_3 . Эксперименты проводились для изотопологов $^{16}\text{O}_3$ и $^{18}\text{O}_3$, полученных при слабом электрическом разряде (12 кВ, 400 Гц) при давлении $P=20$ Торр. Оценочная погрешность в регистрации абсолютных интенсивностей линий составляет 15-20%.

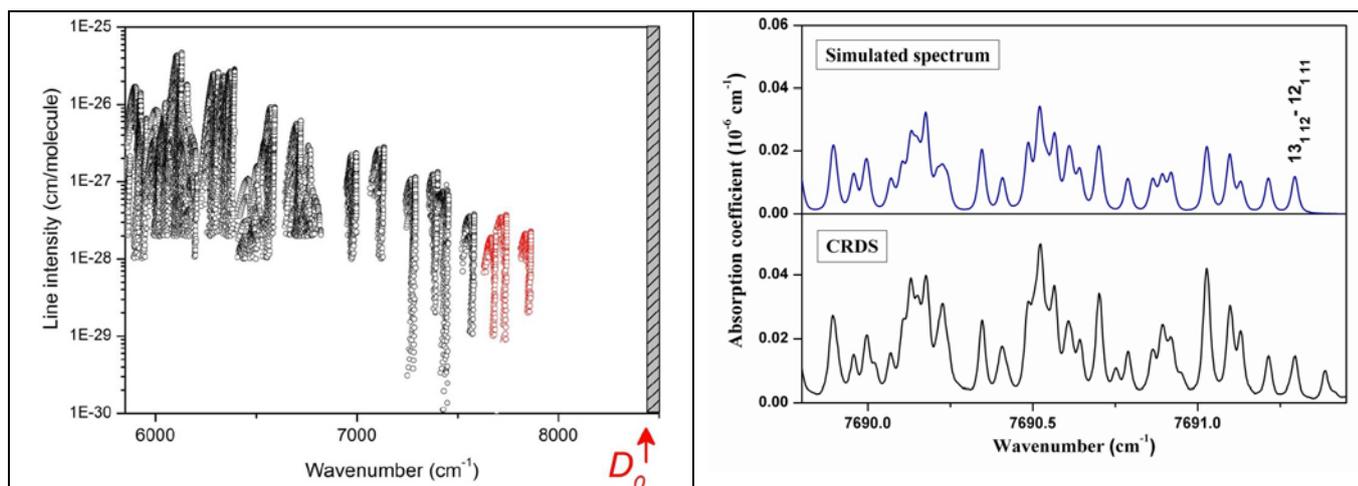


Рис. 1. Слева: Сводный график экспериментальных интенсивностей для колебательно-вращательных переходов озона $^{16}\text{O}_3$ (логарифмическая шкала), полученных из анализа CRDS спектров, показывающий необходимость экстремально чувствительных методов регистрации спектров в области вблизи порога диссоциации D_0 . Полосы, соответствующие самым высоким состояниям, проанализированным в 2014 г, обозначены красным цветом. Справа: Пример сравнения экспериментального спектра с вычисленным в районе R-ветви полосы $2\nu_1+4\nu_2+3\nu_3-2$ молекулы $^{16}\text{O}_3$.

Анализ спектров в преддиссоционной области очень сложен. Это связано как со слабой интенсивностью КВ полос, так и с наличием большого числа резонансных взаимодействий между колебательными состояниями, большая часть из которых является “тёмными”. Важную роль для анализа таких спектров играют точные предсказания центров полос и вращательных констант.

Колебательная идентификация CW-CRDS спектров озона в диапазоне до 7000 см⁻¹ основывалась на экстраполяционных расчетах из эмпирической поверхности [4, 5]. Она была получена на основе экспериментальных данных для основного изотополога в области до 5000 см⁻¹.

В верхнем диапазоне наблюдений использовались вариационные расчеты на основе двух версий новой *ab initio* ППЭ [6], рассчитанных с привлечением теории электронной структуры высоких порядков с наиболее полными базисными наборами, которые когда-либо

использовались для озона [7]. Первая ППЭ, обозначенная как R_PES (“reef_PES”), была получена путем расчета с одним электронным состоянием, включенным в оптимизацию орбиталей; она обладает “рифом” в области переходного состояния, как и большинство опубликованных ранее ППЭ озона. Вторая версия ППЭ учитывает свойство “сглаживания” барьера с помощью поправки на взаимодействие с возбужденными электронными состояниями (NR_PES “no-reef_PES”).

Вращательная идентификация переходов осуществлялась с помощью программы ASSIGN, которая работает по принципу комбинационных разницей. Обработка уровней энергии выполнялась с помощью программы GIP, в основе которой модель эффективного гамильтониана с учетом резонансных взаимодействий. Для обработки интенсивностей линий в спектре использовалась программа “MultiFit”, позволяющая проводить одновременную обработку нескольких спектров, зарегистрированных при различных условиях. Детали анализа изложены в нашей работе [1] (и ссылки в ней). Результаты анализа CRDS спектров изотопических модификаций озона $^{16}\text{O}_3$ и $^{18}\text{O}_3$, зарегистрированных в диапазоне 5850 - 7920 cm^{-1} , приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Статистика анализа CRDS спектров озона в диапазоне 5850 - 7920 cm^{-1} [1,8,9]

	Ч. Пол.	Ч. Пер.	Ч. Уров.	$J_{max}/K_{a\ max}$
$^{16}\text{O}_3$	31	9197	5115	49/14
$^{18}\text{O}_3$	27	6856	3920	48/14

где Ч. Пол. – число проанализированных полос, Ч. Пер. – число КВ переходов, Ч. Уров. – число соответствующих уровней энергии, $J_{max}/K_{a\ max}$ – максимальные значения вращательных квантовых чисел.

Большой набор новых экспериментальных уровней энергии озона, расположенных в высокочастотном диапазоне, позволил нам оценить правильность существующих моделей потенциальной поверхности энергии молекулы в области её диссоциации ($D_0 = 8560 \text{ cm}^{-1}$). На Рис. 2 показано сравнение разницы между экспериментальными центрами полос $^{18}\text{O}_3$ и вычисленными на основе двух ППЭ: обладающей “рифовой” структурой (треугольники) и без “рифовой” структуры (кружки) [7]. Видно, что в случае ППЭ с “рифовой” структурой, не представляется возможным провести сколь угодно физически значимую идентификацию CRDS спектра в диапазоне выше 6500 cm^{-1} , поскольку ошибки вычисления предсказаний были слишком велики для однозначного их соотнесения с экспериментом. Для *ab initio* поверхности без “рифа”, напротив, наблюдается отличное согласование расчетных частот переходов с экспериментальными уровнями: Среднеквадратичное отклонение предсказания для всех центров полос меньше 1.5 cm^{-1} . Такая точность впервые достигнута для многоэлектронных

молекул в диапазоне энергии вблизи порога диссоциации. Это сравнение твердо говорит в пользу отсутствия барьера (“рифа”) в канале диссоциации озона, таким образом приводя в согласие соответствующие физические и химические эксперименты, которые детально обсуждались в нашей работе [7].

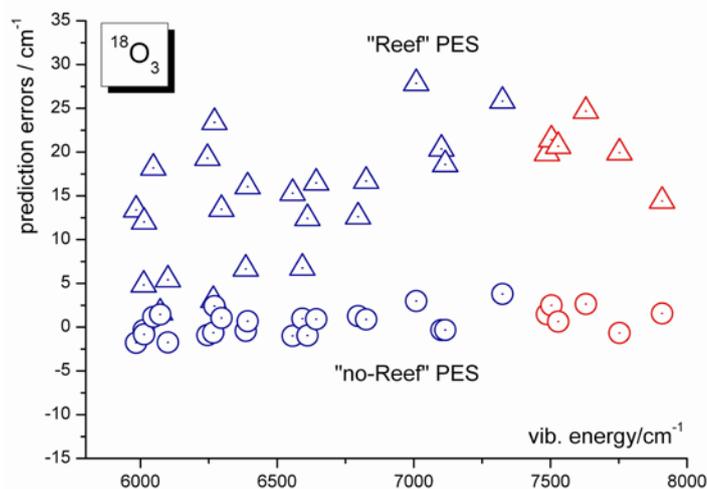


РИС. 2. Расхождение (Calc-Obs) между центрами полос $^{18}\text{O}_3$, наблюдаемыми в CRDS-спектрах и теоретическими предсказаниями на основе *ab initio* ППЭ [6] в диапазоне, близком к порогу диссоциации. Кружками обозначены центры на основе NR_PES, треугольниками – центры R_PES. Центры полос, соответствующие самым высоким состояниям, проанализированным в 2014 г, обозначены красным цветом.

1. Barbe A., Mikhailenko S., Starikova E., et al. Ozone spectroscopy in the electronic ground state: high resolution spectra analyses and update of line parameters since 2003 // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2013. V. 130. P. 172-190.
2. Babikov Y., Mikhailenko S., Barbe A., and Tyuterev V.I. S&MPO – An information system for ozone spectroscopy on the WEB // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2014. V. 145. P. 169-196.
3. Campargue A., De Backer-Barilly M.R., Barbe A., et al. The near infrared spectrum of ozone by CW-cavity ring down spectroscopy between 5850 and 7000 cm^{-1} : new observations and exhaustive review // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 2925.
4. Tyuterev V.I., Tashkun S.A., Jensen P., et al. Determination of the effective ground state potential energy function of ozone from high resolution infrared spectra // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 198. P. 57-76.
5. Tyuterev V.I., Tashkun S.A., Schwenke D.W., et al. Variational EKE-calculations of rovibrational energies of the ozone molecule from an empirical potential function // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 316. P. 271-279.
6. Tyuterev V.I., Kochanov R.V., Tashkun S.A., et al. New analytical model for the ozone electronic ground state potential surface and accurate *ab initio* vibrational predictions at high energy range // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. P. 134307.
7. Tyuterev V.I., Kochanov R., Campargue A., et al. Does the “Reef Structure” at the ozone transition state towards the dissociation exist? New insight from calculations and ultrasensitive spectroscopy experiments // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113. P. 143002.
8. Campargue A., Kassi S., Mondelain D., et al. Detection and analysis of three highly excited vibrational bands of $^{16}\text{O}_3$ by CW-CRDS near the dissociation threshold // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2015. V. 152. P. 84-93.
9. Starikova E., Mondelain D., Barbe A., et al. CRDS detection and modelling of vibrational bands of $^{18}\text{O}_3$ approaching the dissociation threshold (7400-7920 cm^{-1}) // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2014. *submitted*.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ В ДИАПАЗОНЕ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ И КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

О.К. Войцеховская¹, О.В. Егоров^{1,2}, Д.Е. Каширский²

¹Кафедра квантовой электроники и фотоники, Радиофизический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

²Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова, Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

vok44@mail.tsu.ru, egorovolegv@mail.ru, kde@mail.tsu.ru

Ключевые слова: диоксид азота, спин-вращательное взаимодействие, дипольный момент, высокотемпературные спектры.

Аннотация. Представлены результаты моделирования коэффициента поглощения основного изотопа диоксида азота (NO_2) в области вращательных и колебательно-вращательных переходов при температурах $T = 300$ К и $T = 1000$ К. Расчеты проведены на основе базы данных (БД) параметров спектральных линий NO_2 разработанной авторами настоящей работы и БД HITRAN2012. Определены параметры функции дипольного момента NO_2 до второго порядка включительно.

Среди молекул типа асимметричного волчка существует особый класс молекул, имеющих ненулевой электронный спин (например, NO_2 , ClO_2 и NH_2). Молекулы диоксидов азота и хлора влияют на образование озонового слоя Земли, а также на качество атмосферного воздуха промышленных городов. Дистанционная диагностика реактивных двигателей требует определение концентраций и температуры выхлопных газов. Спектр NO_2 является составной частью спектральной сигнатуры излучения самолетных двигателей, поэтому актуальной является разработка базы данных параметров спектральных линий (ПСЛ) данного газа при высоких температурах.

Вследствие спин-вращательного взаимодействия в спектрах NO_2 наблюдаются дублетные линии, соответствующие положительной и отрицательной проекции спина электрона. Величина расщепления энергий вращательных уровней убывает с увеличением вращательного момента (N). Дополнительно к этому наблюдается спектральные линии сверхтонкой структуры, вызванные взаимодействием ядерного магнитного поля с магнитным полем движущегося электрона. Результаты многих экспериментальных и теоретических работ по спектрам NO_2 при нормальной температуре в настоящее время включены в известную базу данных HITRAN [1]. В данной работе проведен расчет ПСЛ NO_2 при температуре 1000 К в интервале $0-4000$ cm^{-1} . Вычисления основаны на эмпирических параметрах эффективного вращательного

гамильтониана и константах спин-вращательного взаимодействия, представленных в последних экспериментальных работах (Таблица 1).

Таблица 1 – Источники (И) параметров гамильтониана и констант спин-вращательного взаимодействия для вычисления энергий NO₂

$\nu_1\nu_2\nu_3$	J^{\max}	K_a^{\max}	И	Диапазон*	$\nu_1\nu_2\nu_3$	J^{\max}	K_a^{\max}	И	Диапазон*
000	54	14	[2]	8-200	040	60	5	[9]	3000-3400
010	53	11	[3]	570-960	021	60	6		
100	56	15	[4]	1200-1850	002	60	8		
020	62	6			210	**	**	[10]	2500-3800
001	81	15	[5]	1900-2300	111	55	12		
110	61	10	[6]	2270-2400	220	**	**	[11]	4130-4200 4690-4780
030	**	**	[7]	2520-2795	022	**	**		
011	63	9	[8]	2630-3510	201	55	11		
200	57	10			003	57	10		
120	**	**							
101	55	10							

*границы спектрального диапазона соответствуют условиям эксперимента в источнике

**экспериментальные данные не наблюдались. Набор параметров получен на основе экстраполяции констант других состояний.

Таблица 2 – Интегральные интенсивности ($T = 296$ К) и колебательные моменты переходов ($^{\alpha}\tilde{\mu}^{VV'}$) NO₂

Полоса	Интегральная интенсивность см ⁻¹ /(молекула·см ⁻²)	$^{\alpha}\tilde{\mu}^{VV'} \times 10^2$, Дебай	
		Другие работы	Данная работа
ν_1	$0,705 \cdot 10^{-19}$ [12]	$-0,6735 \pm 0,0041$ [12]	1,1512
ν_2	$0,542 \cdot 10^{-18}$ [13]	$-4,272 \pm 0,26$ [13]	-4,2882
ν_3	$0,5688 \cdot 10^{-16}$ [12]	$29,561 \pm 0,021$ [12]	-29,5248
$2\nu_1$	-	-	-
$2\nu_2^*$	$0,652 \cdot 10^{-19}$ [12]	0.0	1,0385
$2\nu_3$	$0,38 \cdot 10^{-20}$ [9]	$0,1145 \pm 0,0026$ [9]	0,1715
$\nu_1+\nu_2$	$0,164 \cdot 10^{-19}$ [5]	$0,4035(25)$ [5]	0,4437
$\nu_1+\nu_3$	$0,29 \cdot 10^{-17}$ [8]	$4,9689 \pm 0,0028$ [8]	4,9545
$\nu_2+\nu_3$	$0,853 \cdot 10^{-20}$ [6]	$0,3219 \pm 0,0015$ [6]	0,2995

*интегральная интенсивность получена на серии переходов $K_a = 0 - 2$ и $K_a = 5 \leftarrow 6$

Расчет центров и интенсивностей осуществлен с учетом спин-вращательного взаимодействия. В рассмотрение помимо дублетных линий были также включены спектральные линии, соответствующие интеркомбинационным переходам. Для вычисления вероятностей колебательно-вращательных переходов определены параметры функции дипольного момента NO₂ до второго порядка включительно. Решение обратной задачи проведено с использованием колебательных моментов переходов как представленных в

литературе, так и полученных в данной работе из величины интегральной интенсивности (Таблица 2). Во втором случае выбор знаков для ${}^x\tilde{\mu}^{0,1}$ и ${}^z\tilde{\mu}^{0,3}$ осуществлен с учетом первых производных, полученных ранее в работах [14] и [15] соответственно. В итоге определены два набора параметров функции дипольного момента (Таблица 3) и сформирована база данных ПСЛ NO_2 , включающая в себя КВ переходы 100 колебательных полос. В БД HITRAN2012 содержатся аналогичные данные только по восьми полосам.

Таблица 3 – Параметры функции дипольного момента NO_2

Параметр	Величина $\times 10^2$, Дебай		
	Результаты других работ	Данная работа	
		Вариант I	Вариант II
${}^x\mu_1$	$0,940 \pm 0,014$ [14]	-0,9525	1,6281
${}^x\mu_2$	$-6,04 \pm 0,37$ [13]	-6,0415	-6,0645
${}^z\mu_3$	$-41,82 \pm 0,85$ [15]	41,8055	-41,7544
${}^x\mu_{11}$	-	-	-
${}^x\mu_{12}$	-	0,8732	1,1123
${}^x\mu_{22}$	-	-	1,2111
${}^z\mu_{13}$	-	18,6463	1,5253
${}^z\mu_{23}$	-	0,7790	0,4639
${}^x\mu_{33}$	-	0,0426	0,4293

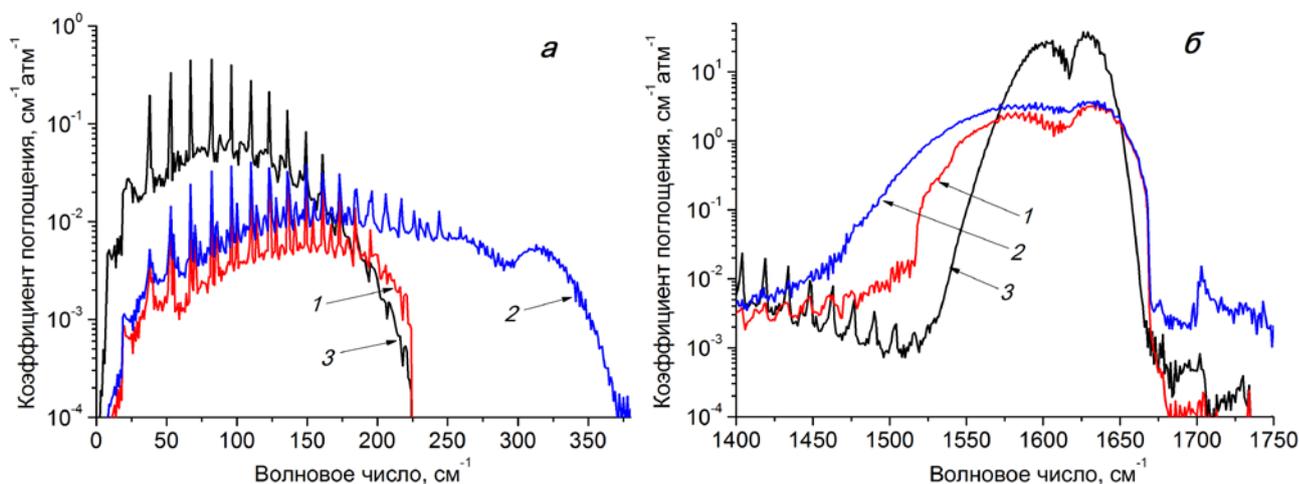


Рисунок 1 – Спектральная зависимость коэффициента поглощения NO_2 в области вращательных переходов (а) и полосы ν_3 (б), рассчитанная при $T = 1000$ К с разрешением и шагом равными 1 см^{-1} на основе ПСЛ NO_2 из БД HITRAN2012 (1) и данной работы (2); (3) – результат моделирования при $T = 300$ К на основе ПСЛ БД HITRAN2012

Моделирование коэффициента поглощения NO_2 на основе разработанной БД при $T = 1000$ К показало существенное увеличение величины поглощения в крыльях полос в сравнении с результатом, полученным с использованием ПСЛ БД HITRAN2012 (Рисунок 1).

Работа поддержана РФФИ (рег. № 15-01-03176 а, рег. № 13-07-98027 р_сибирь_а), фондом некоммерческих программ «Династия» и стипендией Президента Российской Федерации (СП-1766.2015.5).

1. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Chris Benner D., Bernath P.F., et al. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database // J Quant Spectrosc Radiat Transfer. 2013. V. 130. P. 4-50.
2. Semmoud-Monnanteuil N., Colmont J.M., Perrin A., Flaud J.M., Camy-Peyret C. New Measurements in the Millimeter-Wave Spectrum of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ // J Mol Spectrosc. 1989. V. 134. P. 176-182.
3. Perrin A., Camy-Peyret C., Flaud J.M., Kauppinen J. The ν_2 Band of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ – Spin-Rotation Perturbations in the (010) State // J Mol Spectrosc. 1988. V. 130. P. 168-182.
4. Perrin A., Flaud J.M., Camy-Peyret C., Goldman A., Murcray F.J., Blatherwick R.D., Rinsland C.P. The ν_2 and $2\nu_2-\nu_2$ bands of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$: Electron Spin-Rotation and Hyperfine Contact Resonances in the (010) vibrational state // J Mol Spectrosc. 1993. V. 160. P. 456-463.
5. Perrin A., Flaud J.M., Camy-Peyret C., N’Gom A., M’Biake R.M., Gbaguidi H., et al. The $\nu_1+\nu_2$ band of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ // J Mol Spectrosc. 1995. V. 171. P. 354-357.
6. Perrin A., Flaud J.M., Camy-Peyret C., Hurtmans D., Herman M., Guelachvili G. The $\nu_2+\nu_3$ and $\nu_2+\nu_3-\nu_2$ Bands of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$: Line Positions and Intensities // J Mol Spectrosc. 1994. V. 168. P. 54-66.
7. Cabana A., Laurin M., Lafferty W.J., Sams R.L. High resolution Infrared Spectra of the ν_2 and $2\nu_1$ Bands of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ // Can J Phys. 1975. V. 53. P. 1902-1926.
8. Mandin J.Y., Dana V., Perrin A., Flaud J.M., Camy-Peyret C., Regalia L., et al. The $\{\nu_1+2\nu_2, \nu_1+\nu_3\}$ Bands of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$: Line Positions and Intensities; Line Intensities in the $\nu_1+\nu_2+\nu_3-\nu_2$ Hot Band // J Mol Spectrosc. 1997. V. 181. P. 379-388.
9. Perrin A., Flaud J.M., Camy-Peyret C., Hurtmans D., Herman M. The $\{2\nu_3, 4\nu_2, 2\nu_2+\nu_3\}$ and $2\nu_3-\nu_3$ Bands of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$: Line Positions and Intensities // J Mol Spectrosc. 1996. V. 177. P. 58-65.
10. Gueye F., Kwabia Tchana F., Landsheere X., Perrin A. New line positions analysis of the $\nu_1+\nu_2+\nu_3$ band of NO_2 at 3637.848 cm^{-1} // J Quant Spectrosc Radiat Transfer. 2014. V. 138. P. 60-69.
11. Stephen T.M., Goldman A., Perrin A., Flaud J.M., Keller F., Rinsland C.P. New High-Resolution Analysis of the $3\nu_3$ and $2\nu_1+\nu_3$ Bands of Nitrogen Dioxide (NO_2) by Fourier Transform Spectroscopy // J Mol Spectrosc. 2000. V. 201. P. 134-142.
12. Perrin A., Flaud J.M., Camy-Peyret C., Vasserot A.M., Guelachvili G., Goldman A., et al. The $\nu_1, 2\nu_2$, and ν_3 Interacting Bands of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$: Line Positions and Intensities // J Mol Spectrosc. 1992. V. 154. P. 391-406.
13. Malathy Devi V., Das P.P., Bano A., Narahari Rao K., Flaud J.M., Camy-Peyret C., et al. Diode Laser Measurements of Intensities, N_2 -Broadening, and Self-Broadening Coefficient of Lines of the ν_2 Bands of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ // J Mol Spectrosc. 1981. V. 88. P. 251-258.
14. Perrin A., Mandin J.Y., Camy-Peyret C., Flaud J.M., Chevillard J.P., Guelachvili G. The ν_1 Band of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$: Line Positions and Intensities // J Mol Spectrosc. 1984. V. 103. P. 417-435.
15. Camy-Peyret C., Flaud J.M., Perrin A., Narahari Rao K. Improved Line Parameters for the ν_3 and $\nu_2+\nu_3-\nu_2$ Bands of $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$ // J Mol Spectrosc. 1982. V. 95. P. 72-79.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ЛИНИЙ ВОДЯНОГО ПАРА ДЛЯ ПЕРЕХОДОВ МЕЖДУ ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫМИ УРОВНЯМИ ЭНЕРГИИ

О.В. Егоров^{1,2}, О.К. Войцеховская¹, Д.Е. Каширский²

¹Кафедра квантовой электроники и фотоники, Радиофизический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

²Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова, Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

egorovolegv@mail.ru, vok44@mail.tsu.ru, kde@mail.tsu.ru

Ключевые слова: водяной пар, высокотемпературные спектры, внутримолекулярные эффекты, аппроксимация Паде-Бореля.

Аннотация. Проведены вычисления интенсивностей линий водяного пара в области чисто вращательных переходов до высоких квантовых чисел ($J^{\max} \sim 30$ и $K_a^{\max} \sim 25$). В расчетах использованы собственные вектора, полученные в результате численной диагонализации эффективного вращательного гамильтониана, аппроксимированного методом Паде-Бореля. Дополнительно осуществлен учет внутримолекулярных эффектов посредством классического восьми-параметрического выражения, а также по разработанной ранее авторами работы аппроксимации Паде. Представлено сравнение полученных результатов с известными теоретическими данными.

Изучению спектра поглощения водяного пара (H_2O) посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ, отдельные результаты которых представлены в таких известных базах данных (БД) как HITRAN [1] и HITEMP [2].

Сильные центробежные эффекты, характерные для молекулы H_2O , приводят к расходимости эффективного вращательного гамильтониана (ЭВГ). По этой причине использование традиционного метода (ТМ), как правило, ограничивается переходами, максимальные квантовые числа которых не превосходят соответствующих значений участвовавших в обработке экспериментальных центров. Сходимость ЭВГ может быть существенно улучшена применением специальных методов суммирования, основанных на использовании аппроксимации Паде и ее разновидностей, что неоднократно было показано ранее, например, [3, 4]. Вместе с этим, повышается точность экстраполяционных расчетов энергий высоковозбужденных уровней, имеющих большие значения проекции K_a полного углового момента J . Однако, на сегодняшний день энергии высоковозбужденных уровней H_2O хорошо исследованы как экспериментально, так и теоретически по сравнению со значениями интенсивностей спектральных линий, образованных переходами между такими уровнями. Низкая вероятность перехода на высоковозбужденные уровни приводит к малым

интенсивностям соответствующих линий при нормальной температуре. В случае высоких температур величина поглощения такими линиями становится значительной, вследствие чего данные по ним являются необходимой составляющей высокотемпературных БД.

В настоящей работе вычисления интенсивностей H_2O проведены на основе собственных векторов ЭВГ, аппроксимированного методом Паде-Бореля [3]. Аналогично работе [3] в рассмотрение включены операторы ЭВГ до восьмого порядка включительно. Для построенной таким образом аппроксиманты использованы наборы эмпирических параметров ЭВГ из работы [5] для основного колебательного состояния (000). Определены параметры выражений, описывающих внутримолекулярные эффекты в величине интенсивности вращательных линий. С этой целью проведена обработка экспериментальных интенсивностей из каталога [6] с помощью ТМ [7] и разработанной на его основе Паде аппроксиманты [8]. Для набора экспериментальных линий, ошибка измерения интенсивностей которых не превышает 5 % (150 линий, $J^{\max} = 19$ и $K_a^{\max} = 14$), среднее квадратичное отклонение (RMS) составило: $RMS_{TM} = 2,98\%$ и $RMS_{Паде} = 3,17\%$. Проведено сравнение теоретических интенсивностей для переходов с $K_a \geq 14$ и $\Delta K_a = \pm 1$, полученных в данной работе с результатами других источников, в роли которых выбраны БД НИТЕМР и БД H_2O работы [9]. Результаты демонстрируются рисунком 1.

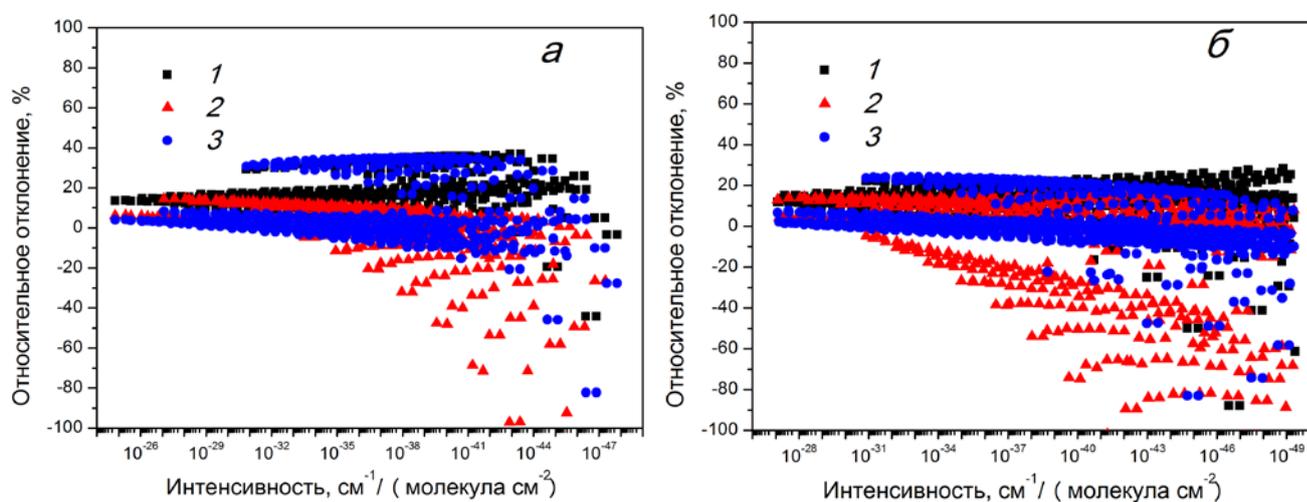


Рисунок 1 – Относительное отклонение интенсивностей линий с $\Delta K_a = \pm 1$ полосы (000)-(000) для $K_a \geq 14$, рассчитанных в данной работе без учета внутримолекулярной поправки (1), с учетом внутримолекулярной поправки традиционным методом (2) и посредством Паде аппроксиманты [8] (3), от данных работы [9] (а) и БД НИТЕМР (б)

Согласно статистическому анализу между 499 линиями БД работы [9] ($J^{\max} = 27$ и $K_a^{\max} = 26$) и результатами настоящей работы определены следующие значения для RMS: $RMS_1 = 20,56\%$, $RMS_2 = 22,36\%$ и $RMS_3 = 16,86\%$, а для случая БД НИТЕМР (778 линий),

$J^{\max} = 31$ и $K_a^{\max} = 28$) – $RMS_1 = 16,56\%$, $RMS_2 = 38,75\%$ и $RMS_3 = 14,90\%$ (RMS_1 , RMS_2 и RMS_3 - среднее квадратичное отклонение для интенсивностей линий, посчитанных без учета внутримолекулярных эффектов, с учетом внутримолекулярных эффектов традиционным методом [7] и посредством Паде аппроксиманты [8] соответственно). Примеры результатов расчета приведены в таблице 1.

Таблица 1а – Примеры результатов расчета интенсивностей рассматриваемых линий H_2O в сравнении с данными работы [9] при $T = 296$ К

Интенсивность, $cm^{-1} / (молекула \cdot cm^{-2})$				δ_a , %	δ_b , %	δ_c , %	Идентификация					
[9]	a	b	c				J	K_a'	K_c'	J''	K_a''	K_c''
$8,448 \cdot 10^{-28}$	$7,328 \cdot 10^{-28}$	$7,227 \cdot 10^{-28}$	$7,752 \cdot 10^{-28}$	13,2	14,4	8,2	14	14	1	14	13	2
$2,816 \cdot 10^{-28}$	$2,442 \cdot 10^{-28}$	$2,409 \cdot 10^{-28}$	$2,583 \cdot 10^{-28}$	13,3	14,4	8,2	14	14	0	14	13	1
$1,310 \cdot 10^{-33}$	$1,121 \cdot 10^{-33}$	$1,245 \cdot 10^{-33}$	$1,271 \cdot 10^{-33}$	14,4	5,0	3,0	22	15	7	21	14	8
$1,587 \cdot 10^{-35}$	$1,305 \cdot 10^{-35}$	$1,568 \cdot 10^{-35}$	$1,629 \cdot 10^{-35}$	17,8	1,2	2,7	22	19	4	21	18	3
$7,301 \cdot 10^{-38}$	$7,139 \cdot 10^{-38}$	$6,630 \cdot 10^{-38}$	$7,635 \cdot 10^{-38}$	2,2	9,2	4,6	24	16	9	24	15	10
$3,088 \cdot 10^{-44}$	$2,709 \cdot 10^{-44}$	$3,457 \cdot 10^{-44}$	$3,148 \cdot 10^{-44}$	12,3	11,9	1,9	24	24	0	24	23	1
$2,026 \cdot 10^{-39}$	$1,666 \cdot 10^{-39}$	$1,985 \cdot 10^{-39}$	$2,086 \cdot 10^{-39}$	17,8	2,0	3	25	19	7	24	18	6
$1,263 \cdot 10^{-45}$	$1,145 \cdot 10^{-45}$	$1,494 \cdot 10^{-45}$	$1,330 \cdot 10^{-45}$	9,3	18,3	5,3	25	25	0	25	24	1
$2,553 \cdot 10^{-44}$	$1,987 \cdot 10^{-44}$	$2,841 \cdot 10^{-44}$	$2,871 \cdot 10^{-44}$	22,2	11,3	12,4	26	26	1	25	25	0
$1,341 \cdot 10^{-41}$	$1,305 \cdot 10^{-41}$	$1,267 \cdot 10^{-41}$	$1,447 \cdot 10^{-41}$	2,7	5,5	7,9	26	18	9	26	17	10
$3,338 \cdot 10^{-42}$	$2,160 \cdot 10^{-42}$	$3,663 \cdot 10^{-42}$	$2,182 \cdot 10^{-42}$	35,3	9,7	34,6	27	16	11	26	17	10
$9,666 \cdot 10^{-41}$	$8,010 \cdot 10^{-41}$	$9,361 \cdot 10^{-41}$	$9,792 \cdot 10^{-41}$	17,1	3,1	1,3	27	18	9	26	17	10

Таблица 1б – Примеры результатов расчета интенсивностей рассматриваемых линий H_2O в сравнении с БД НИТЕМР при $T = 296$ К

Интенсивность, $cm^{-1} / (молекула \cdot cm^{-2})$				δ_a , %	δ_b , %	δ_c , %	Идентификация					
НИТЕМР	a	b	c				J	K_a'	K_c'	J''	K_a''	K_c''
$8,303 \cdot 10^{-28}$	$7,328 \cdot 10^{-28}$	$7,227 \cdot 10^{-28}$	$7,752 \cdot 10^{-28}$	11,7	12,9	6,6	14	14	1	14	13	2
$2,797 \cdot 10^{-28}$	$2,442 \cdot 10^{-28}$	$2,409 \cdot 10^{-28}$	$2,583 \cdot 10^{-28}$	12,7	13,9	7,6	14	14	0	14	13	1
$1,279 \cdot 10^{-33}$	$1,121 \cdot 10^{-33}$	$1,245 \cdot 10^{-33}$	$1,271 \cdot 10^{-33}$	12,3	2,6	0,6	22	15	7	21	14	8
$1,576 \cdot 10^{-35}$	$1,305 \cdot 10^{-35}$	$1,568 \cdot 10^{-35}$	$1,629 \cdot 10^{-35}$	17,2	0,5	3,4	22	19	4	21	18	3
$2,648 \cdot 10^{-44}$	$1,987 \cdot 10^{-44}$	$2,841 \cdot 10^{-44}$	$2,871 \cdot 10^{-44}$	25	7,3	8,4	26	26	1	25	25	0
$1,356 \cdot 10^{-41}$	$1,305 \cdot 10^{-41}$	$1,267 \cdot 10^{-41}$	$1,447 \cdot 10^{-41}$	3,8	6,6	6,7	26	18	9	26	17	10
$2,616 \cdot 10^{-42}$	$2,160 \cdot 10^{-42}$	$3,663 \cdot 10^{-42}$	$2,182 \cdot 10^{-42}$	17,4	40,0	16,6	27	16	11	26	17	10
$4,645 \cdot 10^{-42}$	$4,767 \cdot 10^{-42}$	$3,977 \cdot 10^{-42}$	$4,928 \cdot 10^{-42}$	2,6	14,4	6,1	28	15	14	28	14	15
$2,577 \cdot 10^{-47}$	$2,395 \cdot 10^{-47}$	$2,390 \cdot 10^{-47}$	$2,750 \cdot 10^{-47}$	7,1	7,3	6,7	29	20	11	29	19	11
$5,207 \cdot 10^{-46}$	$4,727 \cdot 10^{-46}$	$8,308 \cdot 10^{-46}$	$4,791 \cdot 10^{-46}$	9,2	59,5	8,0	30	16	15	29	17	12
$6,441 \cdot 10^{-49}$	$5,917 \cdot 10^{-49}$	$6,042 \cdot 10^{-49}$	$6,921 \cdot 10^{-49}$	8,1	6,2	7,4	30	21	10	30	20	11
$5,413 \cdot 10^{-50}$	$4,666 \cdot 10^{-50}$	$9,111 \cdot 10^{-50}$	$4,993 \cdot 10^{-50}$	13,8	68,8	7,8	31	19	13	30	20	10

a – результаты расчетов, полученные в данной работе без учета внутримолекулярных эффектов; b , c – расчеты с учетом внутримолекулярных эффектов традиционным методом и посредством Паде-аппроксиманты [8] соответственно; δ_a , δ_b и δ_c – соответствующие расчетам a , b и c относительные отклонения от данных работы [9] (БД НИТЕМР)

Таким образом, при проведении экстраполяционных расчетов интенсивностей вращательных линий H_2O для переходов с $K_a \geq 14$ и $\Delta K = \pm 1$ учет внутримолекулярных эффектов с помощью Падэ аппроксиманты [8] приводит к уменьшению среднего квадратичного отклонения с теоретическими данными БД HITEMP [2] и БД работы [9] в сравнении с традиционным методом. Результаты статистического анализа свидетельствуют о незначительности проявления внутримолекулярных особенностей в интенсивностях вращательных линий рассмотренных переходов. Тем не менее, заключения об истинном характере внутримолекулярных эффектов могут быть сделаны при появлении соответствующих экспериментальных данных.

Работа поддержана РФФИ (рег. № 15-01-03176 а, рег. № 13-07-98027 р_сибирь_а), фондом некоммерческих программ «Династия» и стипендией Президента Российской Федерации (СП-1766.2015.5).

1. Rothman LS, Gordon IE, Babikov Y, Barbe A, Chris Benner D, Bernath PF, et al. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database // J Quant Spectrosc Radiat Transfer. 2013. V. 130. P. 4-50.
2. Rothman L.S., Gordon I.E., Barber R.J., Dothe H., Gamache R.R., Goldman A., et al. HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database // J Quant Spectrosc Radiat Transfer. 2010. V. 111. P. 2139-2150.
3. Polyansky O.L. One-Dimensional Approximation of the Effective Rotational Hamiltonian of the Ground State of the Water Molecule // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 112, No 1. P. 79-87.
4. Burrenin A.V., Tyuterev V.I. On the application of the Effective Rotational Pade Hamiltonian Operator of the Molecule // J. Mol. Spectrosc. 1984. V. 108, No 1. P. 153-154.
5. Johns J.W.C. High-resolution far-infrared (20-350 cm^{-1}) spectra of several isotopic species of H_2O // J. Opt. Soc. Am. B. 1985. V. 2, No. 8. P. 1340-1354.
6. Toth R.A. Linelist of water vapor parameters from 500 to 8000 cm^{-1} [Электронный ресурс], URL: <http://mark4sun.jpl.nasa.gov/h2o.html>.
7. Camy-Peyret C., Flaud J. -M. Line positions and intensities in the ν_2 band of H_2^{16}O // Mol. Phys. 1976. V. 32, No 2. P. 523-537.
8. Egorov O.V., Voitsekhovskaya O.K. Modelling vibrational-rotational interactions in intensities of ν_2 band by Pade approximants // Proc. of SPIE. 2014. V. 9292. 929206.
9. Coudert L.H., Martin-Drumel M-A., Pirali O. Analysis of the high-resolution water spectrum up to Second Triad and to $J = 30$ // J. Mol. Spectrosc. 2014. V. 303. P. 36-41.

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ДВУХАТОМНЫМ МОЛЕКУЛАМ

Ахлестин А.Ю. (lexa@iao.ru), Лаврентьев Н.А. (lnick@iao.ru), Привезенцев А.И.

(remake@iao.ru), Фазлиев А.З. (faz@iao.ru)

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева, Томск, Россия

Ключевые слова: Двухатомные молекулы, электронные состояния, онтологии

В работе представлено описание постановки задачи систематизации спектроскопических данных по двухатомным молекулам, используемым при исследовании свойств планетарных атмосфер. Детально описывается созданная база данных для решения предметных задач спектроскопии и задачи систематизации собранных информационных ресурсов по качеству источников данных и качеству состояний и переходов опубликованных данных.

Введение

Систематизация опубликованных данных включает в себя несколько этапов работы. На первом этапе собираются все публикации, содержащие необходимые данные, и формируется цифровая библиотека публикаций. На втором этапе, наиболее затратном в том случае, когда к публикациям не прилагаются оцифрованные данные, из публикаций извлекаются данные, как правило, размещенные на графиках и в таблицах, и они дополняют цифровую библиотеку. На третьем этапе извлеченные данные импортируются в информационную систему (ИС), образуя информационный объект, называемый в наших работах «источником данных» [1]. Кроме данных источник данных содержит некоторый набор свойств, который дополняется в зависимости от того, какие данные в него импортируются. Минимальный набор таких свойств включает в себя: название молекулы, задачу, решением которой являются данные, метод решения задачи и библиографическую ссылку на публикацию.

Источник данных может обладать набором индивидуальных и относительных свойств, которые дополняют упомянутые выше свойства. В спектроскопии к числу таких дополнительных свойств источников данных относятся свойства, характеризующие качество спектральных данных.

В докладе рассмотрены задачи систематизации спектральных данных, характерных для двухатомных молекул, которые являются решениями шести задач спектроскопии [2]. Рассмотрены структура базы данных для пары задач T1 и T7. Представлена статистика использованных в работе публикаций и источников данных. Дано краткое описание

используемых в работе квантовых чисел и меток, относящихся к состояниям двухатомных молекул.

База данных

Для хранения спектральных данных о двухатомных молекулах созданы три базы данных: база данных (БД) для хранения источников данных по состояниям, БД для хранения спектроскопической информации о переходах в изолированных молекулах и БД для хранения информации о параметрах контура спектральных линий двухатомных молекул. Приведем для примера структуру базы данных состояний двухатомных молекул.

База данных для хранения источников данных по состояниям для двухатомных молекул включает в себя тринадцать таблиц (рис. 1). Восемь из них: **substance**, **datasources**, **notations**, **substance-notations**, **datasource-meta**, **quantum_numbers**, **state_ds** и **state** являются основными таблицами, содержащими значения физических величин, характеризующими состояние в изолированной молекуле, квантовые числа и метки для уровней энергии, библиографическую ссылку на публикацию, тип данных (расчетный, измеренный), тип источника данных (первичный, составной - экспертный, эталонный и т.д.), статус источника данных (публичный, частный), время последнего редактирования источника данных и владельца источника данных. Эти таблицы характеризуют три предметные области: Вещество, Источники данных и Спектроскопия. Остальные пять таблиц являются вспомогательными, содержащими информацию, рассчитанную в ИС и необходимую для отображения, поиска, сравнения и анализа хранимых данных в рамках ИС W@DIS.

Таблицы **state_digest**, **state_notation_digest**, **vib_state_digest** содержат значения индивидуальных свойств источников данных. Таблица **state_digest** содержит рассчитанные свойства данных (максимальное и минимальное значение уровней энергии, число состояний, и т.д.) для каждого источника данных, **state_notation_digest** – специфические метаданные для квантовых чисел (число уникальных состояний, число дубликатов состояний, число состояний, не удовлетворяющих ограничениям, число состояний отклоненных экспертами и т.д.), **vib_state_digest** – метаданные для колебательных состояний.

Таблицы **state_corr**, **state_rmsd**, **state_decomp** содержат значения относительных свойств источников данных. В таблице **state_corr** находится информация об идентичных состояниях (квантовые числа и метки состояний, значения уровней энергии), содержащихся в различных парах источников данных, **state_rmsd** – о среднеквадратических отклонениях между этими источниками, максимальной разнице значений уровней энергии идентичных переходов,

факторах разупорядочения [3]. В таблице **state_decomp** содержатся результаты декомпозиции экспертных источников относительно первичных источников (интервалы декомпозиции, типы декомпозиции, число доверительных состояний и т.д.).

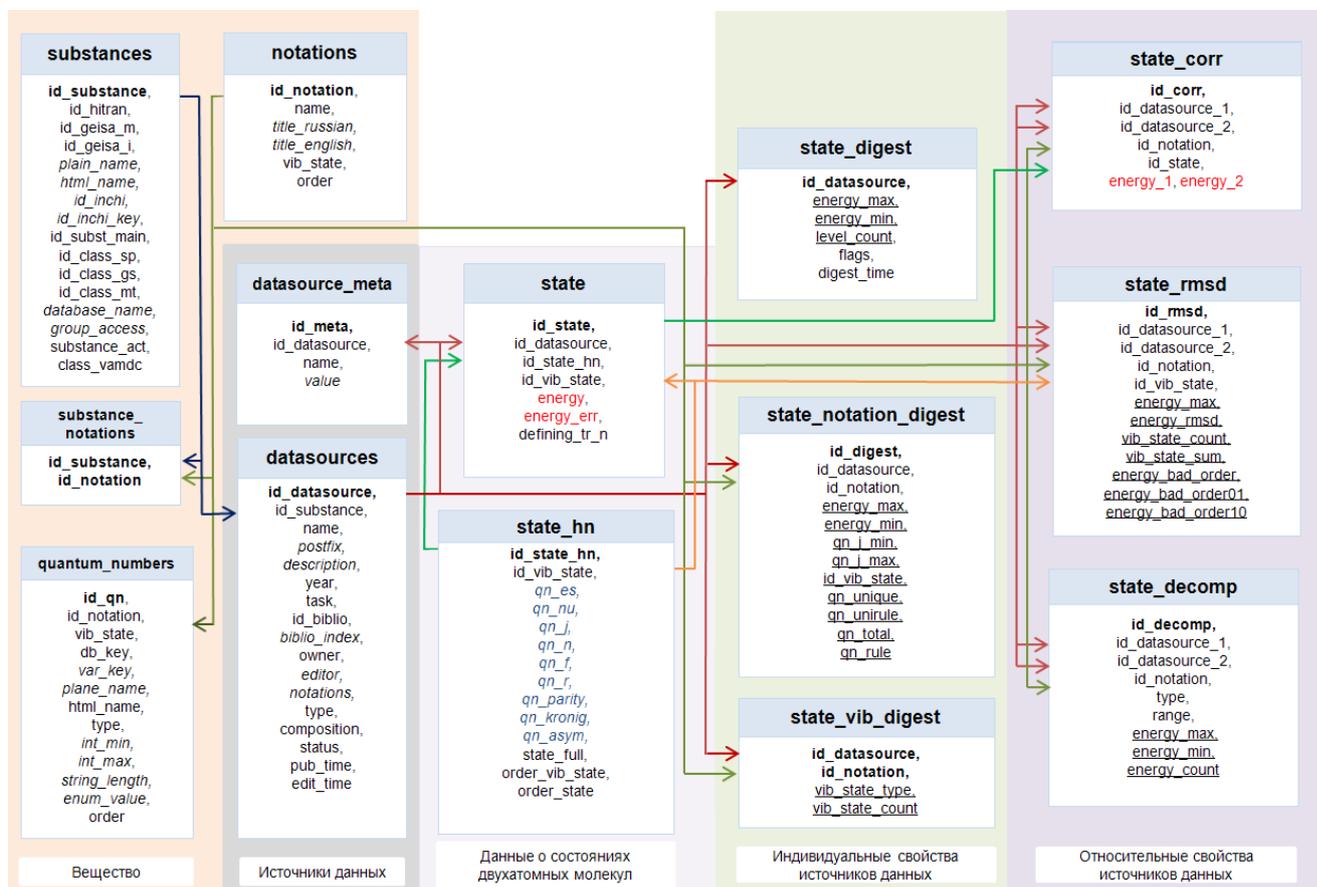


Рис.1. Схема базы данных для хранения значений физических величин, характеризующих состояние изолированной молекулы, и значений свойств этих физических величин.

Квантовые числа

Квантовые числа и метки двухатомных молекул, используемые в ИС W@DIS, относятся к трем группам идентификаций [4]. Эти группы связаны с двухатомными молекулами с заполненной оболочкой (dsc) и незаполненной оболочкой (Hund_a, Hund_b). Квантовые числа и метки, используемые для идентификации состояний, разделены на четыре группы: электронные метки (es), колебательное квантовое число (nu), полный угловой момент J, и метки, описывающие сверхтонкую структуру спектра (n, f, r, parity, kronig, asym).

Цифровая библиотека публикаций

В ИС W@DIS содержится цифровая библиотека публикаций, содержащая более двух тысяч публикаций о спектральных характеристиках двухатомных молекул. В Таблице 1 приведены данные о публикациях и извлеченных из них источниках данных, содержащихся в ИС W@DIS. Источник данных является частью публикации и содержит в себе значения физических величин, относящихся к одной из 8 задач спектроскопии [2]. В нашей работе источники данных связаны только с задачами T1-T3, T5-T7. Выбор молекул обусловлен их использованием в задачах атмосферной физики и оптики, относящихся к атмосфере Земли.

В частности, в ИС W@DIS имеется информация о 18 электронных состояниях молекулы монооксида углерода и её изотопологах ($C^{17}O$, $C^{18}O$, ^{13}CO , $^{13}C^{17}O$, $^{13}C^{18}O$, ^{14}CO и $^{14}C^{18}O$), о молекуле HCl в 2 электронных состояниях и изотопологам DCl и $H^{37}Cl$, о молекуле NO в 10 электронных состояниях и изотопологам ($N^{17}O$, $N^{18}O$, ^{15}NO , $^{15}N^{17}O$ и $^{15}N^{18}O$), о молекуле OH в 4 электронных состояниях и изотопологам (^{17}OH , ^{18}OH и OD в 4 электронных состояниях) и т.д.

Таблица 1. Двухатомные молекулы, связанные с ними публикации и источники данных.

Молекула	Класс	Период	Публикации	Источники данных	Молекула	Класс	Период	Публикации	Источники данных
O ₂	Hund_b	1924-2015	301	106	HF	dsc	1919-2013	123	26
N ₂	dsc	1927-2014	240	49	HI	dsc	1935-2013	48	38
CO	dsc	1926-2015	366	211	OH	Hund_a	1926-2011	147	38
HCl	dsc	1919-2014	198	99	NO ⁺	dsc	1927-2015	310	89
HBr	dsc	1919-2013	212	42	NO	Hund_a			

Наряду с публикациями по вышеперечисленным молекулам нами собрана литература по спектральным свойствам двухатомных молекул, используемых при исследовании планетарных и

экзопланетарных атмосфер (оксидов (AlO, ClO, MgO, PO, ScO, SiO, TiO, VO, YO), гидридов (CH, CaH, AlH, BeH, CrH, FeH, MgH, NaH, NiH, PH, SH, SiH, TiH) и PN, PS, C2, I2, CS)).

Систематизация спектральных данных

При импорте спектральных данных о состояниях и переходах в ИС W@DIS, они заносятся в соответствующие таблицы трех баз данных, в которых хранятся решения задач спектроскопии T1-T3 и T5-T7. Приложения автоматически рассчитывают значения индивидуальных и относительных свойств этих данных и размещают в двух группах таблиц (см. Рис.1). Среди вычисляемых свойств основную роль играют свойства, описывающие достоверность источников данных и доверие к экспертным источникам данных [3].

Свойства решений задач спектроскопии позволяют провести разные систематизации данных о двухатомных молекулах. В настоящее время такие систематизации проведены по качеству источников данных для задач T1-T3, T5-T7 и для состояний и переходов молекул. Детальное описание метода построения онтологий дано в наших работах [5, 6].

Заключение

В докладе кратко описана постановка задачи систематизации спектроскопических данных по двухатомным молекулам, которые используются при исследовании свойств планетарных атмосфер. Основное внимание сконцентрировано на описании созданных баз данных, в которых аккумулированы решения шести задач спектроскопии, и решении задачи систематизации собранных информационных ресурсов по качеству источников данных и качеству состояний и переходов опубликованных данных.

Литература

1. Apanovich, Z., Vinokurov, P., Akhlyostin, A., Privezentsev, A., Fazliev, A., Digital scientific library of quantitative spectroscopy publications, 14th All-Russian Scientific Conference "Digital Libraries 2012: Advanced Methods and Technologies, Digital Collections", RCDL 2012; Pereslavl-Zalessky; Russian Federation; 15 - 18 October 2012, CEUR Workshop Proceedings, V.934, 2012, P.205-214 <http://ceur-ws.org/Vol-934/>
2. A.D. Bykov, A.Z. Fazliev, N.N. Filippov, A.V. Kozodoev, A.I. Privezentsev, L.N. Sinitza, M.V. Tonkov, M. Yu. Tretyakov, Distributed information system on atmospheric spectroscopy, Geophysical Research Abstracts, Vol. 9, 01906, 2007.

3. Ахлѣстин А.Ю., Лаврентьев Н.А., Привезенцев А.И., Фазлиев А.З., Базы знаний для описания информационных ресурсов в молекулярной спектроскопии. 5. Качество экспертных данных, Электронные библиотеки, 2013, т. 16, в.4. <http://www.elbib.ru/index.phtml?page=elbib/rus/journal/2013/part4/AKLPF>.
4. Christian Hill and Jonathan Tennyson, The 'Case-By-Case' Schema for Molecular States in XSAMS - v0.2.1, 14 January 2011.
5. Привезенцев А.И., Царьков Д.В., Фазлиев А.З., Базы знаний для описания информационных ресурсов в молекулярной спектроскопии 3. Базовая и прикладная онтологии, Электронные библиотеки, 2012, т. 15, в.2. <http://elbib.ru/index.phtml?page=elbib/rus/journal/2012/part2>.
6. S. S. Voronina, A. I. Privezentsev, D V. Tsarkov, A. Z. Fazliev, An Ontological Description of States and Transitions in Quantitative Spectroscopy, Proc. of SPIE XX-th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics, 2014, Vol. 9292, 92920C.

КОНЦЕНТРАЦИЯ ОКСИ УГЛЕРОДА В ПРИЗЕМНОМ ВОЗДУХЕ (Станция мониторинга Обнинск)

Н. И. Сизов, В. Н. Арефьев, Р. М. Акименко, Ю. И. Баранов, Ф. В. Кашин

Федеральное Государственное бюджетное учреждение

«Научно-производственное объединение "Тайфун"»,

249038 Обнинск, Калужская обл., ул. Победы, 4, Россия.

E-mail: las@rpatyphoon.ru

Результаты 16-летнего мониторинга концентрации окиси углерода в приземном воздухе разделены на фоновую и антропогенную составляющие. Выделены чисто сезонные вариации и вариации с периодами больше 12 месяцев.

Ключевые слова: окись углерода, концентрация фоновая, сезонная, антропогенная

Окись углерода (угарный газ, CO) участвует во многих физических и химических атмосферных процессах. Газ токсичен и при высоких концентрациях опасен для жизни. Содержание CO в атмосфере формируется естественными его источниками/стоками и антропогенной добавкой, обусловленной промышленной деятельностью человека.

Измерения концентрации CO в приземном воздухе проводились аппаратным комплексом, основу которого составляют Фурье-спектрометр и многоходовая оптическая кювета. Концентрация CO находилась сопоставлением экспериментального спектра в спектральном интервале $5000 - 400 \text{ см}^{-1}$ с расчетом методом line by line. Статистическая оценка случайной ошибки единичного измерения концентрации CO составляет $\pm 10 \text{ млрд}^{-1}$ [1].

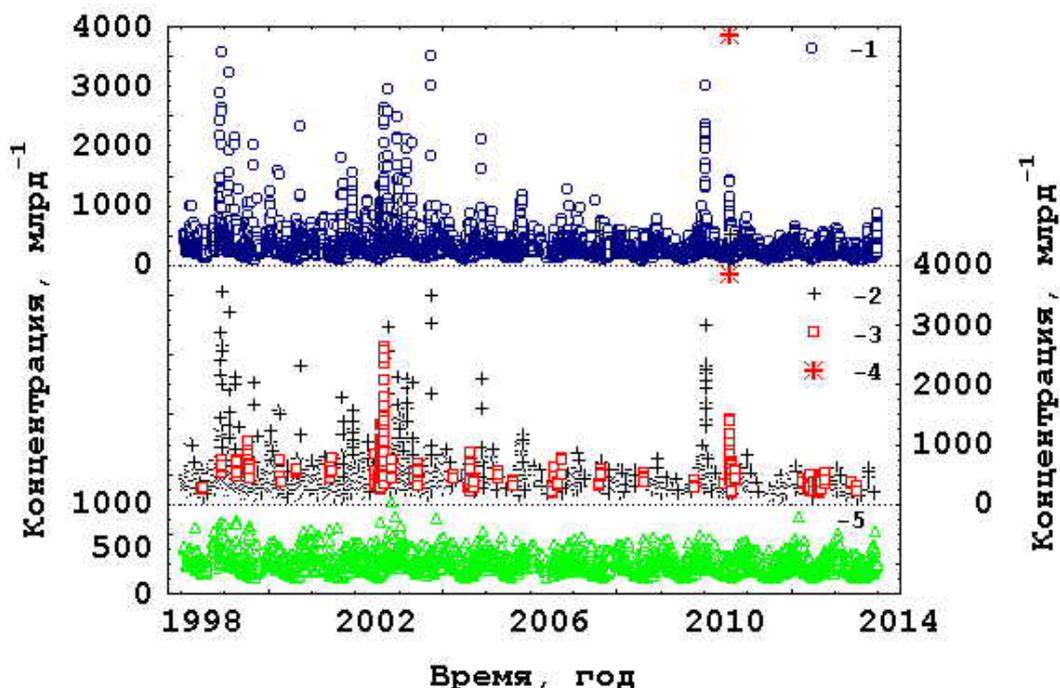


Рис. 1. Концентрация окиси углерода (1 – исходные значения, 2 – при температурной инверсии, 3 – при пожарах, 4 – максимальные 5 – при отсутствии инверсии и пожаров).

На рис. 1 представлены результаты измерений CO более 17 тысяч проб приземного воздуха с февраля 1998 по январь 2014 года. Высокие концентрации CO (2 и 3 на рис. 1) наблюдались в ~18% проб при инверсии температуры и в обогащенных окисью углерода воздушных массах, приходивших к пункту наблюдений при лесных пожарах и горении торфяников. Характерный пример изменений концентрации CO при инверсии температуры и слабом ветре ($1,3 \pm 1,0$ м/сек), которые контролировались на метеомачте [2] на разных высотах, демонстрирует рис. 2. Увеличение концентрации CO может достигать сотен процентов, но существует короткое время и быстро уменьшается до “нормальной” величины при разрушении инверсии.

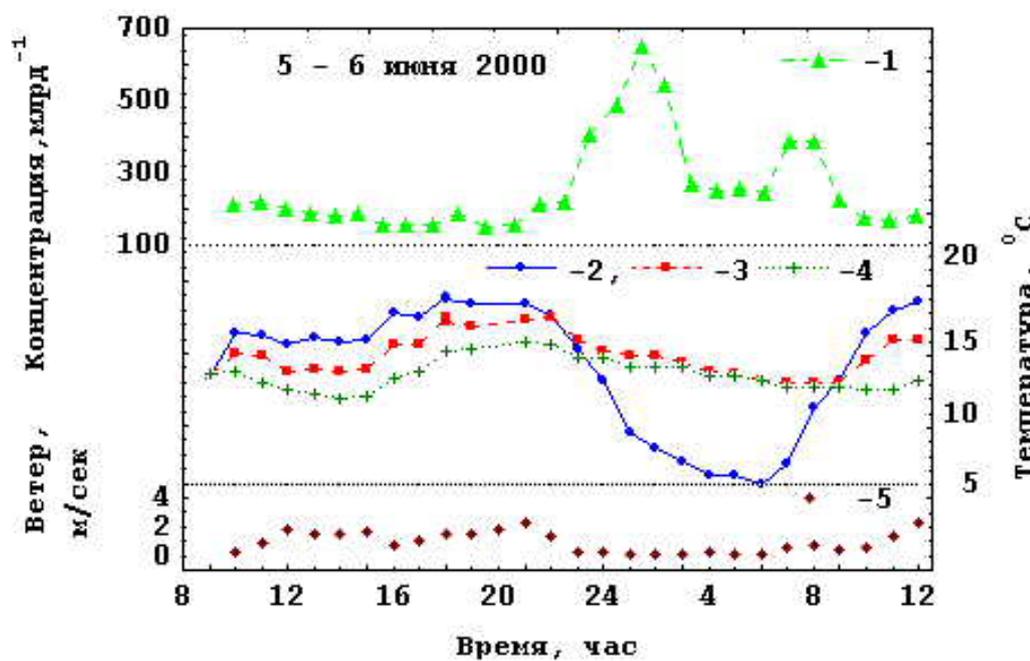


Рис. 2. Концентрация метана при инверсии температуры (1 – концентрация, 2 - 4 – температура на высотах 2, 120 и 300 м, 5 – скорость ветра)

Самые большие концентрации CO наблюдались при лесных пожарах. Например, 4 августа 2010 года в 14 час 30 мин она достигла величины 14723 млрд⁻¹ (4 на рис.1). При смене направления ветра она быстро уменьшается до “нормальной” величины.

На рис. 3 представлены климатически значимые средние месячные величины концентрации CO ($C_{\text{срм}}$; 1 на рис. 3), вычисленные как средние значения по данным измерений в течение месяца, из которых предварительно исключены данные (2 и 3 на рис. 1), полученные в условиях температурной инверсии и во время пожаров. Кроме того, из тех же отобранных экспериментальных данных (5 на рис. 1) в каждом месяце выбираются самые минимальные концентрации CO, которые принимаются за минимальные месячные ($C_{\text{мин}}$, млрд⁻¹; 2 на рис. 3).

Можно, так же как в [3], полагать, что минимальные величины концентрации CO в наибольшей степени определяются естественными причинами и антропогенным трендом.

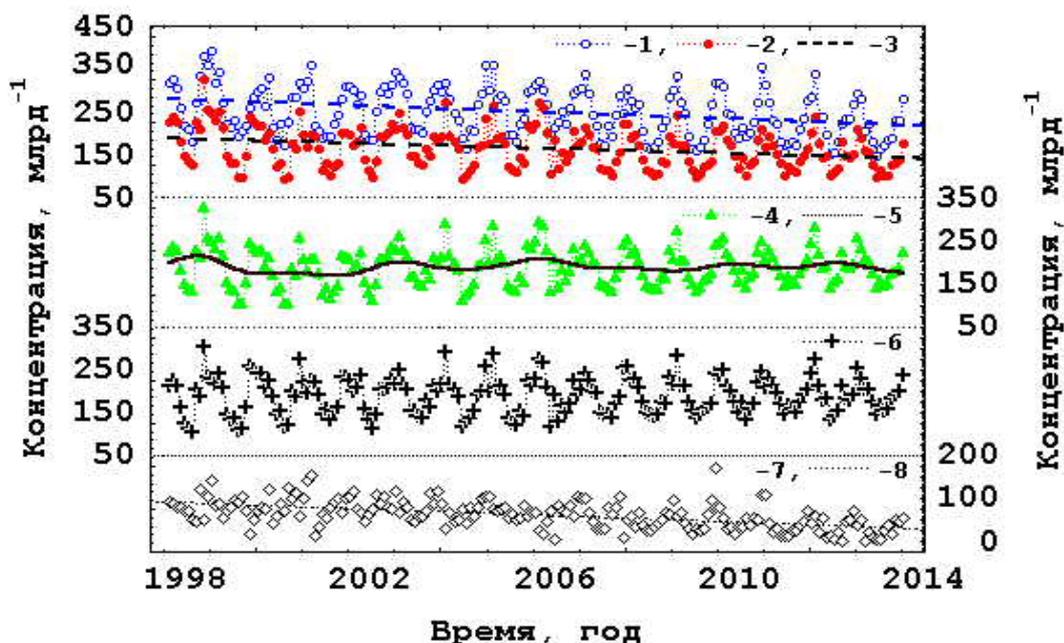


Рис. 3 Исходные – 1, минимальные – 2 месячные концентрации CO и их линейные тренды – 3; фоновые – 4, сглаженные (годовые) – 5, сезонные – 6 концентрации ; антропогенная добавка – 7 и ее линейный тренд – 8.

На коротком временном интервале тренд можно описать линейной регрессией:

$$C_{\text{лтр}} = C_0 + Vt/12,$$

где $C_{\text{лтр}}$, млрд⁻¹ – концентрация окиси углерода в заданный момент времени t , (t - порядковый номер месяца, $t = 1$ - февраль 1998 года);
 C_0 , млрд⁻¹ – концентрация в начальный момент измерений $t = 0$;
 V , млрд⁻¹ в год – показатель линейного тренда.

Параметры линейного тренда концентраций CO приведены в таблице, указывая на его отрицательное значение:

C	C_0 , млрд ⁻¹	V , млрд ⁻¹ в мес	V , млрд ⁻¹ / год	$V\%$ в год
$C_{\text{срм}}$	$279,66 \pm 7,67$	$-0,316 \pm 0,069$	-3,79	-1,36
$C_{\text{мин}}$	$188,07 \pm 6,37$	$-0,243 \pm 0,057$	-2,91	-1,55
$C_{\text{ф}}$	$188,18 \pm 3,69$	$0,000 \pm 0,033$	-	-
$C_{\text{ад}}$	$91,61 \pm 5,39$	$-0,316 \pm 0,034$	-3,79	-4,13

Если из $C_{\text{мин}}$ исключить антропогенную трендовую составляющую (Vt), то разность будет практически полностью определять региональные средние месячные фоновые концентрации CO ($C_{\text{ф}}$, млрд⁻¹; 4 на рис. 3) в месте наблюдений. На рисунке 3 так же приведены “сглаженные” (годовые) концентрации CO ($C_{\text{г}}$, млрд⁻¹; 5 на рис. 3), характеризующие изменения CO от года к году и наличие вариации с периодами больше года. Спектральный анализ фоновой концентрации CO при помощи Фурье- и вейвлет- преобразований выявил составные колебания с периодами от 2 до 137 месяцев.

Разность C_{ϕ} и C_{Γ} представляет чисто сезонные внутригодовые вариации ($C_{\text{сез}}$, млрд⁻¹; 6 на рис. 3). Максимумы и минимумы сезонных вариаций CO чаще всего приходятся соответственно на февраль и июль. Средняя амплитуда $C_{\text{сез}}$ составляет $(106,26 \pm 21,79)$ млрд⁻¹ при средней за период измерений концентрации: $(188,19 \pm 3,06)$ млрд⁻¹.

Разность между величинами $C_{\text{срм}}$ и C_{ϕ} определяет антропогенную добавку концентрации CO в приземном воздухе ($C_{\text{ад}}$; 7 на рис. 3). Спектр колебаний $C_{\text{ад}}$ в основном носит случайный характер, а проявляющаяся в нем 11-месячная гармоника требует дальнейших исследований. В линейном приближении добавка по абсолютной величине уменьшается со скоростью $-3,79$ млрд⁻¹ в год (8 на рис. 3), которая совпадает со скоростью уменьшения $C_{\text{срм}}$ (Таблица). Хотя уменьшение концентрации CO наблюдается и другими авторами (см., например, [4-6]), точные причины его остаются дискуссионными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ №14-05- 00113).

ЛИТЕРАТУРА

1. Акименко Р. М., Арефьев В. Н., Баранов Ю. И., Бугрим Г. И., Сизов Н. И., Упэнэк Л. Б. Окись углерода в приземном воздухе (Станция мониторинга Обнинск). //Известия РАН. Физика атмосферы и океана.2010. Т.46. №1. С.33– 39.
2. <http://typhoon-tower.obninsk.org/ru/>
3. Арефьев В. Н., Каменоградский Н. Е., Кашин Ф. В., Шилкин А. В. Фоновая составляющая концентрации двуокиси углерода в приземном воздухе (Станция мониторинга «Обнинск») // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2014. Т. 50. № 6. С. 655 - 662.
4. Yurganov L.N., McMillan W., Grechko E. and Dzhola A. Analysis of global and regional CO burdens measured from space between 2000 and 2009 and validated by ground – based solar tracking spectrometers// Atmos,Chem, Phys. 2010. V.10. P. 3479 – 3494.
5. Karlsdottir S., Isakseen I. S.A. , and Myhre G. Trend analysis of O₃ and CO in the period 1980-1996: a three-dimensional model study. // J. Geophys. Res. 2000 .V. 105. N D23. P. 28907-28933.
6. Jiang Z., Jones D.B.A., Worden H. M. and Henze D.K. Sensitivity of inferred regional CO source estimates to the vertical structure in CO as observed by MOPITT// Atmos. Chem. Phys. 2014. V.14. P. 22939 – 22984.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ D²O В ОБЛАСТИ 10000 – 11400 СМ⁻¹ МЕТОДОМ СВЕТОДИОДНОЙ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

В.И. Сердюков, Л.Н. Сеница, А.Д. Быков, Т.В. Круглова, А.П. Щербаков

Институт оптики атмосферы имени В.Е. Зуева СО РАН

E-mail: tanik2612@yandex.ru

Ключевые слова: Фурье-спектроскопия, спектры поглощения водяного пара, центры спектральных линий, интенсивности молекулы D²O.

Проведены исследования колебательно-вращательного спектра поглощения молекулы D²O в области 10000–11400 см⁻¹. Спектр зарегистрирован на Фурье-спектрометре IFS-125M с разрешением 0,05 см⁻¹. Для измерений использовалась многоходовая кювета системы Уайта. В качестве источника излучения применялся светодиод EDEI-1LS3-R. Отношение сигнал/шум составило около 10⁴. Из подгонки к экспериментальным данным методом наименьших квадратов были определены параметры спектральных линий - центры, интенсивности и полуширины. В результате анализа спектра был получен список линий, содержащий более 1000 линий. Полученные результаты сравниваются с расчетными и экспериментальными данными других авторов.

Введение

Исследование спектров поглощения, излучения или рассеяния дейтеропроизводных модификаций молекулы воды представляет интерес, как с теоретической точки зрения, так и для различных прикладных задач. В данной работе проведены измерения и анализ спектра поглощения молекулы D²O в области 0,9 мкм с использованием метода светодиодной Фурье-спектроскопии. Измерения спектров в этой области проводились ранее в ряде работ с использованием методов Фурье- спектроскопии [3]. Спектральные линии D²O в исследуемом диапазоне образованы переходами на высоковозбужденные колебательно - вращательные состояния, принадлежащие высоким резонансным полиадам [6]. Анализ исследуемого спектра проводился с использованием высокоточных расчетов синтетического спектра проведенных в работе [7], а также данных работ [8, 9]. В результате был сгенерирован лайн-лист, включающий более 1200 переходов. Полученные результаты – центры и интенсивности линий, сравниваются с экспериментальными данными других авторов, а также с расчетными величинами [7].

Результаты и обсуждение

В ходе исследования спектра поглощения D₂O был проведен ряд измерений: регистрация спектров поглощения смеси H₂O, D₂O и HDO (в соотношении концентраций 25:25:50%) и отдельно паров H₂O и HDO. Измерения проводились на фурье спектрометре Bruker IFS-125M с многоходовой кюветой (МХК), которая выполнена по схеме Уайта в модификации Бернштейна и Герцберга [4]. В качестве источника излучения применялся светодиод (LED) EDEI-1LS3-R. Подробное описание МХК приведено в [5]. Измерения давления напускаемых паров

выполнялись с помощью датчика давления АИР-20М с погрешностью порядка 0,1%. Стабилизация температуры с погрешностью лучше, чем 1К, проводилась кондиционером Midea MSE-24HR. Отношение сигнал шум составило 10^4 . В Таблице 1 показаны экспериментальные условия, при которых проводилась регистрация спектра.

Таблица 1. Условия регистрации спектров поглощения в области 0.84мкм.

Разрешение	0.05см^{-1}
Диафрагма	1.4 мм
Функция аподизации	Triangular
Длина оптического пути	2400 см
Температура	$24^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$
Число сканов	$112*80=8960$
Светодиод	EDEI-1LS3-R
Общее время измерений	12 суток
Давление паров смеси H_2O , D_2O и HDO	27 мбар
Скорость сканнера	10 кГц
Делитель	кварц
Питание LED	$I=1,5\text{A}$, $U=1,9\text{V}$

На рис. 1 представлен спектр пропускания D_2O в области 0.9 мкм. На рисунке можно видеть участок спектра со слабыми линиями в области $11262\text{-}11274\text{ см}^{-1}$, которые хорошо определяются с помощью используемой методики.

Для калибровки полученных спектральных данных применялись расчётные центры линий из работы [3]. Обработка экспериментального спектра проводилась с использованием программного пакета Wxspe [2]. Подгонка параметров спектральных линий к экспериментальным данным производится с использованием метода регуляризации. Программа способна выполнять автоматический поиск пиков, с использованием методов теории распознавания образов. В качестве модельного контура для подгонки был выбран контур Фойгта. При расчетах учитывалась аппаратная функция треугольного вида с шириной 0.05 см^{-1} . В результате анализа спектра в рассматриваемом диапазоне было найдено более 1200 линий с интенсивностями от $2 \cdot 10^{-26}$ см/молекула до $1.6 \cdot 10^{-23}$ см/молекула. Впервые была получена новая экспериментальная информация по центрам, интенсивностям и полуширинам спектральных линий в области $10000\text{-}11400\text{ см}^{-1}$. Идентификация экспериментальных переходов проводилась с использованием синтетического спектра, полученного в работе [3]. В итоге был сгенерирован подробный лайн-лист, содержащий переходы молекулы D_2O в области $10000 - 13400\text{ см}^{-1}$.

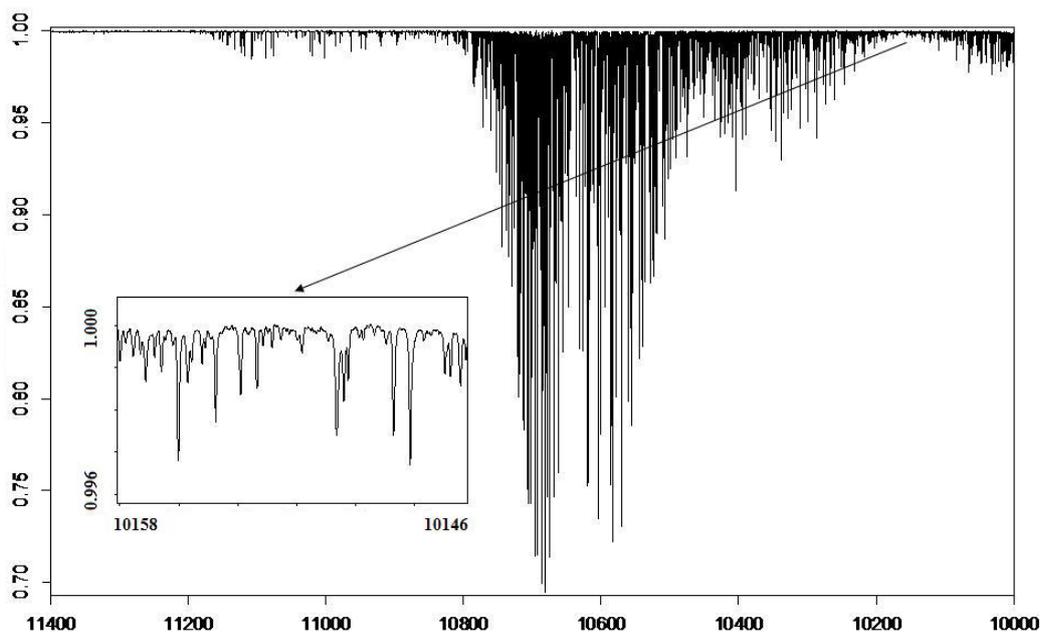


Рис.1 Экспериментальный спектр пропускания D₂O в области от 10000см⁻¹ до 13400 см⁻¹.

Таблица2.

Параметры спектральных линий молекулы D₂O в области 10000– 13400 см⁻¹.

Line position cm-1 our	Intensity, cm/molecul e our	Line position cm-1 spectra	Intensity, cm/molecul e spectra	Line position cm-1 our	Intensity, cm/molecul e our	Line position cm-1 spectra	Intensity, cm/molecul e spectra
10607,03291	1,11E-25	10607,44357	4,46E-26	10727,14253	8,72E-25	10727,41398	5,21E-25
10608,45222	2,83E-24	10608,72832	9,57E-25	10732,9912	1,28E-24	10731,67928	1,39E-24
10609,13657	1,36E-25	10609,27701	4,08E-26	10734,47171	2,80E-25	10733,32987	6,54E-25
10609,66449	3,16E-26	10609,81429	2,04E-26	10734,98029	1,78E-24	10735,27031	9,94E-25
10610,12566	6,77E-25	10610,73575	7,75E-25	10735,22583	2,15E-24	10735,50076	1,24E-24
10613,06632	1,09E-26	10613,34325	3,84E-26	10735,34086	1,59E-24	10735,63749	9,85E-25
10613,28477	3,89E-26	10613,54117	3,05E-26	10737,82866	7,72E-25	10738,0847	6,03E-25
10620,54945	8,07E-25	10620,80915	5,53E-25	10738,47785	5,63E-24	10738,71926	1,21E-24
10621,18697	2,77E-26	10621,39147	3,87E-26	10742,5579	1,72E-24	10742,81863	5,39E-25
10622,27358	4,28E-25	10622,64901	1,61E-25	10743,84371	1,62E-24	10744,13345	9,72E-25
10623,01499	6,10E-25	10623,98275	1,03E-24	10745,99481	7,94E-25	10746,24606	4,50E-25
10626,73131	4,16E-27	10626,87842	1,45E-27	10746,38723	7,76E-25	10746,59347	4,48E-25
10630,73137	1,56E-26	10630,90464	3,83E-26	10748,2932	1,49E-24	10748,56241	8,70E-25
10632,24329	2,00E-24	10632,53838	1,17E-24	10748,84837	1,17E-24	10749,13381	6,55E-25
10632,82609	8,94E-25	10633,09425	5,53E-25	10750,11979	8,31E-25	10750,41048	4,40E-25
10634,79775	3,51E-25	10635,07759	2,66E-25	10750,2351	4,82E-25	10750,46991	3,31E-25
10636,04219	1,66E-25	10636,3704	1,77E-25	10753,16546	3,63E-25	10753,41419	3,27E-25
10637,44925	8,52E-25	10637,71639	4,76E-25	10753,42387	2,41E-25	10753,60352	1,49E-25
10638,03675	8,77E-25	10638,36203	1,75E-25	10754,09026	3,83E-25	10755,26735	6,71E-25
10640,10169	5,34E-26	10640,28412	1,95E-26	10757,36102	3,72E-25	10757,59132	1,55E-25
10642,55617	1,43E-25	10642,86082	8,82E-26	10757,54066	6,44E-25	10757,80592	3,39E-25
10644,53487	1,66E-24	10645,18953	9,87E-25	10758,36223	7,03E-25	10758,6101	4,31E-25

10648,72788	4,44E-26	10649,00579	4,17E-26	10758,70242	3,53E-25	10758,98472	2,03E-25
10649,80939	4,92E-25	10650,13451	3,31E-25	10759,56049	5,03E-25	10759,82696	2,89E-25
10651,21087	1,11E-24	10651,48205	6,47E-25	10760,78781	2,14E-25	10761,07792	1,38E-25
10651,92571	4,78E-25	10652,23142	2,94E-25	10760,97834	3,80E-25	10761,21607	2,10E-25
10652,06606	1,10E-24	10652,40253	5,88E-25	10763,76906	5,54E-26	10763,9044	3,34E-26
10653,56438	2,61E-24	10653,9107	1,01E-24	10763,95972	1,74E-25	10764,14127	1,01E-25
10655,07827	3,11E-25	10655,40853	2,36E-25	10764,92487	8,45E-25	10765,20969	1,32E-25
10655,50024	1,34E-24	10655,80488	9,00E-25	10765,88445	9,79E-26	10766,0477	6,27E-26
10662,89111	1,33E-24	10663,24953	7,61E-25	10769,3211	2,83E-26	10769,58378	3,78E-26
10663,40925	5,26E-24	10663,80562	4,23E-25	10769,43005	6,08E-26	10769,65928	1,89E-26
10664,64527	9,56E-26	10664,93773	6,47E-25	10769,52415	7,93E-26	10769,70921	4,87E-26
10672,34814	2,24E-24	10672,67588	1,24E-24	10770,37949	2,43E-25	10770,62124	6,63E-26
10674,23193	7,79E-25	10674,54431	6,70E-25	10771,39645	6,99E-26	10771,60196	3,19E-26
10684,3542	1,42E-25	10684,62118	1,77E-25	10775,3195	1,54E-25	10775,49471	1,10E-25
10691,3763	5,59E-25	10691,68486	5,43E-25	10778,01927	4,63E-26	10778,47823	2,12E-26
10702,10274	6,34E-25	10702,36773	5,03E-25	10781,78175	2,88E-25	10782,1121	2,73E-26
10707,95268	5,98E-25	10708,24001	3,15E-25	10783,55307	2,26E-25	10783,76711	9,82E-26
10708,06583	6,61E-25	10708,34099	5,95E-25	10784,17098	5,24E-26	10784,46182	4,20E-26
10711,34871	1,12E-24	10711,65075	1,32E-24	10785,9472	1,18E-25	10786,13919	1,52E-26
10715,45898	1,55E-24	10715,73532	1,11E-24	10786,32932	3,21E-26	10786,59675	1,18E-26
10716,60674	2,92E-24	10716,94608	1,42E-24	10786,72797	9,38E-26	10787,10982	2,39E-27
10719,13893	1,03E-24	10719,40486	7,39E-25	10786,9917	1,73E-26	10787,18828	1,04E-26
10722,55954	1,27E-25	10712,92361	4,42E-25	10787,41856	9,72E-27	10787,6743	1,94E-27
10722,778	3,77E-25	10722,90615	1,67E-25	10789,95324	5,60E-26	10790,24964	3,60E-26
10724,27498	1,92E-24	10724,54542	7,30E-25	10790,05917	5,98E-26	10790,25256	2,15E-26
10724,61965	2,76E-25	10724,92174	1,79E-25	10790,37209	5,80E-26	10790,51053	1,10E-26
10725,97491	2,28E-24	10726,2692	1,50E-24	10791,21336	3,62E-26	10791,67534	2,16E-26
10726,09288	7,76E-25	10726,35222	6,35E-25				

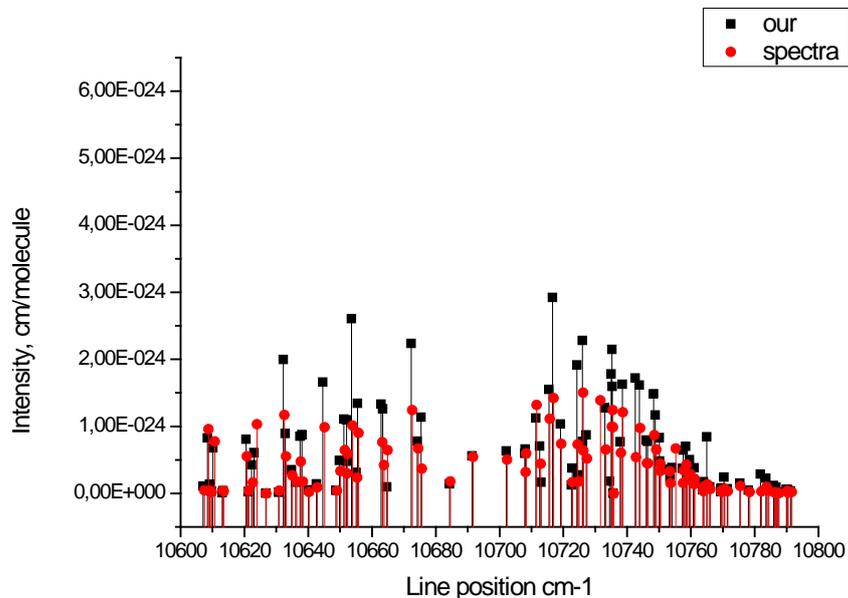


Рис.1 Спектр поглощения D₂O в области от 10600см⁻¹ до 10800 см⁻¹.

Заключение

Использование методики светодиодной фурье- спектроскопии позволило измерить центры и интенсивности слабых спектральных линий молекулы НДО в области 0,9 мкм. В результате анализа спектра определены параметры спектральных линий, которые хорошо согласуются с данными [1,3] и расчетом [7]. Полученные в работе новые экспериментальные данные по центрам, интенсивностям и полуширинам спектральных линий могут быть использованы для уточнения имеющихся данных по поглощению НДО.

Работа выполнена при поддержке Программа ФИ СО РАН № П.10.1, проект П.10.1.1 и Программа ФИ ОФН РАН № 3.9. Проект 3.9.6.

Список литературы

1. Сердюков В.И., Сеница Л.Н., Васильченко С.С., Воронин Б.А. Высокочувствительная Фурье-спектроскопия в высокочастотной области с небольшими многоходовыми кюветами. // Оптика атмосферы и океана. 2013. Т. 26. № 3. С. 240-246.
2. Kruglova T., Shcherbakov A. // Optics and Spectroscopy. 2011. V.111. № 3. P. 353.
3. Ulenikov O.N., Hu S-M, Bektereva E.S, Onopenko G.A., He S-G, Wang X-H, etal. High-resolution Fourier transform spectrum of D₂O in the region near 0,97 μm// JMolSpectrosc2001;210:18–27. [103]
4. Bernstein H., Herzberg G. Rotation-vibration spectra of diatomic and simple polyatomic molecules with long absorbing paths.//J Chem Phys 1948;V.16:30-8.
5. Сердюков В.И., Сеница Л.Н., Васильченко С.С., Воронин Б.А. Высокочувствительная Фурье-спектроскопия в высокочастотной области с небольшими многоходовыми кюветами. // Оптика атмосферы и океана. 2013. Т. 26. № 3. С. 240-246.

Верификация линий поглощения молекул воды из БД HITRAN для мониторинга изотопического состава водяного пара в атмосфере

Рокотян Н.В.¹, Захаров В.И.¹, Сеница Л.Н.², Воронин Б.А.²,
Лаврентьева Н.Н.², Дударёнок А.С.²

¹ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

² Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, 643021 Томск, Россия

E-mail: nikita.rokotyan@urfu.ru, sln@iao.ru, vba@iao.ru, lnn@iao.ru.

Ключевые слова: H_2^{16}O , HD^{16}O , параметры контура линий.

Проведено уточнение спектроскопических параметров колебательно-вращательных линий молекулы H_2^{16}O и HD^{16}O , в диапазоне $4000\text{--}6400\text{ см}^{-1}$, который используется для измерений концентраций водяного пара в атмосфере с использованием методики, основанной на регистрации и анализе спектров поглощения солнечного излучения атмосферой с помощью Фурье-спектрометра. Был сделан анализ центров линий, интенсивностей, коэффициентов уширения и сдвига линий давлением воздуха, их температурных коэффициентов. Полученные спектроскопические параметры сравниваются с данными HITRAN-2008 и HITRAN-2012.

Атмосферные измерения таких характеристик водяного пара, как вертикальные профили концентраций и общее содержание в атмосферном столбе являются важными для задач климатологии и атмосферной химии. В ряде работ [1,2,3] указывается на то, что неточности параметров спектральных линий, помещенных в спектроскопические базы данных HITRAN, могут приводить к значительным погрешностям при восстановлении концентраций атмосферных газов.

Мониторинг изотопического состава водяного пара позволяет получить информацию об атмосферном водном цикле. Тяжелые изотопологи воды, HDO и H_2^{18}O , конденсируются более активно и испаряются менее активно, чем основной изотополог H_2^{16}O . Каждый цикл испарения и конденсации приводит к обеднению водяного пара в воздухе тяжелыми изотопологами HDO и H_2^{18}O . Процесс обеднения затрагивает как H_2^{18}O , так и HDO, но с небольшими отличиями, связанными с существованием дополнительных кинетических эффектов из-за различной диффузивности молекул воды в воздухе. В свою очередь, изотопический состав водяного пара может быть использован для понимания атмосферного водяного цикла, тогда как совместные измерения H_2^{18}O и HDO могут пролить свет на кинетические процессы, связанные с испарением и конденсацией.

Изотопический состав исследуемого образца представляется в виде δ -величин. Эта величина в общем случае определяется следующим выражением:

$$\delta^x A = \left(\frac{(n_x/n_a)_{sample}}{(n_x/n_a)_{standard}} - 1 \right) \cdot 1000\text{‰}$$

где A — атомный символ, x — атомное число, $(n_x/n_a)_{sample}$ — отношение концентрации менее распространенного изотополога к концентрации наиболее распространенного, $(n_x/n_a)_{standard}$ — стандартное отношение, которое является различным для различных атомов. Так, например, при определении относительного содержания дейтерия δD или кислорода-18 $\delta^{18}O$ в образце, используются стандарты VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), равные 2005.2×10^{-6} и 155.76×10^{-6} соответственно.

Благодаря недавним разработкам методов, позволяющих восстанавливать информацию о распределении изотопологов водяного пара в атмосфере, наблюдается растущий интерес к использованию изотопического состава для исследования процессов, контролирующих влажность в тропосфере и водный обмен между тропосферой и стратосферой.

Активно развивающиеся техники наземного и спутникового дистанционного зондирования сделали возможным определение пространственного и временного распределений $\delta^{18}O$ и δD в тропосфере. Однако, качество восстанавливаемой такими методами информации напрямую зависит от качества параметров спектральных линий HDO, H₂¹⁸O и H₂¹⁶O, используемых для решения обратной задачи по определению концентрации искомым газам.

Согласно индексам неопределенности в спектральной базе HITRAN-2008, неопределенность в интенсивностях линий составляет от 5% до 10%, что может приводить к систематическому отклонению восстанавливаемых дельта-величин на 50-100%. Неопределенность коэффициента уширения столкновениями с молекулами воздуха составляет от 2% до 5%, что может также приводить к сдвигу результатов на 20-50%. В то же время, неопределенность коэффициента температурной зависимости полуширины варьируется в диапазоне 10-20%, что может приводить к значительному занижению или завышению результатов, полученных из измерений, зарегистрированных в зимний период (когда атмосферная температура значительно ниже опорной температуры, при которой определяются спектроскопические параметры). Влияние неопределенностей параметров линий показано на Рисунке 1.

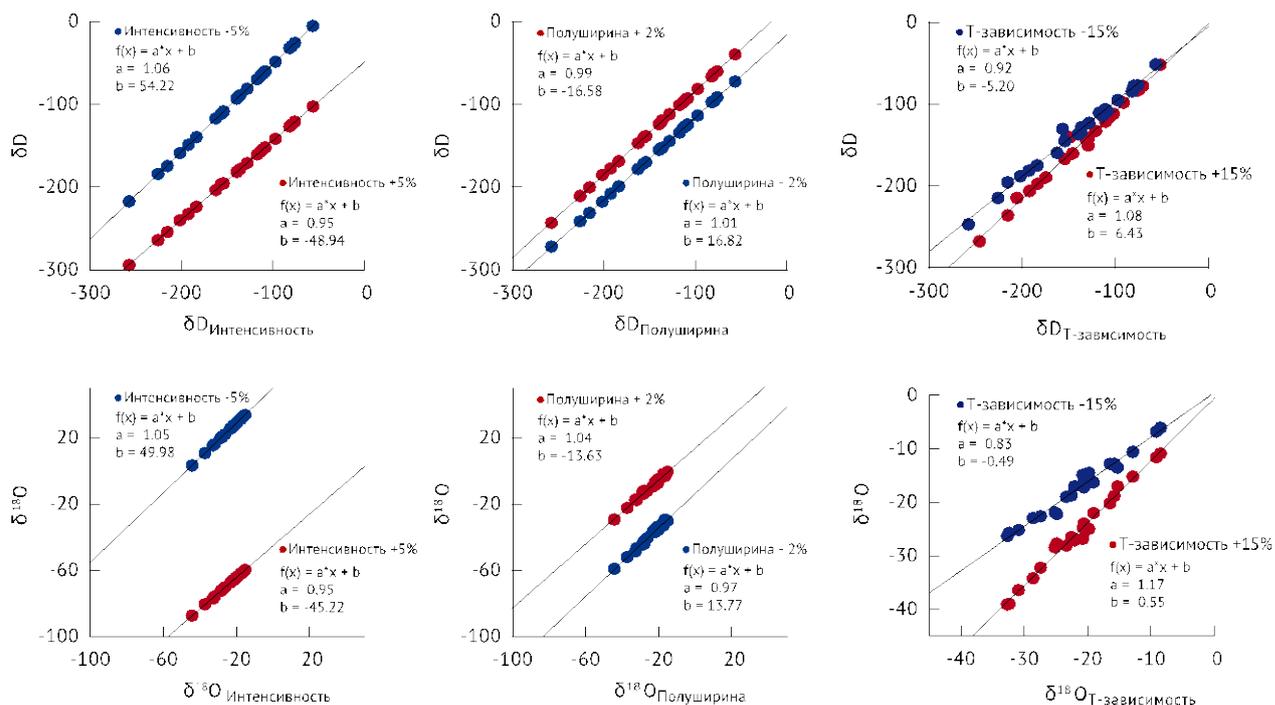


Рис. 1. Изменение результатов зондирования от возмущения спектроскопических параметров в пределах документированной неопределенности в БД HITRAN.

Наиболее популярная на сегодняшний день для атмосферных приложений БД HITRAN [4,5]. Для сравнения центров линий использовались данные из работ [6,7]. Интенсивности сравнивались с результатами вариационных расчетов [8,9].

Уточнение параметров контура линий производилось по данным [10,11], полученным в расчетах по полуэмпирическому методу для молекулы H_2^{16}O и по методу средних частот для HD^{16}O . Полуэмпирический метод [12] является модификацией ударной полуклассической теории уширения, включающий подгонку параметров модели к нескольким эмпирическим величинам. В данном случае для расчетов полуширин и сдвигов и их температурных показателей большого массива колебательно-вращательных линий (~1.6 млн.) использовалось только два подгоночных параметра [10]. При этом внутримолекулярные эффекты учитывались на основе точных волновых функций и уровней энергии, получаемых из вариационных расчетов. Этот подход позволяет учесть вклады всех каналов рассеяния, индуцируемых столкновениями молекул. В другом методе вычисления столкновительных полуширин линий, используемом в работе, в явном виде выделено влияние буферного газа на внутреннее состояние поглощающей молекулы [11]. Оба метода имеют высокую точность получаемых результатов, близкую к точности современных расчетных методик.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ 14-02-31085 и 15-01-05984.

Литература

1. Schneider M., Hase F., et al. An empirical study on the importance of a speed-dependent Voigt lineshape model for tropospheric water vapor profile remote sensing // *JQSRT*. 2011. V.112 P. 465–474.
2. Schneider M., Toon G. C., Blavier J.-F., Hase F., Leblanc T. H₂O and δ D profiles remotely-sensed from ground in different spectral infrared regions // *Atmos. Meas. Tech.* 2010. V. 3. P. 1599–1613.
3. Sussmann R., Forster F., Rettinger M., and Jones N. Strategy for high-accuracy-and-precision retrieval of atmospheric methane from the mid-infrared FTIR network // *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* 2011. V. 4. P. 2965–3015.
4. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., et al. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database // *JQSRT*. 2009. V.110. P. 533–572.
5. <http://www.cfa.harvard.edu/hitran/>
6. Tennyson J., Bernath P., Brown L., et al. IUPAC critical evaluation of the rotational–vibrational spectra of water vapor, Part III: Energy levels and transition wavenumbers for H₂¹⁶O // *JQSRT*. 2013. V. 117. P. 29–58.
7. Tennyson J., Bernath P. F., Brown L.R., et al. IUPAC critical evaluation of the rotational–vibrational spectra of water vapor. Part II: Energy levels and transition wavenumbers for HD¹⁶O, HD¹⁷O, HD¹⁸O // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2010. V.111. № 15. P. 2160-2184.
8. Voronin B.A., Tennyson J., Tolchenov R.N., Lugovskoy A.A., Yurchenko S.N. A high accuracy computed line list for the HDO molecule *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 2010. MN-09-1651-MJ.R1. P.492-496.
9. Barber R.J., Tennyson J., Harris G.J., Tolchenov R.N. A high accuracy computed water line list BT2 // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2006. V. 368. P. 1087-1094.
10. Voronin B.A., Lavrentieva N.N., Lugovskoy A.A., Dudaryonok A.S, V.I. Starikov. Comparison of line broadening parameters of HD¹⁶O calculated with different methods // *Proceedings of SPIE*. 2012. V. 8696. N. 4. P. 1-9.
11. Lavrentieva N.N., Dudaryonok A.S., Ma Q. Line broadening estimate from averaged energy differences of coupled states // *Proceedings of SPIE*. 2014. V. 9292. P. 9292-156.
12. Bykov A., Lavrentieva N., Sinitsa L. Semi-empiric approach to the calculation of H₂O and CO₂ line broadening and shifting // *Mol. Phys.* 2004. V. 102. P. 1653-1658.

КОЭФФИЦИЕНТЫ УШИРЕНИЯ И СДВИГА ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ, УШИРЕННЫХ ДАВЛЕНИЕМ АРГОНА

Петрова Т.М.¹, Солодов А.М.¹, Солодов А.А.¹, Стариков В.И.², В.М.Дейчули³

¹ ИАО СО РАН, ² ТУСУР, ЮТИ ТПУ, ³ ТГУ

tanja@iao.ru, solodov@iao.ru, asolodov@iao.ru, vstarikov@yandex.ru, dvm91@yandex.ru

Ключевые слова: коэффициенты уширения и сдвига, молекула воды, Фурье-спектрометр

Аннотация

В ближнем ИК-диапазоне проведены измерения и расчеты коэффициентов уширения и сдвига линий поглощения молекулы воды для девяти колебательно-вращательных полос давлением аргона. Значения коэффициентов уширения и сдвига получены из анализа спектров поглощения $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$, зарегистрированных на Фурье-спектрометре IFS 125 HR при комнатной температуре с разрешением 0.01 см^{-1} . Расчеты коэффициентов уширения γ и сдвига δ проведены полуклассическим методом с использованием потенциала в виде суммы парных потенциалов Леннарда-Джонса. Показана колебательная и вращательная зависимость параметров потенциала.

Данная работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованиям коэффициентов уширения и сдвига линий поглощения молекулы воды давлением аргона в области $7000-9000 \text{ см}^{-1}$. Измерения спектра поглощения молекулы воды, уширенного давлением аргона, были выполнены в Институте оптики атмосферы СО РАН с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR. Более подробно методика измерений и определения параметров линий поглощения представлена в работах [1, 2]. Спектр поглощения воды регистрировался при комнатной температуре и давлении 10.05 мбар со спектральным разрешением 0.01 см^{-1} и оптической длине 10 м. Давление буферного газа (аргона) варьировалось от 0 до 1 атм. Для аппроксимации линий поглощения использовался Фойгтовский контур. На рисунке 1 представлен обзорный спектр поглощения молекулы воды для исследованного спектрального диапазона.

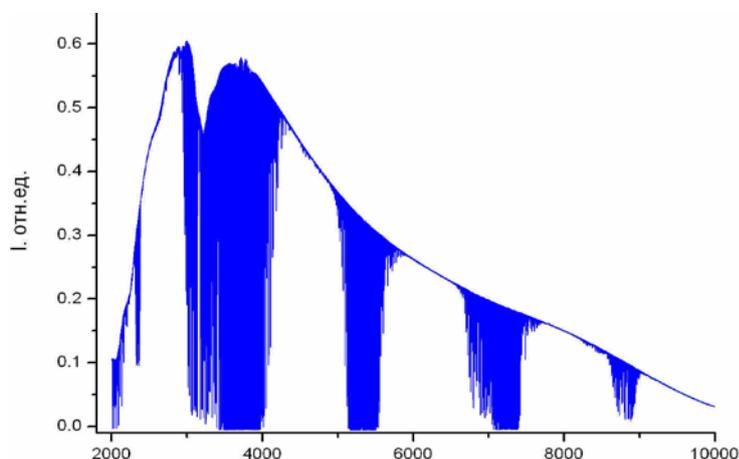


Рисунок 1. Обзорный спектр поглощения молекулы воды в области $2000 - 9000 \text{ см}^{-1}$

В таблице представлены полосы поглощения, коэффициенты уширения и сдвига линий которых были исследованы в работе, количество линий, а так же максимальные значения вращательных квантовых чисел.

v_1	v_2	v_3	N	$\text{Max}(J_i, K_{a,i})$	
0	0	0	3	(3, 2)	[3, 8,9]
0	1	0	47	(15,8)	[4, 5]
1	0	0	15	(10, 5)	Present
0	0	1	45	(14 ,6)	Present
0	2	0	1	(5, 1)	Present
1	1	0	37	(9, 4)	Present
0	1	1	67	(12,6)	Present
1	1	1	94	(10, 5)	[6]
0	2	1	53	(8, 4)	Present
2	0	0	42	(9, 5)	Present
1	0	1	51	(11, 5)	Present
0	0	2	8	(6, 3)	Present
1	2	0	5	(5, 2)	Present
3	0	1	78	(9 ,7)	[7]
2	2	1	32	(7, 4)	[7]

Расчеты коэффициентов уширения γ и сдвига δ были проведены с помощью полуклассического метода Робера-Бонами [10] с учетом точных траекторий. Одним из главных условий корректного описания параметров уширения спектральных линий является задача определения параметров межмолекулярного потенциала. Потенциал взаимодействия был выбран в виде суммы парных потенциалов

$$V = V_{1,2}^{aa} = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{d_i}{r_i^{12}} - \frac{e_i}{r_i^6} \right), \quad (1)$$

которые моделировались потенциалами Леннарда-Джонса с параметрами d_i и e_i . Методами контактных преобразований из потенциала (1) был получен эффективный потенциал взаимодействия для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{A}$ [11], в которой молекула H_2O находится в данном колебательно-вращательном состоянии (n)

$$\tilde{V}_{eff}^{(n)}(r) = \sum_{l=0}^2 \sum_{t=0}^4 \sum_{\mu=-l}^l \left\{ \begin{matrix} |\mu| \\ 0 \end{matrix} b_t^l \frac{|\mu| \tilde{D}_{12+t}^{l,n}}{r^{12+t}} - \begin{matrix} |\mu| \\ 0 \end{matrix} c_t^l \frac{|\mu| \tilde{E}_{6+t}^{l,n}}{r^{6+t}} \right\} D_\mu^l \quad (2)$$

Волна означает, что эта величина зависит от вращательных (J, K_a, K_c) и колебательных (v_1, v_2, v_3) квантовых чисел молекулы H_2O . Для этих величин были получены все необходимые соотношения, связывающие их с параметрами потенциала d_i, e_i и с известными параметрами, определяющими внутримолекулярное силовое поле молекулы H_2O и ее мгновенную конфигурацию. Были вычислены колебательные и вращательные вклады в потенциал (2). Наиболее детально была исследована изотропная часть эффективного потенциала (2), которая моделировалась потенциалом

$$\text{mod } \tilde{V}_{\text{isot}}^{(n)}(r) = 4\tilde{\varepsilon}^{(n)} \left[-\frac{(\tilde{\sigma}^{(n)})^6}{r^6} + \frac{(\tilde{\sigma}^{(n)})^{12}}{r^{12}} \right] - \tilde{C}_6^{(n)} / r^6 + \tilde{C}_{12}^{(n)} / r^{12}, \quad (3)$$

Колебательная и вращательная зависимость величины $\tilde{C}_6^{(n)}$ определялась через колебательную и вращательную зависимость параметра $\tilde{\sigma}^{(n)} = \sigma^{\text{vib}}(n) \cdot \sigma_{\text{rot}}(n)$ из потенциала(3).

Фактор $\sigma_{\text{rot}}(n)$ был выбран в форме $\sigma_{\text{rot}}(n) = 0.5 \cdot [\sigma_{\text{rot}}(J_i, K_i) + \sigma_{\text{rot}}(J_f, K_f)]$, в которой

$$\sigma_{\text{rot}}(J_i, K) = 1. + \sigma_1 \cdot (0.4 \cdot J - K)^2 + \sigma_2 \cdot (0.4 \cdot J - K)^4 \quad (4)$$

Из экспериментальных коэффициентов уширения γ и сдвигов δ , полученных для различных колебательных полос $(000) \rightarrow (v_1 v_2 v_3)$ молекулы H_2O были определены значения параметров d_i и e_i потенциала (1), значения $\sigma^{\text{vib}}(v_1, v_2, v_3)$, значения параметров σ_1 и σ_2 из формулы (4) и значения поляризуемости $\alpha(v_1, v_2, v_3)$ в различных колебательных состояниях. Величины $\alpha(v_1, v_2, v_3)$, наряду со значениями дипольного момента $\mu(v_1, v_2, v_3)$, определяют разность $\Delta\tilde{C}_6^{(n)}$ для величины $\tilde{C}_6^{(n)}$ в различных колебательных состояниях. Показано, что для правильного описания сдвигов линий необходимо учитывать вращательную зависимость изотропного потенциала (3). Вращательная зависимость анизотропной части потенциала взаимодействия (1) начинает проявляться в коэффициентах уширения γ , вычисленных для линий с $K_a > 9$.

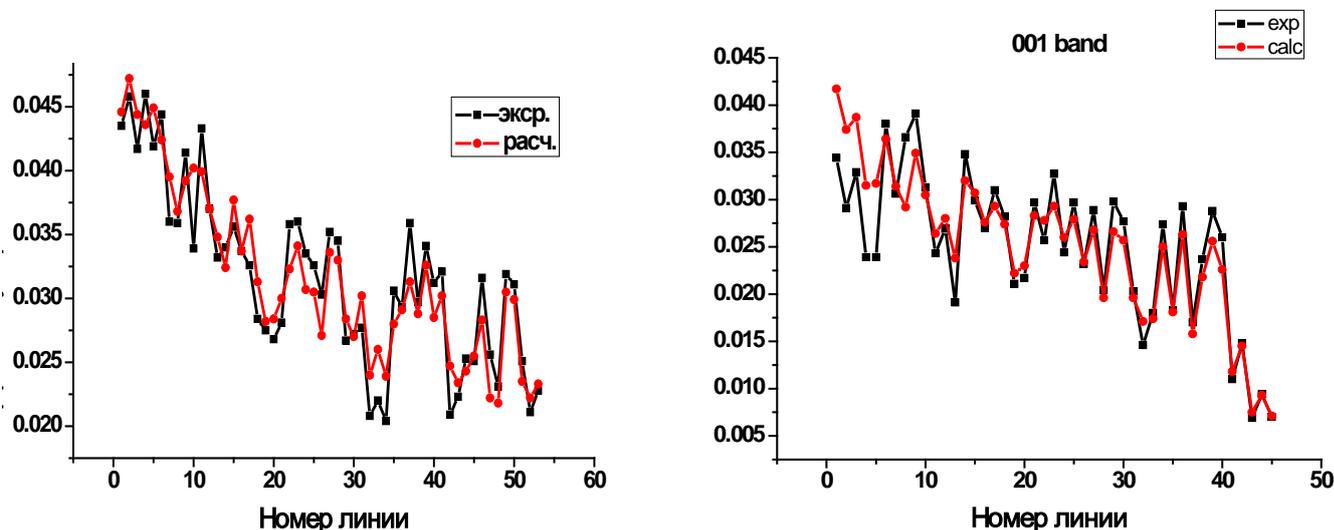


Рисунок 2. Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений коэффициентов уширения для системы «вода – аргон».

Помимо этого, в работе определены значения производных из разложения фундаментальной величины

$$C_6(q_i) = C_{6,0} + \sum_i C_{6,i} q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} C_{6,ij} q_i q_j + \dots \quad (5)$$

в ряд по нормальным координатам q_i молекулы H_2O .

Значения параметров d_i и e_i потенциала (1), сравнение экспериментальных и рассчитанных значений коэффициентов уширения и сдвига линий поглощения молекулы воды давлением аргона приводятся в докладе. На рисунке 2 представлено сравнение экспериментальных и рассчитанных значений коэффициентов уширения для линий двух колебательных полос.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных научных исследований (ФНИ) государственных академий наук на 2013-2020 годы, проекты № II 10.3.7

Литература

1. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Starikov V.I. Vibrational dependence of an intermolecular potential for H_2O –He system. //J.Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 129. P. 241–253.
2. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Dudaryonok A.S., Lavrentieva N.N. Measurements of O_2 -broadening and-shifting parameters of water vapor spectral lines in the second hexad region. //J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V. 111. P.2291–2297.
3. Bauer A., Godon M., Kheddar M., Hartmann J.-M. Temperature and perturber dependences of water vapor line-broadening. Experiments at 183 GHz; calculations below 1000GHz. //J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1989. V. 41. P.49–54.
4. Claveau C., Henry A., Hurtmans D., Valentin A. Narrowing and broadening parameters of H_2O lines perturbed by He, Ne, Ar, Kr and nitrogen in the spectral range 1850–2140 cm^{-1} . // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2001. V. 68. P.273–298.
5. Claveau C., Valentin A. Narrowing and broadening parameters for H_2O lines perturbed by helium, argon and xenon in the 1170-1440 cm^{-1} spectral range. //Mol. Phys. 2009. V.107. P. 1417–1422.
6. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Starikov V.I. Measurements and calculations of Ar-broadening and -shifting parameters of the water vapor transitions of the $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ band.// J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2014. V. 148. P.116–126.
7. Grossmann B.E., Browell E.V. Water vapor line broadening and shifting by air, nitrogen, oxygen, and argon in the 720-nm wavelength region. //J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 138. P. 562-595.
8. Liebe H.J., Dillon T.A. Accurate Foreign-Gas-Broadening Parameters of the 22-GHz H_2O Line from Refraction Spectroscopy// J. Chem. Phys. 1969. V.50. P.727–732.
9. Bauer A., Gordon M., Kheddar M., Hartmann J.-M., Bonamy J., Robert D. Temperature and perturber dependences of water-vapor 380 GHz-line broadening//J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1987. V. 37. P.531–539.
10. Robert D.,Bonamy J. Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations // J.Phys. 1979. V.40. № 10. P. 923–943
11. Starikov V.I. Vibration–rotation interaction potential for H_2O –A system. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2015. V.155. 49–56.

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО МОЛЕКУЛЕ МЕТАНОЛА

Ахлестин А.Ю., Воронина С.С., Лаврентьев Н.А., Привезенцев А.И.,

Родимова О.Б., Фазлиев А.З.

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева, Томск, Россия

lexa@iao.ru, vss@iao.ru, lnick@iao.ru, remake@iao.ru, rod@iao.ru, faz@iao.ru

Ключевые слова: систематизация спектральных данных, метанол, онтологии

Аннотация. В докладе описаны задачи систематизации спектральных данных по молекуле метанола извлеченных из более чем ста публикаций. Приведена структура базы данных характеризующих переходы в изолированной молекуле, описана цифровая библиотека публикаций и приведены примеры задач систематизации спектральных данных.

Введение

Систематизация информационных ресурсов, относящихся к предметной области, состоит в приведении коллекции таких ресурсов в единую систему, на основе выбранного языка спецификации ресурсов. Результатом систематизации является, как правило, автоматизированная информационная система, позволяющая в рамках выбранного языка спецификации осуществлять быстрый и релевантный запросам поиск информационных ресурсов. Особенность выполненной нами работы, отличающей ее от работ, проводимых в электронных библиотеках, является то, что в ИС W@DIS [1] поиск ресурсов может осуществляться по количественным характеристикам размещенных в статьях и тотально по парным отношениям между источниками данных, состояниям и переходам [2, 3].

В докладе рассмотрены задачи систематизации спектральных данных молекулы метанола. В частности кратко описана база данных, квантовые числа и метки, используемые при идентификации состояний молекулы метанола, цифровая библиотека публикаций по спектральным данным, относящимся к трем группам задач спектроскопии и задач систематизации информационных ресурсов и состояний и переходов для молекулы метанола.

2. База данных

База данных для хранения источников данных по переходам для молекулы метанола CH_3OH и ее изотопологов (CH_3OD , CD_3OD , CD_3OH , $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$, $^{13}\text{CH}_3\text{OD}$, $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$, $^{13}\text{CD}_3\text{OD}$, $\text{CH}_3^{17}\text{OH}$, $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$) включает в себя восемь таблиц (рис. 1). Две из них: **transition_ds** и **transition** являются основными таблицами, содержащими значения физических величин, характеризующих переход в изолированной молекуле, квантовые числа и метки для нижних и

верхних уровней энергии этого перехода, библиографическую ссылку на публикацию, тип данных (расчетный, измеренный), тип источника данных (первичный, составной (экспертный, эталонный, ...)), статус источника данных (публичный, частный), время последнего редактирования источника данных и владельца источника данных. Остальные шесть таблиц являются вспомогательными, содержащими информацию, рассчитанную в ИС W@DIS и необходимую для отображения, поиска, сравнения и анализа хранимых данных в рамках ИС.

Таблицы **transition_hn_digest**, **transition_digest**, **transition_band_digest** содержат значения индивидуальных свойств источников данных. Таблица **transition_digest** содержит рассчитанные свойства данных (максимальное и минимальное значение вакуумных волновых чисел, число переходов, и т.д.) для каждого источника данных, **transition_hn_digest** – специфические метаданные для квантовых чисел (число уникальных переходов, число дубликатов, число переходов, не удовлетворяющих правилам отбора, число переходов отклоненных экспертами и т.д.), **transition_band_digest** – метаданные для колебательно-вращательных полос.

Таблицы **transition_hn_corr**, **transition_hn_rmsd**, **transition_hn_decomp** содержат значения относительных свойств источников данных. В таблице **transition_hn_corr** находится информация об идентичных переходах (квантовые числа и метки переходов, значения вакуумных волновых чисел и коэффициентов Эйнштейна), содержащихся в различных парах источников данных, **transition_hn_rmsd** – о среднеквадратических отклонениях между этими источниками, максимальной разнице значений вакуумных волновых чисел идентичных переходов, факторах разупорядочения [4] и в таблице **transition_hn_decomp** – результаты декомпозиции экспертных источников относительно первичных источников (интервалы декомпозиции, типы декомпозиции, число доверительных переходов и т.д.).

3. Квантовые числа

В публикациях используются разные наборы квантовых чисел и меток для идентификации состояний молекулы метанола. Развитие теоретического описания спектров этой молекулы происходило в разных группах исследователей. Например, при решении стационарного уравнения Шредингера, характеризующего торсионные движения, выбор квантового числа оказался неоднозначным, и были введены два разных обозначения для соответствующего квантовые числа (σ (0, ± 1) и τ (1,2,3)) [5, 6] был выполнен анализ используемых на то время квантовых чисел и меток, характеризующих состояния молекулы метанола. В работе [7], были обобщены результаты работ по молекуле метанола для за период более 50 лет и представлен атлас спектральных линий метанола, использующий набор квантовых чисел, рекомендованный

в этой работе . В своей работе мы используем рекомендуемый в [7] набор квантовых меток и чисел.

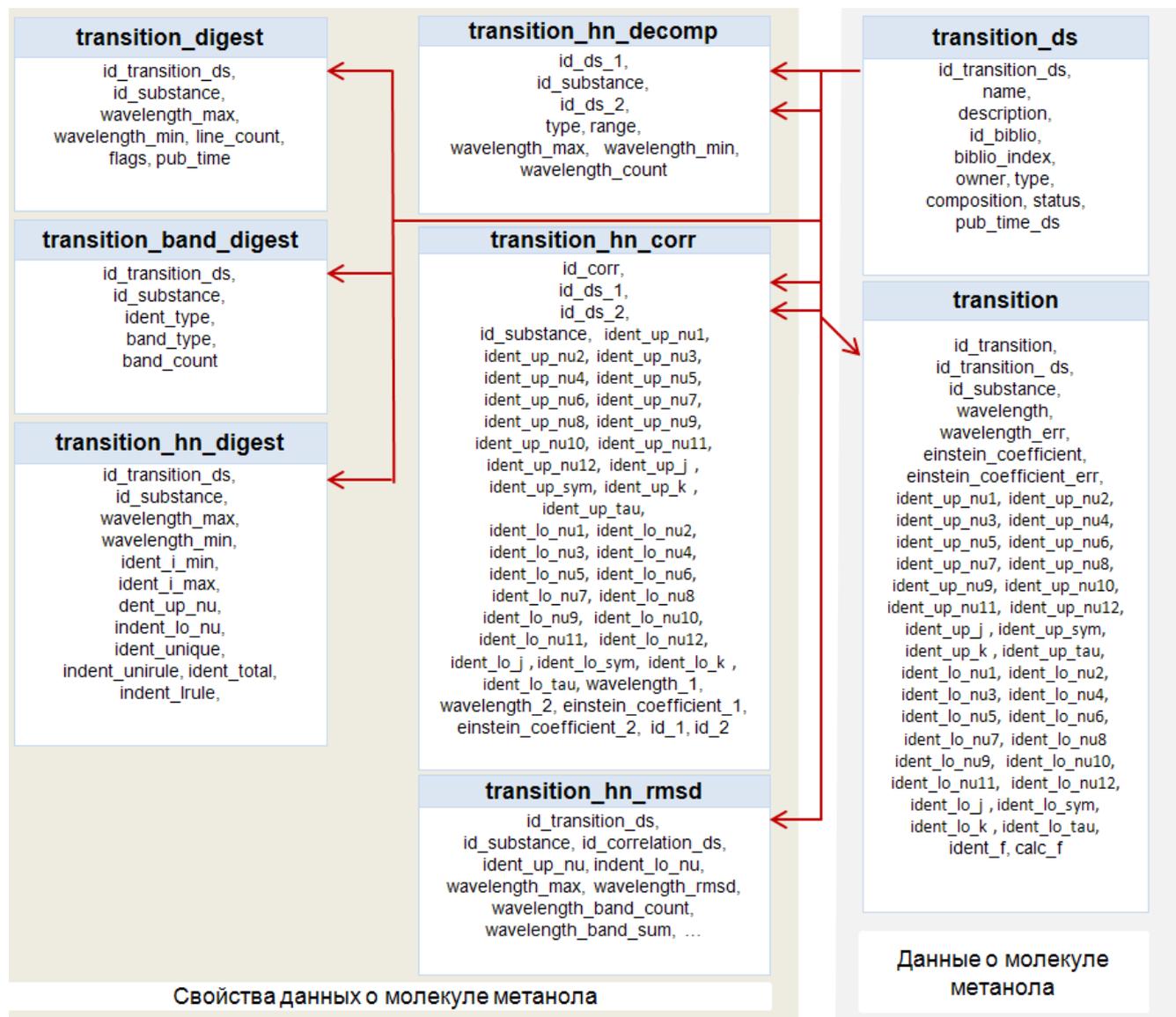


Рис.1. Схема базы данных для хранения значений физических величин, характеризующих переходы изолированной молекулы метанола и значения свойств этих физических величин.

Набор квантовых чисел и меток содержит колебательные квантовые числа $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6, \nu_7, \nu_8, \nu_9, \nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}$, торсионные квантовые числа Symm, τ и вращательные квантовые числа J, K . Заметим, что используемое в ряде работ торсионное квантовое число ν_t рассматривается нами, следуя [8], как число возбужденных колебаний соответствующих моде ν_{12} .

4. Цифровая библиотека публикаций

Цифровая библиотека публикаций по молекуле метанола содержит чуть более 300 статей. В ней содержатся спектральные данные для 13 изотопологов. В Таб.1 показано число публикаций и число источников данных для 10 изотопологов. Источник данных содержит в себе все значения физических величин, относящихся к одной из 8 задач спектроскопии [2] из одной публикации, для одной молекулы и одного метода решения задачи.

Таблица 1. Изотопологи молекулы метанола, связанные с ними публикации и источники данных.

Молекула	Период	Публикации	Источники данных	Молекула	Период	Публикации	Источники данных
CH ₃ OH	1924-2015	301	106	¹³ CH ₃ OH	1951-2014	32	19
CH ₃ OD	1972-2011	20	16	¹³ CH ₃ OD	1970-2011	8	4
CD ₃ OD	1960-2004	11	7	¹³ CD ₃ OH	1988-1993	2	1
CD ₃ OH	1960-2015	28	16	¹³ CD ₃ OD	1972-1999	10	4
CH ₃ ¹⁷ OH	1991-2011	4	4	CH ₃ ¹⁸ OH	1951-2007	18	9

5. Систематизация

Источники данных, содержащие решения задач T1-T3 и T5-T7, импортируются в базы данных ИС W@DIS. После загрузки каждый источник данных обеспечивается рядом свойств, характеризующих, в частности качество источника данных. Наряду с индивидуальными свойствами источника данных в перечень свойств входят свойства характеризующие отношения между выбранным источником данных и всеми остальными, которые содержат переходы или состояния идентичные тем, которые размещены в выбранном источнике данных. Эти свойства позволяют провести разные систематизации спектральных данных по молекуле метанола. В настоящее время такие систематизации проведены по качеству источников данных для задач T1-T3, T5-T7 и для состояний и переходов молекулы метанола. Детальное описание метода построения онтологий дано в наших работах [2,3,10].

6. Заключение

В докладе кратко описана постановка задачи систематизации спектроскопических данных по молекуле метанола. Основное внимание сконцентрировано на описании созданных баз спектральных данных и решении задачи систематизации собранных информационных ресурсов по качеству источников данных и качеству состояний и переходов опубликованных данных для молекулы метанола.

7. Литература

1. Информационная система W@DIS, [Электронный ресурс]. URL: <http://wadis.saga.iao.ru>.
2. Ахлестин А.Ю., Лаврентьев Н.А., Привезенцев А.И., Фазлиев А.З. Базы знаний для описания информационных ресурсов в молекулярной спектроскопии. 5. Качество экспертных данных // Электронные библиотеки. 2013. Т. 16. В.4. <http://www.elbib.ru/index.phtml?page=elbib/rus/journal/2013/part4/AKLPF>.
3. Привезенцев А.И., Царьков Д.В., Фазлиев А.З. Базы знаний для описания информационных ресурсов в молекулярной спектроскопии 3. Базовая и прикладная онтологии // Электронные библиотеки. 2012. Т. 15. В.2. <http://elbib.ru/index.phtml?page=elbib/rus/journal/2012/part2>.
4. Ахлестин А.Ю., Лаврентьев Н.А., Привезенцев А.И., Фазлиев А.З. Базы знаний для описания информационных ресурсов в молекулярной спектроскопии. 5. Качество экспертных данных // Электронные библиотеки. 2013. Т. 16. В.4. <http://www.elbib.ru/index.phtml?page=elbib/rus/journal/2013/part4/AKLPF>
5. Lees R. M. and Baker J. G. Torsion–Vibration–Rotation Interactions in Methanol. I. Millimeter Wave Spectrum // J. Chem. Phys. 1968. V.48. No.12, P. 5299.
6. Koehler J. S., and Dennison D. M. Hindered Rotation in Methyl Alcohol // Phys. Rev. 1940. V. 57, P.1006-1021.
7. Moruzzi G., Winnewisser B.P., Winnewisser M., Mukhopadhyay I., Strumia F. Microwave, Infrared and Laser Transitions of Methanol: Atlas of Assigned Lines from 0 to 1258 cm⁻¹// CRC Press, Boca Raton. FL. 1995.
8. Xu Li-Hong, Lees R.M., Wang Peng, Brown L.R., Kleiner I., Johns J.W.C. New assignments, line intensities, and HITRAN database for CH₃OH at 10 μm // J. Mol. Spectr. 2004, V.228, Is.2, Pages 453–470.
9. Bykov A.D., Fazliev A.Z., Filippov N.N., Kozodoev A.V., Privezentsev A.I., Sinitsa L.N., Tonkov M.V., Tretyakov M.Yu. Distributed information system on atmospheric spectroscopy // Geophysical Research Abstracts. 2007. V. 9. 01906.
10. Воронина С.С., Привезенцев А.И., Царьков Д.В., Фазлиев А.З. Онтологическое описание состояний и переходов в количественной спектроскопии // Материалы 4 Всероссийского симпозиума "Инфраструктура научных информационных ресурсов и систем". С.Петербург, 6-8 октября 2014. ВЦ РФН: 2014. Т.2. С.18-31.

АНАЛИЗ ФУРЬЕ-СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ НДО В ДИАПАЗОНЕ 14800-15500СМ⁻¹

Василенко И.А., Сердюков В.И., Сеница Л.Н.

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, г.Томск
634055, г.Томск, пл. Академика Зуева, 1.*

via@iao.ru, serd49@mail.ru, sln@asd.iao.ru

Ключевые слова: молекула HD¹⁶O, колебательно-вращательный спектр, спектроскопия высокого разрешения

Проведены измерения и анализ колебательно-вращательного спектра HD¹⁶O в диапазоне 14800-15500 см⁻¹, зарегистрированного на Фурье-спектрометре с разрешением 0,05 см⁻¹ при давлении 25,8мбар, температуре 24 ± 1 °С и длине оптического пути 34,8 м. Для определения центров и интенсивностей линий использовалась программа подгонки контуров линий. При идентификации переходов НДО использовался высокоточный вариационный расчет. В докладе проводится сравнение полученных результатов с литературными данными. Показано, что новые измерения позволяют уточнить экспериментальные уровни энергии, полученные группой IUPAC.

ВЛИЯНИЕ ПОДСТИЛАЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ НА ВЕЛИЧИНУ ПОГЛОЩАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ СТРАТИФИЦИРОВАННОЙ АТМОСФЕРЫ

Б.В. Горячев¹, Г.Ю. Григорьев², А.А. Аверкиев¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

bvg@tpu.ru, grigoriev_gy@nrcki.ru

Ключевые слова: радиация, атмосфера, поглощение, слой, подстилающая поверхность

Рассмотрен перенос излучения в стратифицированной атмосфере с учетом влияния подстилающей поверхности. Получено аналитическое выражение для расчета поглощательной способности слоистой атмосферы. Показано, что величина поглощательной способности сильно зависит от стратификации оптических параметров атмосферы. Установлено, что поглощательная способность атмосферы практически не зависит от коэффициента отражения подстилающей поверхности r при верхнем положении поглощающего слоя и при $r < 0,5$ при любой вертикальной стратификации параметров атмосферы. Определено, что поглощательная способность атмосферы имеет наименьшую величину при наибольшей концентрации загрязнений в приземном слое атмосферы, и увеличивается при верхнем положении поглощающего слоя.

При проведении исследований атмосферы используются различные модели [1]. Точность получаемых результатов зависит от учета всех эффектов, существенно влияющих на результат, например, влияния подстилающей поверхности и эффекта пространственной ограниченности среды [2–4].

Целью данной работы является решение задачи переноса излучения в аналитическом виде и определение некоторых закономерностей переноса в стратифицированной атмосфере с подстилающей поверхностью. Аналитическое решение задачи получено с использованием метода многократных отражений [4]. Стратифицированная атмосфера представляется в виде прямоугольного параллелепипеда, разделенного на три плоских слоя, при нормальном падении потока излучения на поверхность верхнего слоя, с подстилающей поверхностью на границе нижнего слоя. Получены аналитические выражения для определения коэффициента пропускания $A_{123}(\tau, a, \Lambda, r)$, отражательной способности $B_{123}(\tau, a, \Lambda, r)$ и поглощательной способности $C_{123}(\tau, a, \Lambda, r)$ стратифицированной атмосферы с подстилающей поверхностью.

Введем обозначения: оптические размеры $\tau = \alpha l$ (α – коэффициент ослабления, l – геометрические размеры дисперсной среды) первого слоя параллелепипеда $\tau_{1x_0} \times \tau_{1y_0} \times \tau_{1z_0}$ (излучение распространяется по оси x , поперечные оптические размеры одинаковы для всех слоев и равны $\tau_{1y_0} \times \tau_{1z_0}$), второго слоя $\tau_{2x_0} \times \tau_{2y_0} \times \tau_{2z_0}$; третьего слоя $\tau_{3x_0} \times \tau_{3y_0} \times \tau_{3z_0}$; индикатриса

рассеяния излучения, характеризуемая степенью вытянутости $a=(\eta+2\mu)/(\beta+2\mu)$, η , β , μ – интегральные параметры индикатрисы рассеяния [4]; вероятность выживания кванта в первом слое Λ_1 , во втором – Λ_2 , в третьем – Λ_3 . Подстилающая поверхность характеризуется коэффициентами пропускания t и пропускания r . В применяемой модели стратифицированной атмосферы параметры каждого слоя являются постоянными в каждом слое. На основе метода многократных отражений получена формула:

$$C_{123} = \left(1 + \frac{rA_3B_3F_1F_2}{B_3F_2F_5 - r(B_1B_3F_2F_5 + B_3^2F_1^2 + F_4F_5)} \right) \left\{ C_1 + \frac{A_1}{F_2} \left[F_6 + \frac{A_2(F_2F_7 + B_3F_6)}{F_5} \right] \right\}$$

Обозначения:

$$F_1 = A_1(\tau, a, \Lambda)A_2(\tau, a, \Lambda); F_2 = 1 - B_1(\tau, a, \Lambda)B_2(\tau, a, \Lambda);$$

$$F_3 = 1 - B_1(\tau, a, \Lambda)B_3(\tau, a, \Lambda); F_4 = A_1^2(\tau, a, \Lambda)B_2(\tau, a, \Lambda)B_3(\tau, a, \Lambda);$$

$$F_5 = F_2F_3 - F_4; F_6 = C_2(\tau, a, \Lambda) + C_1(\tau, a, \Lambda)B_2(\tau, a, \Lambda);$$

$$F_7 = C_3(\tau, a, \Lambda) + C_1(\tau, a, \Lambda)B_3(\tau, a, \Lambda).$$

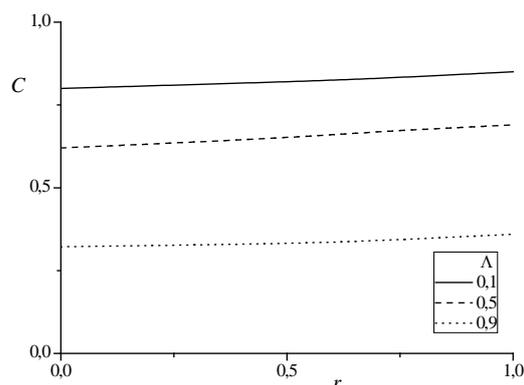
Радиационные характеристики каждого из слоев $A_i(\tau, a, \Lambda)$, $B_i(\tau, a, \Lambda)$, $C_i(\tau, a, \Lambda)$, где $i = 1, 2, 3$, определяются способом, изложенным в [4].

Рассмотрим некоторые результаты расчетов по данной формуле потоков монохроматического излучения в стратифицированной атмосфере с подстилающей поверхностью.

В данной модели слоистой атмосферы используем трехслойную среду со сферической индикатрисой рассеяния излучения и разной вероятностью выживания кванта по слоям.

Результаты расчетов приведены на рис. 1. Поперечные оптические размеры дисперсной среды равны $\tau_{1y_0} \times \tau_{1z_0} = 10^5$. На рис. 1 представлены зависимости поглощающей способности C_{123} трехслойной дисперсной среды с отражающей поверхностью от величины коэффициента отражения, при различных положениях поглощающего слоя оптической плотности $\tau_{1x_0} = 1$ и при разных значениях вероятности выживания кванта.

a)



b)

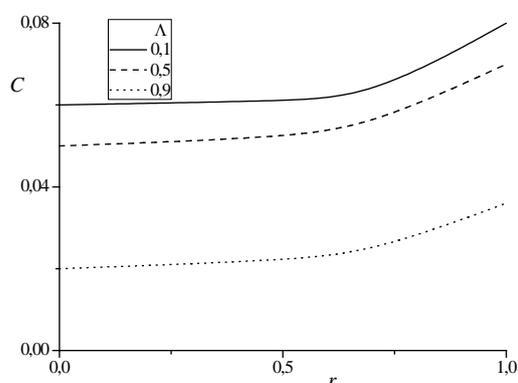


Рис. 1. Зависимость поглощательной способности C_{123} трехслойной среды от коэффициента отражения подстилающей поверхности r при разных значениях вероятности выживания кванта поглощающего слоя. Степень вытянутости индикатрисы рассеяния излучения $a_1=a_2=a_3=1$, оптическая плотность слоев дисперсной среды $\tau_{x_0} = \tau_{1x_0} + \tau_{2x_0} + \tau_{3x_0} = 21$.

a) Поглощающий слой на верхней границе атмосферы – $\Lambda_1 = 0,1; 0,5; 0,9$. $\Lambda_2 = \Lambda_3 = 1$.

b) Поглощающий слой является приземным слоем атмосферы – $\Lambda_1 = \Lambda_2 = 1$; $\Lambda_3 = 0,1; 0,5; 0,9$.

Рис. 1 иллюстрирует влияние подстилающей поверхности на поглощательную способность атмосферы при различных значениях вероятности выживания кванта и положениях поглощающего слоя. Из полученных данных следует, что поглощательная способность атмосферы практически не зависит от r при верхнем положении поглощающего слоя и при $r < 0,5$ при любой вертикальной стратификации параметров атмосферы. Этот результат получается для любой величины вероятности выживания кванта. Подобные зависимости выполняются при разных оптических плотностях атмосферы.

Таким образом, по результатам работы можно сделать следующие выводы.

1. Получено аналитическое выражение для расчета поглотительной способности слоистой атмосферы с подстилающей поверхностью.
2. Показано, что величина поглотительной способности сильно зависит от стратификации оптических параметров атмосферы. Установлено, что поглотительная способность атмосферы практически не зависит от коэффициента отражения подстилающей поверхности r при верхнем положении поглощающего слоя и при $r < 0,5$ при любой вертикальной стратификации параметров атмосферы. Этот результат наблюдается для любой величины вероятности выживания кванта. Подобные зависимости выполняются при разных оптических плотностях атмосферы.
3. Определено, что поглотительная способность атмосферы имеет наименьшую величину при наибольшей концентрации загрязнений в приземном слое атмосферы, и увеличивается при верхнем положении поглощающего слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ленобль Ж.* Перенос радиации в рассеивающих и поглощающих атмосферах. Л.: Гидрометеиздат, 1990. 264 с.
2. *Kokhanovsky A.A., Budak V.P., Cornet C., et al.* Benchmark results in vector atmospheric radiative transfer // J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 2010. V. 111. P. 1931-1946.
3. *Пхалагов Ю.А., Ужегов В.Н., Козлов В.С., Панченко М.В., Терпугова С.А., Яушева Е.П.* Восстановление коэффициентов аэрозольного ослабления оптического излучения на протяженной приземной трассе по данным измерений параметров аэрозоля в локальном объеме // Оптика атмосферы и океана. 2013. Т. 26. № 06. С. 478-483.
4. *Горячев Б.В., Могильницкий С.Б.* Некоторые особенности переноса излучения в пространственно ограниченных дисперсных средах // Известия Томского политехнического университета. 2000. Т. 303. № 3. С. 91-104.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОГЛОЩАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ СЛОИСТОЙ АТМОСФЕРЫ С ОТРАЖАЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ НА ВЕРХНЕЙ ГРАНИЦЕ

Б.В. Горячев¹, Г.Ю. Григорьев², Е.В. Волкова¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

bvg@tpu.ru, grigoriev_gy@nrcki.ru

Ключевые слова: радиация, атмосфера, поглощение, слой, отражающая поверхность

Рассмотрен перенос излучения в слоистой атмосфере с учетом влияния отражающей поверхности на верхней границе. Получено аналитическое выражение для расчета поглощательной способности слоистой атмосферы с отражающей поверхностью. Показано, что величина поглощательной способности сильно зависит от стратификации оптических параметров атмосферы. Установлено, что наибольшая поглощательная способность слоистой атмосферы реализуется при загрязнении верхних слоев атмосферы (при прочих равных условиях), и имеет наименьшую величину при наибольшей концентрации загрязнений в приземном слое атмосферы.

Многочисленные исследования верхних слоев атмосферы показали наличие поглощающих и отражающих слоев, заметно влияющих на радиационный баланс излучения различного спектрального состава [1]. При проведении исследований используются различные модели атмосферы [2], и точность получаемых результатов зависит от возможно полного учета всех эффектов, существенно влияющих на результат [1–4].

Целью данной работы является решение задачи переноса излучения в аналитическом виде и определение некоторых закономерностей переноса в стратифицированной атмосфере с отражающей поверхностью на верхней границе атмосферы. Аналитическое решение задачи получено с использованием метода многократных отражений [4]. Модель атмосферы, используемой при исследованиях, представляет собой прямоугольный параллелепипед, состоящий из трех плоских слоев, при нормальном падении потока излучения на отражающую поверхность, расположенную на границе верхнего слоя. Получено аналитическое выражение для определения поглощательной способности $C_{123}(\tau, a, \Lambda, r)$ слоистой атмосферы с такой отражающей поверхностью.

Введем обозначения: оптические размеры $\tau = \alpha l$ (α – коэффициент ослабления, l – геометрические размеры дисперсной среды) первого слоя параллелепипеда $\tau_{1x_0} \times \tau_{1y_0} \times \tau_{1z_0}$ (излучение распространяется по оси x , поперечные оптические размеры одинаковы для всех слоев и равны $\tau_{1y_0} \times \tau_{1z_0}$), второго слоя $\tau_{2x_0} \times \tau_{2y_0} \times \tau_{2z_0}$; третьего слоя $\tau_{3x_0} \times \tau_{3y_0} \times \tau_{3z_0}$; индикатриса рассеяния излучения, характеризуется степенью вытянутости $a = (\eta + 2\mu) / (\beta + 2\mu)$, где η , β , μ –

интегральные параметры индикатрисы рассеяния [4]; вероятность выживания кванта в первом слое Λ_1 , во втором – Λ_2 , в третьем – Λ_3 . Отражающая поверхность имеет коэффициенты пропускания t , отражения r , поглощения k , с нормировкой $t+r+k=1$. В данной модели слоистой атмосферы, используемой для расчета радиационных характеристик, параметры каждого слоя считаются постоянными в пределах каждого слоя. На основе метода многократных отражений получена формула:

$$C_{123}^r = G \left\{ C_1 + \frac{A_1}{F_2} \left[F_6 + \frac{A_2 (F_2 F_7 + B_3 F_6)}{F_5} \right] \right\}.$$

Обозначения:

$$F_1 = A_1(\tau, a, \Lambda) A_2(\tau, a, \Lambda); F_2 = 1 - B_1(\tau, a, \Lambda) B_2(\tau, a, \Lambda);$$

$$F_3 = 1 - B_1(\tau, a, \Lambda) B_3(\tau, a, \Lambda); F_4 = A_1^2(\tau, a, \Lambda) B_2(\tau, a, \Lambda) B_3(\tau, a, \Lambda);$$

$$F_5 = F_2 F_3 - F_4; F_6 = C_2(\tau, a, \Lambda) + C_1(\tau, a, \Lambda) B_2(\tau, a, \Lambda);$$

$$F_7 = C_3(\tau, a, \Lambda) + C_1(\tau, a, \Lambda) B_3(\tau, a, \Lambda);$$

$$G = \frac{1}{1 - r (B_1 B_3 F_2 F_5 + B_3^2 F_1^2 + F_4 F_5) / B_3 F_2 F_5}.$$

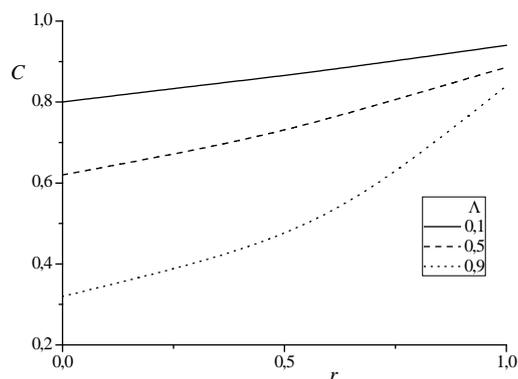
Радиационные характеристики каждого из слоев $A_i(\tau, a, \Lambda)$, $B_i(\tau, a, \Lambda)$, $C_i(\tau, a, \Lambda)$, где $i = 1, 2, 3$, определяются способом, предложенным в [4].

Рассмотрим некоторые результаты расчетов по данным формулам потоков монохроматического излучения в слоистой атмосфере с верхней отражающей поверхностью.

В качестве модели слоистой атмосферы используем трехслойную среду со сферической индикатрисой рассеяния излучения и разной вероятностью выживания кванта по слоям.

Результаты расчетов приведены на рис. 1. Поперечные оптические размеры атмосферных слоев равны $\tau_{1, \nu_0} \times \tau_{1, \bar{\nu}_0} = 10^5$. На рис. 1 представлены зависимости поглощающей способности C_{123} трехслойной дисперсной среды от величины коэффициента отражения r отражающего слоя, при различных положениях слоя оптической плотности $\tau_{1, \nu_0} = 1$ и при разных значениях вероятности выживания кванта.

a)



b)

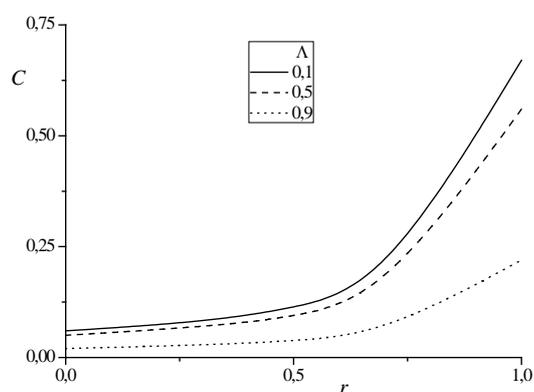


Рис. 1. Зависимость поглотательной способности C_{123} трехслойной среды от коэффициента отражения поверхности r при разных значениях вероятности выживания кванта поглощающего слоя. Степень вытянутости индикатрисы рассеяния излучения $a_1=a_2=a_3=1$, оптическая плотность слоев дисперсной среды $\tau_{x_0} = \tau_{1x_0} + \tau_{2x_0} + \tau_{3x_0} = 21$.

a) Поглощающий слой на верхней границе – $\Lambda_1 = 0,1; 0,5; 0,9$. $\Lambda_2 = \Lambda_3 = 1$.

b) Поглощающий слой является приземным слоем атмосферы – $\Lambda_1 = \Lambda_2 = 1$; $\Lambda_3 = 0,1; 0,5; 0,9$.

Рис. 1 иллюстрирует влияние коэффициента отражения на поглотательную способность атмосферы при различных значениях вероятности выживания кванта в поглощающем слое. Из полученных данных следует, что сильная зависимость поглотательной способности атмосферы от величины коэффициента отражения r реализуется при любой вероятности выживания кванта и стратификации атмосферы. Подобные зависимости выполняются при разных оптических плотностях атмосферы. Сравнение рис. a), b) показывает, что наибольшая поглотательная способность слоистой атмосферы реализуется при загрязнении верхних слоев атмосферы (при прочих равных условиях).

Таким образом, по результатам работы можно сделать следующие выводы.

1. Получено аналитическое выражение для расчета поглотительной способности слоистой атмосферы с отражающей поверхностью на верхней границе.
2. Показано, что величина поглотительной способности сильно зависит от стратификации параметров атмосферы, влияющих на перенос излучения. Установлено, что сильная зависимость поглотительной способности атмосферы от величины коэффициента отражения r реализуется при любой вероятности выживания кванта и стратификации атмосферы.
3. Установлено, что наибольшая поглотительная способность слоистой атмосферы реализуется при загрязнении верхних слоев атмосферы (при прочих равных условиях).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Матвиенко Г.Г., Погодаев В.А.* Оптика атмосферы и океана – неоконченный урок взаимодействия оптического излучения со средой распространения // Оптика атмосферы и океана. 2012. Т. 25. № 01. С. 5–10.
2. *Kokhanovsky A.A., Budak V.P., Cornet C., et al.* Benchmark results in vector atmospheric radiative transfer // J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 2010. V. 111. P. 1931-1946.
3. *Пхалагов Ю.А., Ужегов В.Н., Козлов В.С., Панченко М.В., Терпугова С.А., Яушева Е.П.* Восстановление коэффициентов аэрозольного ослабления оптического излучения на протяженной приземной трассе по данным измерений параметров аэрозоля в локальном объеме // Оптика атмосферы и океана. 2013. Т. 26. № 06. С. 478-483.
4. *Горячев Б.В., Могильницкий С.Б.* Некоторые особенности переноса излучения в пространственно ограниченных дисперсных средах // Известия Томского политехнического университета. 2000. Т. 303. № 3. С. 91-104.

ВЛИЯНИЕ ПОДСТИЛАЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ НА ВЕЛИЧИНУ ПОГЛОЩАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ СТРАТИФИЦИРОВАННОЙ АТМОСФЕРЫ

Б.В. Горячев¹, Г.Ю. Григорьев², А.А. Аверкиев¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

bvg@tpu.ru, grigoriev_gy@nrcki.ru

Ключевые слова: радиация, атмосфера, поглощение, слой, подстилающая поверхность

Рассмотрен перенос излучения в стратифицированной атмосфере с учетом влияния подстилающей поверхности. Получено аналитическое выражение для расчета поглощательной способности слоистой атмосферы. Показано, что величина поглощательной способности сильно зависит от стратификации оптических параметров атмосферы. Установлено, что поглощательная способность атмосферы практически не зависит от коэффициента отражения подстилающей поверхности r при верхнем положении поглощающего слоя и при $r < 0,5$ при любой вертикальной стратификации параметров атмосферы. Определено, что поглощательная способность атмосферы имеет наименьшую величину при наибольшей концентрации загрязнений в приземном слое атмосферы, и увеличивается при верхнем положении поглощающего слоя.

При проведении исследований атмосферы используются различные модели [1]. Точность получаемых результатов зависит от учета всех эффектов, существенно влияющих на результат, например, влияния подстилающей поверхности и эффекта пространственной ограниченности среды [2–4].

Целью данной работы является решение задачи переноса излучения в аналитическом виде и определение некоторых закономерностей переноса в стратифицированной атмосфере с подстилающей поверхностью. Аналитическое решение задачи получено с использованием метода многократных отражений [4]. Стратифицированная атмосфера представляется в виде прямоугольного параллелепипеда, разделенного на три плоских слоя, при нормальном падении потока излучения на поверхность верхнего слоя, с подстилающей поверхностью на границе нижнего слоя. Получены аналитические выражения для определения коэффициента пропускания $A_{123}(\tau, a, \Lambda, r)$, отражательной способности $B_{123}(\tau, a, \Lambda, r)$ и поглощательной способности $C_{123}(\tau, a, \Lambda, r)$ стратифицированной атмосферы с подстилающей поверхностью.

Введем обозначения: оптические размеры $\tau = \alpha l$ (α – коэффициент ослабления, l – геометрические размеры дисперсной среды) первого слоя параллелепипеда $\tau_{1x_0} \times \tau_{1y_0} \times \tau_{1z_0}$ (излучение распространяется по оси x , поперечные оптические размеры одинаковы для всех слоев и равны $\tau_{1y_0} \times \tau_{1z_0}$), второго слоя $\tau_{2x_0} \times \tau_{2y_0} \times \tau_{2z_0}$; третьего слоя $\tau_{3x_0} \times \tau_{3y_0} \times \tau_{3z_0}$; индикатриса

рассеяния излучения, характеризуемая степенью вытянутости $a=(\eta+2\mu)/(\beta+2\mu)$, η , β , μ – интегральные параметры индикатрисы рассеяния [4]; вероятность выживания кванта в первом слое Λ_1 , во втором – Λ_2 , в третьем – Λ_3 . Подстилающая поверхность характеризуется коэффициентами пропускания t и пропускания r . В применяемой модели стратифицированной атмосферы параметры каждого слоя являются постоянными в каждом слое. На основе метода многократных отражений получена формула:

$$C_{123} = \left(1 + \frac{rA_3B_3F_1F_2}{B_3F_2F_5 - r(B_1B_3F_2F_5 + B_3^2F_1^2 + F_4F_5)} \right) \left\{ C_1 + \frac{A_1}{F_2} \left[F_6 + \frac{A_2(F_2F_7 + B_3F_6)}{F_5} \right] \right\}$$

Обозначения:

$$F_1 = A_1(\tau, a, \Lambda)A_2(\tau, a, \Lambda); F_2 = 1 - B_1(\tau, a, \Lambda)B_2(\tau, a, \Lambda);$$

$$F_3 = 1 - B_1(\tau, a, \Lambda)B_3(\tau, a, \Lambda); F_4 = A_1^2(\tau, a, \Lambda)B_2(\tau, a, \Lambda)B_3(\tau, a, \Lambda);$$

$$F_5 = F_2F_3 - F_4; F_6 = C_2(\tau, a, \Lambda) + C_1(\tau, a, \Lambda)B_2(\tau, a, \Lambda);$$

$$F_7 = C_3(\tau, a, \Lambda) + C_1(\tau, a, \Lambda)B_3(\tau, a, \Lambda).$$

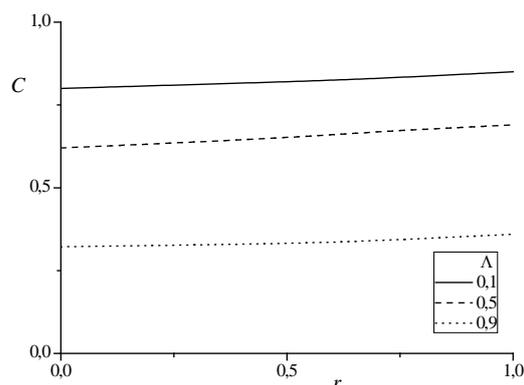
Радиационные характеристики каждого из слоев $A_i(\tau, a, \Lambda)$, $B_i(\tau, a, \Lambda)$, $C_i(\tau, a, \Lambda)$, где $i = 1, 2, 3$, определяются способом, изложенным в [4].

Рассмотрим некоторые результаты расчетов по данной формуле потоков монохроматического излучения в стратифицированной атмосфере с подстилающей поверхностью.

В данной модели слоистой атмосферы используем трехслойную среду со сферической индикатрисой рассеяния излучения и разной вероятностью выживания кванта по слоям.

Результаты расчетов приведены на рис. 1. Поперечные оптические размеры дисперсной среды равны $\tau_{1y_0} \times \tau_{1z_0} = 10^5$. На рис. 1 представлены зависимости поглощающей способности C_{123} трехслойной дисперсной среды с отражающей поверхностью от величины коэффициента отражения, при различных положениях поглощающего слоя оптической плотности $\tau_{1x_0} = 1$ и при разных значениях вероятности выживания кванта.

a)



b)

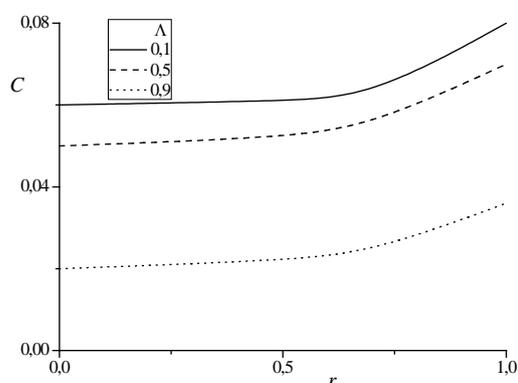


Рис. 1. Зависимость поглощательной способности C_{123} трехслойной среды от коэффициента отражения подстилающей поверхности r при разных значениях вероятности выживания кванта поглощающего слоя. Степень вытянутости индикатрисы рассеяния излучения $a_1=a_2=a_3=1$, оптическая плотность слоев дисперсной среды $\tau_{x_0} = \tau_{1x_0} + \tau_{2x_0} + \tau_{3x_0} = 21$.

a) Поглощающий слой на верхней границе атмосферы – $\Lambda_1 = 0,1; 0,5; 0,9$. $\Lambda_2 = \Lambda_3 = 1$.

b) Поглощающий слой является приземным слоем атмосферы – $\Lambda_1 = \Lambda_2 = 1$; $\Lambda_3 = 0,1; 0,5; 0,9$.

Рис. 1 иллюстрирует влияние подстилающей поверхности на поглощательную способность атмосферы при различных значениях вероятности выживания кванта и положениях поглощающего слоя. Из полученных данных следует, что поглощательная способность атмосферы практически не зависит от r при верхнем положении поглощающего слоя и при $r < 0,5$ при любой вертикальной стратификации параметров атмосферы. Этот результат получается для любой величины вероятности выживания кванта. Подобные зависимости выполняются при разных оптических плотностях атмосферы.

Таким образом, по результатам работы можно сделать следующие выводы.

1. Получено аналитическое выражение для расчета поглотительной способности слоистой атмосферы с подстилающей поверхностью.
2. Показано, что величина поглотительной способности сильно зависит от стратификации оптических параметров атмосферы. Установлено, что поглотительная способность атмосферы практически не зависит от коэффициента отражения подстилающей поверхности r при верхнем положении поглощающего слоя и при $r < 0,5$ при любой вертикальной стратификации параметров атмосферы. Этот результат наблюдается для любой величины вероятности выживания кванта. Подобные зависимости выполняются при разных оптических плотностях атмосферы.
3. Определено, что поглотительная способность атмосферы имеет наименьшую величину при наибольшей концентрации загрязнений в приземном слое атмосферы, и увеличивается при верхнем положении поглощающего слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ленобль Ж.* Перенос радиации в рассеивающих и поглощающих атмосферах. Л.: Гидрометеиздат, 1990. 264 с.
2. *Kokhanovsky A.A., Budak V.P., Cornet C., et al.* Benchmark results in vector atmospheric radiative transfer // J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 2010. V. 111. P. 1931-1946.
3. *Пхалагов Ю.А., Ужегов В.Н., Козлов В.С., Панченко М.В., Терпугова С.А., Яушева Е.П.* Восстановление коэффициентов аэрозольного ослабления оптического излучения на протяженной приземной трассе по данным измерений параметров аэрозоля в локальном объеме // Оптика атмосферы и океана. 2013. Т. 26. № 06. С. 478-483.
4. *Горячев Б.В., Могильницкий С.Б.* Некоторые особенности переноса излучения в пространственно ограниченных дисперсных средах // Известия Томского политехнического университета. 2000. Т. 303. № 3. С. 91-104.

СПЕКТРАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КОНТИНУУМА ВОДЯНОГО ПАРА В ПОЛОСАХ 2.7 И 6.25 МКМ

Пташник И.В., Климешина Т.Е., Петрова Т.М., Солодов А.А., Солодов А.М.

Институт оптики атмосферы им. Зуева СО РАН

piv@iao.ru, klimeshina@sibmail.com, tanja@iao.ru, asolodov@iao.ru, solodov@iao.ru

Ключевые слова: континуальное поглощение, димеры воды

Аннотация

Впервые с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125 HR проведены низкотемпературные (от -9 до 15 С) лабораторные измерения спектров поглощения чистого водяного пара в ближнем ИК диапазоне и восстановлено континуальное поглощение в полосах 1600 см^{-1} (6.25 мкм) и 3600 см^{-1} (2.7 мкм). Из подгонки модельных спектров стабильных и метастабильных димеров к спектральным особенностям континуального поглощения определена доля связанных димеров в равновесном водяном паре. Результаты находятся в удовлетворительном согласии со статистическими расчетами и подтверждают идею о взаимодополняющем вкладе стабильных и метастабильных димеров в спектральную структуру континуума водяного пара в полосах поглощения.

Введение

Содержание димеров воды в атмосферном воздухе и их роль в радиационном балансе атмосферы уже не одно десятилетие является предметом активных дискуссий. По некоторым оценкам [1] вклад димеров воды в полное поглощение солнечной радиации в атмосфере может составлять от 2 до 3%. При этом наибольший интерес для атмосферных приложений димеры воды представляют в качестве одной из причин неселективного (или так называемого «континуального») поглощения излучения водяным паром. Две основные гипотезы о природе континуума – совокупный вклад далеких крыльев линий молекул воды и/или димеры воды – являются предметом научных дискуссий мирового сообщества уже более 50 лет [2]. Исторически сложилось так, что гипотеза дальнего крыла линии [3,4] до недавнего времени преобладала в общественном научном сознании. В последние годы, однако, появилась серия экспериментальных и теоретических работ, доказывающих доминирующую роль димеров воды в континуальном поглощении водяного пара как в миллиметровом диапазоне [5,6], так и в полосах ближнего ИК диапазона [7-9].

При исследовании в полосах ближнего ИК, при этом, было обнаружено, что только часть спектральных особенностей континуального поглощения могут быть объяснены в рамках теории стабильных (связанных) димеров (СД). В результате анализа в работе [9] было высказано предположение, что эти дополнительные пики обусловлены субполосами *метастабильных* (квазисвязанных) димеров (МД), полная колебательно-вращательная энергия которых превышает энергию диссоциации димера. Это предположение было основано, с одной стороны, на сходстве этих континуальных пиков с сильно уширенным спектром мономера воды, с другой - на результатах молекулярно-статистического разделения парных состояний

молекул воды в фазовом пространстве [10,11], которые показали, в частности, что в водяном паре при комнатных температурах доля СД и МД воды должна быть примерно одинакова. Для проверки этой гипотезы нами были проведены измерения континуума водяного пара при нескольких температурах и определена доля метастабильных димеров на основе подгонки их модельного спектра к экспериментальному спектру континуума.

Эксперимент и определение континуума

Регистрация спектров поглощения водяного пара проводилась на Фурье-спектрометре Bruker IFS-125 HR со спектральным разрешением 0.01 cm^{-1} в диапазоне $1000\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$. В измерениях была использована многоходовая кювета с оптической системой зеркал Уайта, имеющая длину базы 0.8 м и обеспечивающая длину оптического пути до 40 м. Измерения проводились при температурах 288, 283, 278, 273, 268 и 264 К. Перед каждым измерением кювета откачивалась форвакуумным насосом, и регистрировалась базовая линия. Регистрация спектров проводилась с помощью МСТ приемника, охлаждаемого жидким азотом. В качестве источника излучения использовался глобар.

Для определения спектра континуального поглощения водяного пара из спектров высокого разрешения в полосах поглощения использовалась методика [8,9]. Согласно ей континуум определяется только в микроокнах прозрачности между спектральными линиями, где влияние погрешности знания параметров линий мономера воды на континуум минимально. Процедура исключения селективного вклада линий мономера основана на программе полинейного (“line-by-line”) расчета с использованием современной базы спектральных параметров линий HITRAN-2012 [12] и UCL [13].

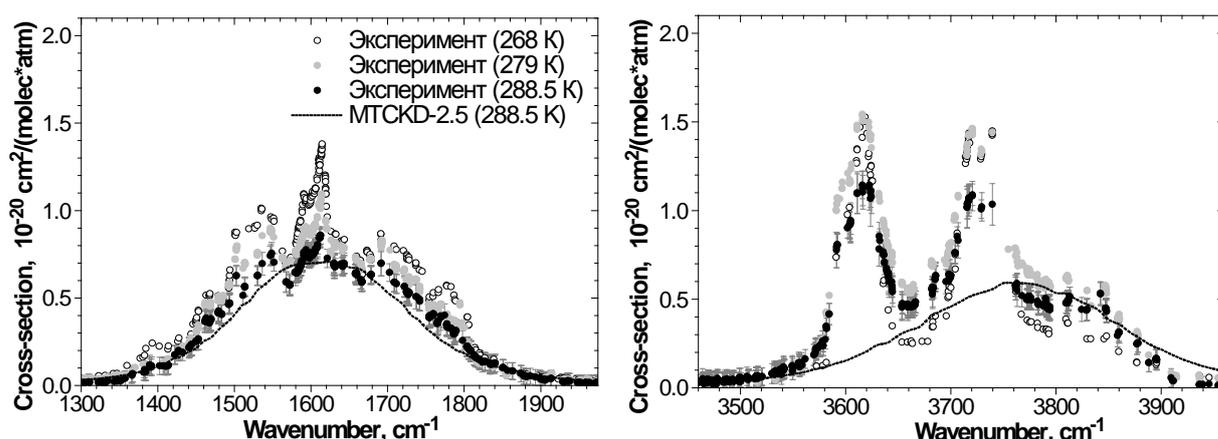


Рисунок 1. Пример спектров континуального поглощения чистого водяного пара в полосах 1600 и 3600 cm^{-1} , полученных в данной работе из Фурье-спектров высокого разрешения при нескольких температурах. Для температуры 288.5 K (15.35 C) показана погрешность восстановления. Для сравнения также показана модель континуума MTCKD-2.5 [15].

Вклад каждой линии H_2O вычитается из экспериментального спектра в пределах 25 cm^{-1} от центра этой линии, используя стандартный контур Фойгта. Выбор микроокон с наименьшей погрешностью восстановления континуума проводился по ряду критериев на основе специальной программы. Как было показано ранее [7-9], получаемые в итоге спектральные особенности (пики) континуума в полосах (рис. 1) имеют сильную отрицательную температурную зависимость и квадратичную зависимость от давления H_2O .

Определение доли С- и М-димеров

Для моделирования спектров стабильных димеров использовались интенсивности и центры колебательных полос димеров воды из аб-иницио расчетов Kjaergaard et al. [14], полученные на основе потенциала VPT2. Аналогично работе [9], спектр метастабильных димеров моделировался на основе параметров линий мономеров воды [12,13] с удвоенной интенсивностью и полушириной 10 cm^{-1} для каждой линии, что в силу слабой связи мономеров воды в МС димере и его очень коротким временем жизни является хорошим первым приближением.

Пример подгонки модельных спектров С- и М-димеров воды к экспериментальному континууму для двух исследованных полос поглощения показан на рис. 2. Подгоняемыми параметрами являлись константа димеризации (для стабильных димеров) и отношение статсумм стабильных и метастабильных димеров (см. [9]). Получено очень хорошее согласие суммарного спектра стабильных и метастабильных димеров с экспериментальным спектром континуума (рис. 2). Хорошее согласие получено и для других температур.

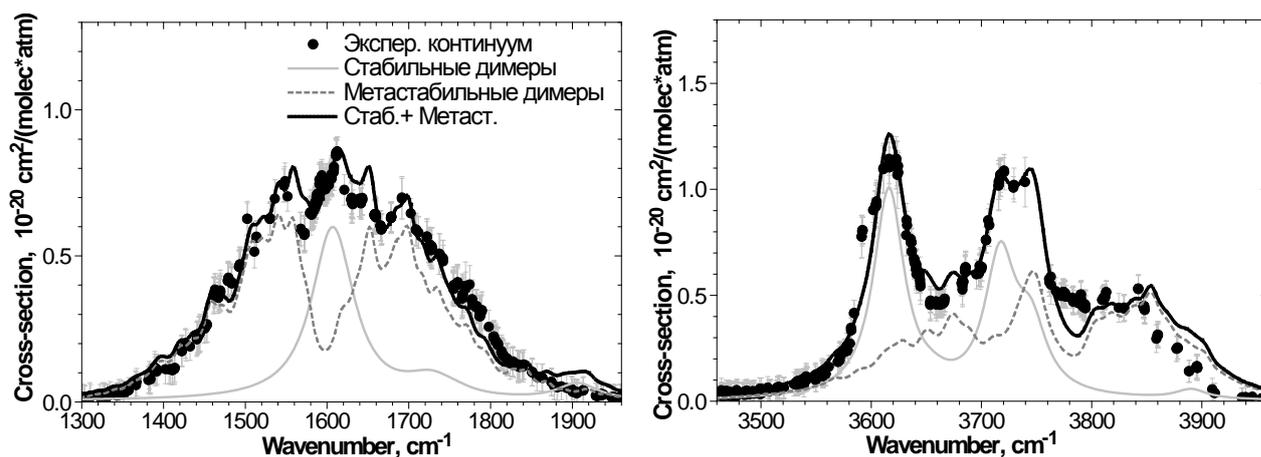


Рисунок 2. Пример подгонки модельных спектров стабильных и метастабильных димеров к спектру экспериментального континуума, полученного в данной работе при температуре 288.5 К.

Итогом такой подгонки стало экспериментальное спектроскопическое определение доли стабильных димеров воды в равновесном водяном паре в диапазоне температурах от 264 до 288 К. Полученные из подгонки значения константы димеризации и доли стабильных димеров в

исследованном диапазоне меняются в пределах соответственно $K_{\text{eq_bound}}(264\text{--}288\text{K}) = 0.04 - 0.025 \text{ атм}^{-1}$ и $Q_{\text{bound}}/Q_{\text{total}}(264\text{--}351\text{K}) = 0.35 - 0.25$.

На рис. 3 показано сравнение полученной из эксперимента доли СД с результатами теоретических расчетов [16,17]. Видно, что экспериментальные данные лежат ниже, чем теоретические расчеты. Это можно объяснить тем, что в расчетах [16,17] использовалось завышенное значение энергии диссоциации димера $\sim 1640 \text{ см}^{-1}$, что в полтора раза больше, чем известная сегодня с хорошей точностью величина 1105 см^{-1} [18]. При снижении глубины потенциальной ямы доля стабильных димеров должна падать. Хорошее качество подгонки модельных спектров СД и МД к экспериментальному континууму (рис. 2) и приемлемое согласие полученной в итоге доли стабильных димеров с результатами теоретических оценок этой величины, подтверждает гипотезу о совокупном вкладе стабильных и метастабильных димеров в континуум водяного пара внутри полос.

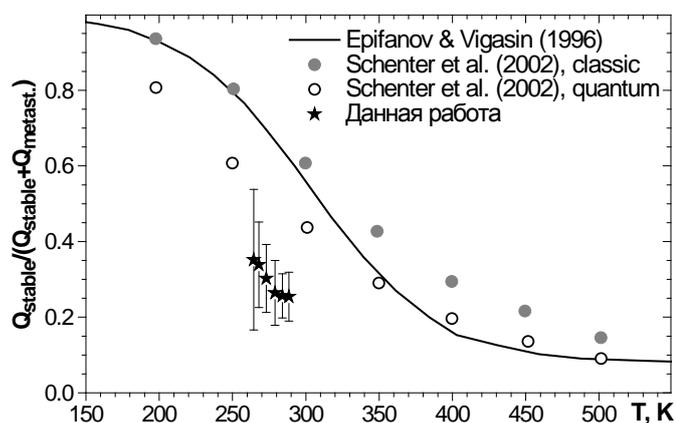


Рисунок 3. Доля метастабильных димеров, полученная из подгонки модельных спектров С и М димеров к спектру экспериментального континуума при разных температурах. Для сравнения показаны результаты теоретических оценок Epifanov и Vigasin [16] и Schenter и др. [17].

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных научных исследований П.10.3.8 (проект ФНИ № 01201354620) и гранта РФФИ 13-05-00382.

Цитируемая литература

- [1] Vaida V., Daniel J., Kjaergaard H., et al. // Quart. J. Royal Meteorol. Society. 2001. V. 127. P. 1627–43.
- [2] Shine K., Ptashnik I., Rädcl G. // Surveys in Geophysics. 2012. V. 33. P. 535-55.
- [3] Ma Q., Tipping R., Leforestier C. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. 124313.
- [4] Bogdanova Ju.V., Rodimova O.B. // J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transfer. 2010. V. 111. P. 2298–2307.
- [5] Scribano Y., Leforestier C. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. 234301.
- [6] Tretyakov M., Serov E., Koshelev M., Parshin V., Krupnov A. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. 093001(4).
- [7] Paynter D., Ptashnik I., Shine K., Smith K. // Geophys. Res. Lett. 2007. V. 34. L12808.

- [8] Ptashnik I. // *J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transfer*. 2008. V. 109. P. 831-52.
- [9] Ptashnik I., Shine K., Vigasin A. // *J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transfer*. 2011. V. 112. P. 1286-303.
- [10] Vigasin A. // *Infrared Phys.* 1991. V. 32. P. 461–70.
- [11] Vigasin A. // In: Camy-Peyret C., Vigasin A. (eds), *Weakly interacting molecular pairs: unconventional absorbers of radiation in the atmosphere*. 2003. Kluwer, Netherlands. P. 23–47.
- [12] Rothman L., Gordon I., Babikov I., Barbe A., Chris Benner D. et al. // *J. Quant. Spectrosc. & Radiat. Transfer*. 2013. V. 130. P. 4-50.
- [13] Shillings A., Ball S., Barber M., Tennyson J., and Jones R. // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. V. 10. P. 23345–80.
- [14] Kjaergaard H., Garden A., Chaban G., Gerber R., Matthews D. and Stanton J. // *J. Phys. Chem. A*. 2008. V. 112. P. 4324-35.
- [15] Mlawer E., Payne V., Moncet J.-L. et al. // *Philos. Trans. Royal Soc. A*. 2012. V. 370. P. 2520-56.
- [16] Epifanov S., Vigasin A. // *Molecular Physics*. 1997. V. 90(1). P. 101-106.
- [17] Schenter G., Kathman S., and Garrett B. // *J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 106. P. 1557-66.

СРАВНЕНИЕ ПАРАМЕТРИЗАЦИЙ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «ВОДА-ВОЗДУХ» НА ПРИМЕРЕ ВЕСЕННЕГО ТЕРМОБАРА В ГЛУБОКОМ ОЗЕРЕ

Б. О. Цыденов¹, А. В. Старченко¹

¹Томский государственный университет, Томск, tsydenov@math.tsu.ru, starch@math.tsu.ru

Ключевые слова: термобар, коротковолновая и длинноволновая радиация, скрытое и чувствительное тепло

Работа посвящена сравнительному анализу моделей параметризации потоков скрытого и чувствительного тепла, длинноволновой радиации, рассчитанных на основе работ Goudsmit G.-H. [et al.] (2002), Hodges B. (1998), Ji Zh.-G. (2008), с использованием атмосферных данных метеостанции г. Камлупс (Канада) в период с 01.04.2001 по 10.05.2001 г. Проведено исследование влияния рассмотренных моделей на динамику распространения весеннего термобара в озере Камлупс методами математического моделирования.

Формирование течений в озере происходит при непрерывном взаимодействии водной массы с атмосферой. В связи с этим возникает проблема выбора параметризации атмосферных воздействий, правильно отражающей основные черты гидрометеорологического режима над озером. Теплообмен между озером и атмосферой осуществляется посредством радиационного и турбулентного потоков тепла [1]. Эти потоки играют важную роль на формирование термобара в весенне-летний период, так как они способствуют прогреву поверхностных слоёв озера до температуры максимальной плотности, близкой 4°C. Термобаром называется узкая зона в глубоком озере умеренных широт, в которой происходит погружение имеющей наибольшую плотность воды от поверхности до дна.

Обычно при численном воспроизведении термобара на свободной поверхности задается постоянный тепловой поток, соответствующий среднемесячному значению солнечной радиации (например, в работах [2, 3]). Цветова Е. А. [4] рассчитывает поток тепла, используя зависимость от горизонтальной координаты $Q(x)=c-d \sin(\pi x/L)$, где $c=167.3 \text{ Дж}/(\text{м}^2/\text{с})$ соответствует средним величинам за июнь ($d=0.002$, L – длина расчётной области). Для понимания влияния вариаций метеорологических условий на динамику термобара необходимо численное исследование с включением в негидростатическую модель параметризаций коротковолновой и длинноволновой радиации, потоков скрытого и чувствительного тепла.

В литературе встречаются различные экспериментальные и теоретические подходы определения компонентов тепловых потоков. В настоящей работе рассмотрены отличные друг от друга параметризации длинноволновой радиации, потоков скрытого и чувствительного тепла из работ Goudsmit G.-H. [et al.] [5], Hodges B. [6], Ji Zh.-G. [1].

Целью данной работы является сравнение параметризаций тепловых потоков [5, 6, 1], задаваемых на поверхности озера в комплексной негидростатической 2.5D модели, и анализ их влияния на характер развития термобара в озере Камлупс.

Негидростатическая математическая модель для воспроизведения гидродинамических

процессов в глубоком озере, учитывающая влияние силы Кориолиса, связанной с вращением Земли, и записанная в приближении Буссинеска, включает в себя уравнения неразрывности, количества движения, энергии, баланса солёности в озере [7]. Поглощение коротковолновой радиации рассчитывается по закону Бугера–Ламберта–Бэра [5]. В качестве уравнения состояния выбрано уравнение Чена–Миллера [8], принятое UNESCO.

Озеро Камлупс находится на юго-западе Канады в 340 км северо-восточнее Ванкувера и расположено между $50^{\circ}26' - 50^{\circ}45'$ с. ш. и $120^{\circ}03' - 120^{\circ}32'$ з. д. по течению реки Томпсон.

При проведении расчетов предполагается, что в начальный момент времени система находится в состоянии покоя и удовлетворяет заданным полям температуры и солёности. Начальное распределение температуры в озере Камлупс имеет постоянное значение, равное 2.4°C , в то время как температура воды в реке соответствует 3.6°C и растет на 0.2°C в день. Река Томпсон впадает в озеро со скоростью 0.01 м/с, минерализация воды в озере и в реке составляет 0.1 г/кг. Коэффициент поглощения проникающей в воду солнечной радиации – 0.3 м⁻¹.

В качестве атмосферных данных выступает информация из архива погодных условий метеостанции г. Камлупс ($50^{\circ}41'$ с.ш., $120^{\circ}20'$ з.д.) в период с 01.04.2001 по 10.05.2001 г. (<http://meteo.infospace.ru>). По имеющимся метеоданным о температуре воздуха, относительной влажности, атмосферном давлении, облачности, скорости и направления ветра вычислены значения длинноволновой радиации, потоков скрытого и чувствительного тепла по моделям Goudsmit G.-H. [et al.] (модель №1), Hodges B. (модель №2) и Ji Zh.-G. (модель №3) (см. рис. 1).

Длинноволновая радиация в период с 01.04.2001 по 10.05.2001 г. преимущественно отрицательна (см. рис. 1a), однако на 26-е расчетные сутки по всем трем моделям она принимает положительное значение: 6.0 Вт/м² – по модели №1, 26.1 Вт/м² – по моделям №2 и №3. Несмотря на то, что модель №1 дает заниженные значения (среднее значение составляет -66.5 Вт/м², она наиболее соответствует физике процесса, поскольку длинноволновая радиация всегда направлена на охлаждение озера [1, 5]. Диапазон вариации значений потока скрытого тепла на протяжении всего периода (см. рис. 1b) составляет $-188.3 - -0.25$ Вт/м² (по модели №1), $-133.6 - 0$ Вт/м² (по модели №2), $-130.1 - -2.9$ Вт/м² (по модели №3). Представленные на рис. 1c графики чувствительного теплового потока показывают достаточно хорошее согласование моделей в первой половине интервала времени. Однако на второй половине интервала (особенно с 24 по 28-е расчетные сутки) заметно расхождение моделей.

Из четырёх компонентов тепловых потоков солнечная (коротковолновая) радиация является наиболее важной, поскольку она приносит основной вклад в суммарную теплоотдачу. С 01.04.2001 по 10.05.2001 г. приток коротковолнового излучения в дневное время увеличивается до максимального значения 748.4 Вт/м² (см. рис. 1d) Общее тепловое воздействие на водную

поверхность озера складывается из всех четырёх компонентов тепловых потоков. Полный тепловой поток (рис. 1e) представляет собой коррекцию солнечной радиации (рис. 1d) тепловыми потоками скрытого и чувствительного тепла и длинноволновой радиации.

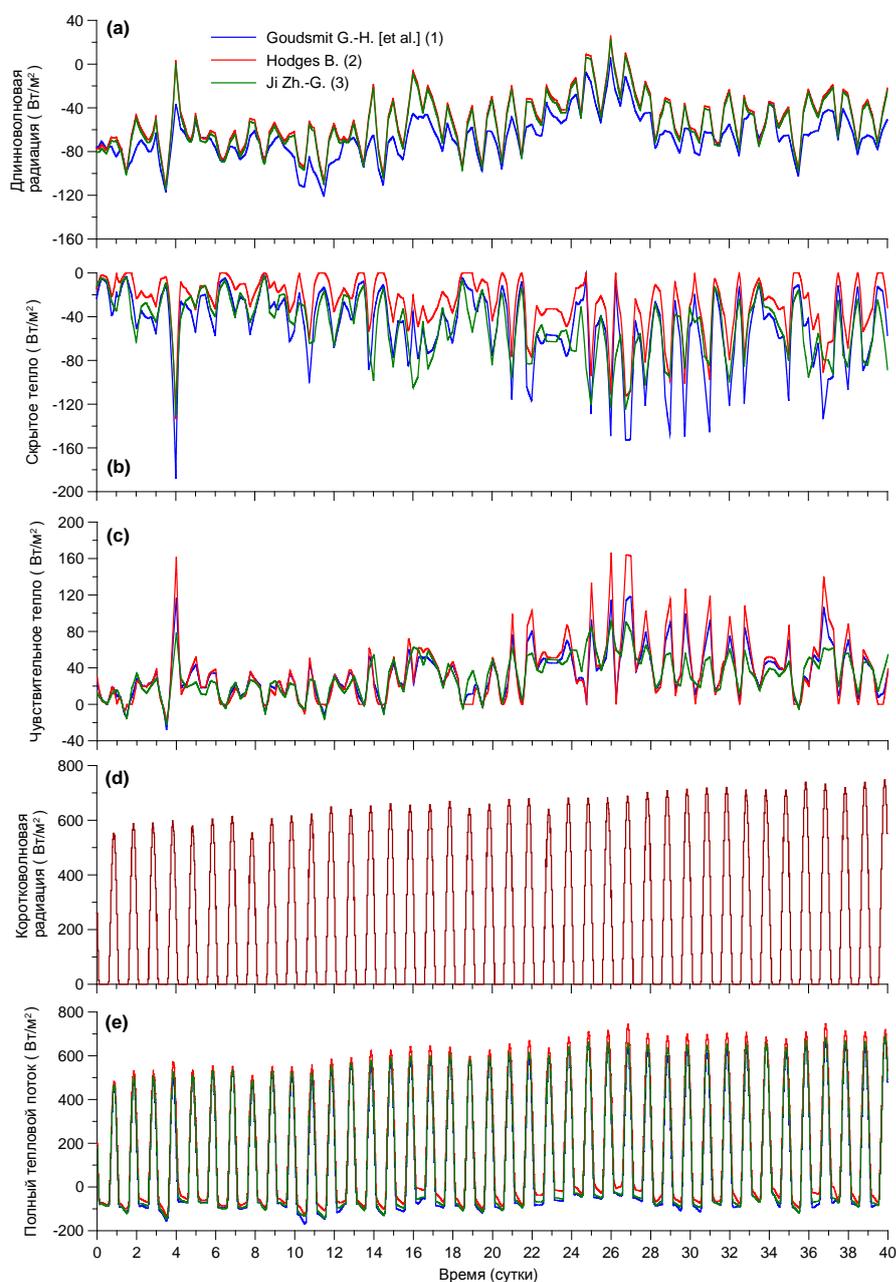


Рисунок 1 – Компоненты длинноволновой радиации (a), потоков скрытого (b) и чувствительного (c) тепла, коротковолновой радиации (d) и полного теплового потока (e) в период с 01.04.2001 по 10.05.2001 г. (время UTC)

По определению термобар возникает в том месте, где температура воды близка температуре максимальной плотности. Согласно положению температуры максимальной плотности на поверхности озера (см. рис. 2) термобар формируется после 4 расчетных суток. В начальной стадии (до 9-х расчетных суток) все 3 модели практически одинаково описывают процесс эволюции термобара. В области впадения реки ключевую роль играют

термогидродинамические характеристики притока, которые являются главной движущей силой. По мере удаления термобара от устья реки в центральную часть озера импульс и энергия притока начинают ослабевать, и усиливается влияние тепловых потоков, контактирующих с водной поверхностью. Графики горизонтального перемещения температуры максимальной плотности (рис. 2) показывают, что движение термобара в ночное время замедляется и останавливается. На второй половине интервала времени можно обнаружить и обратное перемещение ночью (в направлении к берегу).

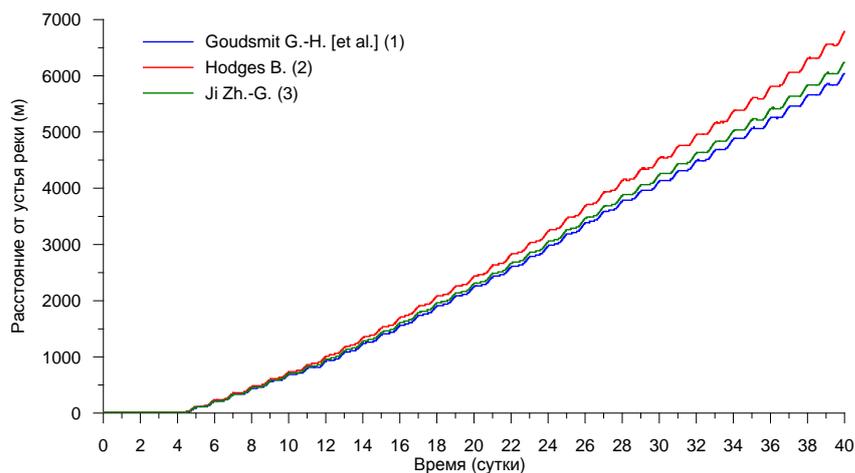


Рисунок 2 – Динамика горизонтального перемещения термобара на поверхности озера

Таким образом, можно заключить, что по модели №1 термобар распространяется с наименьшей скоростью. Высокие значения потоков скрытого и чувствительного тепла модели №2 способствуют интенсивному продвижению термобара в центральную часть озера. Результаты модели №2 носят промежуточный характер и более согласуются с результатами модели №1. Расхождение положения температуры максимальной плотности на поверхности озера на 40-е расчетные сутки по модели №1 и 2 составило 750 м, по модели №1 и 3 – 200 м.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки России (№ 5.628.2014/К).

Список литературы

1. Ji Z.-G. Hydrodynamics and Water Quality: Modeling Rivers, Lakes, and Estuaries. John Wiley & Sons, 2008. 676 p.
2. Holland P.R., Kay A., Botte V. Numerical modelling of the thermal bar and its ecological consequences in a river-dominated lake // J. Mar. Syst. 2003. V. 43. № 1-2, P. 61–81.
3. Lawrence S.P., Hogeboom K., Le Core H.L. A three-dimensional general circulation model of the surface layers of Lake Baikal // Hydrobiologia. 2002, V. 487, P. 95–110.
4. Tsvetova E.A. Effect of the Coriolis force on convection in a deep lake: numerical experiment // J. Appl. Mech. Tech. Phys. 1998. V. 39. № 4. P. 593–599.
5. Goudsmit G.-H., Burchard H., Peeters F., Wüest A. Application of k-ε turbulence models to enclosed basin: The role of internal seiches // J. Geophys. Res. 2002. V. 107. № C12. P. 23-1–23-13.
6. Hodges B. Heat budget and thermodynamics at a free surface: some theory and numerical implementation (revision 1.0c) ED 1300 BH. Center for Water Research, University of Western Australia. 1998. 14 p.
7. Цыденов Б.О., Старченко А.В. Численная модель взаимодействия систем «река – озеро» на примере весеннего термобара в озере Камлупс // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2013. № 5(25). С. 102–115.
8. Chen C.T., Millero F.G. Precise thermodynamic properties for natural waters covering only limnologies range // Limnol. Oceanogr. 1986. V. 31. № 3. P. 657–662.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АЭРОГЕЛЯ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ МЕТОДАМИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДсорбЦИИ АЗОТА И СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Т.М. Петрова¹, Ю.Н. Пономарев¹, А.А. Солодов¹, А.М. Солодов¹, О.В.Бакина^{2,3}, Е.А.

Глазкова^{2,3}, Н.В. Сваровская^{2,3}, А.С. Ложкомоев^{2,3}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, Томск, 634021, Россия

²Институт физики прочности и материаловедения СОРАН, Томск, 634021, Россия

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050,

Россия

tanja@iao.ru, yupon@iao.ru, asolodov@iao.ru, solodov@iao.ru, ovbakina@ispms.tsc.ru,

eagl@ispms.tsc.ru, nvsv@ispms.tsc.ru, asl@ispms.tsc.ru

Ключевые слова: аэрогель, нанопористые материалы, низкотемпературная адсорбция азота, Фурье-спектроскопия, уширение спектральных линий

Аннотация

Представлены результаты определения размера пор аэрогеля, синтезированного золь-гель методом без применения сверхкритической сушки. Показано, что каркас аэрогеля образован сферическими частицами оксидов алюминия и кремния. Распределение пор по размерам бимодальное с максимумами в области 5,5 нм и 77 нм.

Введение

В последнее время значительное внимание ученых обращено к аэрогелям благодаря их уникальным физико-химическим и оптическим свойствам. Поры в аэрогеле занимают около 90 % объема материала. Для создания прочного каркаса аэрогели синтезируют в жидкой фазе, а затем сушат в сверхкритических условиях. Однако авторам [1,2] удалось получить алюмосиликатные аэрогели без применения сверхкритических условий. Аэрогели диоксида кремния имеют низкую термическую стабильность пор, которые спекаются при температуре выше 600 °С, что ограничивает их применение при высоких температурах. Поэтому мы получали аэрогели $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ золь-гель методом с последующей докритической сушкой при 500 °С. В качестве предшественника алюминиевого золя использовали порошок бемита, полученный гидролизом нанопорошка алюминитридной композиции.

Благодаря высокому пропусканию в оптическом диапазоне, аэрогели представляют значительный интерес для исследования трансформации спектров поглощения молекул, находящихся в газовой фазе в их объеме, по сравнению с обычными условиями (см. [3,4] и ссылки в них).

Определение размера нанопор аэрогеля проводили методами низкотемпературной адсорбции азота и спектроскопии высокого разрешения. Они являются взаимодополняющими: метод низкотемпературной адсорбции корректно определяет поры размером от 2 до 40 нм; в работах было [3, 4] показано, что спектроскопический метод применим для диапазона пор от 20 до 200 нм. На меньших порах спектроскопический метод пока не тестировался, однако следует ожидать, что для пор, размер которых менее 10 нм, точность определения значительно снизится из-за сильного перекрытия контуров спектральных линий.

Синтез образца

Золь оксида кремния получали гидролизом тетраэтоксисилана в изопропиловом спирте. Золь оксида алюминия получали гидролизом электровзрывного нанопорошка алюмонитридной композиции в дистиллированной воде при 60 °С. Свежеприготовленный бемит пептизировали в растворе азотной кислоты до получения золя. Затем золи оксида кремния (90% об.) и оксида алюминия (10% об.) перемешивали, выдерживали в термостате при температуре 50 °С в течение 24 часов и сушили по методике, описанной в [1]. Аэрогель исследовали методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии (рис. 1).

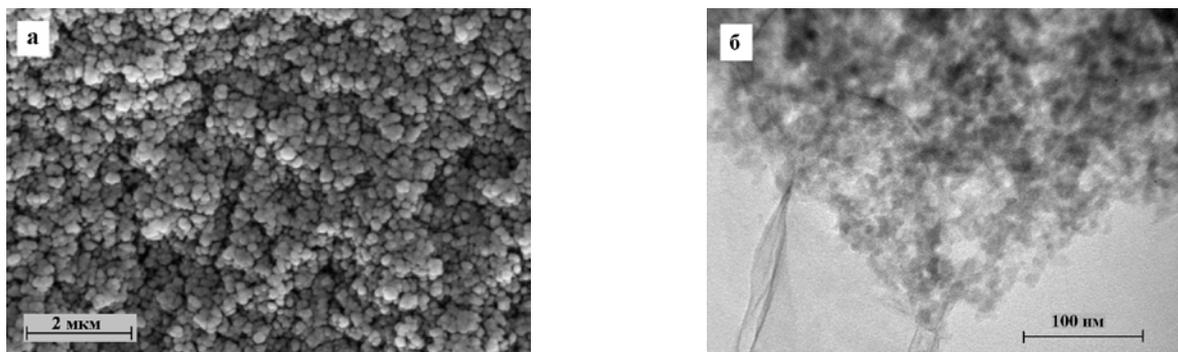


Рис. 1

СЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения аэрогеля

Установлено, что каркас аэрогеля образован сферическими агломератами размером 100-150 нм (рис. 1а), которые в свою очередь состоят из первичных частиц размером 10-20 нм (рис. 1б). Соответственно, пористая система аэрогеля образована как первичными частицами, так и сферическими агломератами частиц.

Определение размера пор по методу низкотемпературной адсорбции азота

Размер пор синтезированного аэрогеля определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора удельной поверхности «Сорбтометр М». Перед испытанием навеску образца термостатировали при 100 °С в течение 1 часа и остужали в токе

газа-носителя. Затем через адсорбер с размещенным в нем исследуемым образцом пропускали стационарный поток газовой гелий – азотной смеси с заданным составом. Определение размера пор выполняется анализатором автоматически. Проведенные исследования показали (рис. 2), что удельная поверхность аэрогеля составляет $470 \text{ м}^2/\text{г}$, размер пор находится в диапазоне 4-10 нм, максимум распределения пор по размерам приходится на 5,5 нм.

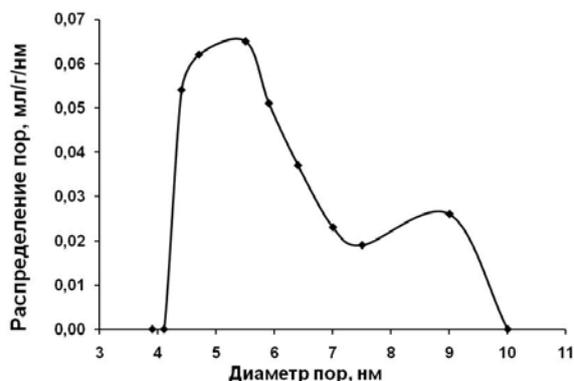


Рис. 2
Распределение пор по размерам для аэрогеля

Определение размера пор аэрогеля методом Фурье-спектроскопии

Определение размеров нанопор аэрогеля проводили по уширению спектральных линий CO, находящегося в их объеме. Измерения были выполнены на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR при комнатной температуре, давлении газа 4.9 мбар, со спектральным разрешением 0.005 см^{-1} в диапазоне $2000 - 2300 \text{ см}^{-1}$. В качестве источника излучения использовали глобар, сигнал регистрировался МСТ приемником.

Фрагмент зарегистрированного спектра показан на рис. 3, из которого видно, что спектральная линия образована двумя контурами - широким, соответствующим CO в нанопорах, и узким, соответствующим CO в промежутках между образцом аэрогеля и окнами кюветы. Обработку спектральных линий проводили с помощью контуров Фойгта. Лоренцевкая полуширина контура линии R(9) оксида углерода в нанопорах составляет 0.05 см^{-1} . Полуширины спектральных линий связаны с размером нанопор формулой:

$$\Gamma_{wall} = \frac{1}{2\pi c} \frac{A}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}},$$

где c – скорость света, A – площадь поверхности нанопоры, V – объем нанопоры, k_B – постоянная Больцмана, T – температура газа, m – масса молекулы газа. Согласно данной формуле размер пор составляет 77 нм. Более подробно спектроскопическая методика определения нанопор описана в работах [3, 4].

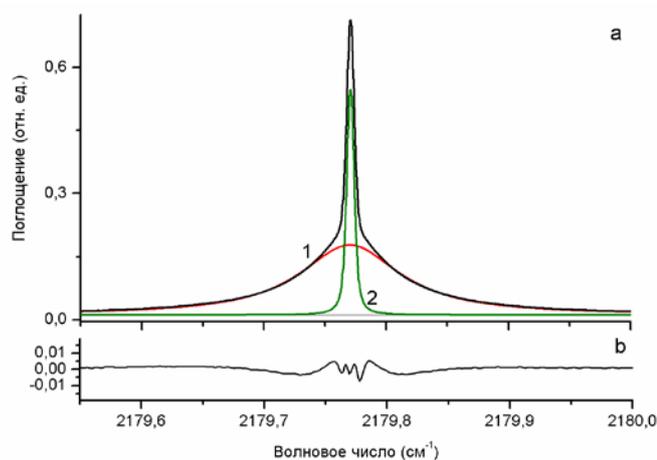


Рис. 3

Обработка спектральной линии оксида углерода R(9). (a) – Подгонка контуров Фойгта к экспериментальным данным, соответствующих поглощению оксида углерода в нанопорах аэрогеля (1) и в промежутках между образцом и окнами кюветы (2). (b) – Расхождение между экспериментальными данными и подгонкой.

Заключение

В результате проведенных измерений установлено, что каркас аэрогеля, синтезированного с добавлением 10 % об. золя бемита, образован сферическими частицами $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ размером 10-20 нм. Пористая система аэрогеля представлена порами размером 5,5 нм и 77 нм. Данные, полученные по низкотемпературной адсорбции азота и рассчитанные из спектроскопических измерений, взаимно дополняют друг друга и позволяют адекватно охарактеризовать пористую систему образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (идентификатор проекта RFMEFI57814X0002).

Литература:

1. P.R. Aravind, P. Mukundan, P. K. Pillai, K.G.K. Warriar. Mesoporous silica–alumina aerogels with high thermal pore stability through hybrid sol–gel route followed by subcritical drying // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2006. V. 96. I. 1-3. P. 14-20.
2. B.E. Yoldas, M.J. Annen, J. Bastaph. Chemical engineering of aerogel morphology formed under nonsupercritical conditions for thermal insulation // *Chem. Mat.* 2000. V. 12. I. 8. P. 2475-2484.
3. Т. М. Петрова, Ю. Н. Пonomarev, А. А. Solodov, А. М. Solodov, А. Ф. Danilyuk. Spectroscopic Nanoporometry of Aerogel // *JETP Letters.* 2015 V. 101. № 1. P. 65–67.
4. T. Svensson, E. Adolfsson, M. Burrese, R. Savo, Can Xu, D. S. Wiersma, S. Svanberg. Pore size assessment based on wall collision broadening of spectral lines of confined gas: experiments on strongly scattering nanoporous ceramics with fine-tuned pore sizes // *Appl. Phys. B.* 2013. V. 110. I. 2. P. 147-154.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛОСЫ (301)-(000) D₂O В ОБЛАСТИ 10200 – 10450 СМ⁻¹

Л.Н. Сеница¹, В.И. Сердюков¹, А.П. Щербаков¹, А.С. Сергеева², М.О. Михеенко²

¹ *Институт оптики атмосферы имени В.Е. Зуева СО РАН*

² Национальный исследовательский Томский государственный университет

Ключевые слова: Фурье-спектроскопия, спектры поглощения водяного пара, центры спектральных линий, интенсивности молекулы D₂O.

Проведены исследования колебательно-вращательного спектра поглощения молекулы D₂O в области 10200 - 10450 см⁻¹. Спектр зарегистрирован на Фурье-спектрометре IFS-125M с разрешением 0,05 см⁻¹. Для измерений использовалась многоходовая кювета системы Уайта длиной 24 м. В качестве источника излучения применялся светодиод EDEI-1LS3-R. Отношение сигнал/шум составило около 10⁴. Из подгонки к экспериментальным данным методом наименьших квадратов были определены параметры спектральных линий - центры и интенсивности. В результате анализа спектра был получен список линий, содержащий более 200 линий полосы (301) - (000).

Введение

Молекула воды - одна из самых важных молекул, знание ее физических характеристик необходимо для понимания ее роли во многих природных процессах и явлениях. Знание спектроскопических характеристик водяного пара применяется в различных областях науки.

Колебательно - вращательная структура молекулы, в том числе изотополога D₂O, необходима для уточнения внутри - молекулярной потенциальной функции, об энергетических уровнях, взаимодействиях молекулы с окружающими частицами и др.

Спектр D₂O в области 10 200–10 440 см⁻¹ был исследован в статье [1] при давлении 2352 Па, длине оптического пути 105м, спектральном разрешении 0.02 см⁻¹. Были зарегистрировано свыше 200 колебательно-вращательных линий со значением вращательного квантового числа меньше J =13, принадлежащих колебательно-вращательных полос, принадлежащие 4ν полиаде. Были зарегистрированы полосы. Невысокое отношение сигнала к шуму (S/N)=1/100 не позволило зарегистрировать более слабые линии и измерить интенсивности линий.

Цель настоящей работы - исследовать спектр D₂O в области 10200-10450 см⁻¹ с более высокой чувствительностью и измерить интенсивности линий полосы (301)-(000).

Эксперимент

В ходе исследования спектра поглощения HDO был проведен ряд измерений: регистрация спектров поглощения смеси H₂O, D₂O и HDO (в соотношении концентраций 25:25:50%) и отдельно паров H₂O и D₂O. Измерения проводились на фурье спектрометре Bruker IFS-125M с многоходовой кюветой (МХК), которая выполнена по схеме Уайта в модификации Бернштейна и Герцберга [2]. В качестве источника излучения применялся светодиод (LED) EDEI-1LS3-R. Подробное описание спектрометра приведено в [3,4]. Измерения давления напускаемых паров выполнялись с помощью датчика давления АИР-20М с погрешностью порядка 0,1%. Стабилизация температуры с погрешностью лучше, чем 1К, проводилась кондиционером Midea MSE-24HR. Отношение сигнал шум составило 10⁴. В Таблице 1 показаны экспериментальные условия, при которых проводилась регистрация спектра.

Таблица 1. Условия регистрации спектров паров воды в области 0.97 мкм

Разрешение	0.05см ⁻¹
Диафрагма	1.4 мм
Функция аподизации	Triangular
Длина оптического пути	2400 см
Температура	24°C ± 1°C
Число сканов	8960
Светодиод	EDEI-1LS3-R
Общее время измерений	2 суток
Давление паров смеси H ₂ O, D ₂ O и HDO	27 мбар

На рис. 1 показан измеренный спектр поглощения D2O в области 0.95 мкм. На рисунке можно видеть участок спектра со слабыми линиями в области 10200...10450 см⁻¹, которые хорошо определяются с помощью используемой методики.

Калибровка частотной шкалы проводилась с помощью центров линий H₂O из работы [5]. Обработка экспериментального спектра проводилась с использованием программного пакета Wxspе [6]. Подгонка параметров спектральных линий к экспериментальным данным производится с использованием метода регуляризации. Программа способна выполнять автоматический поиск пиков, с использованием методов теории распознавания образов. В качестве модельного контура для подгонки был выбран контур Фойгта. При расчетах учитывалась аппаратная функция треугольного вида с шириной 0.05 см⁻¹.

В результате анализа спектра в рассматриваемом диапазоне было найдено более 200 линий с интенсивностями от 2·10⁻²⁶ см/молекула до ·10⁻²⁴ см/молекула. Впервые была получена новая

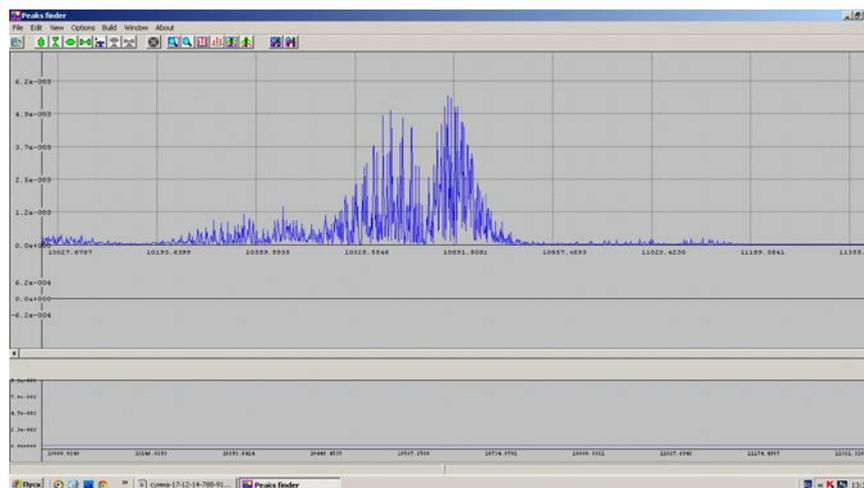


Рис.1 Экспериментальный спектр пропускания D2O в области от 10200 см^{-1} до 10450 см^{-1}

экспериментальная информация по интенсивностям спектральных линий в области 10200-10450 см^{-1} . Идентификация экспериментальных переходов проводилась с использованием синтетического спектра работы [5]. В итоге был сгенерирован лайн-лист, содержащий переходы молекулы D_2O в области 10200-10450 см^{-1} . Сравнение измеренных центров и интенсивностей линий с расчётными приведены на рис 2,3.

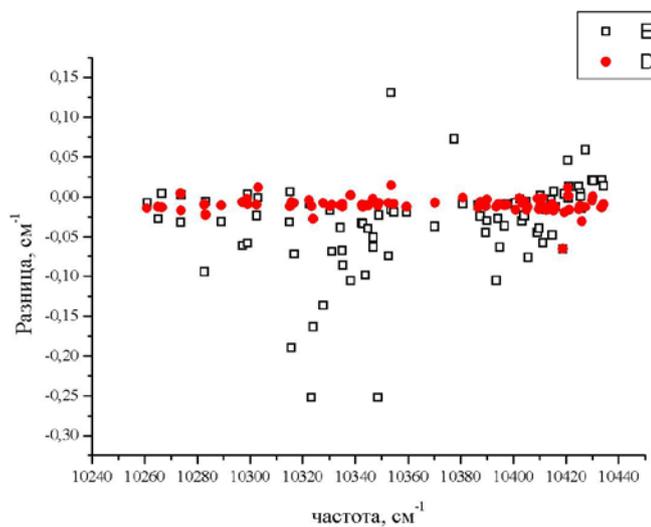


Рис.2. Разница между экспериментальными центрами линий, измеренными в настоящей работе, с данными [1] и расчетными значениями [5]

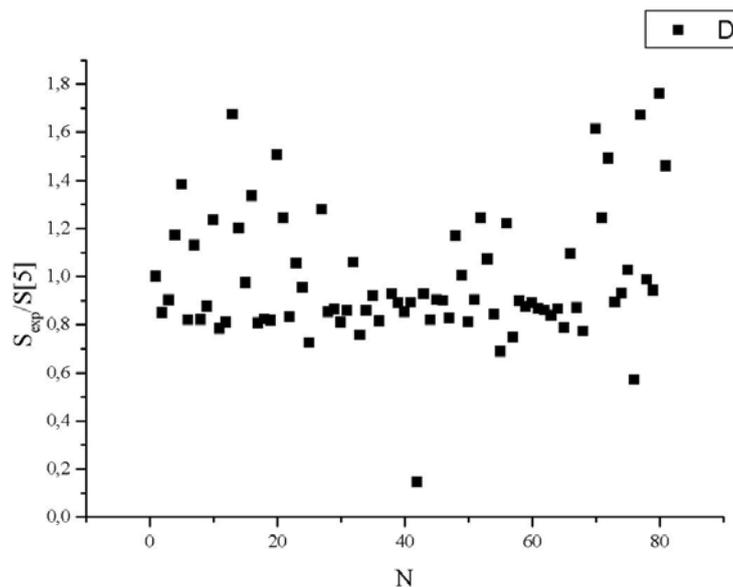


Рис.3. Отношение измеренных интенсивностей линий к рассчитанным [5]

Заключение

Использование светодиодной фурье спектроскопии позволило измерить центры и интенсивности слабых спектральных линий молекулы D₂O в области 0,97 мкм. В результате анализа спектра были определены параметры спектральных линий, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными [1] и расчетными данными [5]. Полученные в работе новые экспериментальные данные по центрам и интенсивностям спектральных линий в области 10200-10450 см⁻¹ могут быть использованы для уточнения имеющихся данных по поглощению D₂O.

Работа выполнена при поддержке Программа ФИ СО РАН № П.10.1, проект П.10.1.1 и Программа ФИ ОФН РАН № 3.9. Проект 3.9.6.

Список литературы

- 1/Ulenikov
2. Bernstein H., Herzberg G. Rotation-vibration spectra of diatomic and simple polyatomic molecules with long absorbing paths.//J Chem Phys 1948;V.16:30-8.
3. Сердюков В.И., Синица Л.Н., Васильченко С.С., Воронин Б.А. Высокочувствительная Фурье-спектроскопия в высокочастотной области с небольшими многоходовыми кюветами. // Оптика атмосферы и океана. 2013. Т. 26. № 3. С. 240-246.
4. Serdyukov V.I., Sinitza L.N., Vasil'chenko S.S. Highly Sensitive Fourier Transform Spectroscopy With Led Sources, //J.Mol.Spectrosc. V.290, № 1, P.13-17 (2013)

5. <http://spectra.iao.ru/>

6. Kruglova, T. V.; Shcherbakov, A. P. Automated line search in molecular spectra based on nonparametric statistical methods: Regularization in estimating parameters of spectral lines.// Optics and Spectroscopy. 2011. V.111 N 3, PP. 353-356.

УШИРЕНИЕ ЛИНИЙ ВОДЯНОГО ПАРА ДАВЛЕНИЕМ АЗОТА В ОБЛАСТИ 12411-12421 CM^{-1}

Сердюков В.И., Сеница Л.Н., Щербаков А.П., Дударёнок А.С., Лаврентьева Н.Н.

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН

634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

sln@asd.iao.ru, lnn@iao.ru, osip0802@sibmail.com

Ключевые слова: оптико-акустический метод, полуэмпирический метод, уширение линии.

Для исследования влияния колебательного возбуждения на процессы взаимодействия молекул водяного пара (колебательные зависимости уширения, сдвига линий, интерференция линий) необходимы высокоточные измерения и расчеты параметров уширения в высокочастотной области спектра.

Исследования контуров спектральных линий H_2O , не искажённых аппаратной функцией спектрометра, были проведены на лазерном оптико-акустическом спектрометре. Оптико-акустическая (ОА) спектроскопия основана на эффекте, открытом в 1881 г. и проявляющемся в виде пульсаций давления газа в замкнутом объеме при поглощении модулированного на звуковой частоте излучения [1]. Когда импульсное оптическое излучение проходит через кювету, содержащую поглощающее вещество (в нашем случае молекулярный газ), последнее нагревается из-за поглощения. Нагрев газа в закрытом объеме оптико-акустической ячейки производит импульс давления Δp , регистрируемый высокочувствительным микрофоном, сигнал которого пропорционален энергии оптического излучения W и коэффициенту поглощения газа $k(\nu)$.

Амплитуда импульса давления при возбуждении молекулярного газа в цилиндрической ячейке с длиной $l \gg r$ (r - радиус ячейки) равна [1]:

$$\Delta p = (\alpha - 1) k(\nu)(l/V) W F(W_{VT}, W_\theta, W_d), \quad (1)$$

где α - адиабатическая постоянная, F - функция, зависящая от скорости процессов передачи колебательно-трансляционной энергии (W_{VT}), термической релаксации (W_θ), диссипации колебательной энергии (W_d), V - объем оптико-акустической ячейки.

В двухканальном оптико-акустическом спектрометре использовался одномодовый лазер на сапфире с титаном, генерирующий в области 11300-12800 cm^{-1} непрерывное излучение мощностью 1Вт с шириной спектра 50 кГц. Пороговая чувствительность спектрометра к поглощению составила $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$. Описание спектрометра приведено в работах [2,3].

Использование двух оптико-акустических приёмников позволило исключить процедуру калибровки при измерении уширения линий при вариации давления. Сигнал оптико-акустического приёмника прямо пропорционален коэффициенту поглощения среды, в отличие

от спектрофотометрического метода, сигнал которого пропорционален коэффициенту пропускания среды. Измерение положений центров линий с погрешностью менее 10^{-3} см^{-1} и калибровка длины волны осуществлялась с помощью Фурье-спектрометра “Bruker DA 003”.

С помощью оптико-акустического спектрометра исследованы уширения линий поглощения паров H_2^{16}O давлением азота, аргона и самоуширение в области $12411\text{-}12421 \text{ см}^{-1}$ с пороговой чувствительностью к поглощению 10^{-8} см^{-1} . Давление водяного пара варьировалось в пределах $125\text{...}2566 \text{ Па}$, а давление уширяющего газа - в диапазоне $0\text{...}39290 \text{ Па}$. На Рисунке 1 приведено уширение линии $12415,19 \text{ см}^{-1}$ водяного пара давлением азота.

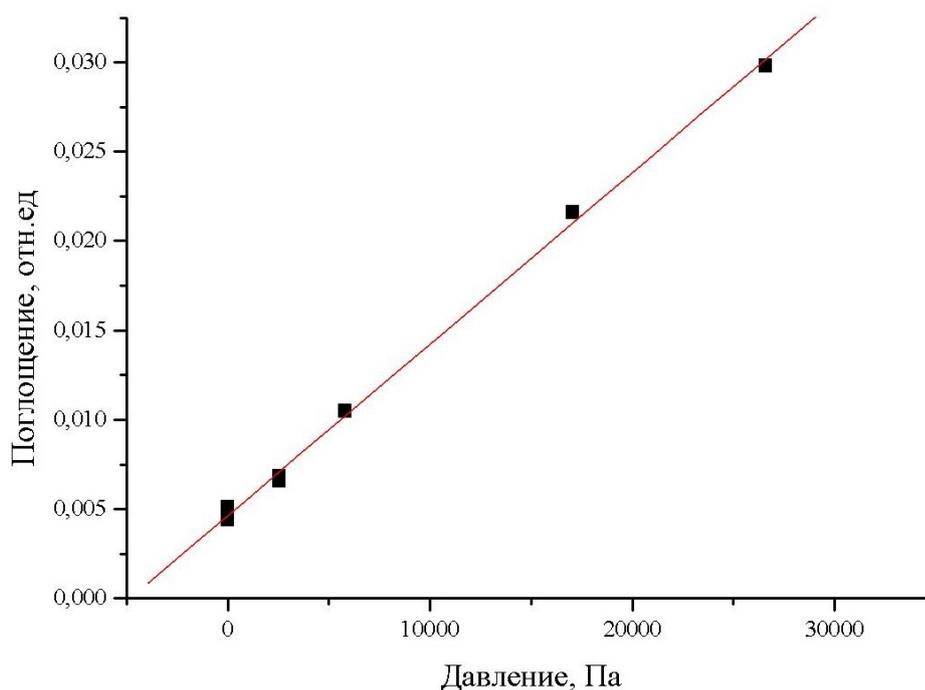


Рис.1. Уширение линии H_2O $12415,19 \text{ см}^{-1}$ давлением азота, измеренное на лазерном ОА-спектрометре

Для расчетов полуширин линий использовался разработанный в ИОА СОРАН базирующийся на ударной теории полуэмпирический метод [4]. Ранее вычисления параметров контура линий проводились с волновыми функциями, определенными с применением метода эффективных Гамильтонианов [5-9]. Мы использовали полуэмпирический подход в сочетании с этим методом для вычислений параметров контура линий и коэффициентов их температурной зависимости в следующих работах [7-9]. Однако метод эффективных вращательных гамильтонианов для расчета уровней энергии и матричных элементов дипольного момента, необходимых при вычислении полуширин и сдвигов линий, дают возможность получать параметров контура линий только до 16000 см^{-1} . Поэтому нами совместно с коллегами из Лондона (University College London) был разработан подход, в котором все

внутримолекулярные эффекты учитываются на основе точных волновых функций и уровней энергии, полученных в высокоточных вариационных расчетах Теннисона [10]. Вышеизложенный подход позволил существенно расширить диапазон вычислений параметров контура и коэффициентов их температурной зависимости до 25000 см^{-1} .

Детально полуэмпирический метод описан в [4], здесь мы приводим лишь краткое описание. Согласно полуклассической ударной теории полуширина спектральной линии, связанной с переходом $i \rightarrow f$, может быть выражена в следующем виде

$$\gamma_{fi} = A(f, i) + \sum_l \sum_{i'} D^2(ii'|l) P_l^A(\omega_{ii'}) + \sum_l \sum_{f'} D^2(ff'|l) P_l^A(\omega_{ff'}) \quad (2)$$

Здесь $A(i, f) = \frac{n}{c} \sum_r \rho(r) \int_0^\infty v dv b_0^2(v, r, i, f)$ - обычное слагаемое теории Андерсона [11],

обусловленное прерыванием ($b_0(v, r, i, f)$ - параметр прерывания); n - плотность возмущающих молекул, $\rho(r)$ - заселенности уровней буферной молекулы, v - относительная скорость сталкивающихся молекул. Силы переходов $D^2(ii'|l)$ и $D^2(ff'|l)$, относящиеся к каналам рассеяния $i \rightarrow i', f \rightarrow f'$, зависят только от свойств поглощающей молекулы и включают только внутримолекулярные эффекты. Члены с $l=1$ относятся к переходам дипольного типа, $l=2$ соответствует квадрупольным переходам основной молекулы. Коэффициенты разложения $P_l^A(\omega_{ii'})$, известные как функция прерывания или функция эффективности, зависят от свойств поглощающей и возмущающей молекул. Они зависят от межмолекулярного потенциала, траектории движения сталкивающихся молекул, структуры энергетических уровней и волновых функций возмущающей молекулы. Эти параметры могут рассматриваться как функции эффективности для данного канала рассеяния. $P_l^A(\omega_{ii'})$ - плавно меняющаяся функция, поэтому корректирующий множитель вводится к этой функции, не меняя член $D^2(ii'|l)$, описывающий динамику поглощающей молекулы:

$$P_l(\omega) = P_l^A(\omega) C_l(\omega), \quad (3)$$

где $P_l^A(\omega)$ - функция эффективности в приближении Андерсона. Вычисления параметров контура линий для случая $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ были проведены с поправочным фактором, взятым как j -зависимость функции эффективности:

$$P_l(\omega_{ff'}) = P_l^A(\omega_{ff'}) \left[c_1 / (c_2 \sqrt{j_f} + 1) \right] \quad (4)$$

Здесь c_1, c_2 - параметры, определяемые из подгонки к экспериментальным значениям.

В случае столкновений $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$, главный вклад в уширение и сдвиг дает взаимодействие между дипольным моментом водяного пара и квадрупольным моментом молекулы буферной молекулы. Кроме того, мы учитываем электростатические взаимодействия более высоких порядков, а также индукционное и дисперсионное взаимодействия. Вклад квадруполь-квадрупольных взаимодействий (который меньше, чем 5 %) учитывался при использовании метода Гамильтониана Уотсона.

Вычисленные полуширины линий сравнивались с экспериментальными значениями, результаты представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты уширения линий H_2O давлением азота.

Частота, см^{-1}	Верхние	Нижние	$\gamma^{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}\text{атм}^{-1}$	$\gamma^{\text{расч}}, \text{см}^{-1}\text{атм}^{-1}$
	$v_1 v_2 v_3 J K_a K_c$	$v_1 v_2 v_3 J K_a K_c$		
12411,39	0 1 3 5 1 4	0 0 0 6 1 5	0.114(2)	0.1164
12412,20	2 1 1 6 2 4	0 0 0 5 0 5	0.107(3)	0.1175
12413,96	3 1 0 6 5 2	0 0 0 5 4 1	0.087(1)	0.0727
12414,19	0 8 0 6 3 4	0 0 0 5 4 1	0.072(2)	0.0728
12414,61	3 1 0 6 5 1	0 0 0 5 4 2	0.076(2)	0.0719
12415,19	0 1 3 5 2 4	0 0 0 6 2 5	0.097(2)	0.0998
12420,48	2 1 1 5 3 3	0 0 0 4 1 4	0.102(2)	0.1061

Работа выполнена при поддержке программы РАН 3.9 «Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения» и Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 14-02-31085).

Литература

1. Антипов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов. Новосибирск, Наука, 1984. 128 с.
2. V. Lazarev, Yu. Ponomarev, Jia-Xian Han, Lu-Yuan Hao and Qing-Shi Zhu, The Photo - Acoustic Spectrometer with Ti: Sapphire Laser SPIE Proceedings, v.3909, p.242-246, 1997.
3. В.В. Лазарев, Т.М. Петрова, Л.Н. Синица, Кинг-Ши Цу, Я-Ксианг Хан, Лу-Юан Хао Спектр поглощения HD^{16}O в области 0,7 мкм // Оптика атмосф. и океана 1998, т.11, № 9, С. 949-952.
4. A.Bykov, N.Lavrent'eva, and L.Sinitsa, Semiempiric approach for the line broadening and shifting calculation // Mol. Phys., 102, 1706-1712 (2004)
5. Lynch R.and Gamache R.R., and Neshyba S.P. Fully complex implementation of the Robert-Bonamy formalism: halfwidths and line shifts of H_2O broadened by N_2 . // J.Chem.Phys. 1996. V. 105. P. 5711-5721.
6. Gamache R.R., Lynch R., Plateaux J.J., and Barbe A. Halfwidths and line shifts of water vapor broadening by CO_2 : measurements and complex Robert-Bonamy formalism calculations. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 57, 485-496 (1997).
7. Valentin A., Claveau Ch., Bykov A., Lavrentieva N., Saveliev V., Sinitsa L. The Water Vapor v_2 Band Lineshift coefficients Induced by Nitrogen Pressure. // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 198. P. 218-229.

8. Zéninari V., Parvitte B., Courtois D., Lavrentieva N.N., Ponomarev Yu. N., Durry G. Pressure broadening and shift coefficients of H₂O due to perturbation by N₂, O₂, H₂ and He in the 1.39 μm region: experiment and calculations. // *Molecular Physics*. 2004. V. 102. P. 1697-1706.
9. Camy-Peyret C., Valentin A., Claveau Ch., Bykov A., Lavrentieva N., Saveliev V., Sinitsa L. Half-width temperature dependence of nitrogen broadened lines in the n₂ band of H₂O. // *J. Mol. Spectrosc.*, 224, 164-175 (2004).
10. Barber R.J., Tennyson J., Harris G.J. and, Tolchenov R.N. A high accuracy synthetic linelist for hot water. // *Mon. Not. R. Astr. Soc.*, 368, 1087-1094 (2006).
11. C.J.Tsao and B.Curnutte, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 2, 41-91 (1962).

Вращательные параметры колебательных состояний (210), (111), (012), (130), (031), (050) основной изотопической модификации H_2^{16}O .

Науменко О.В., Воронин Б.А., Быков А.Д.

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения РАН, 643021 Томск,
Россия Томск*

E-mail: olga@asd.iao.ru, yba@iao.ru, adbykov@rambler.ru

Ключевые слова: Спектроскопические параметры, H_2^{16}O , вторая гексада.

Исследование посвящено основной изотопической модификации, относящихся к резонансной полиаде $2\nu+\delta$ (8000-9500 cm^{-1}). Основные результаты работы – идентификация линий, обоснованная точными расчетами положений и интенсивностей, вращательные постоянные, колебательно-вращательные уровни энергии. В результате анализа определены резонансные взаимодействия, влияющие на энергетический спектр, получены наборы спектроскопических постоянных, позволяющие рассчитать спектр с точностью, близкой к точности эксперимента. Параметры могут быть использованы для разных приложений.

Спектр поглощения водяного пара в диапазоне 8000-9550 cm^{-1} содержит переходы на высоковозбужденные колебательные состояния $\{(210), (111), (012), (130), (031), (050)\}$, эти состояния образуют вторую гексаду взаимодействующих состояний – $2\nu+\delta$. Колебательное состояние (060), которое формально относится к первой декаде, из-за близости части колебательно-вращательных уровней энергии должно рассматриваться совместно с состояниями второй гексады.

Спектр водяного пара вблизи 1 мкм представляет интерес для атмосферных приложений, это диапазон был широко исследован в ряде экспериментальных и теоретических работ [1-7]. В [1-2] был зарегистрирован и исследован Фурье спектр высокого разрешения. Были определены значения для 441 уровня энергии, относящихся к колебательным состояниям второй гексады.

Можно также отметить работы Теннисона с коллегами [8-10] и работу томских авторов [11] посвященных исследованию данного диапазона. Но в этих работах проводилась только идентификация спектра, без восстановления спектроскопических параметров.

Колебательно-вращательные волновые функции, полученные в [3], были использованы в [4] для вычисления интенсивностей линий. Новые экспериментальные и теоретические исследования спектров водяного пара в широком спектральном диапазоне 8600-15000 cm^{-1} были опубликованы в работе [6,7], где представлен объединенный спектр,

который состоял из линий полученных из эксперимента, и линий, полученных из высокоточных *ab initio* расчетов.

В добавление к измеренным интенсивностям 1700 линий из [1,2], нами были определены интенсивности слабых линий по величине поглощения в пике. Спектр водяного пара (при естественном содержании изотопов) был зарегистрирован при давлении 17 Торр, с разрешением 0.012 см^{-1} и длине трассы 434 м. Детали измерений представлены в [1]. Новый спектр содержал около 2500 линий, точность определения интенсивности для средних линий составляет $\sim 10\text{-}20\%$, для слабых линий $\sim 50\%$.

Наряду с высокоточными *ab initio* расчетами Партриджа и Швенке (ПШ) [12] для идентификации линий были использованы наши собственные расчеты, проведенные на основе эффективного гамильтониана, включающего аппроксиманты Паде-Бореля [13]. Предсказания ПШ для центров линий данного диапазона находятся в пределах $0.01 - 0.2 \text{ см}^{-1}$. Несмотря на то, что средняя точность (около 0.05 см^{-1}) воспроизведения уровней энергии методом эффективных гамильтонианов, полученная после подгонки лучше, чем у ПШ, предсказательная способность нашего расчета, в среднем, хуже, чем расчет ПШ.

Необходимо заметить, что в настоящее время имеются новые *ab initio* расчеты интенсивностей линий водяного пара [14], более точные, чем [12].

В результате было идентифицировано около 2350 линий в анализируемом спектральном диапазоне. Из них 2135 линий были идентифицированы как линии основного изотопа H_2^{16}O , около 200 линий идентифицированы как H_2^{17}O и H_2^{18}O . Остальные линии были отнесены к полосе (210)-(000) HDO и “горячим” переходам (121)-(010) основного изотопа. Результирующий список содержит центры линий и интенсивности, полученные из эксперимента, интенсивности, вычисленные в нашей работе, и предсказанные интенсивности [12], также колебательно-вращательную идентификацию для каждой линии.

В результате идентификации спектра, были определены 247 новых уровней энергии второй гексады в добавление к 441 уровню определенному ранее в [1].

Стандартное отклонение составляет 0.05 см^{-1} , статистика разностей $\Delta = |E_{\text{ЭКС}} - E_{\text{ВЫЧ}}|$ следующая:

$0.00 \leq \Delta \leq 0.025$	48.1%	всех уровней
$0.025 < \Delta \leq 0.05$	30.2%	
$0.05 < \Delta \leq 0.075$	12.3%	
$0.075 < \Delta \leq 0.27$	9.4%	

Анализ спектра и решение обратных задач проводилось аналогично, как и для полиады 2ν [15]. Восстановлены из подгонки к экспериментальным уровням вращательные, постоянные для состояний второй гексады H_2^{16}O , эти данные представлены в таблице.

Таблица. Вращательные и центробежные постоянные колебательных состояний (111), (210), (012), (031), (130), (050) и (060) молекулы H_2^{16}O (см^{-1}).

	(031)	(111)	(130)	(210)
E	8373.8525	8807.000	8273.9756	8761.5820
A	38.75312(206)	28.71907(237)	40.87299(319)	29.31826(346)
B	14.95297(100)	14.417875(777)	14.82300(164)	14.30022(103)
C	8.69945(110)	8.811883(517)	8.57737134(156)	8.784721(639)
Δ_k	0.19225(162)	0.453269(165)·10 ⁻¹	0.310962(290)	0.537625(290)·10 ⁻¹
Δ_{Jk}	-0.179022(120)·10 ⁻¹	-0.82113(452)·10 ⁻²	-0.175946(168)·10 ⁻¹	-0.65740(677)·10 ⁻²
Δ_J	0.176380(267)·10 ⁻²	0.147082(203)·10 ⁻²	0.17437(298)·10 ⁻²	0.109302(256)·10 ⁻²
δ_k	0.267357(807)·10 ⁻¹	0.35834(170)·10 ⁻²	0.46351(147)·10 ⁻¹	0.280234(275)·10 ⁻²
δ_J	0.74607(229)·10 ⁻³	0.660074(162)·10 ⁻³	0.85419(930)·10 ⁻³	0.47152(366)·10 ⁻³
Hk	0.366918(731)·10 ⁻²	0.26717(403)·10 ⁻³	0.147935(114)·10 ⁻¹	0.4785(109)·10 ⁻³
HkJ	-0.497308851·10 ⁻³	-0.943489190·10 ⁻⁴	-0.839111202·10 ⁻³	-0.508967798·10 ⁻⁴
HJk	0.452441013·10 ⁻⁵		0.655332968·10 ⁻⁴	-0.813418466·10 ⁻⁶
HJ	0.156283262·10 ⁻⁵	0.828885886·10 ⁻⁶	0.157718354·10 ⁻⁵	
hk	0.292602091·10 ⁻²	0.123976957·10 ⁻³	0.695979553·10 ⁻²	0.351736683·10 ⁻⁴
hJk	-0.370539045·10 ⁻⁵		-0.600·10 ⁻⁵	
hJ	0.543926382·10 ⁻⁶	0.721113516·10 ⁻⁶	-0.738761450·10 ⁻⁶	
Lk	-0.564333101·10 ⁻⁵	-0.827608188·10 ⁻⁶	-0.177426906·10 ⁻³	-0.221405941·10 ⁻⁵
LkkJ		0.843843688·10 ⁻⁶	-0.238166072·10 ⁻⁵	
lk	-0.200023239·10 ⁻⁵	-0.894619474·10 ⁻⁷	0.171752407·10 ⁻³	0.558361584·10 ⁻⁶
lkJ	-0.178325582·10 ⁻⁵		-0.649368519·10 ⁻⁵	-0.232931235·10 ⁻⁶
IJk			0.141219893·10 ⁻⁵	
Pk	0.1252(118)·10 ⁻⁷		0.11900·10 ⁻⁵	
	(012)	(050)	(060)	
E	9000.1367	7542.52	8896.5	
A	28.23605(334)	73.9697(110)	105.7099(390)	
B	14.502586(998)	15.0	15.35	
C	8.82425(160)	8.520	8.38	
Δ_k	0.435834(193)·10 ⁻¹	0.272645(333)·10 ⁺¹	0.933401131·10 ⁺¹	
Δ_{Jk}	-0.72859(718)·10 ⁻²	-0.4061071·10 ⁻¹	-0.4978·10 ⁻¹	
Δ_J	0.169861(487)·10 ⁻²	0.2485882·10 ⁻²	0.23·10 ⁻²	
δ_k	0.19355(301)·10 ⁻²	0.6759224·10 ⁻¹	0.88·10 ⁻¹	
δ_J	0.60904(336)·10 ⁻³	0.5419061·10 ⁻³	0.104·10 ⁻²	
Hk	0.24528(406)·10 ⁻³	0.316	0.99	
HkJ	-0.492093956·10 ⁻⁴	-0.1158·10 ⁻²	-0.32092·10 ⁻²	
hk	0.344059552·10 ⁻⁴	0.180120192·10 ⁻¹	0.4·10 ⁻¹	
hJk	-0.558574246·10 ⁻⁵			
L _k		-0.120604645·10 ⁻²	-0.25·10 ⁻¹	
l _k	-0.108497444·10 ⁻⁶	-0.12·10 ⁻³		
P _k		0.475673745·10 ⁻⁵	0.18·10 ⁻²	

Работа выполнена при поддержке Программа ФИ СО РАН № П.10.1, проект П.10.1.1 и Программа ФИ ОФН РАН № 3.9. Проект 3.9.6.

Список литературы:

1. Mandin J.-Y., Chevillard J.-P., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. H_2^{16}O : Line positions and intensities between 8000 and 9500 cm^{-1} : the second hexade of interacting vibrational states {(050), (130), (031), (210), (111), (012)} // *Can. J. Phys.* 1988. V. 66. P. 997–1011.
2. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Rao K.N., Chen D.-W. Hoh Y.-S. Spectrum of water vapor between 8050–9370 cm^{-1} // *J. Mol. Spectrosc.* 1979. V. 75. P. 339–362.
3. Ulenikov O.N., Ushakova G.A. Analysis of H_2O molecule second hexade interacting vibrational states // *J. Mol. Spectrosc.* 1986. V. 117. P. 195–205.
4. Ulenikov O.N., Zhilaykov A. The second hexade of interacting vibrational states of the H_2^{16}O molecule: absolute line intensities between 8000 and 9500 cm^{-1} // *J. Mol. Spectrosc.* 1991. V. 146. № 1. P. 79–82.
5. Starikov V.I., Mikhailenko S.N. New analysis of experimental data for the second hexade {(050), (130), (031), (210), (111), (012)} of H_2^{16}O molecule interacting states // *J.Mol.Structure.* 1998. V. 449. P. 39–51.
6. Schermaul R., Learner R.C.M., Newnham D.A., Williams R.G., Ballard J., Zobov N.F., Belmiloud D., Tennyson J. The water vapor spectrum in the region 8600–15000 cm^{-1} : experimental and theoretical studies for a new spectral line database // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 208. P. 32–42.
7. Schermaul R., Learner R.C.M., Newnham D.A., Williams R.G., Ballard J., Zobov N.F., Belmiloud D., Tennyson J. The water vapor spectrum in the region 8600–15000 cm^{-1} : experimental and theoretical studies for a new spectral line database // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 208. P. 43–50.
8. Tolchenov R.N., Tennyson J. Water line parameters for weak lines in the range 7400–9600 cm^{-1} . *J. Mol. Spectrosc.* 2005. V.231. P.23–27.
9. Tolchenov R.N., Zobov N.F., Shirin S.V., Polyansky O.L., Tennyson J., Naumenko O., M. Carleer, P.-F. Coheur, S. Fally, A. Jenouvrier, A. C. Vandaele Water vapor line assignments in the 9250–26000 cm^{-1} frequency range. *J. Mol. Spectrosc.* 2005. V.233. P.68–76.
10. Tolchenov R.N., Tennyson J. Water Line Parameters from Refitted Spectra constrained by empirical upper state levels: study of the 9500–14500 cm^{-1} region. *Journal of Quantitative Spectroscopy Radiative Transfer.* 2008, V.109:P.559–568.
11. Petrova T., Poplavskii Y., Serdukov V., Sinitza L. Intracavity laser spectroscopy of high-temperature water vapour in the range 9390–9450 cm^{-1} . *Mol Phys* 2006. V.104. P.2692–2700.
12. Partridge H., Schwenke D. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive *ab initio* calculations and experimental data // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. № 11. P. 4618–4639.
13. Polyansky O.L. One-dimensional Approximation of the Effective Rotational Hamiltonian of the Ground state of the Water Molecule // *J. Mol. Spectrosc.* 1985. V. 112. № 1. P. 79–87.
14. Schwenke D., Partridge H. Convergence testing of the analytic representation of an *ab initio* dipole moment function for water: Improved fitting yields improved intensities // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 6592–6597.
15. Быков А.Д., Наumenko О.В., Щербачев А.П., Синица Л.Н., Воронин Б.А. Идентификация и моделирование спектра поглощения молекулы H_2^{16}O в диапазоне 5750–7965 cm^{-1} . // *Оптика атмосферы и океана.* 2004. Т. 17. № 12. С. 1057–1065.

Анализ коэффициента самоуширения SO_2

Б.А.Воронин^{1,2}, Ф.А. Лаврентьев¹, С. С. Касаткин²

1 Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения РАН, 643021 Томск, Россия

2 Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия

E-mail: yba@iao.ru

Исследование посвящено параметрам самоуширения основной изотопической модификации SO_2 . Предложена формула описывающая зависимость самоуширения от вращательного квантового нижнего уровня Ka'' . Проведено сравнение с оценками самоуширения из БД HITRAN.

Ключевые слова: SO_2 , коэффициент самоуширения,

Оксид серы(IV) (диоксид серы, сернистый газ) — SO_2 . В нормальных условиях представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом (запах загорающейся спички). Под давлением сжижается при комнатной температуре. Растворяется в воде с образованием нестойкой сернистой кислоты SO_2 — один из основных компонентов вулканических газов [1].

SO_2 входит в состав атмосферы Земли и Венеры. Его спектры помещены в БД HITRAN [2]. В БД HITRAN имеется более 100000 переходов SO_2 . В 2014 -2015 году специалисты NASA (Ames) [3] публикуют лайнлист из более 4000000 переходов SO_2 . Аналогичные работы над лайнлистом SO_2 ведутся в группе проф. Дж.Теннисона (UCL, London). Для использования рассчитанных лайнлистов в атмосферах планет нужно иметь параметры контура линий, такие как самоуширение, уширение воздухом, уширение CO_2 и др. Мы решили разобраться с самоуширением SO_2 . В настоящий момент в БД HITRAN используется линейная интерполяция самоуширения SO_2 предложенная Жан Мари Фло[2]. $\gamma(\text{SO}_2\text{-SO}_2) = 0.4 \text{ см}^{-1} \text{ атм}^{-1}$ для $\text{Ka}'' \leq 5$, $\gamma(\text{SO}_2\text{-SO}_2) = 0.156 \text{ см}^{-1} \text{ атм}^{-1}$ для $\text{Ka}'' \geq 21$ и $6 \leq \text{Ka}'' \leq 20 \text{ см}$. (1)

$$\gamma(\text{SO}_2\text{-SO}_2) = 0.471 - 0.0143 \times \text{Ka}'', \quad (1)$$

где Ka'' квантовое вращательное число нижнего уровня.

Нами были проведены попытки найти зависимость от J'' (J'' – угловой момент нижнего уровня). Мы попытались сделать что-то лучшее, чем линейная экстраполяция (1). Воспользовавшись порталом [4] собрали экспериментальные данные по самоуширению SO_2 из работ [5- 11]. см. рисунок 1.1.

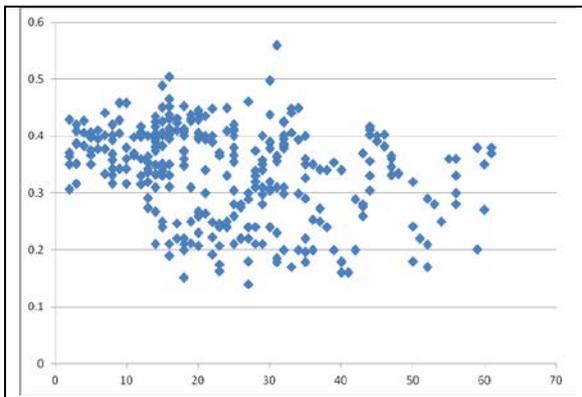


Рис. 1.1 зависимость $\gamma(\text{SO}_2\text{-SO}_2)$ от J'' .

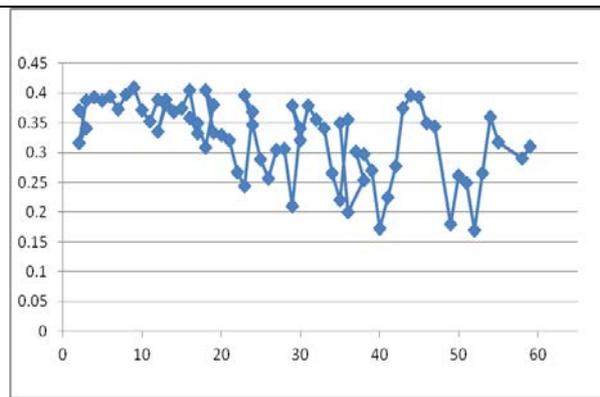


Рис. 1.2 $\gamma(\text{SO}_2\text{-SO}_2)$ от J'' (осреднение по J'').

Самоуширение SO_2 из БД HITRAN в зависимости от J'' . По вертикальной оси отложено $\gamma(\text{SO}_2\text{-SO}_2)$ из работ [5-11], по горизонтальной J'' . На рис. 1.2 выполнено осреднение по J'' . Можно видеть, что осреднение никакой определенности не принесло.

Как можно видеть, что никакой явной зависимости от J , как отмечалось в наших работах по воде [12, 13] не наблюдается.

Наши попытки найти зависимость от квантовых чисел полного углового момента верхнего или нижнего уровней энергии не увенчались успехом, так же как и попытки найти зависимость от типа ветви -P, Q, R.

Плавная и явная зависимость самоуширения $\gamma(\text{SO}_2\text{-SO}_2)$ обнаружилась от квантового числа Ka'' (рис.2.).

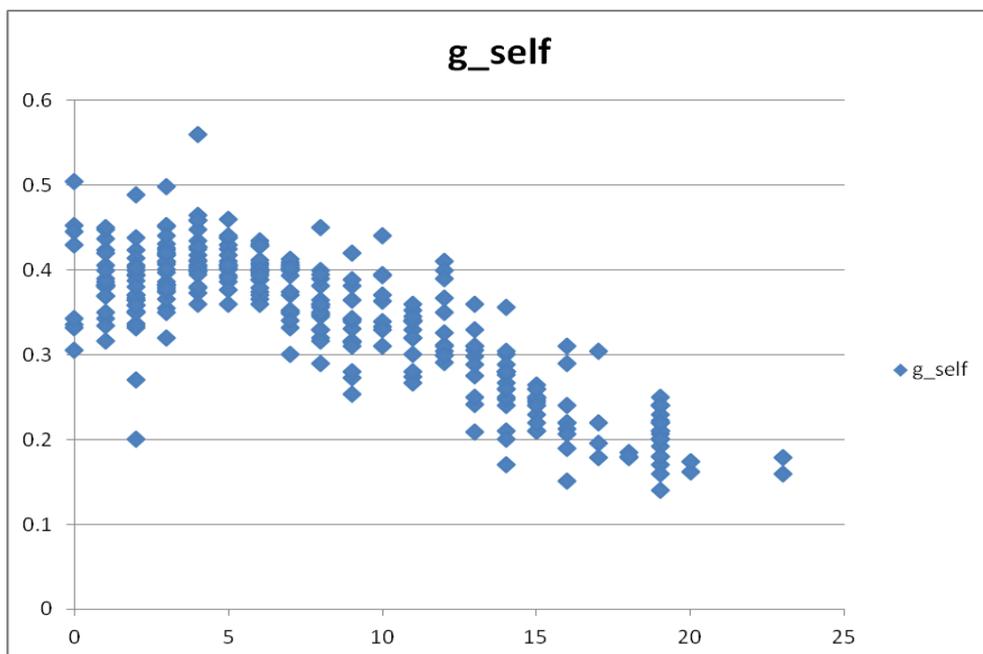


Рис.2. Данные самоуширения SO_2 [5- 11] в зависимости от Ka'' . По горизонтальной оси отложено значение нижнего вращательного числа от Ka'' . По вертикальной оси $\gamma(\text{SO}_2\text{-SO}_2)$ из экспериментальных работ [5- 11]. Видна четкая ниспадающая зависимость.

В итоге нами была предложена формула

$$\gamma(\text{SO}_2\text{-SO}_2) = k_1 \times \text{arccot}(k_2 \times Ka'' + k_3) + k_4 \quad (2)$$

Мы подогнали параметры арккотангенса для формулы (1), где k_1 , k_2 , k_3 , k_4 к графику осредненному по Ka'' будут $k_1=1/11.8$, $k_2=0.269$, $k_3=-3.5$, $k_4=0.29$.

Разница коэффициентов самоуширения SO_2 рассчитанных по нашей формуле от данных [5-11] в зависимости от Ka'' и от линейной экстраполяции [12] представлена на рисунке 3.

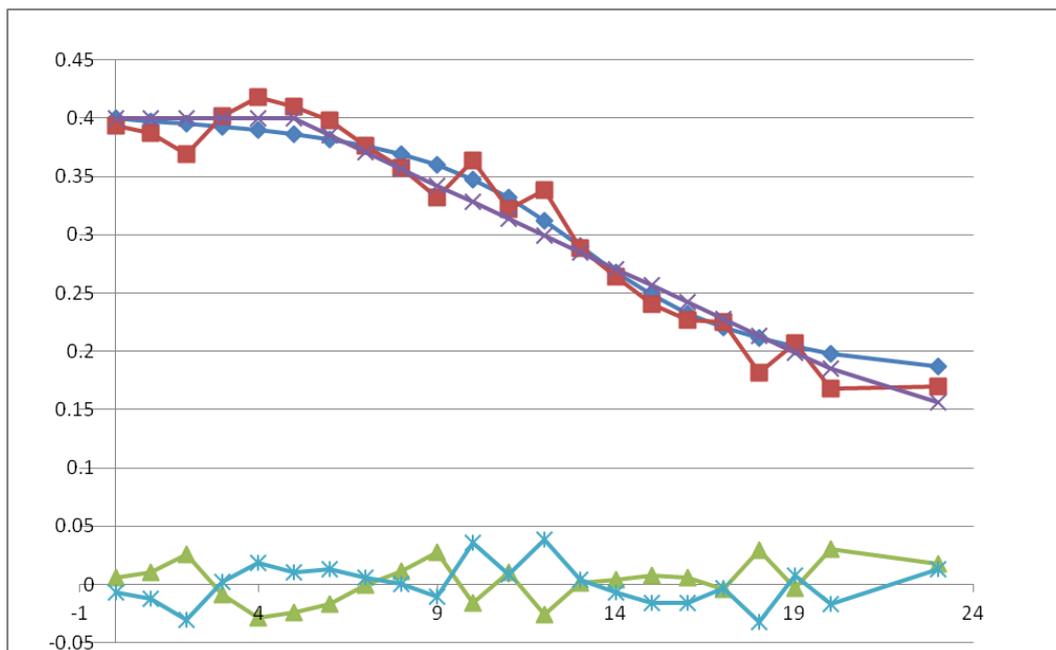


Рис.3. Сравнение оценок самоуширения SO_2 . Фиолетовая линия (ломаная прямая) расчет по формуле (1); синие ромбы – расчет по формуле (2), красные квадраты - красная ломаная – осреднение самоуширения SO_2 [5-11] от Ka'' . Внизу представлена разность осредненного эксперимента и расчета по формулам (1) и (2), соответственно.

Стандартное отклонение разностей представленной на рис.3. с формулой (1) 0.006853, с формулой (2) 0.006532 т.е. практически не разделимо. Сравнение самих данных самоуширений из [5-11] аналогично близко. Это можно объяснить тем фактом, что фактически, в оценках и (1) и (2) использовалось по 4 параметра. В дальнейшем, мы планируем сделать аналогичную оценку параметра уширения воздухом.

ЛИТЕРАТУРА

1. <https://ru.wikipedia.org/wiki> Материал из Википедии — свободной энциклопедии
2. <https://www.cfa.harvard.edu/hitran/>
3. Huang X., Schwenke D. W., Lee T.J. Empirical infrared line lists for five SO_2 isotopologues: $^{32/33/34/36}\text{S}^{16}\text{O}_2$ and $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ // Journal of molecular spectroscopy 2015. (in press)

4. <http://www.saga.iao.ru>
5. Sumpf B., Fleischmann O., Kronfeldt H.-D. Self-, Air-, and Nitrogen-Broadening in the ν_1 Band of SO_2 // Journal of molecular spectroscopy 1996. V. 176. P. 127–132.
6. Sumpf B., Schone M., Kronfeldt H.-D. Self- and Air-Broadening in the ν_3 Band of SO_2 // Journal of molecular spectroscopy 1996. V.179. P.137–141.
7. Sumpf B. Experimental investigation of the self-broadening coefficients in the ν_1/ν_3 band of SO_2 and the $2\nu_2$ band of H_2S // J. of mol. spectrosc. 1997.V.181. P.160–167.
8. B. Sumpf Line intensity and self-broadening investigations in the ν_1 and ν_3 bands of SO_2 // Journal of Molecular Structure 12/2001. V.599(1-3) P.39-49.
9. Joly L., Zeninari V., Parvitte B., Weidmann D., Courtois D., Bonetti Y., Aellen T., Beck M., Faist J., Hofstetter D. Spectroscopic study of the ν_1 band of SO_2 using a continuous-wave DFB QCL at $9.1 \mu\text{m}$ // Appl. Phys. 2003. B 77. P. 703–706.
10. Zeninari V., Joly L., Grouiez B., Parvitte B., Barbe A. Study of SO_2 line parameters with a quantum cascade laser spectrometer around 1090 cm^{-1} : Comparison with calculations of the ν_1 and $\nu_1+\nu_2-\nu_2$ bands of $^{32}\text{SO}_2$ and the ν_1 band of $^{34}\text{SO}_2$ // Journal of Quantitative Spectroscopy Radiative Transfer V.105. 2007. P.312–325.
11. Tasinato N., Charmet A.P., Stoppa P., Buffa G., Puzzarini C. A complete listing of sulfur dioxide self-broadening coefficients for atmospheric applications by coupling infrared and microwave spectroscopy to semiclassical calculations // Journal of Quantitative Spectroscopy Radiative Transfer 2013.V.130. P.233–248.
12. B.A. Voronin, Bykov A.D., N.N.Lavrentieva, A.A. Lugovskoy, V.I.Starikov, J. Tennyson, Estimation of the role of weak water vapor absorption lines in solar radiation transfer // Atmospheric and Oceanic Optics. V.24, 2011. № 11. P. 923-935.
13. B.A.Voronin, N. N. Lavrentieva, T. P. Mishina; T.Yu. Chesnokova, M. J. Barber, J. Tennyson ESTIMATE OF THE "J" DEPENDENCE OF WATER VAPOR LINE BROADENING PARAMETERS // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V.111. P. 2308-2314.

ВЕРИФИЦИРОВАННЫЙ СПИСОК ЛИНИЙ H_2^{16}O ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕКИСЛЫХ АТМОСФЕР

Б.А.Воронин^{1,2}, О.В.Науменко^{1,3}, Н.Н.Лаврентьева¹, А.Д.Быков¹, А.А.Федорова⁴

¹ *Институт Оптики Атмосферы им. В.Е.Зуева СО РАН, 634021, Томск, Россия*

² *Томский университет систем управления и радиоэлектроники, 634050 Томск, пр. Ленина 40, Россия*

³ *Национальный исследовательский Томский Государственный Университет, 634050, Томск, Россия*

⁴ *Институт Космических Исследований РАН, Москва Россия*

E-mail: yba@iao.ru, olganaumenko56@gmail.com, lnn@iao.ru, ruadbykov@rambler.ru, fedorova@iki.rssi.ru

Одним из важных дистанционных методов измерения содержания H_2^{16}O в атмосферах планет является ИК спектроскопия, где в качестве исходной спектроскопической информации используются базы данных HITRAN и др., адаптированные для исследования в атмосфере Земли. В отличие от Земли атмосферы Марса и Венеры состоят, в основном, из углекислого газа, содержание CO_2 составляет около 95%. В настоящей работе представлен экспертный список линий H_2^{16}O , основанный на списке линий VT2 (Barber et al. MNRAS 2006). К списку линий VT2, содержащему информацию о центрах, интенсивностях и квантовой идентификации, добавлены параметры контура линий: самоуширение, уширение углекислым газом и коэффициент температурной зависимости для 296К в диапазоне $0.001\text{-}30000\text{ см}^{-1}$. Кроме того, центры переходов из VT2 везде, где это возможно, заменены на значения, полученные из экспериментальных уровней энергии. Для наиболее сильных переходов проведена полная идентификация, которая отсутствовала в VT2 для большинства переходов.

Ключевые слова: H_2^{16}O , VT2, самоуширение, полуширина, температурная зависимость

Одной из задач исследования атмосфер планет земной группы является измерение содержания и распределения водяного пара. В отличие от Земли атмосферы Марса и Венеры состоят, в основном, из углекислого газа CO_2 (95,3% и 96,5%, соответственно). Водяной цикл является одним из основных климатических циклов Марса. Водяной пар активно переносится между полушариями и его содержание меняется от менее 1 осаж. мкм до 100 осаж. мкм в период лета в северном полушарии. В атмосфере Венеры относительное содержание водяного пара меняется от 30 ppm у поверхности до 1-3 ppm в мезосфере. Традиционно в работах по исследованию атмосфер планет использовались постоянные коэффициенты для расчета уширения линий в углекислой атмосфере. Они определялись относительно уширения воздухом введением постоянного множителя, который варьировался от 1.3 до 1.7 в различных статьях [1, 2,3,4,5]. Значения коэффициентов базировались на работах [6, 7]. В некоторых исследованиях принималось переменное уширение в зависимости от определенного перехода [8, 9, 10], на базе [6,11], R.H. Tipping и R. Freedman (частное сообщение см. [12]). Между тем, неопределенность коэффициента уширения может давать систематическую ошибку в определении содержания воды. Например, при восстановлении интегрального содержания водяного пара в атмосфере Марса по полосе 20-40 мкм в [2] оценили ошибку как $\pm 25\%$ при изменении коэффициента в пределах 1.2-1.8 при среднем значении 1.5. В [4] оценили ошибку $\sim 5\%$ при измерениях по полосе 1.38 мкм H_2O в ближнем ИК диапазоне.

В настоящее время быстро развивается приборная база для исследования атмосфер планет методами спектроскопии высокого разрешения. С 2006 года прибор СУАР на КА Венера-Экспресс проводит измерения водяного пара по полосе 2.6 мкм с разрешением 20000 (рекордным для орбитальных измерений у другой планеты) [13], [14]. Проводятся наземные измерения поглощения водяного пара в атмосферах Марса и Венеры с высоким разрешением [15], [16]. Готовятся эксперименты для орбитального аппарата Экзомарс-2016 [17], [18], одной из задач которого будет измерение вертикального и пространственного содержания водяного пара и изотопного отношения H_2O/HDO в атмосфере Марса. При проведении этих исследований требуется точная спектроскопическая информация по уширению водяного пара в углекислых атмосферах.

Среди существующих спектроскопических баз данных, содержащих H_2O , список линий BT2 [19] был рекомендован для использования при моделировании поглощения H_2O в атмосфере Венеры как наиболее полный и лучше соответствующий наблюдениям ночных «окон прозрачности» атмосферы Венеры [20].

BT2 получен на основе метода дискретных координат DVR3D [21], он доступен через интернет (см. например <http://www.exomol.com>) и содержит данные для более чем 500.000.000 переходов в диапазоне до 30000 см^{-1} . Однако для его полного использования необходимы достаточно мощные вычислительные средства. Число уровней энергии, представленных в BT2, составляет 221096 (для J от 0 до 50). Для каждого уровня энергии приводятся: значение уровня энергии, порядковый номер, номер в подматрице, симметрия, значение углового момента J , и колебательно-вращательный лейблинг - $\nu_1, \nu_2, \nu_3, J, K_a, K_c$, если же значение квантового числа не известно – используется маркировка “-2”.

Для расчета и/или оценки параметров контура линий знание колебательно-вращательного лейблинга принципиально. Если же параметры контура оцениваются с использованием их вращательной зависимости, то необходимо знание J, K_a, K_c нижнего и верхнего уровней. В списке линий BT2 для более, чем 70% уровней энергии отсутствует полный набор квантовых чисел в нормальных модах: $\nu_1, \nu_2, \nu_3, K_a, K_c$, что приводит к необходимости использования приближенных методов расчета параметров контура, и, следовательно, к понижению точности расчета.

Для расчетов использовался полуэмпирический метод, основанный на ударной теории уширения и модифицированный введением дополнительных параметров, получаемых с привлечением эмпирических данных. Параметры модели определяются подгонкой коэффициентов уширения и сдвига к экспериментальным значениям.

Полуэмпирический метод в сочетании с методом эффективного Гамильтониана применялся нами ранее для вычислений параметров контура линий и коэффициентов их температурной зависимости для сталкивающихся молекул $\text{H}_2\text{O-N}_2$, $\text{H}_2\text{O-O}_2$, $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$. Затем он был дополнен использованием точных вариационных волновых функций, полученных из глобальных вариационных расчетов. Это позволило расширить область применения метода вплоть до уровня диссоциации молекулы. Подробно методика расчета изложена в [22,23,24]. При уширении линий H_2O давлением CO_2 главный вклад в параметры контура дает взаимодействие между дипольным моментом молекулы воды и квадрупольным моментом молекулы углекислого газа. Кроме того, мы учитываем электростатические взаимодействия более высоких порядков - квадруполь-квадрупольные взаимодействия, а также индукционное и дисперсионное взаимодействия.

Для значительного числа переходов в ВТ2 отсутствует полный набор квантовых чисел. В этом случае мы применяем предложенный ранее в наших работах [25,26] JJ' -метод для оценки уширения воздухом линий, для которых известны значения углового момента для верхнего и нижнего состояний (J и J'), а также симметрия верхнего и нижнего уровней.

Для каждой линии из представленного диапазона были рассчитаны показатели температурной зависимости полуширин линий водяного пара, индуцированных давлением углекислого газа. Для вращательных переходов, имеющих полный набор квантовых чисел, температурные экспоненты были вычислены по полуэмпирической методике. Для переходов, не имеющих полного набора квантовых вращательных чисел или/и переходов с большим значением $J > 20$, использовалась JJ' -зависимость. Для расчетов использовался обычный степенной закон, коэффициенты уширения рассчитывались при температурах $T = 230, 260, 296, 320$ и 350 К при опорной температуре $T_0 = 296$ К.

Для уточнения рассчитанных в ВТ2 центров и уточнения идентификации использовались данные из работы [27]. Для более чем 160000 переходов были уточнены центры и идентификация переходов. Это позволило улучшить расчеты параметров контура линий для наиболее сильных переходов. За основу нового списка линий поглощения H_2O была взята наша предыдущая работа [25] (см. <ftp://ftp.iao.ru/pub/VTT/H2O-VT2-HW/VT2-296-Earth/>) . Использовалась отсечка по интенсивности $1\text{E-}30$ см/молекулу для 296К, общее число переходов составило 323310, причем более 115 тысяч из них не имели полной идентификации.

Рассчитанные данные могут быть использованы в спектроскопии атмосферы Земли, Венеры и Марса. Созданный в работе список линий с $\gamma(\text{H}_2^{16}\text{O}-\text{CO}_2)$ доступен по запросу у авторов.

Работа выполнена при частичной поддержке программы Президиума РАН 22.2 “Фундаментальные проблемы исследований и освоения Солнечной системы” .

Литература

1. Pollack, J. B., J. B. Dalton, D. Grinspoon, R. B. Wattson, R. Freedman, D. Crisp, D. A. Allen, B. Bezard, C. DeBergh, L. P. Giver, Q. Ma & R. Tipping Near-Infrared Light from Venus' Nightside: A Spectroscopic Analysis // *Icarus*. 1993. V.103. P.1-42.
2. Smith, M. D. The annual cycle of water vapor on Mars as observed by the Thermal Emission Spectrometer // *Journal of Geophysical Research: Planets*. 2002. 107. P. 5115.
3. Encrenaz, T., R. Melchiorri, T. Fouchet, P. Drossart, E. Lellouch, B. Gondet, J.-P. Bibring, Y. Langevin, D. Titov, N. Ignatiev & F. Forget A mapping of martian water sublimation during early northern summer using OMEGA/Mars Express // *Astronomy and Astrophysics*. 2005. V.441. L9-L12.
4. Fedorova, A., O. Korablev, J.-L. Bertaux, A. Rodin, A. Kiselev & S. Perrier. Mars water vapor abundance from SPICAM IR spectrometer: Seasonal and geographic distributions // *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2006. V.111, P. E09S08.
5. Fedorova, A. A., S. Trokhimovsky, O. Korablev & F. Montmessin Viking observation of water vapor on Mars: Revision from up-to-date spectroscopy and atmospheric models. // *Icarus*, 2010. V.208, P.156-164.
6. Gamache, R. R., S. P. Neshyba, J. J. Plateaux, A. Barbe, L. Regalia & J. B. Pollack CO₂-Broadening of Water-Vapor Lines. // *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1995. V.170. P.131-151.
7. Brown, L. R., C. M. Humphrey & R. R. Gamache CO₂-broadened water in the pure rotation and v₂ fundamental regions. // *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2007. V.246., P.1-21.
8. Fouchet, T., E. Lellouch, N. I. Ignatiev, F. Forget, D. V. Titov, M. Tschimmel, F. Montmessin, V. Formisano, M. Giuranna, A. Maturilli & T. Encrenaz (2007) Martian water vapor: Mars Express PFS/LW observations. *Icarus*, 190, 32-49.
9. Bézard, B., Fedorova A., Bertaux J.-L., Rodin A., Korablev O. The 1.10- and 1.18- μm nightside windows of Venus observed by SPICAV-IR aboard Venus Express. // *Icarus*, 2011. V.216, P.173-183.
10. Chamberlain, S., Bailey J., Crisp D., Meadows V. Ground-based near-infrared observations of water vapour in the Venus troposphere. // *Icarus*. 2013.V.222, P.364-378.
11. Delaye C., Hartmann J.-M., Taine J. Calculated tabulations of H₂O line broadening by H₂O, N₂, O₂, and CO₂ at high temperature. // *Applied Optics*, 1989. V.28, P.5080-5087.
12. Bézard B, Tsang C.C.C., Carlson R.W., Piccioni G., Marcq E., Drossart P. Water vapor abundance near the surface of Venus from Venus Express/VIRTIS observations // *J. of geophysical research*, 2009. V. 114, P. E00B39.
13. Bertaux, J.-L., Vandaele A.-C., Korablev O., Villard E., Fedorova A., Fussen D., Quemerais E., Belyaev D., Mahieux A., Montmessin F., Muller C., Neefs E., Nevejans D., Wilquet V., Dubois J. P., Hauchecorne A., Stepanov A., Vinogradov I., Rodin A., A warm layer in Venus' cryosphere and high-altitude measurements of HF, HCl, H₂O and HDO. // *Nature*, 2007. V.450, P.646-649.
14. Fedorova A., Korablev O., Vandaele A. C., Bertaux J. L., Belyaev D., Mahieux A., Neefs E., Wilquet W.V., Drummond R., Montmessin F., Villard E. HDO and H₂O vertical distributions and isotopic ratio in the Venus mesosphere by Solar Occultation at Infrared spectrometer on board Venus Express. // *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2008. V.113, P.E00B22.
15. Krasnopolsky V.A., Belyaev D. A., Gordon I. E., G. Li, Rothman L. S. Observations of D/H ratios in H₂O, HCl, and HF on Venus and new DCl and DF line strengths// *Icarus*, 2013. V.224. P.57-65.
16. Novak R. E., Mumma M. J., Villanueva G. L. Measurement of the isotopic signatures of water on Mars; Implications for studying methane. // *Planetary and Space Science*, 2011. V.59, P.163-168.
17. Korablev O, Trokhimovsky A, Grigoriev AV, Shakun, A., Ivanov, Y.S., Moshkin, B., Anufreychik, K., Timonin, D., Dziuban, I., Kalinnikov, Y.K., Montmessin, F. Three infrared spectrometers, an atmospheric chemistry suite for the exomars 2016 trace gas orbiter. *J. Appl. Remote Sens.* 0001;8(1):084983. doi:10.1117/1.JRS.8.084983.
18. Drummond R., Vandaele A. C., Daerden F., Fussen D., Mahieux A., Neary L., Neefs E., Robert S., Willame Y., Wilquet V. Studying methane and other trace species in the Mars atmosphere using a SOIR instrument. // *Planetary and Space Science*, 2011.V.59, P.292-298.
19. Barber R.J., Tennyson J., Harris G.J., Tolchenov R.N., A high accuracy computed water line list // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 2006. V.368, P. 1087-1094.
20. Bailey, J. A comparison of water vapor line parameters for modeling the Venus deep atmosphere. // *Icarus*, 2009. V.201. P.444-453.

21. Tennyson J., Kostin M.A., Barletta P., Harris G.J., Polyansky O.L., Ramanlal J., Zobov N.F. DVR3D: a program suite for the calculation of rotation-vibration spectra of triatomic molecules // *Computer Phys. Comm.* 2004. V.163. P. 85-116.
22. Voronin B.A., Lavrentieva N. N., Mishina T. P., Chesnokova T.Yu., Barber M. J., Tennyson J. Estimation of the $J'J''$ dependence of water vapour line broadening parameters // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2010. V.111, P. 2308-2314.
23. Лаврентьева Н. Н., Воронин Б. А. Коэффициенты уширения $\text{H}_2^{16}\text{O} - ^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ // *Оптика атмосферы и океана.* 2013. Т. 26, № 11. С.919-924.
24. Воронин Б.А., Лаврентьева Н.Н., Луговской А.А., Быков А.Д., Стариков В.И., Теннисон Дж. Коэффициенты самоуширения и уширения воздухом спектральных линий HD^{16}O . // *Оптика атмосферы и океана.* 2011. Т. 24. № 11. С. 929-935.
25. Лаврентьева Н.Н., Воронин Б.А., Федорова А.А. Список линий H_2^{16}O для исследования атмосфер Венеры и Марса // *Оптика и спектроскопия* Т.118. 2015. С.11-18.
26. Lavrentieva N.N., Voronin B.A., Naumenko O.V., Bykov A.D., Fedorova A.A. Linelist of HD^{16}O for study of atmosphere of terrestrial planets (Earth, Venus and Mars) *Icarus*, 2014.V. 236, P. 38–47.
27. J. Tennyson, P.F. Bernath, L.R. Brown, A. Campargue, M.R. Carleer, A.G. Csaszar, L. Daumont, R.R. Gamache, J.T. Hodges, O.V. Naumenko, O.L. Polyansky, L.S. Rothman, A.C. Vandaele, N.F. Zobov, A.R. Al Derzi, I.I. Mizus, C. Fabri, A.Z. Fazliev, T. Furtenbacher, I.E. Gordon and L. Lodi, \> IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part III. Energy levels and transition wavenumbers for H_2^{16}O , // *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.*, V.117, 2013, P.29-80.

ОЦЕНКИ УШИРЕНИЯ ЛИНИЙ NH₃ ВОЗДУХОМ

Н.Н. Лаврентьева, Б.А.Воронин

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, 643021 Томск, Россия

E-mail: lenn@iao.ru, vba@iao.ru

Исследование посвящено уширению линий основной изотопической модификации NH₃ воздухом. Предложена формула описывающая зависимость полуширины линий воздухом от вращательного квантового нижнего уровня K и типа ветви $-P$, $-Q$, $-R$.

Ключевые слова: NH₃, параметры контура линий, уширение воздухом

Эмиссия аммиака в атмосферу Земли, прежде всего связана с антропогенными источниками. Наиболее значительные выбросы аммиака происходят при продувке оборудования инертными газами, аммиак попадает в атмосферу через различные дефекты оборудования, вентили и т.д. Важнейшим источником атмосферного аммиака является почва. Находящиеся в почве органические вещества разрушаются определенными бактериями, и одним из конечных продуктов этого процесса является аммиак. Аммиак, имеющий в водном растворе щелочную реакцию, играет значительную роль в регулировании кислотных дождей, так как он может нейтрализовать атмосферные кислотные соединения.

К настоящему времени имеется небольшое количество работ по определению коэффициентов уширения линий аммиака давлением воздуха, например, [1-4]. Полуширины линий NH₃ слабо зависят от колебательных квантовых чисел, различие в полуширинах различных полос составляет, самое большее, несколько процентов. Колебательная зависимость коэффициентов уширения меньше, чем неопределенность измерений. Следовательно, результаты измерений, полученные для полосы ν_2 Немчиновым [1] могут быть распространены на другие полосы.

В настоящее время база данных HITRAN содержит измеренные данные [1] и экстраполированные согласно выражению, полученному по данным [1], значения. Экстраполяция

$$\gamma(J, K) = \beta_0 + \beta_1 \times m + \beta_2 \times K + \beta_3 \times m^2 + \beta_4 \times K^2 + \beta_5 \times m \times K \quad (1)$$

возможна, если известны вращательные квантовые числа J и K , коэффициенты при K из (1) приведены в работе [3]. Помещенные в базу данных HITRAN [5] коэффициенты уширения линий представлены на рис. 1.

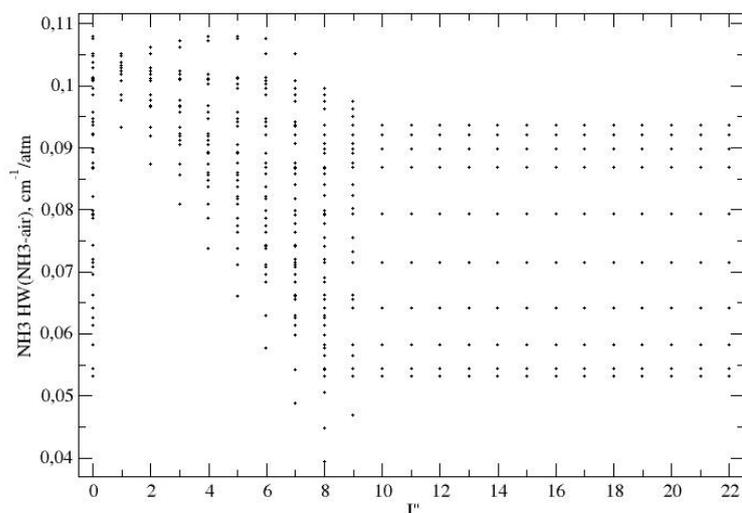


Рис. 1. Коэффициенты уширения линий NH₃-air в зависимости от вращательных квантовых чисел нижнего уровня J'' , K'' .

Из рисунка видно, что для $J'' > 9$ полуширины линий NH₃-air просто фиксируется константой. Если мы рассмотрим усредненные по квантовому числу K зависимости от типа ветви (как это было сделано нами в работах [6,7]) то, очевидно, напрашивается вывод, что зависимость только от вращательного квантового числа J является очень грубой (рис.2).

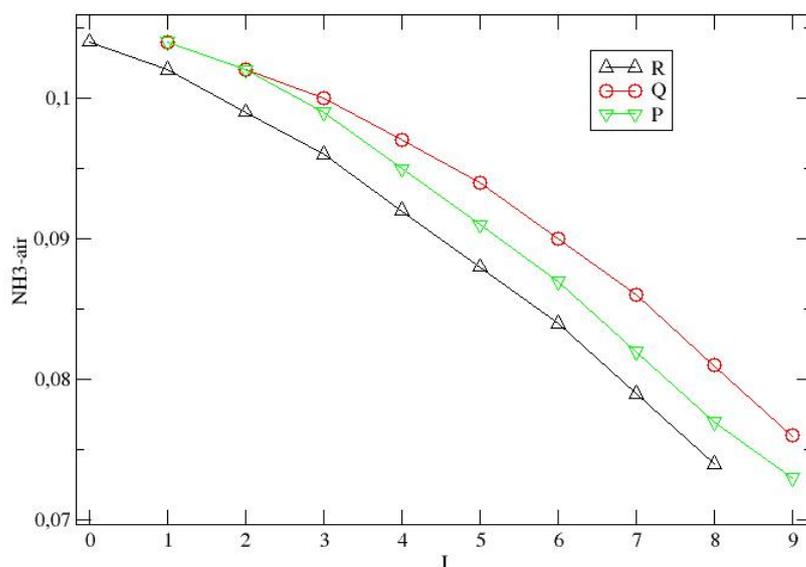


Рис.2. Зависимость коэффициентов уширения линий NH₃-air от вращательного квантового числа нижнего уровня J'' для различных ветвей (-P, -Q- R- ветви).

Рассмотрим коэффициенты уширения при $J'' < 10$ подробнее, на рис. 3 представлены зависимости значений для различных K ($K=0,1,2,3,4,5,6,7,8$; P-ветвь).

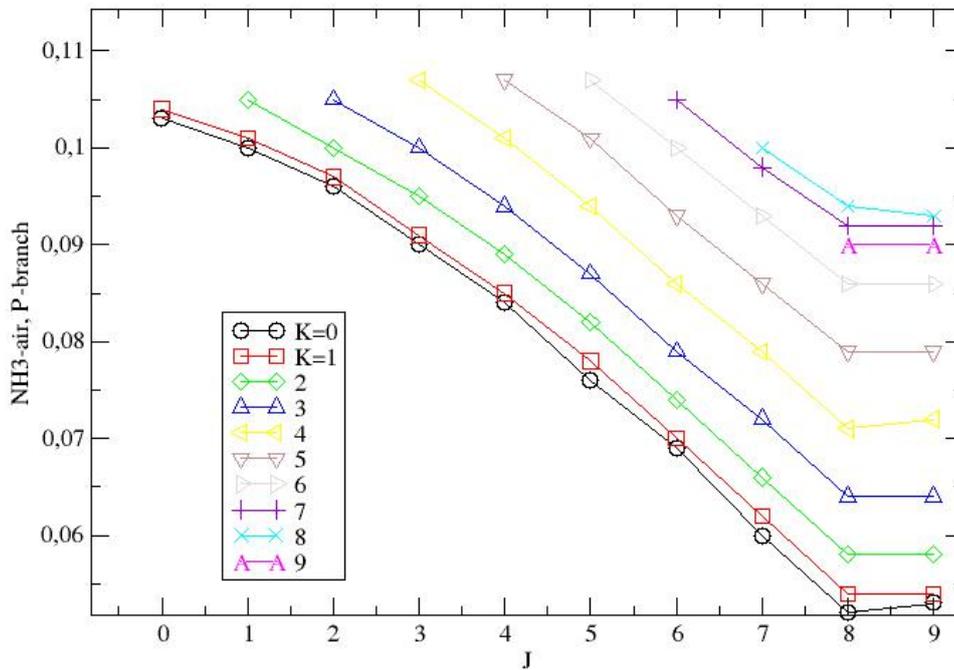


Рис.3. Зависимость коэффициентов уширения линий NH₃-air от вращательного квантового числа нижнего уровня J'' для различных значений квантового числа K .

Полученные зависимости можно легко аппроксимировать тригонометрическими функциями, при этом мы получаем интерполяции данных для больших значений вращательного квантового числа J . Нами получено следующее выражение для коэффициентов уширения NH₃-air:

$$\gamma(\text{NH}_3\text{-air}) = c_1 \times \arctg(c_2 \times J + c_3) + c_4(K), \quad \text{для } K < 10 \quad (2)$$

$$\gamma(\text{NH}_3\text{-air}) = c_1 \times \arctg(c_2 \times J + c_3) + c_4(K) \times (40 - J) / 30, \quad \text{для } 10 < K < 35$$

Ниже приведены константы для -P, -Q и -R –ветвей в формуле (2).

R-ветвь - $c_1 = -1/32$; $c_2 = 0.312$; $c_3 = -1.8$; $c_4(K)$ в таблице

Q- ветвь - $c_1 = -1/35$; $c_2 = 0.312$; $c_3 = -2.05$; $c_4(K)$ в таблице

P- ветвь - $c_1 = -1/31.7$; $c_2 = 0.302$; $c_3 = -1.85$; $c_4(K)$ в таблице

Таблица. Значения параметров $c_4(K)$ в зависимости от ветви.

K	$c_4(K)$ P-ветвь	$c_4(K)$ Q-ветвь	$c_4(K)$ R-ветвь
0	0.07	0.072	0.068
1	0.07	0.072	0.068
2	0.076	0.077	0.073
3	0.079	0.082	0.078
4	0.087	0.088	0.088
5	0.094	0.097	0.095
6	0.103	0.103	0.102
7	0.11	0.109	0.107
8	0.11	0.11	0.11
9	0.11	0.11	0.11

Рис.4. демонстрирует очень хорошее согласие полученной аппроксимации с данными из HITRAN [5].

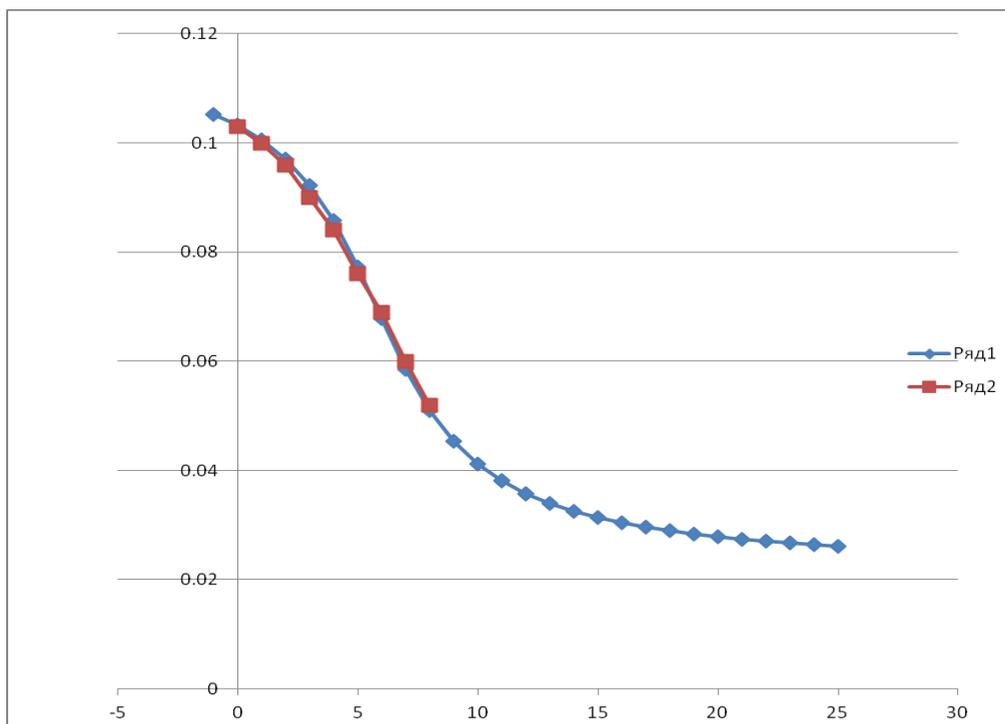


Рис. 4. Сравнение рассчитанных по формуле (1) коэффициентов уширения (синий цвет) с данными HITRAN [5] (красный цвет).

Таким образом, полученное выражение (2) можно использовать для получения полуширин линий NH_3 в случае уширения воздухом и интерполяции данных для больших значений вращательного квантового числа J .

Литература:

1. V. Nemtchinov, K. Sung, P. Varanasi, Measurements of line intensities and half -widths in the 10 μm bands of $^{14}\text{NH}_3$ // JQSRT 2004. V.83, P.243-265.
2. Polynomial fit by L.R. Brown of data in A.S. Pine, V.N. Markov, G. Buffa, O. Tarrini, N_2 , O_2 , H_2 , Ar and He Broadening in the ν_1 Band of NH_3 // JQSRT 1993. V.50, P.337-348.
3. V. Nemtchinov (thesis) SUNY, Stonybrook, NY, USA, 1998.
4. H. Arou, M. Broquier, A. Picard -Persellini, J.P. Bouanich, M. Chevaliera, and S. Gherissi, Absorption intensities, pressure -broadening and line mixing parameters of some lines of NH_3 in the ν_4 band // JQSRT 1998.V.60, P.1011-1023.
5. L.S. Rothman, I.E. Gordon, Y. Babikov, et al. The HITRAN2012 Molecular Spectroscopic Database // JQSRT 2013. V.130, P.4-50.
6. B.A. Voronin, Bykov A.D., N.N.Lavrentieva, A.A. Lugovskoy, V.I.Starikov, J. Tennyson, Estimation of the role of weak water vapor absorption lines in solar radiation transfer // Atmospheric and Oceanic Optics. V.24, 2011. № 11. P. 923-935.
7. B.A.Voronin, N. N. Lavrentieva, T. P. Mishina; T.Yu. Chesnokova, M. J. Barber, J. Tennyson Estimate of the JJ'' dependence of water vapor line broadening parameters // JQSRT 2010. V.111. P. 2308-2314.

СТАТИСТИКА БЛИЖАЙШИХ УРОВНЕЙ И НЕКОТОРЫЕ ОЦЕНКИ КВАНТОВОГО ХАОСА В МОЛЕКУЛЕ H₂O.

Б.А.Воронин

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, 643021 Томск, Россия

E-mail: vba@iao.ru

Исследование посвящено оценке статистики ближайших уровней основной изотопической модификации по данным *ab initio* расчетов. Проведена оценка по отношению к распределению Пуассона и Вигнер распределения статистики ближайших уровней для подматриц симметрии A1, B1, A2, B2 и до $J=44$ включительно.

Ключевые слова: статистика ближайших уровней, H₂¹⁶O, распределение Пуассона, распределение Вигнера

Одним из важнейших вопросов анализа КВ- энергетического спектра является исследование статистики распределения ближайших уровней [1], которая позволяет изучить основные качественные характеристики колебаний и вращения молекулы- хаотическое или регулярное движение, определить границу перехода от регулярной к хаотической динамике. В ряде работ было показано, что регулярному движению соответствует Пуассоновское распределение уровней (т.е. уровни слипаются), хаотическому движению – Вигнеровское (уровни энергии как бы отталкиваются друг от друга).

Исходя из последовательности энергетических уровней $\{\varepsilon_i\}$ некоторой квантовой системы можно сформировать ступенчатую функцию

$$N(\varepsilon) = \sum_{i=1}^n \Theta(\varepsilon - \varepsilon_i) \quad (1)$$

где $\Theta(x)$ – функция Хевисайда. Функцию $N(\varepsilon)$ можно представить как функцию состоящую из двух частей, $N_{\text{ср}}(\varepsilon)$ – средняя часть и $N_{\text{фл}}(\varepsilon)$ – флуктуационная часть.

$$N(\varepsilon) = N_{\text{ср}}(\varepsilon) + N_{\text{фл}}(\varepsilon) \quad (2)$$

Флуктуационная часть представляет наибольший интерес, так как из нее можно получить информацию о наличии или отсутствии хаоса. Т.е. необходимо перейти от исходного набора уровней энергий $\{\varepsilon_i\}$ к новому набору величин $\{e_{ij}\}$, который не содержащему средней части. Такое преобразование автор [1]

назвал разверткой спектра. Это было сделано с помощью следующей процедуры.

$$e_{i+1} = e_i + (2k + 1) \frac{\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i}{\varepsilon_{j2+1} - \varepsilon_{j1}} \quad (3)$$

$$j1 = \max(1, i-k), j2 = \min(n-1, i+k).$$

Анализ проводился на основе данных *ab initio* расчетов Партриджа и Швенке [2]. В таблице 1 показано, какой тип распределения, Пуассона (P) или Вигнера (W) наиболее подходит для уровней данной подматрицы. Здесь имеется в виду, что динамика может зависеть от симметрии и вращательного квантового числа J . В четырех последних колонках дано число уровней для данного типа симметрии и J . В таблице знак W-P означает, что определить тип распределения не удастся.

Таблица 1 Тип распределения ближайших уровней для КВ- энергетического спектра молекулы воды.

J	Симметрия и доминирующее распределение*				Симметрия и число уровней энергии соответствующей подматрицы			
	B1	A1	B2	A2	B1	A1	B2	A2
0	w-p	w-p			150	201		
1	p	w-p	w	p	197	146	347	346
2	p	w	w-p	w	487	536	337	339
3	w	w	w	w	518	471	670	666
4	w-p	p	w	w	793	841	643	646
5	w	w	w	w	806	761	953	948
6	w	w	p	w	1054	1101	912	916
7	w	w	w	w	1051	1008	1197	1189
8	w	w	w	p	1274	1318	1134	1138
9	w-p	w	w	w	1250	1207	1387	1381
10	w	w	w	w	1441	1483	1307	1312
11	w	w	p	w	1395	1357	1532	1524
12	w	p	w	w	1566	1601	1431	1440
13	w	p	p	p	1504	1467	1631	1623
14	w	p	w-p	p	1580	1601	1516	1521
15	w	w	p	p	1518	1474	1622	1601
16	w	w	w	w	1608	1627	1502	1503
17	w	w	p	p	1528	1490	1633	1614
18	w	w	w	w	1601	1616	1500	1498
19	w	w	p	p	1506	1476	1611	1594
20	p	p	w	w	1444	1417	1543	1520
21	w	p	p	w	1479	1493	1384	1386
22	p	w	w	w	1357	1327	1460	1446
23	w	w	p	w	1375	1389	1284	1287
24	w	w	w	w	1234	1215	1321	1316
25	w	w	w-p	w	1239	1258	1160	1165
26	w	w	w	w	1106	1089	1188	1177
27	w	w	w	w	1101	1121	1028	1025

28	w	w	w	w	957	942	1034	1026
29	w	w	w	w	946	962	878	876
30	w	w	w	w	811	800	880	870
31	w	w	w	w	790	802	728	733
32	w	w	w	w	662	655	720	712
33	p	w	w	w	631	638	585	591
34	w	w	w	w-p	516	507	563	564
35	w-p	wf	w	w	494	498	449	458
36	w	wf	w	w	396	390	431	426
37	w	w	w	w	363	369	330	333
38	w	w	w	w	282	279	313	310
39	w	w	w	w	259	263	228	233
40	w	w	w	w	193	189	189	185
41	w	w	p	w	180	182	152	154
42	w-p	w-p	w	w	126	123	142	138
43	w	w	w	w	110	112	99	101
44	w	w	w	w	78	77	82	81

- *w* -- распределение Вигнера,
p -- распределение Пуассона,
w-p -- есть вопрос по сильным флуктуациям, особенно для $B2(11)$
wf -- сильно смешанное распределение.

Данные таблицы показывают, что в большинстве случаев статистика Вигнеровская, таким образом КВ- динамика H_2O носит хаотический характер.

На рис. 1 и 2 в качестве примера приведены гистограммы распределения для случаев $J=0$ (симметрия $B1$) и $J=8$ (симметрия $A2$).

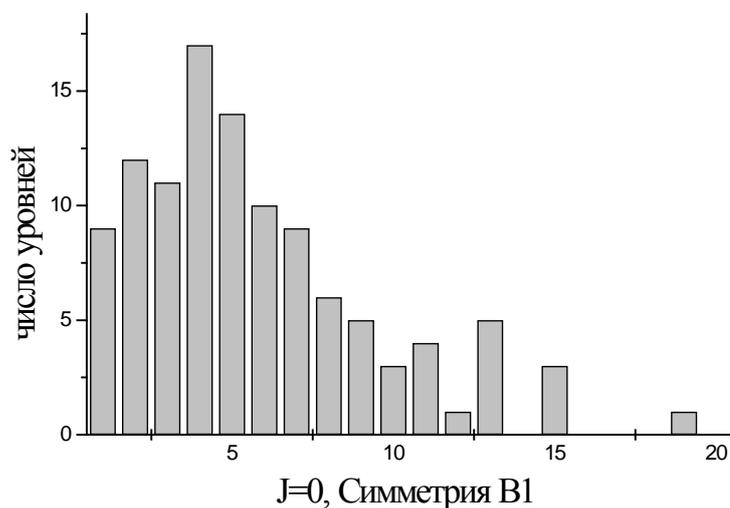


Рис.1. Распределение ближайших уровней для колебательных состояний симметрии $B1$.

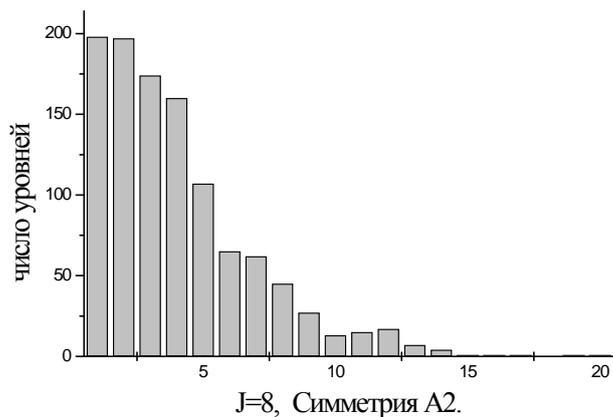


Рис. 2. Распределение ближайших уровней для колебательно- вращательных состояний симметрии A2, $J=8$.

Из таблицы можно видеть, что в целом, с увеличением J и соответственно энергии хаос нарастает, уровни отталкиваются, особенно для $J > 20$.

Литература

1. Karelin W. Vibrational energy level statistics of small molecules // J.Chem.Phys, 1991, V.94(5), P.3293-3301.
2. Partridge H., Schwenke D. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive *ab initio* calculations and experimental data // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 11. P. 4618–4639.

СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВОЗДУХЕ ФАКЕЛА ПАРОВОДЯНОГО ПЛАЗМОТРОНА И ПЛАМЕНИ ГОРЕЛКИ С ПРОПАН - БУТАНОВОЙ СМЕСЬЮ

Ю. А. Поплавский¹, В. Е. Прокопьев^{2,3}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН

634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

²Институт сильноточной электроники СО РАН

634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3,

³Национальный исследовательский Томский государственный университет,

634050, г. Томск пр. Ленина, 36

rya@iao.ru, prokop@ogl.hcei.tsc.ru

Ключевые слова: спектры излучения, факел, пламя, горелка, плазматрон

В работе зарегистрированы на воздухе интегральные спектры излучения пламени горелки с пропан-бутановой смесью и факела плазмотрона с парами воды (или водно-спиртовой смесью) в области 200-1100 нм. Анализ спектров позволил определить химический состав пламени горелки, состоящий из атомов и молекул окружающего воздуха и продуктов горения компонентов горючей смеси. Были идентифицированы спектры трехатомной молекулы H_2O , двухатомных молекул CH и CN , а также атомарные резонансные линии щелочных металлов Na , K и др. Обработка спектров факела плазмотрона при продувке рабочей зоны разряда водяным паром показала, что его химический состав состоит из OH , NH , а также атомарных компонент H , O и N . При добавлении в воду этилового спирта дополнительно появлялись спектры молекул CN и C_2 , а также атомов C , Ca и других атомов из примесей рабочей смеси. Температура зоны с максимальной яркостью в области сопла факела плазмотрона составляла 4500 ± 500 °К.

Исследование низкотемпературной плазмы возникающей в воздухе атмосферного давления (реальной атмосфере) представляет интерес в связи с широким использованием этого объекта в большом количестве практических применений, связанных, например, с синтезом новых форм углерода, созданием термоэмиссионных преобразователей энергии, сваркой и резкой различных материалов, плазменной медициной, а также при решении широкого круга прикладных задач и фундаментальных научных проблем [1, 2, 3, 4].

В настоящей работе с целью определения продуктов сгорания (веществ) возникающих в различные смесях при горении (окислении) углеводородов на воздухе были измерены и проанализированы спектроскопические характеристики двух различных источников: 1) факела плазматрона "Мультиплаз - 2500" [5] и 2) пламени пропан-бутановой смеси. Этот анализ является исключительно важным при оценке применимости этих смесей для сварки и резки различных материалов, а также при разработке новых альтернативных и эффективных устройств подготовки топлив, в т.ч. для двигателей внутреннего сгорания.

В данной работе в качестве источника эмиссионных спектров использовался пароводяной плазматрон «Мультиплаз-2500». На рис. 1, взятого с сайта производителя [6], представлена схема горелки пароводяного плазмотрона. Спектры излучения регистрировались в диапазоне от

200 до 1100 нм многоканальным спектрометром HR4000 с CCD линейкой. Обработка и анализ результатов измерений проводились с помощью специализированных и оригинальных программ.

Регистрация спектров производилась под углом, в поперечном и продольном направлении по отношению к плазменному потоку при напряжении $U \sim 170$ В, токе разряда $I = 5 - 8$ А и при избыточном давлении $\sim 0,2$ атм. В качестве рабочего вещества использовались пары воды или смеси паров воды со спиртом в разных пропорциях.

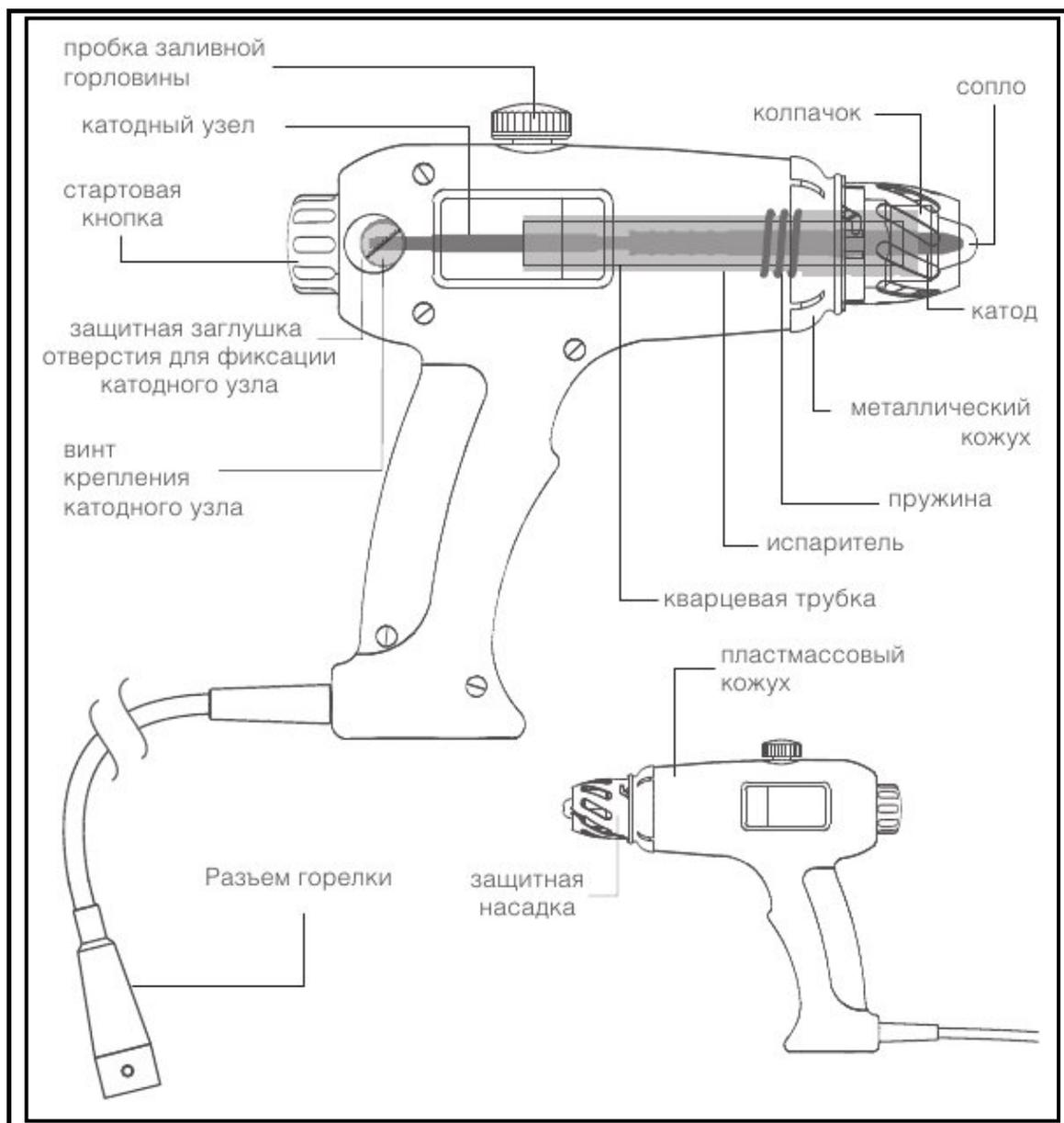


Рис.1. Горелка пароводяного плазмотрона с указанием функциональных узлов [5]

Полученные спектры с разрешением не хуже 0,75 нм позволили провести идентификацию химического состава и физико-химических процессов в плазме и в факеле на различных расстояниях от сопла. Анализ продуктов наработки этих устройств является исключительно

важным при оценке применимости этих смесей для сварки, резки различных материалов и в других приложениях [1, 2, 3]. Следует отметить, что спектроскопический анализ, представленный здесь, был использован только для качественного анализа продуктов сгорания углеводородных смесей и плазмы пароводяного плазматрона.

На рис. 2 показан идентифицированный эмиссионный спектр факела пароводяного плазматрона работающего на парах воды без добавления дополнительных примесей.

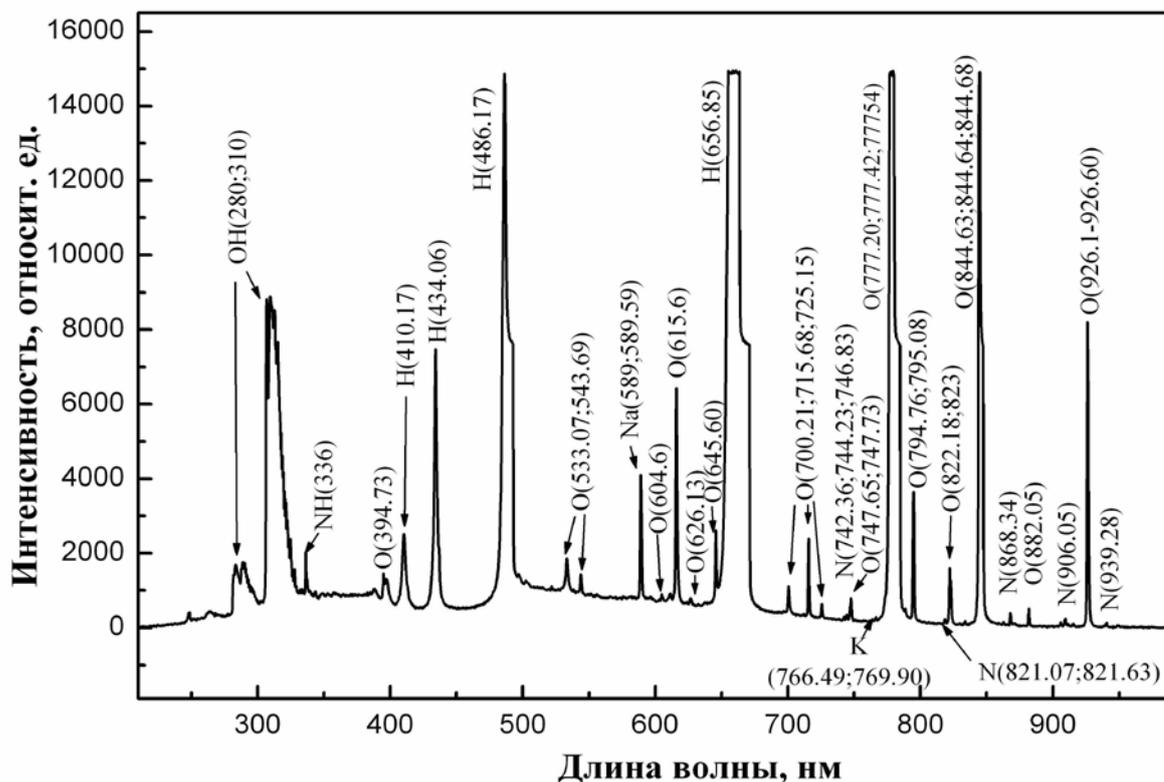


Рис.2 Идентифицированный эмиссионный спектр факела пароводяного плазматрона, работающего на парах воды без добавления дополнительных примесей при регистрации под углом 60° по отношению к плазменному потоку в направлении области сопла

Обработка интегральных спектров факела плазматрона при продувке рабочей зоны разряда водяным паром показала, что он состоит из спектров молекул OH, NH, а также атомарных компонент H, O и N, и атомарных резонансных линий щелочных металлов Na, K и др., которые являются примесями в рабочей смеси.

На рис.3 приведены зарегистрированные на спектрометре HR4000 и нормированные на единую величину сглаженные спектры солнца (1) и галогенной лампы накаливания (3), а также спектр факела пароводяного плазматрона (2) в зоне максимальной яркости свечения в области сопла,

В зоне горения дуги, которая находится вблизи конического сопла, температура плазмы, измеренная по излучению Планка, из этой области достигала 4500 ± 500 °К (рис.3). Эта температура незначительно ($\sim 10 \pm 20$ %) зависит от тока, напряжения дуги и состава рабочей смеси.

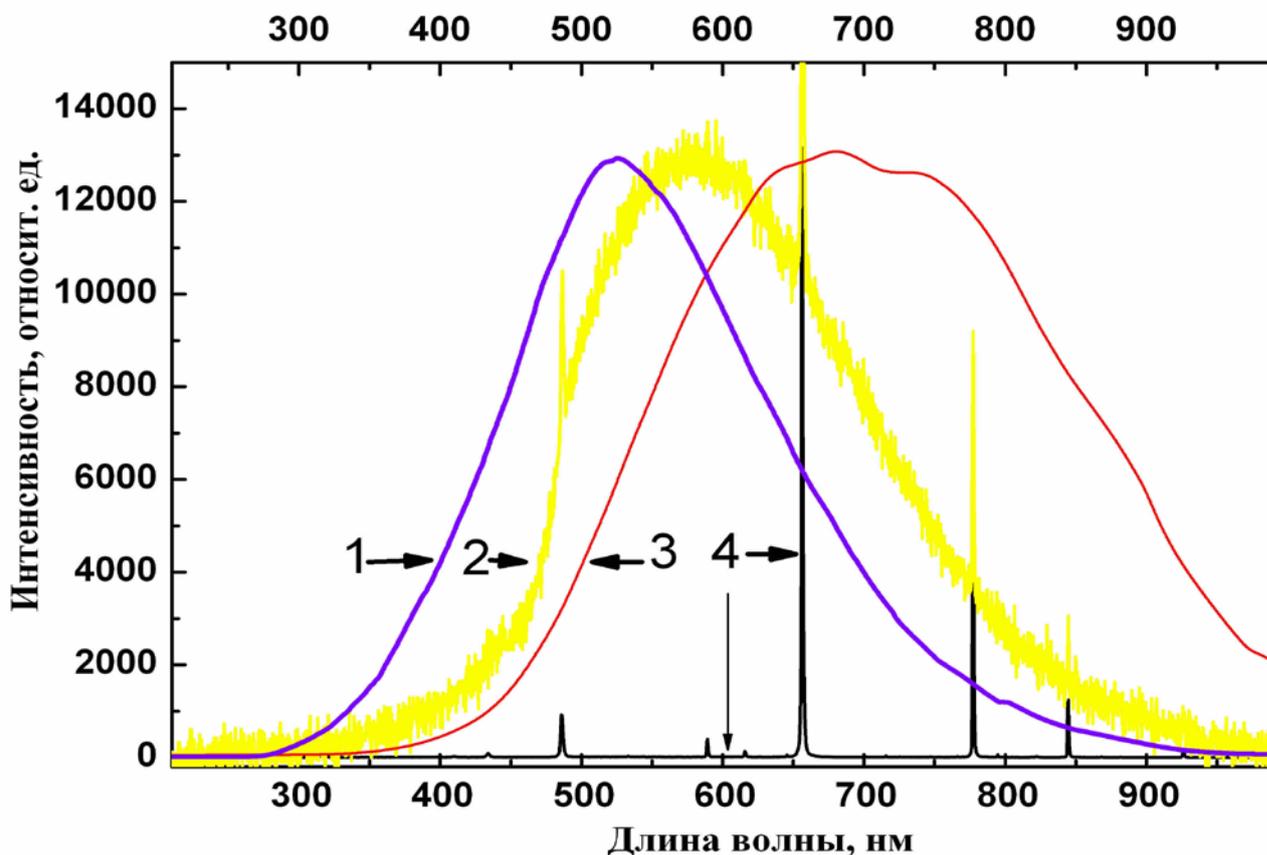


Рис.3 Интегральные спектры; 1, 3 – сглаженные и нормированные на единую величину спектры солнца и галогенной лампы накаливания, 2 – спектр излучения факела плазматрона в продольном направлении по отношению к плазменному потоку и к зоне с максимальной яркостью в области сопла, 4 – эмиссионный спектр факела плазматрона при регистрации под углом 60° по отношению к плазменному потоку в направлении области сопла (аналогичный спектру на рис. 2, но в другом масштабе)

На рис.4 представлены спектры излучения плазматрона с парами воды (с) и смесью паров воды со спиртом (б). В спектре факела чистой воды (его идентификация представлена на рис. 2) наблюдаются сильные линии атомов водорода (656,3; 485,1; 434; 410,2; 397; 388,9), кислорода (777,2; 777,4; 777,5; 844,6; 926 нм и т. д.), азота, щелочных металлов Na и K и молекулярных полос OH, NH. При добавлении к воде спирта дополнительно к ним появляются атомарные линии атома углерода (например, 247,8 нм) и слабые молекулярные полосы CN, CH, C₂. (дополнительно возникшие полосы и линии отмечены на рисунке рис.4 б).

На рис.4 а показаны спектры излучения пламени пропан-бутановой горелки из которых следует, что в смеси содержится большое количество молекул C_2 (в спектре наблюдаются интенсивные полосы излучения Свана этой молекулы в сине-зелёной области). В области свечения пламени, кроме эмиссии атомов щелочных металлов Na и K, отсутствуют излучение возбужденных атомов кислорода и водорода. В этой области температура пламени не превышает $2000\text{ }^{\circ}\text{K}$, что и приводит к неполному сгоранию углеводородной смеси и накоплению сажи вне зоны горения.

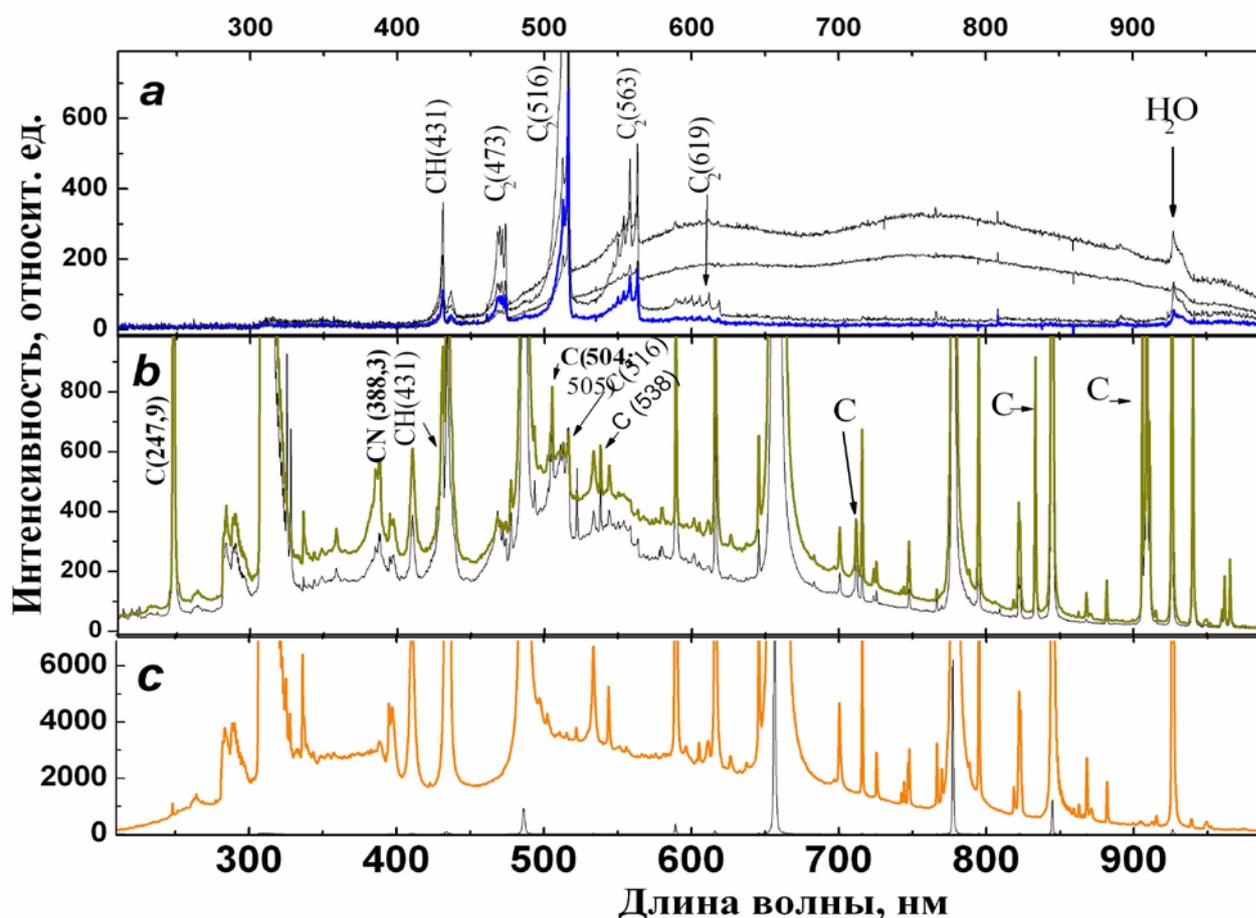


Рис.4 Интегральные спектры излучения: а - спектры излучения пропан-бутановой смеси при регистрации под разными углами и на разных расстояниях от сопла, б - спектры излучения плазматрона при добавлении к воде спирта и зарегистрированный под углом 60° по отношению к плазменному потоку в направлении области сопла, в - эмиссионный спектр факела плазматрона без примесей в рабочей смеси (аналогичный спектру на рис.2, но в другом масштабе)

Проведенные исследования спектров излучения указывают на наличие небольшого количества двухатомных радикалов в плазматроне по сравнению с пламенем пропан-бутановой смеси указывает на более полное сгорание углеводородов в пароводяных плазматронах серии "Мультиплаз" [5]. На конце пламени в области низких температур ($T \leq 500\text{ }^{\circ}\text{K}$) обнаружено

свечение молекул воды (H_2O) в области 926 нм. Распределение интенсивности излучения в этой составной полосе излучения соответствует температуре $\sim 2500 \pm 500$ °К. Это указывает на рекомбинационный характер возникновения колебательно-возбуждённых молекул воды в результате реакции $\text{OH} + \text{H}$.

Литература

1. Gaydon, A.G., (1957); The Spectroscopy of Flames, Chapman and Hall, London.
2. F. Krčma, V. Mazánková, I. Soural, M. Šimek. Proc. ICPIG XXVIII, Prague (2007) 1722.
3. U. Shumlak, R.C. Lilly, C. S. Adams, R. P. Golingo, S. L. Jackson, S. D. Knecht et al, 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Sacramento, (California. 2006).
4. Эмиссионная фотометрия пламени и атомно-абсорбционная спектроскопия: электронное учебное пособие для студентов 2 курса / Казан. гос. ун-т, ХИ им. А.М.Бутлерова, каф. аналитической химии; сост.: А.Р.Гарифзянов. – Казань: Казан. гос. ун-т им. В.И.Ульянова-Ленина, 2009. – 94 с.
5. <http://multiplaz.ru/images/new/images/unicum1.jpg>
6. <http://multiplaz.ru/>

ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ ФАКЕЛА ПЛАЗМОТРОНА ПРИ ПРОДУВКЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ РАЗРЯДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ С ПРИМЕСЬЮ МЕТАЛЛОВ

Ю. А. Поплавский¹, Л. Н. Сеница¹, В. Е. Прокопьев^{2,3}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН

634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

²Институт сильноточной электроники СО РАН

634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3

³Национальный исследовательский Томский государственный университет,

634050, г. Томск пр. Ленина, 36

rya@iao.ru, sln@asd.iao.ru, prokop@ogl.hicei.tsc.ru

Ключевые слова: спектры излучения, пароводяной плазмотрон, факел, металлы

В данной работе были проведены эксперименты с регистрацией на воздухе спектров излучения на выходе пароводяного плазмотрона с добавкой в воду $5 \times 10^{-6}\%$ примесей тяжелых металлов Cu, Pb и Ni. Регистрация была проведена на спектрометре HR4000 в области 200-1100 нм. Были получены спектры излучения плазмотрона в области сопла без добавки в воду примесей металлов и с добавкой. Предварительный анализ показал, что уверенно регистрируются спектры примеси меди, а наличие никеля и свинца в пароводяной смеси в интегральных спектрах не проявляется.

В настоящее время очень значимой является проблема достоверного и оперативного определения загрязнения питьевой и технологической воды тяжелыми металлами. Для решения этой задачи количественного анализа используется различная аппаратура и разнообразные аналитические методы, например: химические, хроматографические и фотометрические. Зачастую процесс пробоподготовки и сами измерения достаточно продолжительны, трудно поддаются автоматизации, требуют наличия чистых химреактивов и расходных материалов, часто не всегда безвредных с экологической точки зрения. При этом нередко возникает необходимость в использовании дополнительного оборудования, например, специализированных распылителей и расходомеров для внесения проб.

Наиболее распространенным и востребованным методом определения концентрации вредных примесей тяжелых металлов в воде является эмиссионная спектроскопия [1, 2, 3]. Для получения спектров излучения примесей металлов в воде часто используются различные плазмотроны – устройства, в которых исследуемая проба смешивается с рабочим газом и продувается через разрядную область горелки, на выходе из которой формируется высокотемпературный факел, являющийся источником излучения молекулярных и атомарных компонент исследуемой среды и рабочего газа.

Для ручной плазменной резки, сварки и пайки чёрных и цветных металлов широкое распространение получили компактные пароводяные плазмотроны серии «Мультиплаз» [4], в которых для повышения температуры плазмы (пламени) используется разложенный на

атомы в электрической дуге поток паров воды, т. е вода используется как плазмообразующая среда. Значительный интерес представляет собой возможность применения этого коммерческого аппарата для непосредственного использования его в качестве источника возбуждения проб воды с примесями в ней. При этом в качестве рабочего газа будет выступать водяной пар, возникающий при нагревании исследуемых образцов, что позволит отказаться от других рабочих газов, которые вносят нежелательные дополнительные изменения в эмиссионные спектры факела.

В данной работе в качестве источника эмиссионных спектров использовался пароводяной плазмотрон «Мультиплаз-2500». На рис. 1, взятого с сайта производителя [5], представлена фотография фрагмента горелки и факел пароводяного плазмотрона в рабочем режиме.



Рис.1 Фрагмент горелки и факел пароводяного плазмотрона «Мультиплаз»

Для регистрации спектров излучения в области 200 - 1100 нм использовался многоканальный спектрометр HR4000 с CCD регистраторами. Обработка и анализ результатов измерений проводились с помощью оригинальных и специализированных программ. Из 7 примесей тяжелых металлов в воде (Cu, Ni, Pb, Cd, Hg и Fe), интересующих нас, с тремя из них (Cu, Ni и Pb) были проведены предварительные эксперименты с регистрацией их спектров излучения на выходе из плазмотрона. Положительный результат дали измерения интересующих нас концентраций лишь для Cu.

Эксперименты проводились при добавлении в воду примесей тяжелых металлов Cu, Pb и Ni с концентрацией $5 \times 10^{-6}\%$ с регистрацией спектров излучения на выходе пароводяного плазмотрона. Регистрировались спектры излучения факела в области сопла горелки без

добавки в воду примесей металлов и с добавкой. Предварительный анализ показал, что уверенно регистрируются спектры примеси меди, а наличие никеля и свинца в пароводяной смеси в интегральных спектрах не проявляется. На рис. 2 представлены эмиссионные спектры пароводяного плазмотрона без добавления в воду примесей рис. 1 - 2 и с добавкой в воду примеси Cu с концентрацией $5 \times 10^{-6}\%$ рис. 2 - 1.

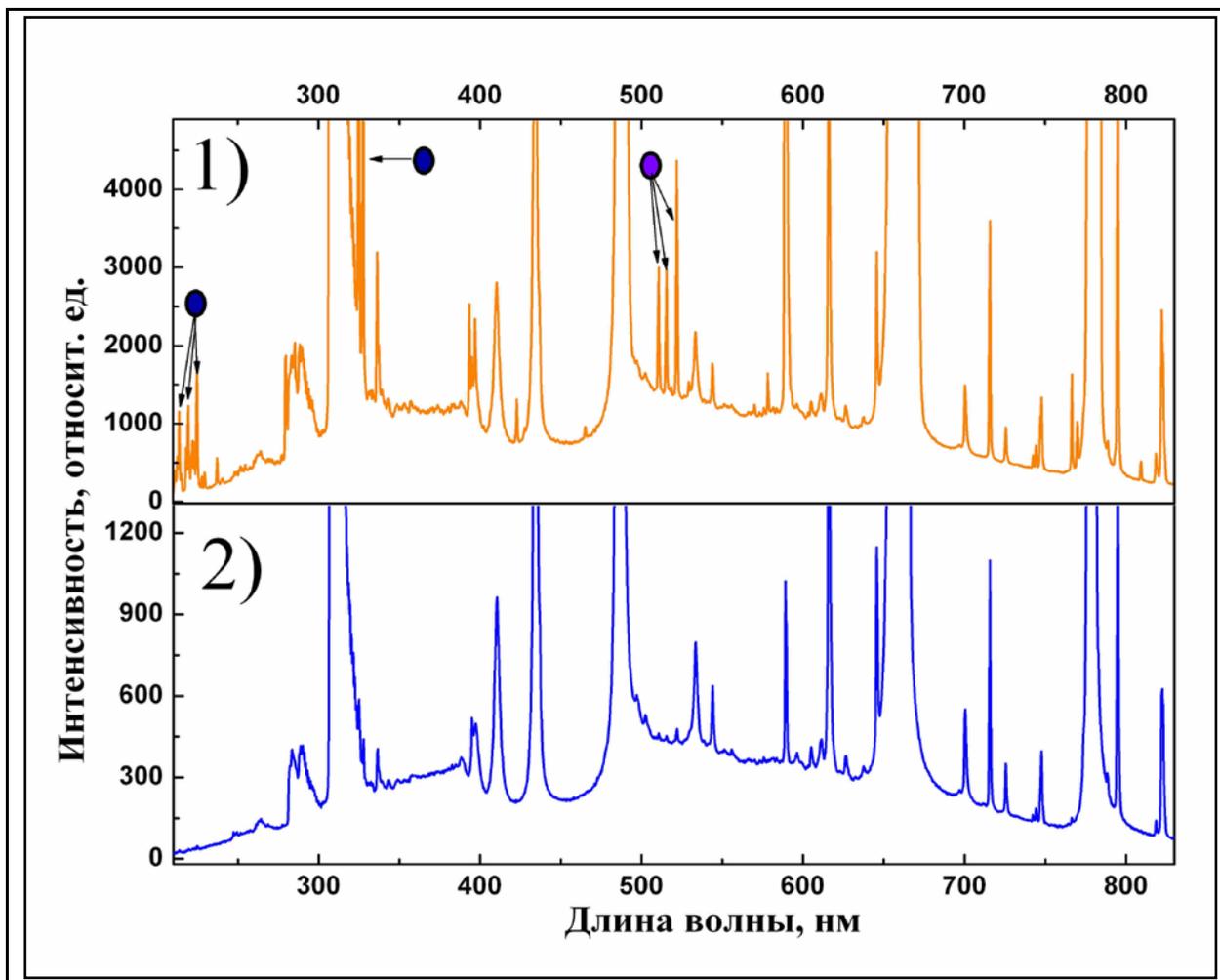


Рис. 1 Спектры излучения пароводяного плазмотрона: 1 - без добавления в воду примесей, 2 - с добавлением в воду примеси Cu с концентрацией $5 \times 10^{-6}\%$

Обработка спектров факела плазмотрона при продувке рабочей зоны разряда водяным паром показала, что он состоит из спектров молекул OH, NH, а также атомарных линий компонент H, O и N и атомарных резонансных линий щелочных металлов Na, K и др., которые являются примесями в рабочей смеси. На спектре рис.2. - 1 стрелками обозначены области, где после добавления в воду примеси Cu с концентрацией $5 \times 10^{-6}\%$ появляются дополнительные линии излучения. Сопоставление с литературой и справочными данными позволило отнести эти линии к эмиссионным спектрам меди.

На рис. 3 представлено два фрагмента интегральных спектров излучения плазмотрона в области сопла без добавки в воду примесей металлов и с добавкой. В заштрихованных на

рисунке областях спектра были идентифицированы и определены по длине волны линии излучения Си.

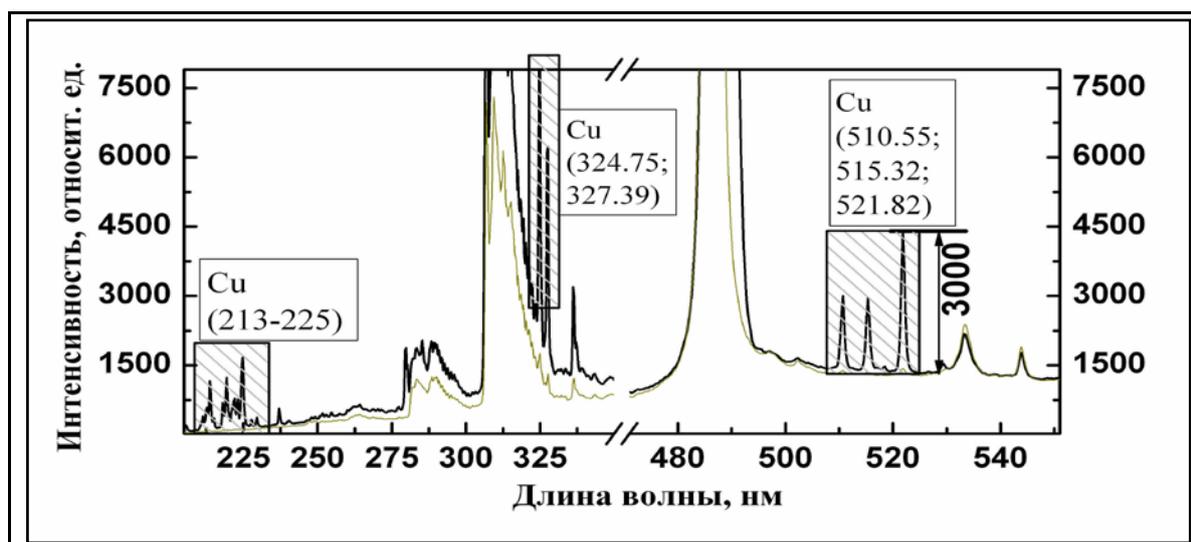


Рис. 3 Фрагмента интегральных спектров излучения плазматрона в области сопла без добавки в воду (тонкая линия) и с добавкой $5 \times 10^{-6}\%$ меди

При добавлении в воду примесей Ni и Pb изменений в интегральных спектрах излучения факела пароводяного плазматрона обнаружено не было. Этот результат можно объяснить низкой концентрацией возбужденных излучающих уровней этих атомов, что обусловлено недостаточно высокой энергией электронов в дуге плазматрона. В тоже время при количественных измерениях примесей в воде использование в качестве атомизатора пароводяного плазматрона имеет дальнейшие перспективы развития ввиду того, что имеется возможность отказаться от других рабочих газов, которые вносят нежелательные дополнительные изменения в эмиссионные спектры факела. Значительный интерес представляет собой возможность дополнительного безэлектродного электрического возбуждения факела плазматрона (высокочастотный разряд, индукционный разряд), что увеличит уровень возбуждения проб и позволит значительно расширить перечень регистрируемых примесей в питьевой и технологической воде, которая может непосредственно использоваться как плазмообразующая среда.

Литература.

1. Gaydon, A.G., (1957); The Spectroscopy of Flames, Chapman and Hall, London.
2. U. Shumlak, R.C. Lilly, C. S. Adams, R. P. Golingo, S. L. Jackson, S. D. Knecht et al, 42nd AIAAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Sacramento, (California. 2006).
3. Эмиссионная фотометрия пламени и атомно-абсорбционная спектроскопия: электронное учебное пособие для студентов 2 курса / Казан. гос. ун-т, ХИ им. А.М.Бутлерова, каф. аналитической химии; сост.: А.Р.Гарифзянов. – Казань: Казан. гос. ун-т им. В.И.Ульянова-Ленина, 2009. – 94 с.
4. <http://multiplaz.ru/>
5. <http://multiplaz.ru/images/new/images/unicum1.jpg>

СОЗДАНИЕ ДОСТУПНОЙ ПО СЕТИ ИНТЕРНЕТ ИНФОРМАЦИОННО-ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ «ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ ГАЗОВО-АЭРОЗОЛЬНЫХ СРЕД»

О.К. Войцеховская¹, Д.Е. Каширский², О.В. Егоров^{1,2}

¹Кафедра квантовой электроники и фотоники, Радиофизический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

²Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова, Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

vok44@mail.tsu.ru, kde@mail.tsu.ru, egorovolegv@mail.ru

Ключевые слова: Интернет-ресурс, газовой-аэрозольная среда, база данных, спектральная характеристика.

Аннотация. Представлено описание доступной по сети Интернет информационно-вычислительной системы «Оптика и спектроскопия газовой-аэрозольных сред» («INTRAVA»). Создаваемая система ориентирована на исследования в области прямых и обратных задач оптики и спектроскопии газовой-аэрозольных сред.

Введение. За последние два десятилетия создано большое количество Интернет-ресурсов, посвященных решению разнообразных задач в области оптики и спектроскопии газовой-аэрозольных сред, малая часть которых приведена на сайте базы данных (БД) HITRAN [1]. Они обеспечивают предоставление данных об экспериментальных или полученных расчетным путем спектральных характеристиках атомов, молекул и аэрозолей, метеорологических и оптических моделях.

В настоящее время существуют десятки спектроскопических БД. В их число входят NIST [1], GEISA [1], JPL [1], CDMS [1], HITRAN [2], HITEMP [3], VALD [4] и др. Они постоянно обновляются и дополняются новыми данными, что приводит к возрастанию их объемов и как следствие к усложнению их обработки, анализа и верификации. Создано большое количество программного обеспечения (ПО) для расчета различных спектральных характеристик и моделирования переноса радиации в газовой-аэрозольных средах [5]. Некоторые из программ в настоящее время доступны в виде Интернет-ресурсов. К ним можно отнести SpectralCalc [1], SPECTRA [1], HITRAN on the Web [6] и др.

Авторами данной работы разработан ряд физико-математических моделей и алгоритмов для расчета в диапазоне температур 300–2500 К параметров спектральных линий колебательно-вращательных переходов молекулярных газов и спектральных характеристик газовой-аэрозольных сред, необходимых для решения прямых и обратных задач оптики и спектроскопии газовой-аэрозольных сред. В настоящее время на основе этого программного

обеспечения создается информационно-вычислительная система «Оптика и спектроскопия газовой-аэрозольных сред» (ИВС «INTRA VA»), доступная по сети Интернет.

Архитектура ИВС «INTRA VA». Функционирование ИВС обеспечивается двумя серверами (рисунок). Первый из них отвечает за веб-интерфейс ИВС, а второй – за управление грид-сетью, выполняющей вычислительные задачи.

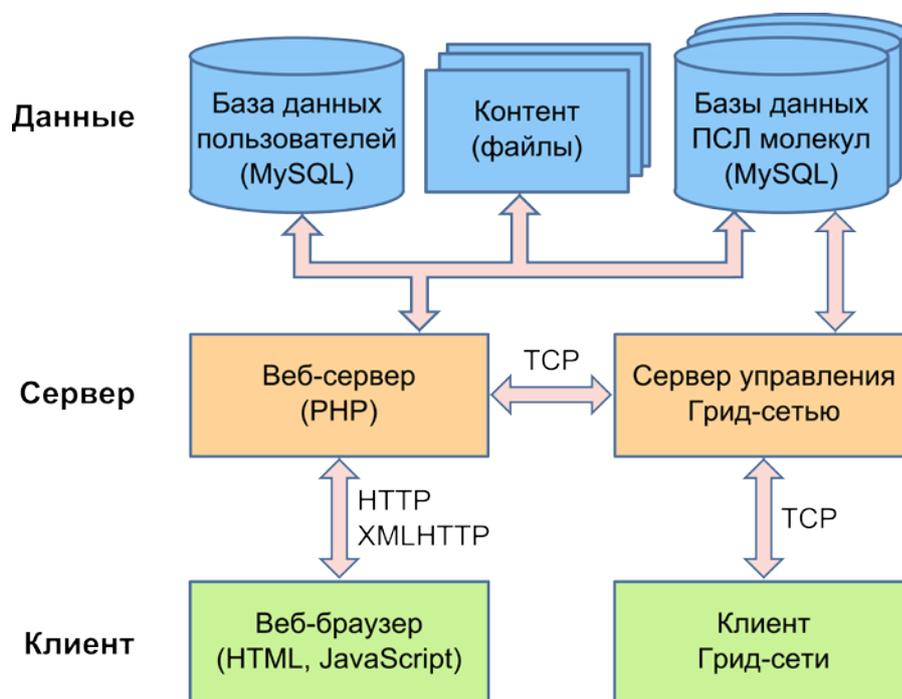


Рисунок. Архитектура информационно-вычислительной системы «Оптика и спектроскопия газовой-аэрозольных сред».

Реализация выполняемого на веб-сервере программного обеспечения осуществляется на языке PHP, а исполняемых клиентом скриптов – на языке JavaScript с использованием библиотеки jQuery, упрощающей разработку приложений. Взаимодействие клиента с веб-сервером происходит с помощью AJAX-запросов. База данных пользователей содержит необходимые для функционирования Интернет-ресурса данные (аккаунты пользователей, запросы на проведение моделирования, результаты моделирования и другое). Параметры спектральных линий поглощения молекул помещены в отдельные базы данных. Контент Интернет-ресурса хранится в файлах различного формата.

Для осуществления грид-вычислений используется написанное на языке C клиент-серверное приложение (система управления грид-сетью (СУГС) и клиент грид-сети (КГС)). Взаимодействие веб-сервера с СУГС обеспечивается написанными на языке PHP скриптами. СУГС производит разбиение входящих с веб-сервера вычислительных задач на подзадачи, которые рассылаются КГС, и последующую компиляцию результатов расчетов. КГС проводит

необходимые вычисления, используя реализованное на языке C++ программное обеспечение, включающее в себя модифицированные вычислительные алгоритмы ПО «TRAVA» [7]. Для распараллеливания вычислительных алгоритмов применяется технология OpenMP. КГС обеспечивает настройку временных ограничений и приоритета использования ресурсов вычислительного узла, на котором он установлен.

Функциональные возможности ИВС «INTRAVA». Ознакомиться подробно с функциональными возможностями и инструкциями по использованию ИВС «INTRAVA» можно в разделе Интернет-ресурса «Руководство пользователя».

Информационная часть Интернет-ресурса в первую очередь обеспечивает доступ к созданным в нашем коллективе БД ПСЛ молекул, таких как H_2O , SO_2 , H_2S , NO_2 , CO_2 [8, 9, 10]. Планируется постепенное расширение представляемых данных добавлением БД ПСЛ, созданных другими научными коллективами. Одними из основных входных параметров, необходимых для получения параметров спектральных линий поглощения молекулы, являются спектральный интервал, температура и давление. Данные могут быть представлены в табличном и графическом виде, отсортированы и отфильтрованы по значениям параметров спектральных линий поглощения молекул.

На страницах Интернет-ресурса можно найти материалы, связанные с теорией молекулярных спектров, аэрозольного рассеяния, переноса радиации в газовой-аэрозольных средах и т.п., а также ссылки на другие близкие по тематике ресурсы.

Веб-интерфейс вычислительной части Интернет-ресурса, обеспечивает ввод значений входных параметров, необходимых для проведения расчетов спектральных характеристик, и представление их в формате, используемом вычислительным программным обеспечением. К входным параметрам относятся спектральный интервал, спектральное разрешение, температура и давление среды, концентрации газов, форма контура отдельной спектральной линии, микрофизические и оптические параметры аэрозолей, длина оптического пути и т.п.

Расчет спектральных характеристик молекул производится line-by-line методом, который предполагает проведение суммирование вклада каждой отдельной спектральной линии для определения величины поглощения. Спектральные характеристики аэрозолей рассчитываются согласно теории Ми. Моделирование может длиться значительный период времени, поэтому все вычислительные задачи помещаются в очередь. У пользователя есть возможность отслеживать продвижение своих задач в очереди и состояние их выполнения на странице Интернет-ресурса и через уведомления, отправляемые на его адрес электронной почты.

В результате работы вычислительного программного обеспечения пользователь получает значения: коэффициентов поглощения газов; коэффициентов рассеяния, поглощения и

ослабления аэрозолей; оптических толщ; функций пропускания и поглощения; энергетической яркости. Результаты расчетов сохраняются на сервере и могут быть просмотрены в табличном и графическом виде, сохранены на жестком диске компьютера пользователя или отправлены на его адрес электронной почты.

Заключение. В работе дано описание создаваемой доступной по сети Интернет информационно-вычислительной системы «INTRAVA». Система построена средствами Интернет- и сетевых-технологий. Интернет-ресурс может представлять интерес для специалистов в области оптики и спектроскопии газовой-аэрозольных сред.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-07-98027, № 15-01-03176).

1. Links to Spectral Databases and Spectral Simulation Programs. <https://www.cfa.harvard.edu/hitran/other.html>.
2. Rothman, L.S., Gordon, I.E., Babikov, Y., and et al. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 4-50.
3. Rothman, L.S., Gordon, I.E., Barber, R.J., and et al. HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V. 111. Is. 15. P. 2139-2150.
4. Heiter U., Barklem P., Fossati L., and et al. VALD — an atomic and molecular database for astrophysics // Journal of Physics: Conference Series. 2008. V. 130. 012011.
5. Atmospheric radiative transfer codes. http://en.wikipedia.org/wiki/Atmospheric_radiative_transfer_codes.
6. HITRAN on the Web. <http://hitran.iao.ru>.
7. Voitsekhovskaya O.K., Voitsekhovskii A.V., Egorov O.V., Kashirskii D.E. Optical-physical methods of remote diagnostics of high-temperature gas media // Proc. of SPIE. 2014. V. 9292. 929211.
8. Voitsekhovskaya O.K., Egorov O.V. Calculation of the intensities of vibrational hydrogen sulfide transitions for remote sounding high-temperature media // Russian Physics Journal. 2012. V. 55. № 4. P.362-368.
9. Voitsekhovskaya O.K., Egorov O.V. The absorption of sulfur dioxide in the terahertz range at temperatures of 300-1200 K // Moscow University Physics Bulletin. 2013. V. 68. Is. 2. P. 132-138.
10. Voitsekhovskaya O.K., Kashirskii D.E., Egorov O.V. Spectroscopic support of laser remote sensing of the sulfur dioxide gas in the jet of the engine exhaust gases // Russian Physics Journal. 2013. V. 56. Is. 4. P. 473-482.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ HD^{16}O В ОБЛАСТИ 11200 – 12400 CM^{-1} МЕТОДОМ СВЕТОДИОДНОЙ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

Л.Н. Сеница, В.И. Сердюков, А.Д. Быков, А.П. Щербаков, Е.Р. Половцева,

Б.А. Воронин

Институт оптики атмосферы имени В.Е. Зуева СО РАН

E-mail: elena@asd.iao.ru

Ключевые слова: Фурье-спектроскопия, спектры поглощения водяного пара, центры спектральных линий, интенсивности молекулы HD^{16}O .

Проведены исследования колебательно-вращательного спектра поглощения молекулы HD^{16}O в области 11200–12400 cm^{-1} . Спектр зарегистрирован на Фурье-спектрометре IFS-125M с разрешением 0,05 cm^{-1} . Для измерений использовалась многоходовая кювета системы Уайта. В качестве источника излучения применялся светодиод EDEI-1LS3-R. Отношение сигнал/шум составило около 10^4 . Из подгонки к экспериментальным данным методом наименьших квадратов были определены параметры спектральных линий - центры, интенсивности и полуширины. В результате анализа спектра был получен список линий, содержащий более 1200 линий. Полученные результаты сравниваются с расчетными и экспериментальными данными других авторов.

Введение

Изучение спектров высокого разрешения дейтеропроизводных модификаций молекулы водяного пара представляет интерес, как с теоретической точки зрения, так и для различных прикладных задач. В данной работе проведены измерения и анализ спектра поглощения молекулы HD^{16}O в области 0,84 мкм с использованием метода светодиодной Фурье-спектроскопии. Спектроскопические исследования в этой области проводились ранее в ряде работ с использованием методов Фурье-спектроскопии [1-3] и внутрирезонаторной лазерной спектроскопии [4, 5]. Спектральные линии HDO в исследуемой области образованы переходами на высоковозбужденные колебательно - вращательные состояния, принадлежащие полосам (013)-(000), (330)-(000), которые являются наиболее сильными, а также переходами на резонансные состояния [6]. Анализ исследуемого спектра проводился с использованием высокоточных расчетов синтетического спектра проведенных в работе [7], а также данных работ [8, 9]. В результате был сгенерирован лайн-лист, включающий более 1200 переходов. Полученные данные сравнивались с экспериментальными данными других авторов, а также с расчетными данными [7].

Результаты и обсуждение

В ходе исследования спектра поглощения HDO был проведен ряд измерений: регистрация спектров поглощения смеси H₂O, D₂O и HDO (в соотношении концентраций 25:25:50%) и отдельно паров H₂O и D₂O. Измерения проводились на фурье спектрометре Bruker IFS-125M с многоходовой кюветой (МХК), которая выполнена по схеме Уайта в модификации Бернштейна и Герцберга [10]. В качестве источника излучения применялся светодиод (LED) EDEI-1LS3-R. Подробное описание МХК приведено в [11]. Измерения давления напускаемых паров выполнялись с помощью датчика давления АИР-20М с погрешностью порядка 0,1%. Стабилизация температуры с погрешностью лучше, чем 1К, проводилась кондиционером Midea MSE-24HR. Отношение сигнал шум составило 10⁴. В Таблице 1 показаны экспериментальные условия, при которых проводилась регистрация спектра.

Таблица 1.

Условия регистрации спектров поглощения изотопологов паров воды в области 0.84мкм.

Разрешение	0.05см ⁻¹
Диафрагма	1.4 мм
Функция аподизации	Triangular
Длина оптического пути	2400 см
Температура	24°C ± 1°C
Число сканов	112*80=8960
Светодиод	EDEI-1LS3-R
Общее время измерений	12 суток
Давление паров смеси H ₂ O, D ₂ O и HDO	27 мбар

На рис. 1 показан измеренный спектр пропускания HDO в области 0.84 мкм. На рисунке можно видеть участок спектра со слабыми линиями в области 11262-11274 см⁻¹, которые хорошо определяются с помощью используемой методики.

Для калибровки полученных спектральных данных применялись расчётные центры линий из работы [7]. Обработка экспериментального спектра проводилась с использованием программного пакета Wxspе [12]. Подгонка параметров спектральных линий к экспериментальным данным производится с использованием метода регуляризации. Программа способна выполнять автоматический поиск пиков, с использованием методов теории распознавания образов. В качестве модельного контура для подгонки был выбран контур Фойгта. При расчетах учитывалась аппаратная функция треугольного вида с шириной 0.05 см⁻¹.

В результате анализа спектра в рассматриваемом диапазоне было найдено более 1200 линий с интенсивностями от $2 \cdot 10^{-26}$ см/молекула до $1.6 \cdot 10^{-23}$ см/молекула. Впервые была получена новая

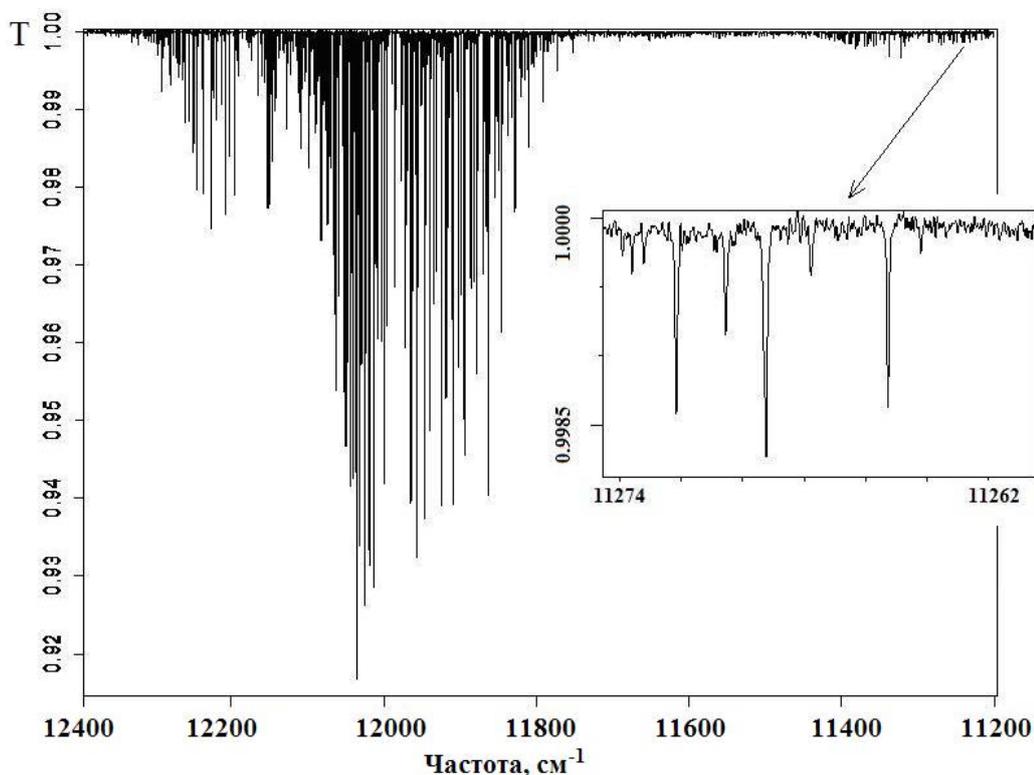


Рис.1 Экспериментальный спектр пропускания HDO в области от 11200 см^{-1} до 12400 см^{-1} .

экспериментальная информация по центрам, интенсивностям и полуширинам спектральных линий в области $11600\text{-}11645 \text{ см}^{-1}$. Идентификация экспериментальных переходов проводилась с использованием синтетического спектра, полученного в работе [7]. В итоге был сгенерирован подробный лайн-лист, содержащий переходы молекулы HDO в области $11200\text{--}12400 \text{ см}^{-1}$.

Заключение

Использование методики светодиодной фурье- спектроскопии позволило измерить центры и интенсивности слабых спектральных линий молекулы HDO в области $0,84 \text{ мкм}$. В результате анализа спектра были определены параметры спектральных линий, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными [1,3] и расчетными данными [7]. Полученные в работе новые экспериментальные данные по центрам, интенсивностям и полуширинам спектральных линий в области $11600\text{-}11645 \text{ см}^{-1}$ могут быть использованы для уточнения имеющихся данных по поглощению HDO.

Работа выполнена при поддержке Программа ФИ СО РАН № П.10.1, проект П.10.1.1 и
Программа ФИ ОФН РАН № 3.9. Проект 3.9.6.

Список литературы

1. Daumont L., Jenouvrier A., Mikhailenko S., Carleer M., Hermans C., Fally S., Vandaele A. C. High resolution Fourier transform spectroscopy of HD16O: Line positions, absolute intensities and self broadening coefficients in the 8800–11,600 cm⁻¹ spectral region, // JQSRT. 2012. V.113, № 11. P. 878–888.
2. Voronin B.A., Naumenko O.V., Carleer M., Coheur P.-F., Fally S., Jenouvrier A., Tolchenov R.N., Vandaele A.C. and Tennyson J. HDO absorption spectrum above 11500 cm⁻¹: Assignment and dynamics. // J. of Mol. Spectroscopy. 2007. V. 244. № 1. P. 87-101.
3. Bach M., Fally S., Coheur P., Carleer M., Jenouvrier A., Vandaele A. Line parameters of HDO from high-resolution Fourier transform spectroscopy in the 11500-23000 cm⁻¹ spectral region. // J. of Mol. Spectroscopy. 2005. V.232. P. 341-350.
4. Campargue A., Vasilenko I., Naumenko O, Intracavity laser absorption spectroscopy of HDO between 11 645 and 12 330 cm⁻¹. // J. of Mol. Spectroscopy. Journal of Molecular Spectroscopy, 2005. V. 234. № 2. P. 216-227.
5. Naumenko O., Voronin B. , Mazzotti F., Tennyson J., Campargue A. Intracavity Laser Absorption Spectroscopy of HDO between 12145 and 13160 cm⁻¹. // Journal of Molecular Spectroscopy, 2008. V. 248. № 2. P. 122-133.
6. Быков А.Д., Сеница Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии водяного пара. Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения РАН. 1999. 376 с.
7. Lavrentieva N., Voronin B., Naumenko O., Bykov A., Fedorova A. Linelist of HD16O for study of atmosphere of terrestrial planets (Earth, Venus and Mars). // Icarus. 2014. V. 236. P. 38–47.
8. Voronin B., Tennyson J., Tolchenov R.N., Lugovskoy A.A., Yurchenko S.N. A high accuracy computed line list for the HDO molecule. // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. 2010. MN-09-1651-MJ.R1. P. 492-496.
9. Gamache, J.T. Hodges, O. V. Naumenko, O. L. Polyansky, L.S. Rothman, Robert A. Toth, A.C. Vandaele, N.F. Zobov, S.Fally, A.Z. Fazliev, T.Furtenbacher, I.E. Gordon, S.-M. Hu, S.N. Mikhailenko, B.A.Voronin. IUPAC critical evaluation of the rotational–vibrational spectra of water vapor. Part II: Energy levels and transition wavenumbers for HD16O, HD17O, HD18O / J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V.111. №.15.. P.2160-2184.
10. Bernstein H., Herzberg G. Rotation-vibration spectra of diatomic and simple polyatomic molecules with long absorbing paths. // J Chem Phys 1948; V.16:30-8.
11. Сердюков В.И., Сеница Л.Н., Васильченко С.С., Воронин Б.А. Высокочувствительная Фурье-спектроскопия в высокочастотной области с небольшими многоходовыми кюветами. // Оптика атмосферы и океана. 2013. Т. 26. № 3. С. 240-246.
12. Kruglova T., Shcherbakov A. // Optics and Spectroscopy. 2011. V.111. № 3. P. 353.

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ СВЯЗАННЫХ С РАЗНЫМИ КОНТУРАМИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Козодоев А.В.¹(kav@iao.ru), Привезенцев А.И.¹(remake@iao.ru),

Филиппов Н.Н.²(nfilippov@yandex.ru), Фазлиев А.З.¹(faz@iao.ru)

1. Институт оптики атмосферы СО АН им. В.Е.Зуева. Томск, Россия
2. Санкт Петербургский государственный университет, С.-Петербург, Россия

Ключевые слова: контуры спектральных линий, диоксид углерода, ИС W@DIS

Аннотация

В докладе приведено решение задачи систематизации спектральных данных, относящихся к разным контурам спектральных линий используемых при обработке спектров молекулы диоксида углерода. Приведены примеры двух видов систематизации. В работе описаны 10 видов контуров, встречающиеся в нашей цифровой библиотеке статей, и приведена схема базы данных для хранения значений физических величин. Создано программное обеспечение для автоматического формирования фактологической части онтологии и система импорта решений задач спектроскопии T3 и T5 в информационной системе W@DIS.

1. Введение

Различные контуры спектральных линий используются при решении обратной задачи T5 [1] и их различия обусловлены разными физическими условиями (сильные-слабые столкновения, большие или малые давления, и т.д.). Значительное разнообразие таких контуров используется при исследовании параметров спектральных линий молекул диоксида углерода, метана, метилов и т.д.. Разнообразие контуров приводит к усложнению структур данных в информационных системах (ИС) и усложняет структуры индивидов, используемые для описания свойств данных.

В докладе приведено решение задачи систематизации спектральных данных, относящихся к разным контурам спектральных линий используемых при обработке спектров молекулы диоксида углерода. В собранной нами цифровой библиотеке статей, имеются данные относящиеся к 10 контурам спектральных линий, связанных с молекулой CO₂. В работе описаны все контуры, встречающиеся в нашей библиотеке, и приведена схема базы данных для хранения значений физических величин. Построена система импорта решений задач T3 и T5, и разработано программное обеспечение для автоматического описания свойств импортированных решений. Основные свойства связаны с описанием анализа качества решений.

2. Цифровая библиотека

В цифровой библиотеке публикаций по спектральным характеристикам молекулы диоксида углерода 820 публикации. Четверть публикаций содержит физические величины, характеризующие параметры десяти контуров спектральных линий для одиннадцати изотопологов CO₂. В Таб. 1 дано число публикаций относящихся к решению спектральной задачи T3 и T5.

Таблица 1. Число публикаций, содержащих решения задач (T3 и T5), и источников данных для изотопологов молекулы диоксида углерода.

Молекула	Публикации	Источники данных	Молекула	Публикации	Источники данных
CO ₂	115	260	¹³ CO ₂	19	27
CO ¹⁷ O	12	15	¹³ CO ¹⁷ O	3	6
CO ¹⁸ O	16	18	¹³ C ¹⁷ O ₂	1	6
C ¹⁷ O ₂	4	1	¹³ CO ¹⁸ O	7	10
C ¹⁷ O ¹⁸ O	4	2	¹³ C ¹⁸ O ₂	2	3
C ¹⁸ O ₂	16	1			

Источник данных содержит значения физических величин относящиеся к решению либо задачи T3 либо задачи T5, решенной одним методом, для одной молекулы, одного типа контура, одного уширяющего вещества, при одних и тех же термодинамических условиях и опубликованного в одном информационном ресурсе. Такого типа источники данных относятся к числу первичных источников. В одной публикации может быть несколько первичных источников. Источники данных и содержащиеся в них переходы являются предметом систематизации.

В Таб.2 дан перечень контуров спектральных линий и связанных с ними публикаций по молекуле диоксида углерода.

Таблица 2.

Контур	L	DL/VGT	DL/HRD	DL/SFT	L+AS	DL/VGT+AS	DL/VGT+SD	DL/VGT+SDAS	DL/HRD+SD
Число публикаций	6	27	5	5	9	6	3	8	1

В Таб.3 перечислены типы контуров спектральных линий и физические величины определяющие их.

3. Контуров спектральных линий

В Таб.3 перечислены все контуры спектральных линий используемые при обработке спектральных данных по молекуле CO₂. Здесь γ_L - коэффициент уширения лоренцевской составляющей линии, n_γ - параметр температурной зависимости коэффициента уширения, δ_L -

коэффициент сдвига линии, n_δ - параметр температурной зависимости коэффициента сдвига, $z_s = (P \gamma_s)/\Delta\sigma_D$, γ_s - параметр, характеризует частоту слабых столкновений, меняющих скорость поглощающей молекулы, n_s - параметр температурной зависимости частоты слабых столкновений, $z_H = (P \gamma_H)/\Delta\sigma_D$, γ_H - параметр, характеризует частоту сильных столкновений, меняющих скорость поглощающей молекулы, n_H - параметр температурной зависимости частоты сильных столкновений, Y_{LAS} - коэффициент асимметрии, n_{LAS} - параметр температурной зависимости коэффициента асимметрии, $y_{SDV} = (P \gamma_{SDV})/\Delta\sigma_D$, γ_{SDV} - новый параметр, характеризует зависимость коэффициента уширения от скорости поглощающей молекулы, n_{SDV} - параметр температурной зависимости коэффициента и P – давление газа в атмосферах, $\Delta\sigma_D$ - постоянная доплеровского контура.

Таблица 3. Типы контуров спектральных линий, встречающиеся в публикациях о молекуле диоксида углерода.

Контур	Условное обозначение													
Лоренца	L	γ_L	n_γ	δ_L	n_δ									
Фойгта	DL/VGT	γ_L	n_γ	δ_L	n_δ									
Гелатри (слабые столкновения)	DL/SFT	γ_L	n_γ	δ_L	n_δ	z_s	γ_s	n_s						
Раутиана-Собельмана (сил. столк.)	DL/HRD	γ_L	n_γ	δ_L	n_δ	z_H	γ_H	n_H						
Розенкранца (асимм., line mixing)	L+AS	γ_L	n_γ	δ_L	n_δ					Y_{LAS}	n_{LAS}			
Фойгта (асимм., учет спектрального обмена, line mixing)	DL/VGT+AS	γ_L	n_γ	δ_L	n_δ					Y_{LAS}	n_{LAS}			
Фойгт (эфф. ветра)	DL/VGT+SD	γ_L	n_γ	δ_L	n_δ							y_{SDV}	γ_{SDV}	n_{SDV}
Фойгт (эфф. ветра+асимметрия)	DL/VGT+SDAS	γ_L	n_γ	δ_L	n_δ					Y_{LAS}	n_{LAS}	y_{SDV}	γ_{SDV}	n_{SDV}
Раутиана-Собельмана (сил. столк.+асимметрия)	DL/HRD+SD	γ_L	n_γ	δ_L	n_δ	z_H	γ_H	n_H		Y_{LAS}	n_{LAS}			

4. База данных

База данных для хранения источников данных по параметрам контуров спектральных линий изотопологов CO₂ включает 43 таблицы. Эти таблицы разбиты на три группы. Первая группа включает в себя решения задач T3, T5 и ряд свойств характеризующих источник данных, его владельца, и т.д. (см. Рис.2). Вторая и третья группы содержат значения индивидуальных и относительных свойств решений вышеупомянутых задач. Среди этих таблиц выделим 11 таблиц, характеризующие параметры десяти контуров спектральных линий (см. Таб.1) и контур Доплера. Еще 22 таблицы характеризуют свойства этих контуров в двух разных представлениях квантовых чисел (хитрановская нотация [2] и нотация CSDS [3]).

В Таблице 2 представлен фрагмент Таб.1 расписанный в больших деталях. Для примера выбран контур Доплера. Основными таблицами являются **lineprof_ds**, **lineprof**, **lineprof_pp** и

lineprof_hs_D. Например, таблица содержит название уширяющего вещества и значение парциального давления.

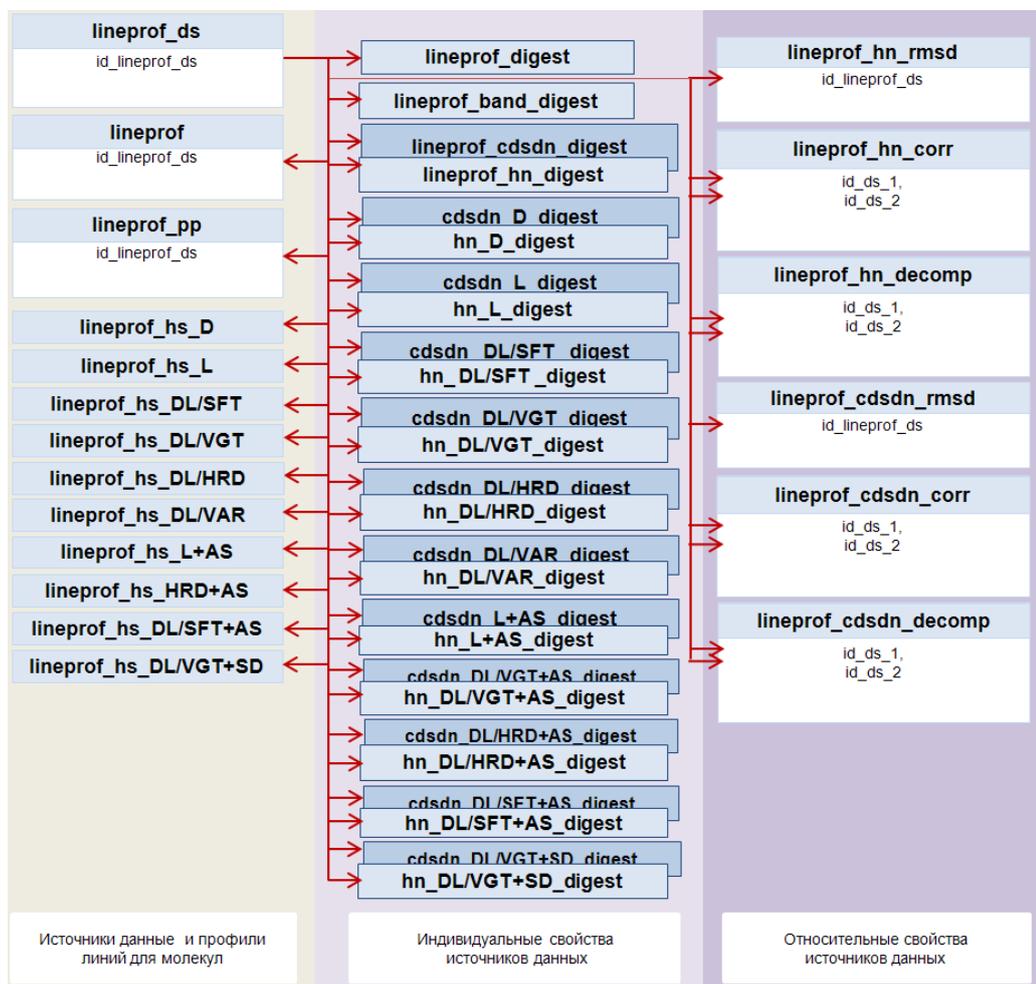


Рис.1. Упрощенная схема данных содержащая результаты решения спектральных задач T3 и T5.

Таблицы, названия которых содержат окончание **_digest**, характеризуют индивидуальные свойства решений задач, содержащихся в источниках данных. Например, в таблице **lineprof_hn_digest** содержится информация о том, для скольких переходов не выполняется каждое из правил отбора или ограничение на состояние. Таблицы из группы относительных свойств источников данных содержат значения среднеквадратических отклонений для пар источников имеющих идентичные переходы, значения факторов разупорядочения и т.д. [4].

5. Систематизация данных

Систематизация решений задач зависит от цели которая поставлена исследователем. В рассматриваемой статье выделены две цели: рассмотреть качество решений задачи, размещенных в источниках данных и рассмотреть качество каждого конкретного перехода

определенного при одинаковых термодинамических условиях и уширяющем веществе. Современной формой для представления результатов анализа качества данных с целью систематизации является машинно-обрабатываемая логическая теория — онтология. Общий подход к формированию онтологий информационных ресурсов, в частности, источников данных, дан в работе [5], а к формированию онтологии переходов неизолированной молекулы (молекулы в газе) в [6].

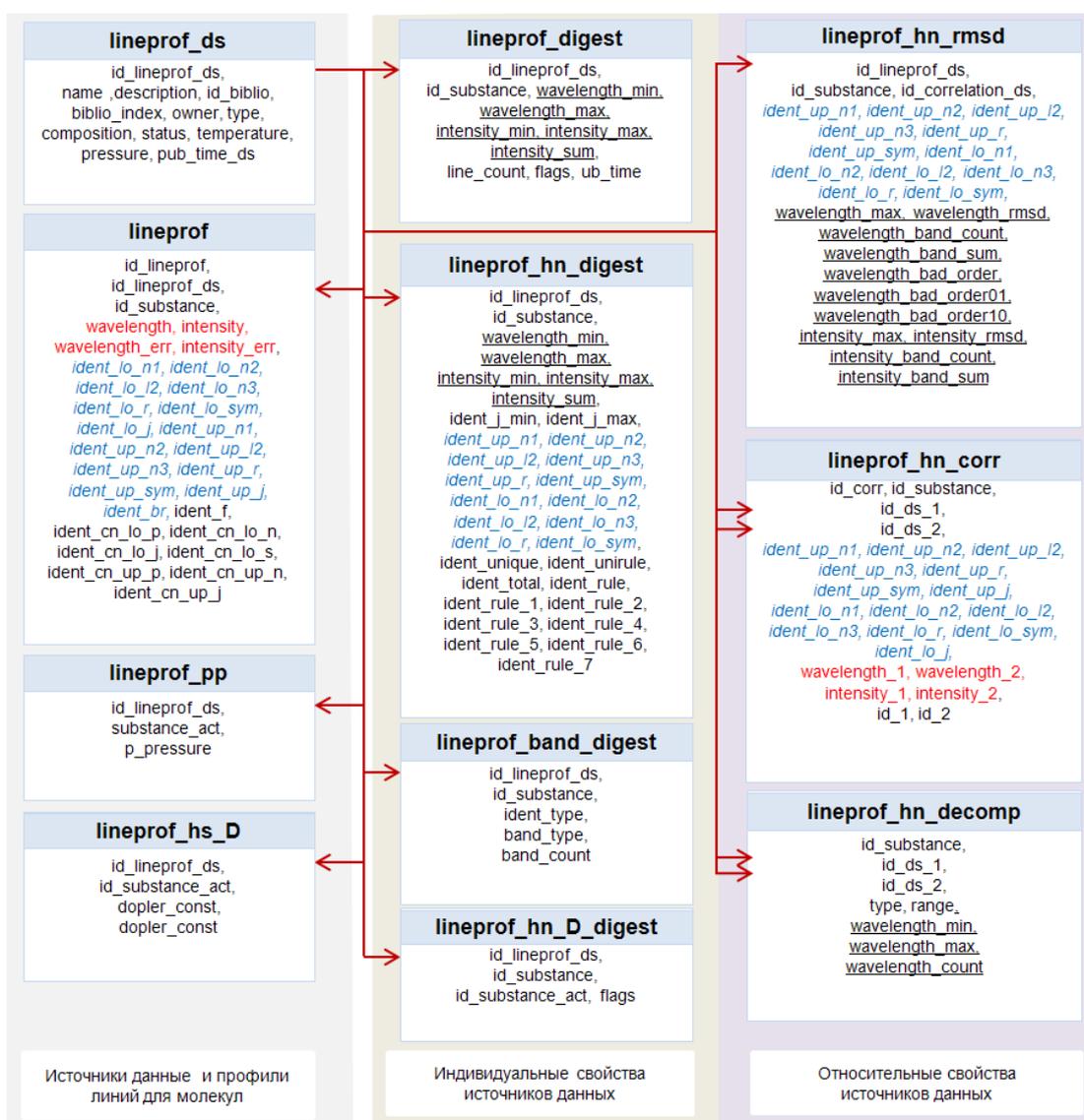


Рис.2. Детальный фрагмент схемы БД приведенной на Рис.1.

Онтология источников данных состоит из экземпляров OWL-классов «информационный источник». Экземпляр OWL-класса «информационный источник» обладает свойствами: «имеет описание входных данных», «имеет описание выходных данных», «имеет метод решения задачи». Числовой массив как результат решения научной задачи описывается в экземпляре OWL-класса «описание выходных данных». Экземпляр OWL-класса «описание выходных

данных» обладает свойствами: «имеет описание физических условий», «имеет описание вакуумных волновых чисел», «имеет описание интенсивностей», «имеет описание взаимодействующего вещества», «имеет описание квантовых чисел перехода». Описание каждого взаимодействующего вещества с заданными значениями параметров контура находится в экземпляре OWL-класса «описание взаимодействующего вещества». Экземпляр OWL-класса «описание взаимодействующего вещества» обладает свойствами: «имеет взаимодействующее вещество», «имеет описание парциального давления», «имеет описание контура». Описание каждого контура линии для взаимодействующего вещества находится в экземпляре OWL-класса «описание контура». Экземпляр OWL-класса «описание контура» обладает свойствами: «имеет тип контура», «имеет описание параметра контура». Описание каждого параметра контура линии для взаимодействующего вещества находится в экземпляре OWL-класса «описание параметра контура». Экземпляр OWL-класса «описание параметра контура» обладает свойствами: «имеет единицу измерения», «представлен в числовом массиве», «имеет наличие значения точности». На рис. 3. представлен типичный экземпляр OWL-класса «описание контура».

Аннотация (java_test of 2015-03-18 09:43:05 by remake) Расчет/Эксперимент

Вещество				Свойства физических величин (решений задач)					
Название		CO ₂		Вакуумные волновые числа (ω)					
Используемый метод (измерения, вычисления)				Единица измерения		cm ⁻¹			
UNDEFINED				ω_{\min}		0			
Публикация				ω_{\max}		0.02			
P. Pyykko, K.G. Dyall, A.G. Csaszar, G. Tarczay, O.L. Polyansky, J. Tennyson Physical Review, A 2001				Число переходов		51 [T]			
Свойства физических величин (решений задач)				Наличие точности определения физической величины в данных					
Термодинамические условия				Интенсивность					
Температура		296 K		Единица измерения		cm ⁻¹ /(molecule cm ⁻²)			
Давление		1 atm		Минимальная интенсивность		0			
Уширяющее вещество				Максимальная интенсивность		2.5e-21			
Название уширяющего вещества		CO ₂		Суммарная интенсивность		1.1249999999999998e-19			
Тип контура				Наличие физической величины в данных					
Контур Доплера				Наличие точности определения физической величины в данных					
Параметр		Единица измерения	Наличие физической величины в данных	Наличие точности определения физической величины в данных		true			
Постоянная Доплеровской составляющей линии ($\Delta\nu_D$)			true	Наличие точности определения физической величины в данных		true			
Тип контура				Переходы					
Контур Галатри				Нотация квантовых чисел					
Параметр		Единица измерения	Наличие физической величины в данных	Наличие точности определения физической величины в данных		TabDinfh-1			
Постоянная Доплеровской составляющей линии ($\Delta\nu_D$)			true	Наличие точности определения физической величины в данных		true			
Число колебательно-вращательных полос				Число колебательно-вращательных полос					
Кoeffициент уширения Лоренцевской составляющей линии (γ_L)		cm ⁻¹ atm ⁻¹	true	TVAbDinfh-1_1		1 [T]			
Параметр температурной зависимости коэффициента уширения (γ_U)			true	TVAbDinfh-1		1 [T]			
Кoeffициент сдвига линии (δ_L)		cm ⁻¹ atm ⁻¹	true	Полный угловой момент					
Параметр температурной зависимости коэффициента сдвига ($n\delta$)			true	J_{\min}		0			
Частота слабых столкновений, меняющих скорость поглощающей молекулы (γ_S)			true	J_{\max}		0			
Параметр температурной зависимости частоты слабых столкновений (nS)			true	Проверка формальных и неформальных ограничений (включая правила отбора)					
Тип контура				Число переходов с уникальной идентификацией					
Контур Галатри со смещением линий				Число переходов с неункальной идентификацией					
Параметр		Единица измерения	Наличие физической величины в данных	Наличие точности определения физической величины в данных		Число переходов без квантовых чисел			
Кoeffициент асимметрии (γ_{LAS})			true	false		6 [T]			
Параметр температурной зависимости коэффициента асимметрии (n_{LAS})			true	false		Результаты проверки правил отбора			
Число запрещённых переходов (по ядерной статистике)				Число запрещённых переходов (Ограничение на квантовые числа состояния $I_2=0 \& \neq e$)					
0				0 [T]					
Число запрещённых переходов (Ограничение на квантовые числа уровней энергии, $v_2 \neq I_2 \vee I_2 > J$)				Число запрещённых переходов (по ядерной статистике)					
0				45 [T]					
0				Число запрещённых переходов (Ограничение на квантовые числа уровней энергии, $v_2 \neq I_2 \vee I_2 > J$)					
0				0 [T]					

Рис.3. Табличное представление составного информационного источника.

Онтология переходов неизолированной молекулы включает в себя экземпляры OWL-классов «профиль линии». Экземпляр OWL-класса «профиль линии» обладает свойствами: «имеет вещество», «имеет тип контура профиля линии», «имеет уширяющее вещество», «имеет квантовые числа перехода», «имеет термодинамические условия», «имеет характеристики перехода в конкретном источнике», «имеет количество существующих в информационной системе источников перехода». Описание перехода с заданными значениями параметров контура находится в экземпляре OWL-класса «характеристики перехода в конкретном источнике». Экземпляр OWL-класса «характеристики перехода в конкретном источнике» обладает свойствами: «имеет научную задачу», «имеет тип данных», «имеет библиографическую ссылку», «имеет вакуумное волновое число», «имеет характеристики профиля линии». Описание каждого профиля линии находится в экземпляре OWL-класса «характеристики профиля линии». Экземпляр OWL-класса «характеристики профиля линии» обладает свойствами: «имеет интенсивность» и ряд свойств для физических величин параметров профиля линии (например, «имеет коэффициент сдвига линии»). Описание каждой физической величины параметра контура линии находится в экземпляре соответствующего OWL-класса подкласса OWL-класса «физическая величина». Экземпляр OWL-класса «физическая величина» обладает свойствами: «имеет единицу измерения», «имеет значение», «имеет значения точности».

6. Заключение

Решена задача систематизации решений задач спектроскопии T3 и T5. Приведены примеры двух видов систематизации. Получены онтологии источников данных о контурах спектральных линий молекулы диоксида углерода и переходов неизолированной молекулы. В онтологии входят все используемые в публикациях десять моделей столкновительного контура. Создано программное обеспечение для автоматического формирования фактологической части онтологии и система импорта решений задач спектроскопии T3 и T5 в информационной системе W@DIS.

7. Литература

1. A.D.Bykov, A.Z.Fazliev, N.N.Filippov, A.V. Kozodoev, A.I.Privezentsev, L.N.Sinita, M.V.Tonkov, M.Yu.Tretyakov, Distributed information system on atmospheric spectroscopy, Geophysical Research Abstracts, Vol. 9, 01906, 2007
2. L.S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D.C. Benner, M. Birk, L.R. Brown, M. Carleer, C.Chackerian Jr, K. Chance, L.H. Coudert, V. Dana, V.M. Devi, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, A.Goldman, J.-M. Hartmann, K.W. Jucks, A.G. Maki, J.-Y. Mandin, S.T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, J. Tennyson, R.N. Tolchenov, R.A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, G. Wagner, The HITRAN 2004 Molecular Spectroscopic Database, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiation Transfer, 2005, Volume 96, Issue 2, Pages 139-204

3. S.A. Tashkun, V. I. Perevalov, J-L. Teffo, A. D. Bykov and N. N. Lavrentieva, CDSD-1000, the high-temperature carbon dioxide spectroscopic databank, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiation Transfer*, 2003, Volume 82, Issue 1, Pages 165-196.
4. Ахлестин А.Ю., Лаврентьев Н.А., Привезенцев А.И., Фазлиев А.З., Базы знаний для описания информационных ресурсов в молекулярной спектроскопии. 5. Качество экспертных данных, *Электронные библиотеки*, 2013, т. 16, в.4. <http://www.elbib.ru/index.phtml?page=elbib/rus/journal/2013/part4/AKLPF>
5. Привезенцев А.И., Царьков Д.В., Фазлиев А.З., Базы знаний для описания информационных ресурсов в молекулярной спектроскопии 3. Базовая и прикладная онтологии, *Электронные библиотеки*, 2012, т. 15, в.2. <http://elbib.ru/index.phtml?page=elbib/rus/journal/2012/part2>
6. S. S. Voronina, A. I. Privezentsev, D V. Tsarkov, A. Z. Fazliev, An Ontological Description of States and Transitions in Quantitative Spectroscopy, *Proc. of SPIE XX-th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics*, 2014, Vol. 9292, 92920C.

АРХИТЕКТУРА МАСШТАБИРУЕМОЙ ФАЙЛОВОЙ СИСТЕМЫ ХРАНЕНИЯ ДАННЫХ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИХ НАБЛЮДЕНИЙ

И.А. Ботыгин, В.Н. Попов, В.А. Тартаковский, В.С. Шерстнёв

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, bia@tpu.ru

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, vnp@tpu.ru

Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, trtk@list.ru

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, vss@tpu.ru

Ключевые слова: большие данные, распределенная файловая система, метаописание.

Аннотация: Рассматривается подход, позволяющий организовать распределенное хранение больших объемов разнородных данных с целью их дальнейшей параллельной обработки в высокопроизводительных кластерных системах для задач анализа и прогноза природно-климатических процессов. Для представления данных различных классов была применена практика использования метаописания – как формализма, связанного с некоторыми категориями ресурсов. Разработка компонентов метаданных была осуществлена на основе анализа представления данных приземных гидрометеорологических наблюдений, вертикального зондирования атмосферы, ветрового зондирования атмосферы, наблюдений метеорологических радиолокаторов, наблюдений с искусственных спутников Земли и др. Был сформирован единый набор компонентов метаданных для их обобщенного описания. Подробно представлены структура и содержание основных компонентов обобщенного метаописания на примере представления данных гидрометеорологических наблюдений с наземных и морских станций.

Возрастающие объемы данных, циркулирующие в компьютерных системах для научных исследований, требуют не только высокоскоростных и надежных каналов передачи, сложных математических моделей представления и обработки, но и разработки эффективных систем хранения. Но простое увеличение физической емкости хранилищ не решает проблему больших данных. И бизнес, и наука при аналитико-информационном анализе требуют всеобъемлющего комплексного подхода к организации и ведению имеющихся разнородных данных и фактов. Например, для задач анализа атмосферных процессов, данных метеорологических наблюдений, системообразующих параметров природной среды, пространственно-временных наборов дендрохронологических данных, естественных импульсных электромагнитных характеристик Земли и т.д. используются петабайты данных, которые необходимо хранить, и для обработки которых необходимы значительные вычислительные ресурсы.

Как отмечено в работе [1], современные системы хранения больших объемов данных, во-первых, базируются на распределенных вычислительных структурах, а во-вторых, разделяются на две большие группы. Первая группа – это распределенные файловые системы [2, 3]. Вторая группа включает распределенные хранилища данных [4, 5]. При этом подразумевается, что файловые системы хранят неструктурированную информацию, а хранилища –

структурированную. Заметим, что такое деление на две группы – условное, так как при наличии метаописания и информацию в файлах можно достаточно подробно структурировать.

Именно разработке концептуальной модели распределенной файловой системы с субканальной информацией (метаописанием) о структурировании данных в файлах и посвящена настоящая работа.

Существующая практика применения и использования метаописания как формализма, связанного с некоторыми категориями ресурсов, очень обширная и многообразная, также как и количество используемых форматов метаописаний. В классификации форматов, как правило, ключевым признаком является описание предметной области. Выделяют форматы метаописаний для представления персон и организаций [6, 7], архивов и электронных ресурсов [8, 9], библиографических ресурсов [10, 11] и др.

Для анализа структур данных использовались следующие классы представления данных: приземных гидрометеорологических наблюдений (FM 12-IX SYNOP, FM 13-IX SHIP), вертикального зондирования атмосферы (FM 35-V TEMP, FM 36-V TEMP SHIP), ветрового зондирования атмосферы (FM 32-V PILOT и FM 33-V PILOT SHIP), наблюдений метеорологических радиолокаторов (международная форма FM 20-V RADOB), наблюдений с искусственных спутников Земли (FM 86-VI SATEM, FM 87-VI SARAD, FM 88-VI SATOB) и др. [12].

Было выявлено, что все выше рассмотренные структуры данных позволяют сформировать единый набор компонентов метаданных для их обобщенного описания. На рис. 1 представлена иерархическая структура, иллюстрирующая размещение нескольких групп представления данных в метаописании на примере представления данных гидрометеорологических наблюдений с наземных и морских станций в коде КН-01 (международная форма FM 12-VII SINOP и FM 13-VII SHIP) [13].

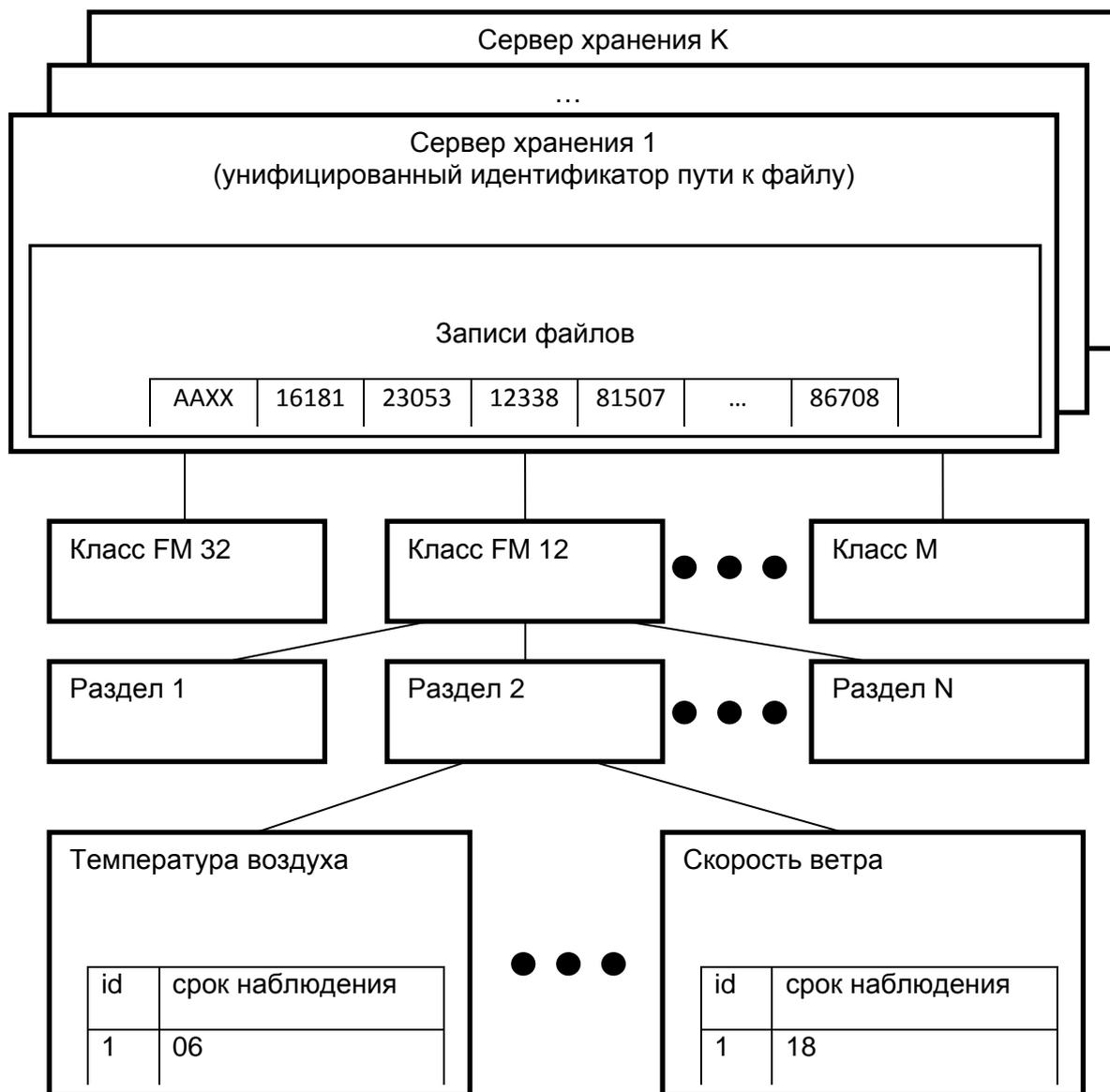


Рис. 1. Иерархическая структура компонентов метаописания

В иерархической структуре компонентов метаописания на самом нижнем уровне находятся метаданные, описывающие конкретные измеряемые параметры гидрометеорологических наблюдений (скорость ветра, температура воздуха и т.д.). Основной характеристикой этих метаданных является идентификационный номер или индекс в записях физических файлов хранения. Метаданные самого верхнего уровня метаописания определяют унифицированный идентификатор сервера хранения и путь к физическим файлам хранения данных гидрометеорологических наблюдений.

Все метаданные промежуточных уровней обеспечивают формирование частей унифицированного идентификатора пути к серверу хранения (класс представления данных, раздел, группа). Конкретное имя файла с хранимыми данными формируется на основе таблицы имен шаблонов для классов представления данных.

Для трансформации метаописания на физическую инфраструктуру ресурсов хранения предложена авторская функционально-логическая схема организации кластера хранения данных гидрометеорологических наблюдений по набирающей популярность концепции персонального грида.

Цитируемая литература

1. Сухорослов О.В. Новые технологии распределенного хранения и обработки больших массивов данных. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ict.edu.ru/ft/005652/62329e1-st16.pdf> (дата обращения 05.02.2015).
2. J. Dean. Handling Large Datasets at Google: Current Systems and Future Directions. Data-Intensive Computing Symposium, March 2008. [Электронный ресурс]. URL: <http://research.yahoo.com/files/6DeanGoogle.pdf> (дата обращения 05.02.2015).
3. The Hadoop Distributed File System: Architecture and Design. [Электронный ресурс]. URL: <http://hadoop.apache.org/core/docs/current/> (дата обращения 05.02.2015).
4. Chang, J. Dean, S. Ghemawat, W.C. Hsieh, D. A. Wallach, M. Burrows, T. Chandra, A. Fikes, and R.E. Gruber. Bigtable: A distributed storage system for structured data. In OSDI'06: Seventh Symposium on Operating System Design and Implementation, Seattle, WA, USA, November 2006, pp. 205-218.
5. Apache HBase. [Электронный ресурс]. URL: <http://hbase.apache.org/> (дата обращения 05.02.2015).
6. vCard and vCalendar. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.imc.org/pdi/> (дата обращения 05.02.2015).
7. FOAF (2000-2014+). [Электронный ресурс]. URL: <http://www.foaf-project.org/> (дата обращения 05.02.2015).
8. Global Information Locator Service (GILS). [Электронный ресурс]. URL: <http://www.gils.net/> (дата обращения 05.02.2015).
9. Encoded Archival Description (EAD). [Электронный ресурс]. URL: <http://www.loc.gov/ead/> (дата обращения 05.02.2015).
10. MARC 21 Formats. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.loc.gov/marc/marcdocz.html> (дата обращения 05.02.2015).
11. UNIMARC formats and related documentation. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ifla.org/publications/unimarc-formats-and-related-documentation> (дата обращения 05.02.2015).

12. Метеорологические коды. [Электронный ресурс]. URL: <http://moryak.biz/modules.php?name=Content&pa=showpage&pid=375> (дата обращения 05.02.2015).
13. Код для оперативной передачи данных приземных метеорологических наблюдений с сети станций Росгидромета. [Электронный ресурс]. URL: <http://meteork.ru/doc/serv/synop.pdf> (дата обращения 05.02.2015).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОТОКОВ СОЛНЕЧНОЙ РАДИАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭМПИРИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ВЕРТИКАЛЬНЫХ ПРОФИЛЕЙ ТРОПОСФЕРНОГО АЭРОЗОЛЯ ДЛЯ ТЕРРИТОРИИ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

И.М. Насртдинов, Т.В. Бедарева, Т.Б. Журавлева, М.В. Панченко

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

wizard@iao.ru, btv@iao.ru, ztb@iao.ru, pmv@iao.ru

Ключевые слова: солнечное излучение, численное моделирование, оптические характеристики аэрозоля, модель вертикальных профилей

Аннотация. В работе представлены результаты апробации развитого ранее радиационного кода для моделирования потоков и скоростей выхолаживания на различных атмосферных уровнях с использованием эмпирической модели вертикальных профилей оптических характеристик аэрозоля для территории Западной Сибири в летний и зимний периоды года.

При проведении расчетов широкополосных потоков солнечной радиации часто используются аэрозольные модели, в которых изменчивость оптических характеристик аэрозоля описывается с большим – до нескольких километров – вертикальным разрешением (например, модели OPAC, WCP). Для решения ряда задач, например, оценок радиационного форсинга аэрозоля на верхней и нижней границах атмосферы, расчета потоков солнечного излучения на уровне подстилающей поверхности и др., такие приближения вполне приемлемы. Однако для описания радиационных характеристик внутри атмосферы могут быть необходимы более подробные сведения о стратификации аэрозольных характеристик. В последние два десятилетия такая информация накапливается на основе данных самолетного и лидарного зондирования в течение продолжительных измерительных кампаний и краткосрочных периодов интенсивных наблюдений.

В настоящей работе приведены результаты апробации радиационного кода [1] и эмпирической модели вертикальных профилей оптических характеристик аэрозоля для территории Западной Сибири [2,3] применительно к моделированию потоков и скоростей выхолаживания на различных атмосферных уровнях в летний и зимний периоды года.

1. Эмпирическая модель вертикальных профилей оптических характеристик аэрозоля. Эмпирическая модель радиационных параметров аэрозоля основана на данных многолетнего самолетного зондирования атмосферы над территорией Западной Сибири в слое 0-5 км. Схема восстановления вертикальных профилей распределения частиц по размерам и комплексного показателя преломления, а также коэффициентов ослабления $\sigma(\lambda, z)$, альbedo однократного рассеяния (АОР) $A(\lambda, z)$ и индикатрисы рассеяния излучения (фактора асимметрии $\mu(\lambda, z)$) с учетом поглощающих и гигроскопических свойств частиц подробно описана в [2,3].

Особенности стратификации усредненных в течение различных сезонов года значений оптических и микрофизических характеристик аэрозоля обсуждаются в [3,4]. В частности, в качестве характерной особенности высотного хода АОР в зимний период отмечаются низкие значения альbedo однократного рассеяния в приземном слое; максимальные значения АОР во все сезоны наблюдаются на высотах 0.5–1.5 км с последующим постепенным уменьшением с высотой (рис. 1).

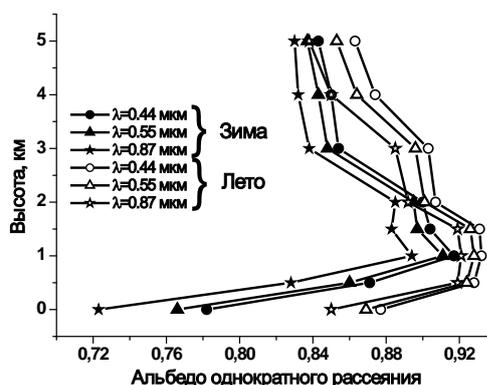


Рис. 1. Вертикальные профили альbedo однократного рассеяния в диапазоне 0-5 км по данным самолетных измерений в летний и зимний периоды [2,4].

2. Моделирование потоков солнечной радиации. Для вычисления интегральных потоков солнечной радиации в молекулярно-аэрозольной плоско-параллельной атмосфере использовались развитые нами ранее алгоритмы метода Монте-Карло [1]. При расчете эффективных коэффициентов молекулярного поглощения использованы региональные модели высотного распределения давления, температуры, массовой доли водяного пара для г. Томска; общее содержание водяного пара равнялось 2 г/см² (лето), 0,2 г/см² (зима). Для задания спектрального хода альbedo подстилающей поверхности использованы данные многолетних измерений спутникового сканера MODIS в районе г. Томска, экстраполированные на весь спектральный интервал 0,2-5,0 мкм.

Поскольку эмпирическая модель аэрозоля [2,3] корректно описывает ослабление аэрозолем и $A(\lambda, z)$ и $\mu(\lambda, z)$ в интервалах ~0,37-1,02 и ~0,44-0,87 мкм соответственно, возникает вопрос: насколько значимым для моделирования восходящих $F^\uparrow(z)$ и нисходящих $F^\downarrow(z)$ потоков солнечной радиации в диапазоне 0,2-5,0 мкм является учет спектральной зависимости оптических характеристик аэрозоля вне области применения модели?

Необходимые оценки были получены с использованием модели континентального аэрозоля ОРАС [5]. Экстраполяция коэффициентов ослабления на спектральный диапазон $\lambda \leq 0,37$ мкм осуществлялась на основе линейной регрессии для показателя Ангстрема или определялась соотношением $\sigma(\lambda < 0,37 \text{ мкм}, z) = \sigma(\lambda = 0,37 \text{ мкм}, z)$, а при $\lambda > 1,02$ мкм коэффициент

ослабления полагался равным $\sigma(\lambda=1.02 \text{ мкм}, z)$. Такой способ задания спектрального хода $\sigma(\lambda, z)$ отличается от модельного [5] и обусловлен тем, что по данным многолетних наземных наблюдений аэрозольная оптическая толщина (τ_λ^a) слабо изменяется в интервале $\lambda > 1 \text{ мкм}$, т.е. можно считать, что $\tau^a(\lambda > 1 \text{ мкм}) \sim \tau^a(\lambda \sim 1 \text{ мкм})$ [6]. Результаты моделирования показали, что на уровне $z=0$ при $\tau_{0,5}^a = 0,262$ и при зенитных углах Солнца $SZA \sim 35-60^\circ$ потоки прямого излучения $S(z=0)$, рассчитанные без учета модификации τ_λ^a , завышены примерно на $\sim 8-10 \text{ Вт/м}^2$, а потоки диффузной радиации $F_s^\downarrow(z=0)$ - соответственно занижены на $\sim 3-6 \text{ Вт/м}^2$. Основной вклад в различия радиационных потоков формируется в области $\lambda > 1 \text{ мкм}$.

Спектральные значения альбедо и индикатрисы рассеяния излучения вне интервала $0,44-0,87 \text{ мкм}$ полагались постоянными и равными соответствующим граничным значениям. Согласно результатам численных экспериментов, совместный неучет спектрального хода индикатрис и альбедо однократного рассеяния вне области применения эмпирической модели [2,3] не превышает 2 Вт/м^2 и 1 Вт/м^2 в расчетах мгновенных потоков нисходящей диффузной ($z=0$) и восходящей ($z=100 \text{ км}$) радиации. Наиболее вероятная причина столь небольшой разницы потоков излучения состоит в том, что значимые отличия $A(\lambda, z)$ и $\mu(\lambda, z)$ имеют место при $\lambda > 1,5-2 \text{ мкм}$ в полосах умеренного и сильного поглощения водяным паром, а также в интервалах, вклад которых в интегральный поток излучения невелик из-за небольших значений падающего на верхнюю границу солнечного излучения. В атмосферных ситуациях, где спектральный ход оптических характеристик аэрозоля выражен более сильно – особенно в интервалах $\lambda < 1,5-2 \text{ мкм}$, неучет спектральной зависимости $A(\lambda, z)$ и $\mu(\lambda, z)$ может привести к более существенным расхождениям.

Для задания оптических характеристик аэрозоля в диапазоне высот $z > 5 \text{ км}$ мы использовали данные модели WCP (0-30 км) или OPAC (0-35 км). Показано, что в фоновых условиях Западной Сибири неучет стратификации $\sigma(\lambda, z)$, $A(\lambda, z)$ и $\mu(\lambda, z)$ приводит к различиям, не превышающим $\sim 3 \text{ Вт/м}^2$ – для нисходящей диффузной радиации на уровне подстилающей поверхности ($z=0$) и $\sim 1 \text{ Вт/м}^2$ - для восходящей радиации на верхней границе атмосферы ($z=100 \text{ км}$). Эти величины не превосходят разницы в оценках широкополосных потоков излучения, выполненных с использованием разных газовых моделей атмосферы и спектроскопических баз данных. В то же время расхождения на других атмосферных уровнях более существенны, что необходимо принимать во внимание, например, при расчетах скоростей выхолаживания.

3. Апробация эмпирической модели аэрозоля для расчетов радиационных характеристик. В заключение приведем примеры расчета дневного хода восходящих и

нисходящих потоков солнечного излучения с использованием эмпирической модели вертикальных профилей оптических характеристик (летние условия, рис.2аб).

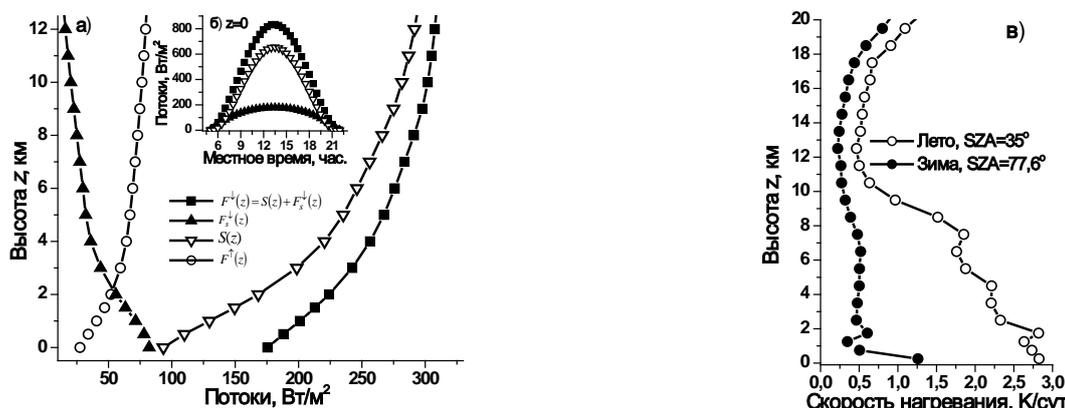


Рис. 2. Вертикальные профили потоков солнечной радиации, рассчитанные с использованием эмпирической модели 15 июля ($SA=75.618^\circ$) (а); временная изменчивость потоков нисходящей радиации на уровне подстилающей поверхности (б); скорости выхолаживания аэрозольной атмосферы 15 июля и 15 января (в)

По сравнению с летними условиями количество водяного пара зимой существенно уменьшается (почти на порядок), поэтому нагревание нижних слоев атмосферы может происходить преимущественно за счет поглощения аэрозольными частицами (рис. 1, 2в). Ввиду невысоких значений АОР в слое 0-0,5 км скорость выхолаживания максимальна именно в пределах этого слоя (при $SA = 77^\circ$ $\frac{\partial T}{\partial t} = 1,2$ K/сут), до высот ~ 18 км $\frac{\partial T}{\partial t}$ не превышает примерно 0,5 K/сут и далее существенно возрастает за счет поглощения озоном. В летний период поглощательная способность аэрозоля в среднем невелика (по отношению к зимнему периоду), и максимальные значения скорости выхолаживания и ее изменения с высотой (0-5 км) обусловлены, в основном, поглощением водяным паром.

Литература

1. Журавлёва Т.Б. и др. Моделирование прямого радиационного форсинга аэрозоля для типичных летних условий Сибири. Часть 1: Метод расчета и выбор входных параметров // Оптика атмосферы и океана. 2009. Т. 22. № 2, С.163-172.
2. Panchenko M. V et al. "An empirical model of optical and radiative characteristics of the tropospheric aerosol over West Siberia in summer," Atmos. Meas. Tech. 5, 1513-1527 (2012).
3. Панченко М.В. и др. Восстановление оптических характеристик тропосферного аэрозоля Западной Сибири на основе обобщенной эмпирической модели, учитывающей поглощающие и гигроскопические свойства частиц // Оптика атмосф. и океана. 2012. Т. 25. № 01. С. 46-54.
4. Panchenko M.V. et al. Model estimates of the spectral dependences of single scattering albedo in the troposphere in different seasons // Proceedings of SPIE. 2014. V.9292-125. 5 p.
5. Hess M. et al. Optical properties of aerosols and clouds: The software package OPAC // Bull. Amer. Meteorol. Soc. 1998. V. 79. N 5. P. 831-844.
6. Сакерин С.М. и др. Характеристики годового хода спектральной аэрозольной оптической толщи атмосферы в условиях Сибири. // Оптика атмосферы и океана. 2009. Т. 22. № 06. С. 566-574.

УШИРЕНИЕ ЛИНИЙ МЕТИЛЦИАНИДА ДАВЛЕНИЕМ АЗОТА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

А.С. Дударёнок¹, Н.Н. Лаврентьева¹, Ж. Булдырева²

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН

634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

² Institute UTINAM, UMR CNRS 6213, Université de Franche-Comté, 16 route de Gray, 25030

Besançon cedex, France

inn@iao.ru, osip0802@sibmail.com, jeanna.buldyreva@univ-fcomte.fr

Ключевые слова: уширение линий, молекула типа симметричного волчка, метилцианид.

Представлены результаты расчетов по полуэмпирическому методу полуширин линий метилцианида в случае уширения азотом. Вычисления выполнены при комнатной температуре ($T=296$ К) для ~2500 линий (P-, R-ветви, переходы параллельного типа), вращательные квантовые числа варьируются в пределах: J от 0 до 70 и K от 0 до 20. Температурная зависимость рассмотрена для условий атмосфер Земли и Титана. Полученные величины находятся в хорошем согласии с измеренными данными.

Метилцианид является долгоживущим загрязнителем атмосферы, он важен также для изучения физико-химических процессов в тропосфере и стратосфере Земли и Титана. Точные расчеты параметров контура линий метилцианида необходимы для определения профиля его концентрации. Несмотря на важность изучения полуширин CH_3CN как для земных, так и для астрофизических исследований, имеется лишь небольшое количество работ, где приводятся экспериментальные и расчетные данные по уширению линий метилцианида [1] (см. также ссылки внутри).

Для расчёта полуширин линий молекул симметричного волчка для случая возмущения молекулами азота применялся полуэмпирический (ПЭ) метод [2], уже зарекомендовавший себя при описании уширения линий молекул типа симметричного волчка [3]. Использование процедуры прерывания в ПЭ методе правомерно для молекул, характеризующихся сильными взаимодействиями, когда расстояние наибольшего сближения меньше параметра прерывания из теории АЦК ($r_c < b_0$, r_c - расстояние наибольшего сближения). В этом случае прерывание процесса поглощения происходит до того как траектория становится нелинейной. Взаимодействие двух сильных диполей, обеспечивает выполнение этого условия, влияние короткодействующих сил слабо в этом случае, и учитывается с помощью корректирующего фактора. Для сильных взаимодействий справедливы следующие допущения: столкновения – бинарные, продолжительность столкновений меньше, чем время между столкновениями и

поступательное движение частиц описывается приближением классических траекторий, интерференция линий не учитывается. Детально полуэмпирический метод описан в [2].

Ранее для расчетов коэффициентов уширения линий метилхлорида применялся корректирующий фактор в виде следующего выражения:

$$C_l = \frac{c_1}{c_2 \sqrt{J+1}} \cdot \frac{1}{c_3 (J - c_4)^2 + 1}. \quad (1)$$

Поскольку коэффициенты уширения метилхлорида и метилцианида имеют подобные зависимости от вращательных квантовых чисел, в настоящей работе вычисления проводились с использованием корректирующего фактора (1). Для случая $\text{CH}_3\text{CN-N}_2$ оказалось возможным ввести прямолинейную зависимость параметров полуэмпирической модели от квантового числа K ; подгоночные параметры определялись из сравнения с экспериментальными данными (при $K=1$ и $K=7$) [1], используя метод покоординатного спуска. В результате для параметра c_1 получена следующая зависимость от индекса K : $0.4265 - 0.0165 \cdot K$. Зависимости от индекса K других полуэмпирических параметров определены как: $c_2 = 0.06 + 0.01 \cdot K$, $c_3 = 0.001 + 0.0015 \cdot K$, $c_4 = 8 + K$.

Были проведены многочисленные вычисления коэффициентов уширения линий для R-ветви в полосе ν_1 . Все вычисления были сделаны при комнатной температуре ($T = 296$ K). Вращательные квантовые числа нижнего состояния изменяются в следующих пределах: J от 0 до 70 и K от 0 до 10. Полученные полуширины линий находятся в промежутке $0.1210 - 0.1787 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$.

На рисунке 1 приведено сравнение со всеми имеющимися литературными [1,4,5] (R-ветвь, $K=2$, $J=0-70$). Наряду с экспериментальными полуширинами линий на рисунке представлены расчеты, выполненные с использованием методов Бернбаума и Робера-Бонами [5]. Сравнивая наши результаты расчётов с наиболее обширным массивом экспериментальных данных [1], мы получаем среднеквадратичное отклонение (СКО) равное $0.0028 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ (1.3%). Подгонка параметров корректирующего фактора производилась по данным R-ветви, согласие с экспериментальными величинами лучше для R-ветви. Этот факт подтверждает работоспособность используемого метода и надежность полученных параметров.

Все найденные из расчётов зависимости полуширин линий от J для разных значений K имеют сходную форму. На рисунке 2 показаны примеры данной зависимости для $K = 0, 4, 7, 10$. Видно, что кривые имеют максимумы, которые смещаются в область больших значений J с ростом K . Полуширины линий с ростом J сначала меняются достаточно резко, а для больших J ($J \sim 70$) они остаются практически без изменений.

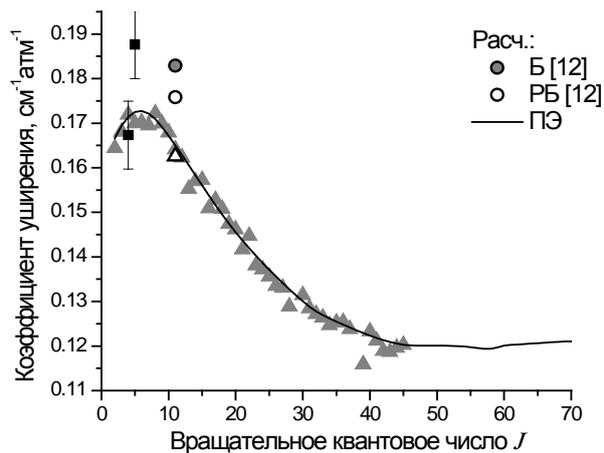


Рис. 1. Вычисленные полуширины линий в сравнении с результатами измерений [1,4] и расчетов по методам Робера-Бонами (РБ) и Бернбаума (Б) [5] в зависимости от вращательного квантового числа J .

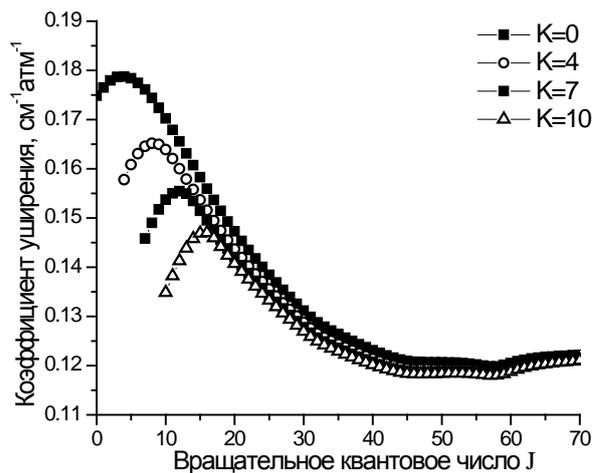


Рис. 2. Вычисленные полуширины линий при различных индексах K в зависимости от вращательного квантового числа J .

В работе была исследована температурная зависимость коэффициентов уширения колебательно-вращательных линий метилцианида. Расчёты полуширин для ~ 2500 линий были проведены для двух наборов температур: при $T = 250, 280, 310, 340$ К для атмосферы Земли и при $T = 90, 130, 170$ К для атмосферы Титана.

На рисунке 3 показаны рассчитанные по полуэмпирическому методу температурные показатели для двух интервалов, характерных для атмосфер Земли и Титана, а также экспериментальные величины [5-7] и вычисленные с использованием метода Андерсона-Цао-Карнатта [6] и формализма Робера-Бонами [5].

Вычисленные коэффициенты температурной зависимости находятся в интервале от 0.57 до 0.85. Как видно из рисунка 3, температурные показатели для фиксированного значения K сильно варьируются при изменении квантового числа полного углового момента. Минимальные значения экспонент обуславливаются отрицательным вкладом от резонансных столкновений. В зависимости от квантового индекса K коэффициенты температурной зависимости для полуширин линий CH_3CN меняются незначительно, разброс составляет менее 0.1 для $K = 0 \dots 10$.

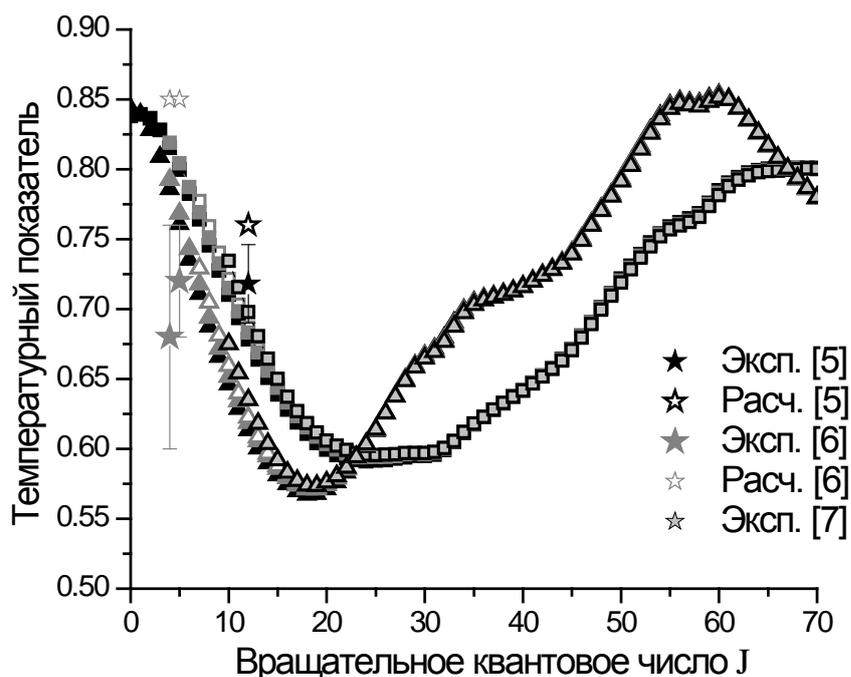


Рисунок 3. Рассчитанные по полуэмпирическому методу температурные показатели для атмосфер Земли (квадратом) и Титана (треугольником) в сравнении с литературными данными [5-7].

Работа выполнена при частичной поддержке программы РАН 3.9 «Фундаментальная оптическая спектроскопия и её приложения».

1. Rinsland C.P., Devi V.M., Benner D.C., Blake T.A., Sams R.L., Brown L.R., Kleiner I., Dehayem-Kamadjeu A., Müller H.S.P., Gamache R.R., Niles D.L., Masiello T. Multispectrum analysis of the v_4 band of CH_3CN : Positions, intensities, self- and N_2 -broadening, and pressure-induced shifts // *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer*. 2008. V. 109. Is. 6. P. 974-994.
2. Bykov A., Lavrentieva N., Sinitsa L. Semi-empiric approach of the calculation of H_2O and CO_2 line broadening and shifting // *Molecular Physics*. 2004. V. 102. P. 1653-1658.
3. Dudaryonok A.S., Lavrentieva N.N., Buldyreva J. CH_3Cl self-broadening coefficients and their temperature dependence // *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer*. 2013. V. 130. P. 321-326.
4. Fabian M., Morino I., Yamada K.M.T. Analysis of the line profiles of CH_3CN for the $J = 5 \leftarrow 4$ and $J = 6 \leftarrow 5$ rotational transitions // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 190. № 2. P. 232-239.
5. Colmont J.-M., Rohart F., Wlodarczak G., Bouanich J.P. K-Dependence and temperature dependence of N_2 -, H_2 -, and He-broadening coefficients for the $J = 12 - 11$ transition of acetonitrile $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{N}$ located near 220.7 GHz // *J. Mol. Spectr.* 2006. V. 238. P. 98-107.
6. Derozier D., Rohart F. Foreign gas and self-relaxation of CH_3CN : low-temperature dependence for the 92-GHz transition // *J. Mol. Spectr.* 1990. V. 140. № 1. P. 1-12.
7. Mäder H., Bomsdorf H., Andressen U. The measurement of rotational relaxation time T_2 for $\text{CH}_3\text{C}^{15}\text{N}$ self- and foreign gas collisions // *Z. Naturforsch. A* 1979. V. 34. P. 850-857.

ПАРАМЕТРЫ КОНТУРА ЛИНИЙ ВОДЯНОГО ПАРА ПРИ УШИРЕНИИ ВОДОРОДОМ

Н.Н. Лаврентьева, А.С. Дударёнок

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН

634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

lenn@iao.ru, osip0802@sibmail.com

Ключевые слова: уширение линий, температурный показатель.

Для расчёта столкновительных полуширин колебательно-вращательных линий молекулы воды давлением водорода применен метод средних частот. Сравнения рассчитанных данных с экспериментальными величинами демонстрируют хорошее согласие. Вычислены коэффициенты температурной зависимости полуширин линий.

В статье [1] приведены результаты расчета коэффициенты уширения колебательно-вращательных линий молекулы воды давлением гелия. Для вычислений использовался метод средних частот (МСЧ), позволяющий быстро рассчитывать коэффициенты уширения колебательно-вращательных линий молекул типа асимметричного волка при наличии некоторого количества эмпирических данных. В данной статье не приводится описание метода (см. [1]), а только полученные с его помощью полуширины линий $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ и температурные экспоненты. Отметим в целом, что для линий с вращательными квантовыми числами $J < 20$ параметры контура (и полуширина γ и температурный показатель N) были получены по методу средних частот, для линий с J от 20 до 50 – с использованием интерполяции для зависимости от J .

Вкратце представим результаты работы. Для применения метода средних частот необходимо выявить наиболее верифицированные данные из представленных в литературе [2-11]. На рис. 1 показано сравнение наиболее обширных измерений [2,3] и расчетов (по методу Робера-Бонами) [4]. Причем в [4] представлены данные для ~600 переходов во вращательной полосе и полосах ν_1, ν_2, ν_3 , на рисунке показана только вращательная полоса. Результаты работ [2-5] в дальнейшем использовались для получения 1) аппроксимаций для полуширины линии в зависимости от средней частоты столкновительных переходов (рис. 2) и 2) аппроксимаций и дальнейшей интерполяции для γ от вращательного квантового числа верхнего состояния J (рис. 3). На рис. 3 также помещены усредненные значения по квантовым числам K , видно, что аппроксимация по J практически полностью повторяет вращательную зависимость усредненных значений.

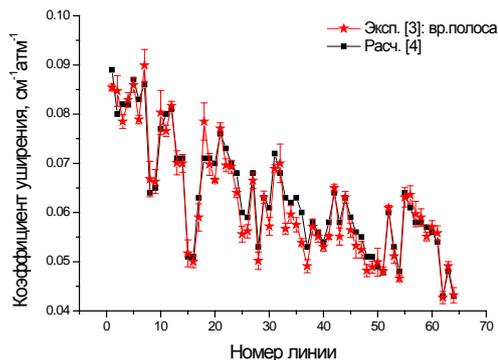
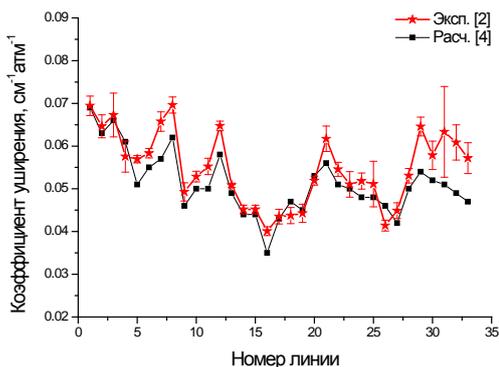


Рисунок 1. Измеренные [2,3] и вычисленные [4] коэффициенты уширения линий водяного пара давлением водорода.

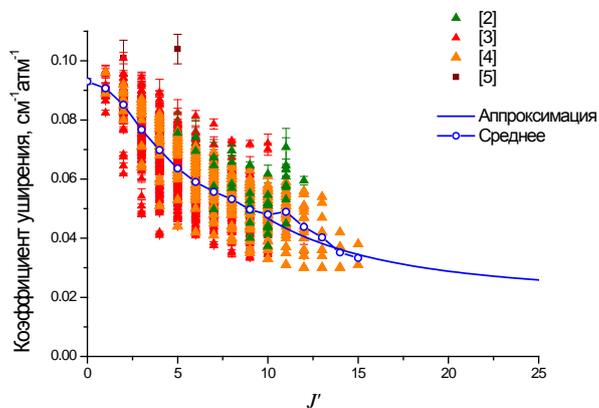
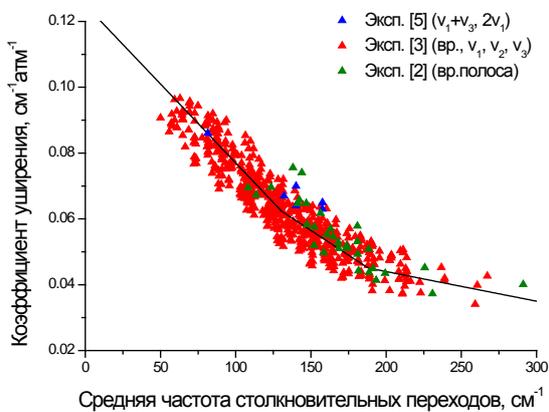


Рис. 2. Полуширины линии [2-5] как функция средней частоты столкновительных переходов, а также соответствующая ей аппроксимация.

Рис. 3. Полуширины линии [2-5] как функция вращательного квантового числа, а также соответствующая ей аппроксимация.

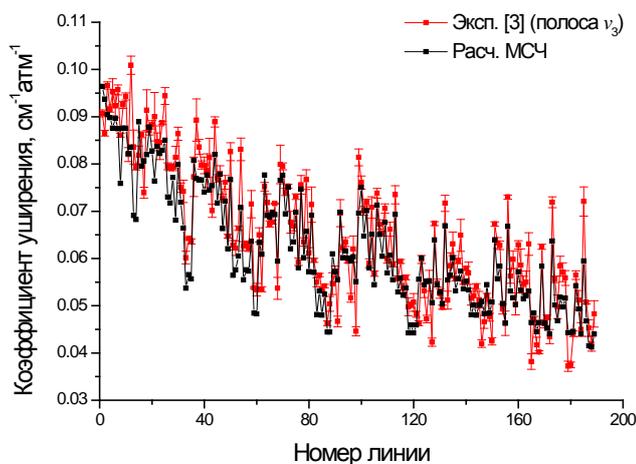


Рис. 4. Полуширины линии [3] как функция номера линии, соответствующего возрастанию частоты перехода.

Полученные по изложенному методу полуширины линий сравнивались с имеющимися в литературе данными. Пример сравнения с измерениями [3] (в частности для полосы ν_3) показан на рис. 4. Таблице 1 приведены значения среднеквадратичных отклонений (СКО) полученных нами величин от экспериментальных или рассчитанных [2-10], указано число линий, участвовавших в сравнении. В целом наблюдается очень хорошее согласие данных. Однако результаты наших расчетов и из [10] сильно расходятся для всех линий, но это ожидаемо: вычисленные с использованием «the random phase approximation» (RPA) [10] полуширины линий также существенно ниже ~25-30% всех литературных данных.

Таблица 1. Величины СКО рассчитанных полуширин от представленных в литературе.

Источник	Число переходов	СКО, $\text{см}^{-1}\text{аст}^{-1}$ (для γ)	СКО, $\text{см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ (для N)
[2]	41	0.0082 (10.4%)	-
[3]	Все: 629 Вр. полоса: 64 ν_1 : 102 ν_2 : 273 ν_3 : 189	0.0055 (7.4%) 0.0042 (5.4%) 0.0068 (8.5%) 0.0052 (7.5%) 0.0057 (7.3%)	- - - - -
[4]	386 32	0.0042 (6.2%)	0.034 (4.9%)
[5]	10	0.0189 (17.0%)	0.355 (36.9%)
[6]	2	0.0060 (7.3%)	-
[7]	1	0.0124 (13.9%)	-
[8]	4	0.0073 (8.8%)	-
[9]	1	0.0024 (6.6%)	-
[10]	227	0.0123 (24.1%)	0.119 (18.2%)

Аналогично полуширинам линий, температурные показатели для данной смеси газов на графике зависимости от средних частот столкновительных переходов также располагаются вблизи некоторой кривой, которую легко представить в виде трех составляющих линейных зависимостей, как видно из рис. 5. Сравнение с показателями из [4,5,10] приведено в таблице 1. Температурная зависимость измеренной [11] и вычисленной полуширины для линии $3_{12} \leftarrow 3_{03}$ в интервале 45 – 225 К показана на рис. 6. Видно хорошее совпадение коэффициентов уширения, полученных по методу средних частот, и экспериментальных значений.

Применение метода средних частот, а также интерполяции по вращательным квантовым числам позволило рассчитать полуширины и их температурных показателей для линий водяного пара при уширении водородом. Вращательные квантовые числа попадают в широкий

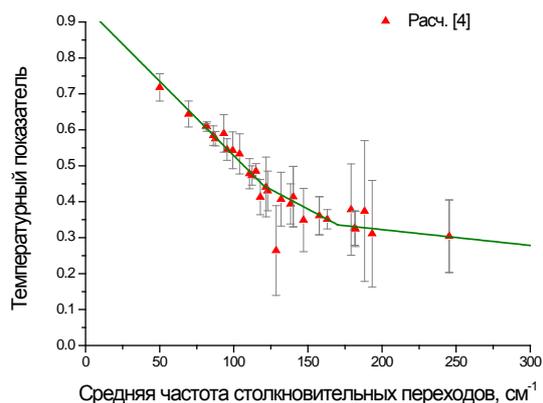


Рис. 5. Температурный показатель для полуширин линий [4] как функция средней частоты столкновительных переходов.

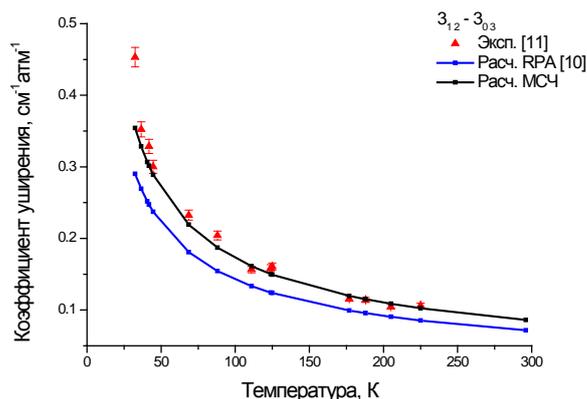


Рисунок 6. Коэффициент уширения как функция температуры для орто-перехода $3_{12} \leftarrow 3_{03}$.

интервал от 0 до 50. Полученные в результате работы данные хорошо согласуются с приведенными в литературе измеренными и вычисленными с использованием формализма Робера-Бонами величинами.

Работа выполнена при частичной поддержке программы Программы ФИ ОФН РАН № 3.9.

1. Лаврентьева Н.Н., Дударёнок А.С. Параметры контура линий водяного пара при уширении гелием // Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы: сборник докладов XXI Международного симпозиума {Электрон. ресурс}. 2015.
2. Steyert D.W., Wang W.F., Sirota J.M., Donahue N.M., Reuter D.C. Hydrogen and helium pressure broadening of water transitions in the 380–600 cm^{-1} region // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2004. V. 83. Is. 2. P. 183-191.
3. Brown L.R., Plymate C. H_2 -broadened H_2^{16}O in four infrared bands between 55 and 4045 cm^{-1} // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1996. V. 56. Is. 2. P. 263-282.
4. Gamache R.R., Lynch R., Brown L.R. Theoretical calculations of pressure broadening coefficients for H_2O perturbed by Hydrogen or helium gas // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1996. V. 56. Is. 4. P. 471-487.
5. Langlois S., Birbeck T.P., Hanson R.K. Temperature-Dependent Collision-Broadening Parameters of H_2O Lines in the 1.4- μm Region Using Diode Laser Absorption Spectroscopy // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 167. Is. 2. P. 272-281.
6. Dutta J.M., Jones C.R., Goyette T.M., Lucia F.C. The Hydrogen and Helium Pressure Broadening at Planetary Temperatures of the 183 and 380 GHz Transitions of Water Vapor // Icarus. 1993. V. 102. Is. 2. P. 232-239.
7. Golubiatnikov G.Yu. Shifting and broadening parameters of the water vapor 183-GHz line ($3_{13} \leftarrow 2_{20}$) by H_2O , O_2 , N_2 , CO_2 , H_2 , He, Ne, Ar and Kr at room temperature // J. Mol. Spectrosc., V. 230, Is. 2, 2005, P. 196-198.
8. Brown L.R., Benner D.C., Devi V.M., Smith M.A.H., Toth R.A. Line mixing in self- and foreign-broadened water vapor at 6 μm // J. Mol. Structure. 2005. V. 742. Is. 1–3. P. 111-122.
9. Dick M.J., Drouin B.J., Pearson J.C. A collisional cooling investigation of the pressure broadening of the 110 \leftarrow 101 transition of water from 17 to 200 K // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2009. V. 110. Is. 9–10. P. 619-627.
10. Faure A., Wiesenfeld L., Drouin B.J., Tennyson J. Pressure broadening of water and carbon monoxide transitions by molecular hydrogen at high temperatures // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 116. P. 79-86.
11. Drouin B., Wiesenfeld L. Low-temperature water-hydrogen-molecule collisions probed by pressure broadening and line shift // Phys. Rev. A 2012. V. 86. P. 022705.

ПАРАМЕТРЫ КОНТУРА ЛИНИЙ ВОДЯНОГО ПАРА ПРИ УШИРЕНИИ ГЕЛИЕМ

Н.Н. Лаврентьева, А.С. Дударёнок

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН

634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

lenn@iao.ru, osip0802@sibmail.com

Ключевые слова: уширение линий, температурный показатель.

Для расчёта столкновительных полуширин колебательно-вращательных линий молекулы воды давлением гелия используется метод средних частот. Проведены сравнения полученных нами коэффициентов уширения линий с литературными данными, получено хорошее согласие. Вычислены коэффициенты температурной зависимости полуширин линий.

Предметом настоящего исследования является уширение линий водяного пара, индуцированное давлением гелия, и его изменение при существенном повышении температуры вплоть до 2000 К. Для расчёта ударных параметров контура линий в настоящее время используется несколько методов, к числу которых относятся различные модификации метода Робера-Бонами, полуэмпирический метод, метод Ма-Типпинга-Буле. В последнее время предложен метод средних частот, который позволяет быстро рассчитывать коэффициенты уширения колебательно-вращательных линий молекул типа асимметричного волка на основе небольшого количества эмпирических данных. Идея метода заключается в том, что из всей расчетной схемы выделена часть величин, которые отражают влияние буферной молекулы на внутреннее состояние поглощающей молекулы. Эти величины сильно зависят от квантовых индексов поглощающей молекулы. Из них komponуется величина, которая названа средней частотой столкновительных (столкновительных) переходов. Под виртуальными переходами понимаем все возможные переходы с определённого энергетического уровня, обусловленные столкновениями. Средняя частота виртуальных переходов для линии $i \rightarrow f$ определяется следующим выражением

$$\bar{\omega}_{if} = \frac{1}{W} \left\{ \sum_{i'} (2i' + 1) D^2(ii'|l) f(\omega_{i'}) \omega_{i'} + \sum_{f'} (2f' + 1) D^2(ff'|l) f(\omega_{f'}) \omega_{f'} \right\},$$

где $W = \sum_{i'} (2i' + 1) D^2(ii'|l) f(\omega_{i'}) + \sum_{f'} (2f' + 1) D^2(ff'|l) f(\omega_{f'})$. (1)

Здесь в формулу включены частоты столкновительных (виртуальных) переходов $\omega_{i'}$, $\omega_{f'}$, матричные элементы дипольного ($l = 1$), квадрупольного ($l = 2$) моментов виртуальных переходов $D^2(ii'|l)$, $D^2(ff'|l)$ и резонансные функции $f(\omega_{i'})$, $f(\omega_{f'})$. Видно, что усреднение

проходит по всем виртуальным переходам, а также по нижнему и верхнему энергетическим состояниям, образующих данный переход $i \rightarrow f$.

Усреднение проходит по всем виртуальным переходам, а также по нижнему и верхнему энергетическим уровням. Зная соответствие между величинами $\bar{\omega}_{if}$ (рассчитаны заранее для всех возможных переходов до $J = 20$) и квантовой идентификацией линий, сопоставляем столкновительные коэффициенты уширения линий со значениями $\bar{\omega}_{if}$. По последней зависимости получаем аппроксимацию в виде некоторого простого выражения. Это может быть или прямолинейная, или квадратичная зависимость. По этой связи восстанавливаем полуширины линий.

Для случая $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ на рис. 1 представлены полуширины линий (треугольниками), а также соответствующая аппроксимация (линией) для зависимости от средней частоты столкновительных переходов. Здесь наиболее обширные измерения [1-3] показаны символами разных цветов, все одиночные данные [4-10] – символом зеленого цвета.

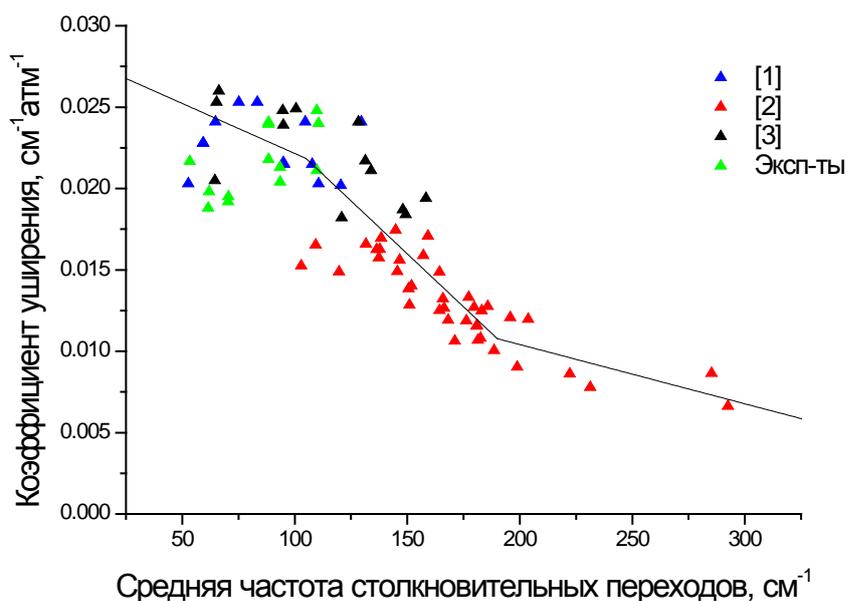


Рис. 2. Полуширины линий в зависимости [1-10] от средней частоты столкновительных переходов, «эксп-ты» обозначает совокупность малочисленных данных из [4-10].

Помимо метода средних частот для оценки полуширин линий при высоких значениях вращательного квантового числа J ($J > 20$), в работе использовалась аппроксимация величин γ от J . Для того чтобы ее установить, были собраны все имеющиеся в литературе данные для случая $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ [4]. Измеренные коэффициенты уширения линий вращательной полосы, полос ν_2 , $2\nu_1$ в зависимости от J приведены на рис. 2. Также на рисунке нанесены усредненные

значения по всем квантовым числам K (полыми синими шарами) и аппроксимация (сплошной линией). Вращательная зависимость полуширин линий для случая уширения гелием в сравнении со случаем уширения водородом (построенная по всем литературным данным, см. [11]) показана на рис. 3.

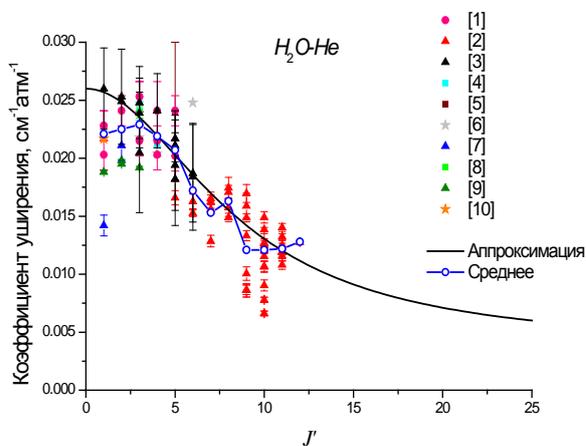


Рис. 2. Вращательная зависимость полуширин линий для случая H_2O-He .

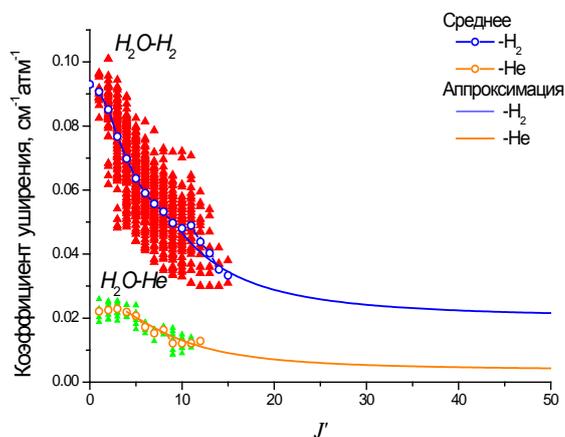


Рис. 3. Вращательная зависимость полуширин линий для случаев H_2O-H_2 , H_2O-He .

Для приложений в астрофизике, в частности, при моделировании спектров низкотемпературных звезд необходимо знание ударных параметров контура линий в широком интервале температур. Коэффициенты температурной зависимости N для уширения линий ($3_{13} \leftarrow 2_{20}$ и $4_{14} \leftarrow 3_{21}$) давлением гелия, также как и давлением водорода (при температурах: 80–600 К) были получены только в [4]. На данном этапе работы температурный показатель для случая H_2O-He был определен как отношение к величинам N для случая H_2O-H_2 : $N(H_2O-He)=0.576*N(H_2O-H_2)$, $N(H_2O-H_2)$ получен по методу средних частот, см. [11]. В дальнейшем планируется провести расчет коэффициентов N по полуэмпирическому методу.

В результате проведены расчеты коэффициентов уширения линий и их температурных показателей для смеси H_2O-He . Квантовое число полного углового момента варьируется в интервале от 0 до 50. При исследовании уширения линий водяного пара давлением гелия в широком спектральном диапазоне необходимо учитывать зависимость от колебательного возбуждения [13], это будет являться предметом дальнейшего исследования.

Работа выполнена при частичной поддержке программы Программы ФИ ОФН РАН № 3.9.

1. Lucchesinia A., Gozzini S., Gabbanini C. Water vapor overtones pressure line broadening and shifting // The European Physical Journal D. 2000. V. 8. P. 223-226.
2. Steyert D.W., Wang W.F., Sirota J.M., Donahue N.M., Reuter D.C. Hydrogen and helium pressure broadening of water transitions in the 380–600 cm^{-1} region // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2004. V. 83. Is. 2. P. 183-191.

3. Poddar P., Mitra S., Hossain M.M., Biswas D., Ghosh P.N., Ray B. Diode laser spectroscopy of He, N₂ and air broadened water vapour transitions belonging to the (2ν₁ + ν₂ + ν₃) overtone band // *Mol. Phys.* 2010. V. 108. Is. 15. P. 1957-1964.
4. Dutta J.M., Jones C.R., Goyette T.M., Lucia F.C. The Hydrogen and Helium Pressure Broadening at Planetary Temperatures of the 183 and 380 GHz Transitions of Water Vapor // *Icarus.* 1993. V. 102. Is. 2. P. 232-239.
5. Lazarev V.V., Ponomarev Y.N., Sumpf B., Fleischmann O., Waschull J., Kronfeldt H. D., Stroinoва V. N., Noble Gas Pressure-Induced Broadening and Shift of H₂O and SO₂ Absorption Lines // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 173. Is. 1. P. 177-193.
6. Gamache R.R., Lynch R., Brown L.R. Theoretical calculations of pressure broadening coefficients for H₂O perturbed by Hydrogen or helium gas // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1996. V. 56. Is. 4. P. 471-487.
7. Lepere M., Henry A., Valentin A., Camy-Peyret C. Diode-laser spectroscopy: line profiles of H₂O in the region of 1.39 μ // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 208. Is. 1. P. 25-31.
8. Golubiatnikov G.Yu. Shifting and broadening parameters of the water vapor 183-GHz line (3_{1 3}-2_{2 0}) by H₂O, O₂, N₂, CO₂, H₂, He, Ne, Ar and Kr at room temperature // *J. Mol. Spectrosc.*, V. 230, Is. 2, 2005, P. 196-198.
9. Brown L.R., Benner D.C., Devi V.M., Smith M.A.H., Toth R.A. Line mixing in self- and foreign-broadened water vapor at 6 μm // *J. Mol. Structure.* 2005. V. 742. Is. 1-3. P. 111-122.
10. Dick M.J., Drouin B.J., Pearson J.C. A collisional cooling investigation of the pressure broadening of the 110←101 transition of water from 17 to 200 K // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2009. V. 110. Is. 9-10. P. 619-627.
11. Лаврентьева Н.Н., Дударёнок А.С. Параметры контура линий водяного пара при уширении водородом // *Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы: сборник докладов XXI Международного симпозиума {Электронный ресурс}*. 2015.
12. Bykov A., Lavrentieva N., Sinitsa L. Semi-empiric approach of the calculation of H₂O and CO₂ line broadening and shifting // *Mol. Phys.* 2004. V. 102. P. 1653-1658.
13. Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Starikov V.I. Vibrational dependence of an intermolecular potential for H₂O-He system // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 129. P. 241-253.

О СК-КОРРЕЛЯЦИИ В ПОЛОСЕ 9.6 мкм ОЗОНА

Ю.В. Богданова¹, О.Б. Родимова²

¹Томский государственный педагогический университет, г. Томск, Россия

²Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск, Россия

bogdanova.ju@mail.ru, rod@iao.ru

Ключевые слова: ряды экспонент, ск-корреляция, озон

Аннотация

Проблема справедливости приближения *ск*-корреляции рассматривается для интервалов в полосе 9.6 мкм О₃. Обсуждаются вопросы корреляции оптических толщ, а также необходимые и достаточные условия применимости СК-приближения.

В настоящее время практически все расчеты радиационных величин производятся с использованием рядов экспонент. Для однородных трасс алгоритм нахождения коэффициентов разложения в ряды экспонент сводится к упорядочению коэффициентов поглощения по их величине [1,2]. Для неоднородных трасс необходимо устанавливать соответствие между спектральными распределениями коэффициентов поглощения, относящимися к разным температурам и давлениям. Если рассматривать коэффициенты поглощения в слоях земной атмосферы, относящихся к разным высотам, установить такое соответствие аналитически оказывается практически невозможным. Попытки сделать это численно не привели пока созданию надежных алгоритмов, см., например, [3]. Чаще всего *a priori* предполагается, что коэффициенты поглощения на разных высотах коррелируют друг с другом. Эта гипотеза и составляет содержание приближения *ск*-корреляции. Хотелось бы иметь критерий справедливости приближения *ск*-корреляции, который вычислялся бы если не до проведения расчетов, то хотя бы параллельно с ними.

Приходится признать, что в известных нам работах отсутствуют какие-либо попытки получить точные формулы для коэффициентов разложения функций пропускания в ряды экспонент. Предложенная в ИОА СОРАН [4,5] версия *k*-распределения позволяет получить точные выражения для коэффициентов разложения исследуемых функций в ряды экспонент. Наличие же точных формул для коэффициентов разложения позволяет вводить оцениваемые приближения, при применении которых описанные выше трудности просто не появляются. Для неоднородных трасс и интегралов с функцией источника математически точное рассмотрение позволило получить формулы, отличающиеся от опубликованных в литературе в сторону их упрощения и доступности для алгоритмизации.

Функцию пропускания для неоднородной трассы в интервале частот $[\omega', \omega'']$ можно записать в виде

$$F(l_1^i) = \frac{1}{\Delta\omega} \int_{\omega'}^{\omega''} e^{-\tau(\omega; l_1^i)} d\omega, \quad (1)$$

где l_1^i означает путь от 1 до i -го слоя,

$$\tau(\omega, l_1^i) = \int_{(l_1^i)} \kappa(\omega; l') dl', \quad (2)$$

$\kappa(\omega, l)$ - коэффициент поглощения на частоте ω в слое l . При толщине слоя Δl_k оптическая толща на частоте ω $\tau(\omega_j, l_1^i) = \sum_{k=1}^{l_i} \kappa(\omega_j, l_k) \Delta l_k$.

В методе line-by-line функция пропускания выражается как

$$F(l_1^i) = \sum_{j=1}^{I2} \exp\left[-\sum_{k=1}^{l_i} \kappa(\omega_j, l_k) \Delta l_k\right] \Delta\omega_j, \quad (3)$$

где $I2$ - число частот в интервале $[\omega', \omega'']$.

В приближении ck - корреляции функция пропускания для неоднородной трассы имеет вид

$$F(l_1^i) = \sum_{k=1}^i F(l_k) = \sum_{k=1}^i \sum_{n=1}^{I3} b_n \exp[-s(g_{nk}, l_k) \Delta l_k], \quad (4)$$

где $I3$ - число членов в ряду экспонент, $s(g)$ - функция, обратная $g(s)$, и

$$g_k(s) = \frac{1}{\Delta\omega} \int_{\kappa_k(\omega) \leq s, \omega \in [\omega', \omega'']} d\omega. \quad (5)$$

В случае точных формул для функции пропускания для неоднородной трассы

$$F(l_1^i) = \sum_n^{I3} b_n \exp[-\tilde{s}(g_n, l_1^i)], \quad (6)$$

где

$$\tilde{s}_n(s, l) = \frac{1}{\Delta\omega} \int_{\tau(\omega, l_1^i) \leq s, \omega \in [\omega', \omega'']} d\omega. \quad (7)$$

Для большинства атмосферных газов успех приближения ck -корреляции обусловлен в основном распределением поглощающих веществ в земной атмосфере, имеющим максимум у поверхности и равномерно спадающим с высотой. Однако случай O_3 является исключением из этого правила. Максимум его распределения в атмосфере приходится на высоты около $P=0.05$ атм. Для него вопрос о применимости приближения ck -корреляции является актуальным.

Рассмотрим в качестве примера поведение функции пропускания озона от 1 до i -го слоя в полосе 9.6 мкм (рис.1). Как видно из рис.1, расчет в приближении ck -корреляции показывает систематическое расхождение, начиная с высот около $P = 0.01$ атм, при расчете по точным формулам поведение функции пропускания с высотой более приемлемо.

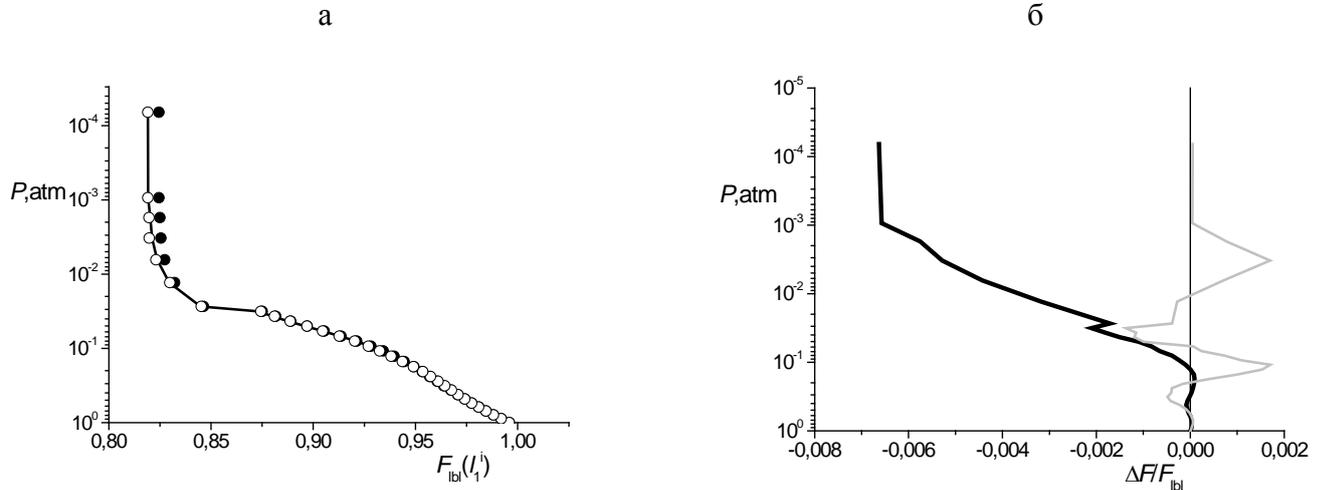


Рис.1. Функция пропускания озона от 1 до i -го слоя для 33-слойной атмосферы лета средних широт, спектральный интервал $1000-1001 \text{ см}^{-1}$, шаг по частоте в line-by-line расчете 0.001 см^{-1} , число членов разложения ряда экспонент равно 5. (а) черная кривая – расчет line-by-line, черные кружки – расчет в приближении ck -корреляции, белые кружки – расчет по точным формулам; (б) черная кривая - $(F_{lbl} - F_{ck})/F_{lbl}$, серая кривая - $(F_{lbl} - F_{exact})/F_{lbl}$.

Оценка отклонения расчета в приближении ck -корреляции от точного варианта может быть получена, исходя из приведенных выше формул. Она получается отдельно для каждого члена n в разложении в ряд экспонент.

$$\Delta_n^{1-i} = \frac{\exp[-\tilde{s}(g_{nk}, l_1^i)] - \exp\left[-\sum_{k=1}^i s(g_{nk}, l_k) \Delta l_k\right]}{\exp[-\tilde{s}(g_{nk}, l_1^i)]}. \quad (8)$$

Отклонение в общем возрастает с высотой и с ростом $s(g)$, то есть для слагаемых, в большей степени влияющих на пропускание.

Оценка отклонения расчета в приближении ck -корреляции от точного варианта может быть выражена и непосредственно через значения упорядоченных коэффициентов в каждом слое и упорядоченных оптических толщ, просуммированных от 1 до i слоя.

$$\Delta(\omega_j, l_1^i) = \left(\tau_{ord}(\omega_j, l_1^i) - \sum_{k=1}^{l_i} \kappa_{ord}(\omega_j, l_k) \Delta l_k \right) / \tau_{ord}(\omega_j, l_1^i). \quad (9)$$

Эти отклонения тоже в общем возрастают с высотой.

Следующие результаты могут быть сформулированы.

Успех приближения *sk*-корреляции обусловлен в основном распределением поглощающих веществ в земной атмосфере, имеющим максимум у поверхности и равномерно спадающим с высотой. Точные формулы для функций пропускания работают и в тех случаях, когда корреляция коэффициентов поглощения на разных высотах нарушается. Расчет функции пропускания O₃ в районе полосы 9.6 мкм с использованием точных формул приводит к совпадению с line-by-line расчетом, несмотря на отсутствие корреляции коэффициентов поглощения. Применимость приближения *sk*-корреляции по сравнению с точными формулами зависит от частоты и от высоты и становится менее приемлемой с ростом высоты.

Работа поддержана Программой П.10.3, №. 01201354620.

1. *Goody R., West R., Chen L., Crisp D.* The correlated -k method for radiation calculations in nonhomogeneous atmospheres // JQSRT 1989. V. 42. No.6. P. 539-550.
2. *Lacis A., Oinas V.* A description of the correlated k-distribution method for modeling nongray gaseous absorption, thermal emission, and multiple scattering in vertically inhomogeneous atmospheres // J. Geophys. Res. 1991. V.96. No. D5. P.9027-9063.
3. *West R., Crisp D., Chen L.* Mapping transformations for broadband atmospheric radiation calculations // JQSRT 1990. V.43. No.3. P.191-199.
4. *Творогов С.Д.* Некоторые аспекты задачи о представлении функции поглощения рядом экспонент // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т.7. №3. С.315-326.
5. *Tvorogov S.D., Nesmelova L.I., Rodimova O.B.* k-distribution of transmission function and theory of Dirichlet series // JQSRT. 2000.V. 66. Is.3. P.243-262.

КОНТИНУАЛЬНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ВОДЯНЫМ ПАРОМ В ОБЛАСТИ 4000-8000 cm^{-1}

О.Б. Родимова

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

rod@iao.ru

Ключевые слова: континуальное поглощение, водяной пар, крылья спектральных линий, метастабильные димеры

Аннотация

Представлен line-by-line расчет коэффициента континуального поглощения с формой контура в крыле линии, описывающей поглощение в различных промежутках между полосами водяного пара в области 4000-8000 cm^{-1} . Показано, что поглощение, рассчитанное с контуром, описывающим поглощение в окне 5600-6500 cm^{-1} , не оставляет места поглощению стабильными димерами в полосах 5000-5500 cm^{-1} и 7000-8000 cm^{-1} .

Известно, что вклад в континуальное поглощение водяного пара могут вносить различные механизмы. Наиболее обсуждаемыми в литературе являются гипотезы о поглощении димерами водяного пара и крыльями линий мономера. По-видимому, в пределах полос вклад димеров в поглощение является значительным. Об этом говорит наличие в континуальном спектре поглощения максимумов [1], отвечающих положению полос поглощения димеров, оцененных из расчетов *ab initio* [2]. С другой стороны, температурная зависимость само-континуума вне полос поглощения в интервалах 700-1000 и 2000-3500 cm^{-1} хорошо описывается теорией крыльев мономера [3-5].

Поглощение крыльями линий мономера может быть оценено двумя способами. В основе одного из них лежит асимптотическая теория крыльев линий, дающая аналитическое выражение для контура в крыле линии, содержащее параметры классического и квантового потенциалов, находимые из сравнения с экспериментальными данными по поглощению [3-5]. Другой способ заключается в численном определении функции χ , характеризующей отклонение контура от лорентцевского при представлении коэффициента поглощения в виде суммы коэффициентов поглощения, обусловленных отдельными спектральными линиями. Ранее в [6] была определена функция χ для полос водяного пара, определяющих поведение коэффициента поглощения в окнах 3-5 и 2-2.5 μm . Контур линии, получающийся с использованием этой χ , близок к контуру, получающемуся в рамках теории крыльев линий и приводит к близким результатам для значений коэффициентов поглощения [7].

В работе [8] приведены экспериментальные данные по само-континууму водяного пара в спектральном интервале 1300-8000 cm^{-1} . Тем самым вводится в рассмотрение еще одно окно прозрачности в области 6000 cm^{-1} , поглощение в котором оказывается не меньше, чем в ранее

исследованных окнах. Мы нашли функцию χ для этого окна, с целью представить, в какой степени контур должен отличаться от лорентцевского, чтобы описывать поглощение такой величины. Ранее в [6] на примере трех полос H_2O было показано, что по мере смещения полос в коротковолновую область контуры линий соответствующих полос сближаются друг с другом. Иначе говоря, отклонение их от лорентцевского контура становится близким для последующих полос. Случай окна 6000 cm^{-1} не укладывается в эту картину, см.рис.1. Для описания континуального поглощения в этом окне требуется значительное увеличение отклонения от лорентцевского контура по сравнению с таковым для более длинноволновых окон.

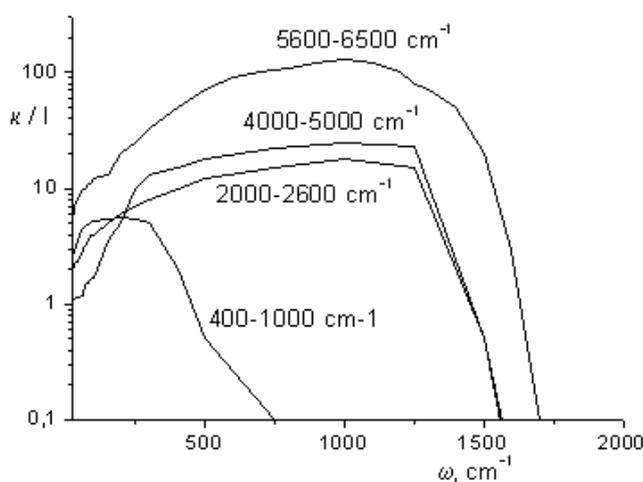


Рис.1. Спектральная зависимость отклонения от лорентцевского контура для четырех полос H_2O , требуемого для описания экспериментального континуального поглощения совокупностью линий (самоуширение, $T=289 \text{ K}$).

На рис.2 приведен коэффициент континуального поглощения водяного пара в диапазоне $1300\text{-}12000 \text{ cm}^{-1}$, позволяющий представить роль формы крыла линии в масштабах всего спектра. Разными кривыми на нем показаны коэффициенты поглощения, полученные для всего спектра с контурами, хорошо описывающими поглощение в отдельных окнах прозрачности.

В работе [1] приведено континуальное поглощение в пределах двух полос водяного пара в интервалах $1400\text{-}1800$ и $3500\text{-}3900 \text{ cm}^{-1}$, экспериментальное и оцененное с точки зрения димерной гипотезы для связанных и метастабильных димеров. В [7] было показано, что поглощение, рассчитанное согласно асимптотической теории крыльев линий или с соответствующими функциями χ близко к поглощению метастабильными димерами. Подобные оценки показаны на рис.3 для полос $5000\text{-}5500 \text{ cm}^{-1}$ и $7000\text{-}8000 \text{ cm}^{-1}$ с использованием контуров, полученных для окон $2000\text{-}3500$ и $5600\text{-}6500 \text{ cm}^{-1}$. Из рис.3 видно, что контур, описывающий континуальное поглощение в окне $5600\text{-}6500 \text{ cm}^{-1}$, практически полностью описывает континуум в пределах полос $5000\text{-}5500 \text{ cm}^{-1}$ и $7000\text{-}8000 \text{ cm}^{-1}$, не оставляя места поглощению стабильными димерами.

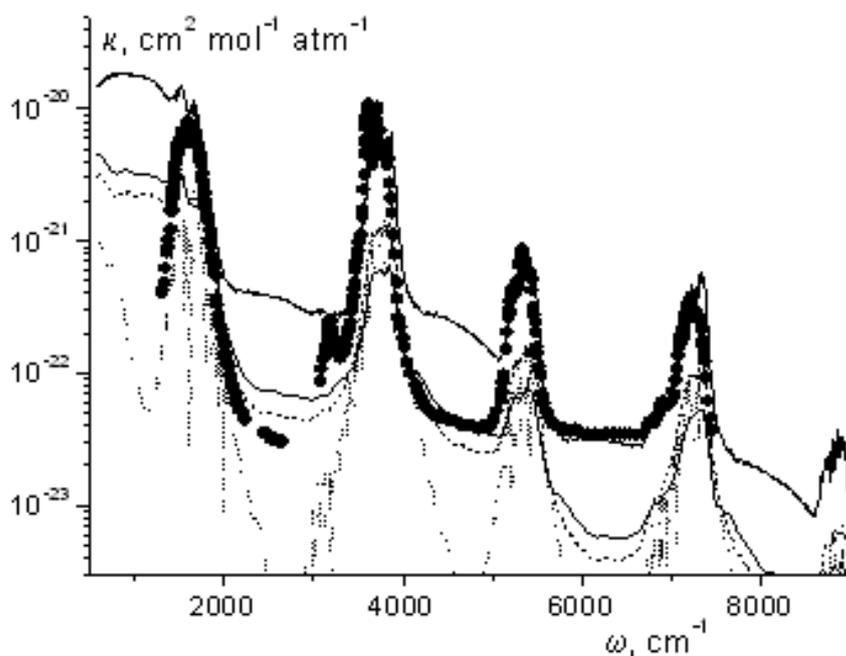


Рис.2. Континуальное поглощение водяного пара в интервале $50-9000 \text{ cm}^{-1}$, рассчитанное с помощью функций χ , полученных из подгонки к разным интервалам между полосами: точечная линия - $400-100 \text{ cm}^{-1}$, пунктирная линия - $2000-3500 \text{ cm}^{-1}$, черная тонкая линия - $4000-4500 \text{ cm}^{-1}$, черная толстая линия - $5600-6500 \text{ cm}^{-1}$. Кружками показаны экспериментальные данные [8]. Шаг по частоте - 50 cm^{-1} .

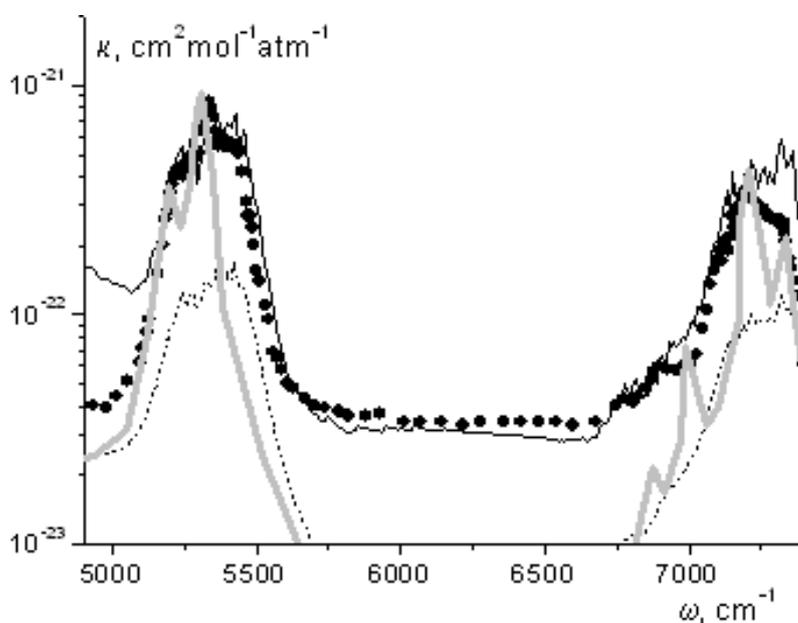


Рис.3. Континуальное поглощение водяного пара в интервале $5000-8000 \text{ cm}^{-1}$. Кружками показаны экспериментальные данные [8], серая линия - поглощение стабильными димерами, оцененное в [1], пунктирная линия - континуальное поглощение, рассчитанное с помощью функций χ , полученных из подгонки к интервалу $2000-3500 \text{ cm}^{-1}$ между полосами, черная тонкая линия - с χ для интервала $5600-6500 \text{ cm}^{-1}$. Шаг по частоте - 50 cm^{-1} .

Результаты расчета подчеркивают тот факт, что вопрос о природе континуального поглощения в окне 5600-6500 см⁻¹ не может быть решен на основе имеющихся данных. Нужны дополнительные измерения и оценки.

Работа поддержана Программой П.10.3, №. 01201354620.

1. *Ptashnik I.V., Shine K.P., Vigasin A.A.* Water vapour self-continuum and water dimers: 1. Analysis of recent work // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2011. V.112. P.1286-1303.
2. *Kjaergaard H., Garden A., Chaban G., Gerber R., Matthews D., Stanton J.* Calculation of vibrational transition frequencies and intensities in water dimer: comparison of different vibrational approaches // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V.112. P.4324-4335.
3. *Ma Q., Tipping R.H., Leforestier C.* Temperature dependences of mechanisms responsible for the water-vapor continuum absorption: 1. Far wings of allowed lines // *J. Chem. Phys.* 2008. – P. 128.
4. *Bogdanova Ju.V., Rodimova O.B.* Line shape in far wings and water vapor absorption in a broad temperature interval // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2010. V.111. №.15. P. 2298-2307.
5. *Klimeshina T.E., Rodimova O.B.* Temperature dependence of the water vapor continuum absorption in the 3–5 μm spectral region // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2013. V.119. P. 77-83.
6. *Климешина Т.Е., Родимова О.Б.* Изменение контура линии в крыле от полосы к полосе в случае H₂O и CO₂ // *Оптика атмосферы и океана.* 2013. Т.26. №1. С.18-23
7. *Klimeshina T.E., Rodimova O.B.* Description of metastable states in the asymptotic line shape theory // *Proceedings of SPIE. 20th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics Atmospheric Physics.* 2014. V.9292. 0F. 6p
8. *Ptashnik I.V., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Shine K.P., Solodov A.A., Solodov A.M.* Near-infrared water vapour self-continuum at close to room temperature // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2013. V.120. P.23-35.

ВКЛАД FOREIGN-КОНТИНУУМА В ОКНЕ ПРОЗРАЧНОСТИ 8-12 МКМ В ПОТОКИ
ВОСХОДЯЩЕГО И НИСХОДЯЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ БЕЗОБЛАЧНОЙ
АТМОСФЕРЫ.

К.М.Фирсов¹, Т.Ю.Чеснокова²,

1 - Волгоградский государственный университет, г. Волгоград

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

fkf.volsu@mail.ru, ches@iao.ru

Ключевые слова: континуум водяного пара, потоки излучения

Приведены результаты моделирования восходящих и нисходящих потоков излучения в спектральном диапазоне 830-1130 см⁻¹. Проанализирован вклад foreign-континуума водяного пара в восходящие и нисходящие потоки при различных метеорологических условиях. Показано, что для ряда метеорологических условий, реализующихся в атмосфере, foreign-континуум может давать заметный вклад. Поэтому экспериментальные исследования foreign-континуума весьма важны.

Окно прозрачности атмосферы 8-12 мкм является одним из определяющих спектральных интервалов в формировании теплового баланса атмосферы, причем вклад континуального поглощения в радиационный баланс является наиболее значимым. В настоящее время общепризнанным является то, что в атмосферных условиях доминирующий вклад в окна прозрачности определяется «self-континуумом» (поглощением, обусловленным бинарным взаимодействием между молекулами воды), тогда как «foreign-континуум» (вызванный взаимодействием между молекулами воды и молекулами других газов, в первую очередь, N₂ и O₂) приводит к малозначащему вкладу. По нашему мнению, это не всегда справедливо, поэтому целью нашей работы является оценка вклада foreign-континуум в потоки излучения в окне 8-12 мкм.

В настоящее время нет теоретических моделей, которые из первых принципов могли бы описать континуальное поглощение. По этой причине используют полуэмпирические модели, которые содержат параметры подгонки к экспериментальным данным. Наиболее популярна модель континуального поглощения MТСКD, которая используется во многих атмосферных приложениях. Достоинством ее является то, что она описывает форму контура линии при произвольных отстройках от резонансных частот и постоянно корректируется, по мере появления новых экспериментальных данных. Кроме того, она реализована в виде компьютерных кодов, доступных научному сообществу (<http://rtweb.aer.com>). Обратной стороной ее достоинств стало большое количество версий, причем отличие одной версии от другой для окна 8-12 мкм незначительны, так что возникает иллюзия о высоком качестве

моделей континуального поглощения. На самом деле качество этих моделей, в первую очередь, определяется экспериментальными данными.

Представляет интерес провести моделирование восходящих и нисходящих потоков излучения на основе эмпирической модели, построенной на основе недавних лабораторных измерений Баранова и др. [1,2]. Эти измерения проведены с достаточно высоким спектральным разрешением $\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$, что позволило аккуратно учесть селективное поглощение и определить коэффициенты континуального поглощения. Хотя эти измерения выполнены для диапазона температур от 310-363 К, но этот диапазон достаточно широкий, что позволяет аппроксимировать эти данные на более низкие температуры соответствующие атмосферным. Это подтверждается также тем, что при экстраполяции на температуру 296 К коэффициенты self-континуума хорошо согласуются с данными Burch [3].

Наибольшая неопределенность для окна 8-12 мкм наблюдается в коэффициентах поглощения foreign-континуума. Это обусловлено тем, что они на два порядка меньше, чем коэффициенты self-континуума, и для летних условий умеренных широт вклад foreign-континуума в общее поглощение мало. Однако, с ростом высоты ситуация меняется. Коэффициенты поглощения self-континуума квадратично зависят от концентрации паров воды, которая быстро падает с высотой. Поэтому роль foreign-континуума с ростом высоты возрастает. Следует также отметить тот факт, что коэффициенты поглощения foreign-континуума, приведенные работе [3], примерно в два раза превышают коэффициенты, используемые в модели МТСКД.

При моделировании потоков излучения в окне прозрачности 8-12 мкм использовались две модели континуального поглощения: модель МТСКД и модель, полученная нами на основе экспериментальных данных [1,2]. Модель континуума была получена для спектрального интервала $830-1130 \text{ см}^{-1}$, т.е. для того диапазона, для которого были приведены экспериментальные данные в работах [1,2]. Континуальное поглощение рассчитывалось по формуле:

$$k = (C_s \exp(-\theta_s / \theta) n_{H_2O} + C_f n) p_{H_2O},$$

где n_{H_2O} - концентрация паров воды, n - концентрация молекул воздуха, p_{H_2O} - парциальное давление паров воды, параметр C_s был заимствован из работы [1], C_f - из работы [2], а θ_s определялся на основе температурной зависимости коэффициентов континуального поглощения, зарегистрированной в работе [1]. Поскольку измерения в [1] проводились при повышенных температурах, то данная формула при температурах ниже 311К является аппроксимационной.

На основе описанной выше модели были проведены расчеты потоков длинноволновой радиации и общего влагосодержания в вертикальном столбе атмосферы для региона Нижнего Поволжья. Метод расчета потоков рассмотрен в нашей работе [4]. Для того чтобы получить статистические выводы была сформирована выборка метеопараметров за 2009 год. Лето было средним по продолжительности, сухим и жарким, преобладал антициклонный тип погоды, осадки в основном выпадали в виде ливней и носили локальный характер, т.е. преобладала безоблачная атмосфера. На рис. 1 приведены гистограммы для двух моделей: МТСКД2.4 и BL, полученную нами на основе экспериментальных данных, приведенных в [1,2] (аббревиатура "BL" - по именам первых двух авторов), а на рис. 2 и 3 вклад foreign-континуума ΔF в восходящие (F_{up}) и нисходящие (F_{down}) потоки.

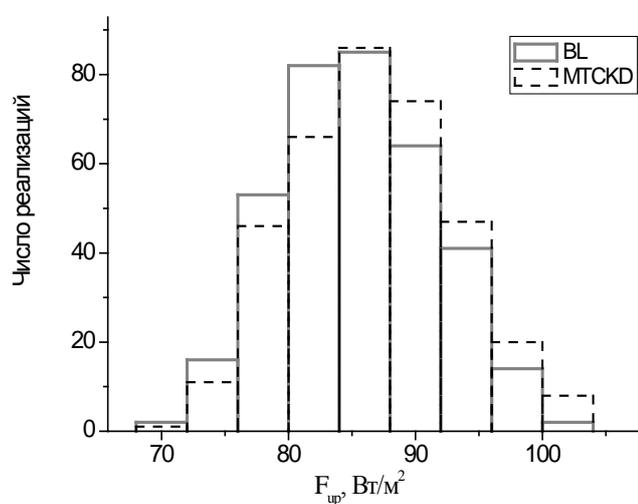


Рис.1. Гистограмма распределения восходящего потока излучения на верхней границе атмосферы.

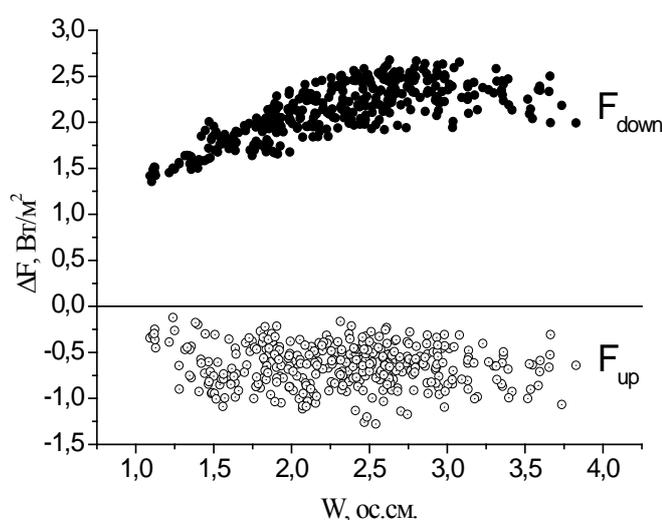


Рис.2. Вклад foreign-континуума ΔF в восходящие (F_{up}) и нисходящие (F_{down}) потоки излучения при различном влагосодержании W .

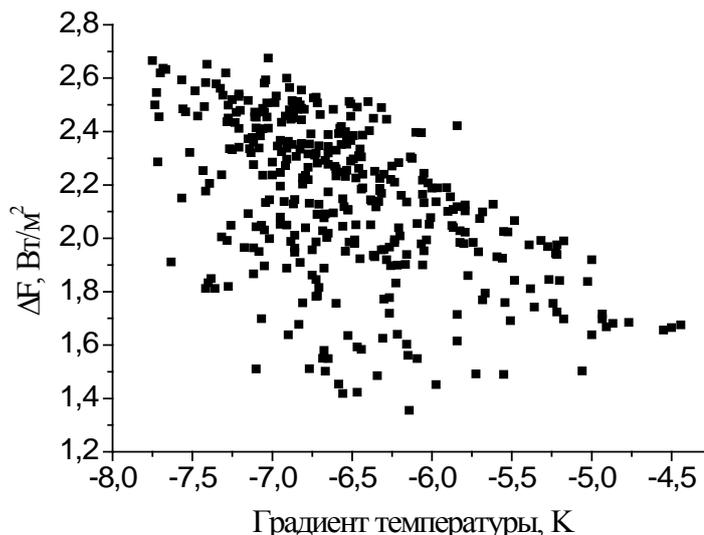


Рис.3. Зависимость вклада foreign-континуума в нисходящий поток (ΔF) от вертикального градиента температуры в тропосфере.

Результаты моделирования показали, что различия в моделях континуума для восходящих потоков, в среднем, составляли около 1 Вт/м^2 , что малозначительно при расчете энергетического баланса на верхней границе атмосферы (общий восходящий поток $\sim 300\text{-}400 \text{ Вт/м}^2$). Однако, даже эти малые изменения привели к изменению функции распределения (рис.1).

Вклад foreign-континуума в нисходящие (F_{down}) потоки примерно в три раза выше, чем вклад в восходящие (F_{up}) потоки и может быть уже существенным при оценке энергетического баланса на нижней границе атмосферы. Следует также отметить, что величина этого вклада коррелирует с вертикальным градиентом температуры (рис.3).

Литература

1. Baranov Yu.I., Lafferty W.J., Ma Q., Tipping R.H. Water-vapor continuum absorption in the $800\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$ spectral region at temperatures from 311 to 363 K // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2008. V. 109. N 12–13. P. 2291–2302.
2. Baranov Yu. I. and Lafferty W. J. The water vapour 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
3. Burch D.E. and Alt R.L., Continuum absorption by H_2O in the $700\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ and $2400\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ windows// AFGL-TR-84 –0128, Air Force Geophys. Lab., Hanscom AFB, Mass. 1984.
4. Фирсов К.М., Чеснокова Т.Ю., Бобров Е.В. Роль континуального поглощения паров воды в длинноволновых радиационных процессах приземного слоя атмосферы в регионе Нижнего Поволжья. // *Оптика атмосферы и океана.* 2014. Т. 27. № 08. С. 665-672

МОДЕЛИРОВАНИЕ АТМОСФЕРНОГО РАДИАЦИОННОГО ПЕРЕНОСА СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ПОЛОСАХ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДЯНОГО ПАРА

Чеснокова Т.Ю.¹, Ченцов А.В.¹, Фирсов К.М.²

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

2 - Волгоградский государственный университет, г. Волгоград

ches@iao.ru, chentsov_alexey@mail.ru, fkm.volsu@mail.ru

Ключевые слова: водяной пар, линии поглощения, атмосферная радиация

Рассчитаны спектры поглощения солнечного излучения в атмосфере с использованием различных банков данных по линиям поглощения водяного пара в диапазоне атмосферных температур и влажности, наблюдающихся в средних широтах. Сделано сравнение с измеренными атмосферными спектрами в полосах поглощения H_2O , которые могут быть использованы для определения общего содержания водяного пара в атмосфере. Выявлены спектральные участки, в которых наблюдается заметное различие между результатами моделирования.

Введение

Водяной пар, основной парниковый газ в земной атмосфере, является одним из ключевых факторов в динамике тропосферы. Регулярное наблюдение за содержанием водяного пара в атмосфере необходимо для анализа процессов, формирующих погоду, а также для моделей, описывающих климат в прошлом и будущем. Несмотря на значительный прогресс в спектроскопии водяного пара, спектрофотометрические методы определения содержания водяного пара в столбе атмосферы могут давать различные результаты (до 30%) в зависимости от спектроскопических банков параметров линий поглощения атмосферных газов и спектральных диапазонов, используемых в измерениях [1,2].

Спектроскопические базы HITRAN [<https://www.cfa.harvard.edu/hitran/>] и GEISA [<http://www.pole-ether.fr>] содержат параметры линий поглощения основных атмосферных газов и являются компиляцией данных, полученных из одинаковых литературных источников. Поэтому они имеют много общих данных по линиям поглощения H_2O . Базы данных регулярно обновляются по мере поступления новых данных по линиям поглощения. В настоящее время последними версиями являются HITRAN2012 и GEISA2011.

В атмосферных расчетах используется также банк параметров линий поглощения H_2O UCL08 [3]. Параметры линий в нем определены в диапазоне $750 - 20000 \text{ см}^{-1}$ при температуре 296 К. При составлении банка UCL08 кроме экспериментальных данных использовались теоретические расчеты BT2 [4] для многочисленных слабых линий. Параметры уширения были взяты из базы данных HITRAN2008 при их наличии. В противном случае ширина линии оценивалась с помощью метода [5], основанного на подгонке к линиям, имеющим те же квантовые числа.

Представляет интерес исследовать влияние различия в современных спектроскопических банках данных по водяному пару на результаты моделирования атмосферного радиационного переноса и определение содержания водяного пара в атмосфере. Мы провели моделирование атмосферных спектров поглощения солнечного излучения в спектральных интервалах, в которых возможно определение содержания H_2O в атмосфере.

Выбор спектральных диапазонов для моделирования атмосферного поглощения

Общее содержание водяного пара в атмосфере может быть определено из атмосферных солнечных спектров высокого разрешения, измеренных на наземных ИК Фурье-спектрометрах, например, работающих в сетях TCCON и NDACC. Для определения содержания водяного пара наиболее удобно использовать спектральные диапазоны с наименьшим перекрытием линий H_2O с мешающими атмосферными газами и с линиями солнечного излучения. Линии H_2O желательно выбирать со слабой температурной зависимостью, т.е. чтобы у них энергия нижнего уровня была невелика. Также измеряемая оптическая толщина должна удовлетворять определенным критериям. Поскольку используется фотометрический метод, при котором погрешность измерения определяется отношением сигнал – шум:

$$\Delta I / I = \Delta T / T = \delta_0$$

Тогда измеренное пропускание будет связано с истинным значением пропускания соотношением:

$$T_{измер.} = T + \delta_0 = e^{-\tau} + \delta_0$$

$$\tau_{измер.} = -\ln T_{измер.} = -\ln(e^{-\tau} + \delta_0)$$

Отсюда следует, что относительная погрешность оптической толщи:

$$\Delta \tau_{измер.} = \frac{|\tau_{измер.} - \tau|}{\tau_{измер.}}$$

Следовательно, необходимо выбирать такие значения τ , при которых погрешность будет невелика (см. рис. 1). Из рис.1. видно, что минимальные значения относительной погрешности определения оптической толщи будут при изменениях $\tau = 0,3-2$ (погрешность не более 5%).

Для условий лета средних широт в ближнем ИК диапазоне при зенитных углах Солнца до 70 град. вышеперечисленным критериям соответствуют линии H_2O из диапазонов 4500-4600 $см^{-1}$, 6500-6600 $см^{-1}$ и др.

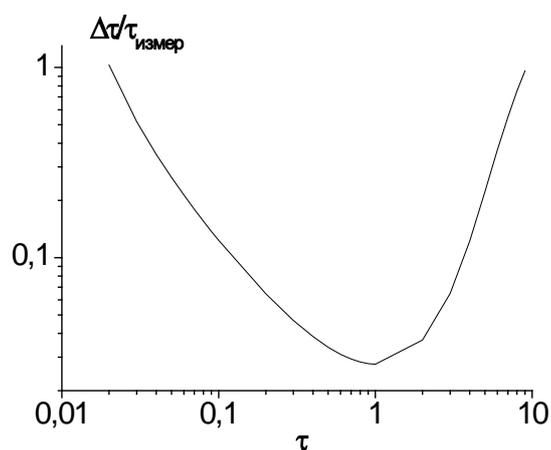


Рис. 1. Относительная погрешность оптической толщи при отношении сигнал/шум=100.

Моделирование атмосферных спектров солнечного излучения

Моделирование атмосферных спектров солнечного излучения было сделано в полосах поглощения H_2O $4500\text{-}4600\text{ см}^{-1}$ и $6500\text{-}6600\text{ см}^{-1}$, которые могут быть использованы для определения ОС водяного пара, со спектральным разрешением $0,02\text{ см}^{-1}$. Учитывались основные поглощающие атмосферные газы CH_4 , H_2O , CO_2 , N_2O , CO , O_3 , O_2 и спектр излучения Солнца. Высотные профили температуры, давления и концентрации атмосферных газов были взяты из метеомоделей [6], которые были дополнены измеренными значениями температуры, давления и влажности у поверхности в момент измерений в районе Коуровки. Были сделаны расчеты с параметрами линий H_2O из HITRAN2008, HITRAN2012, GEISA2011 и UCL08, при этом параметры линий остальных газов были взяты из HITRAN2008. Выполнено сравнение модельных спектров с атмосферными спектрами, измеренными наземным ИК Фурье-спектрометром Bruker IFS 125M на Уральской атмосферной станции в Коуровке [7]. Результаты сравнения модельных и измеренных спектров приведены на рис.2 и 3.

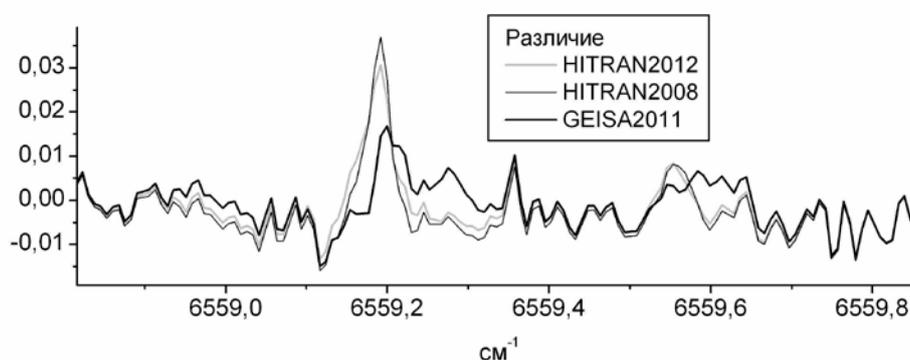


Рис. 2. Различие между измеренным атмосферным спектром и спектрами, вычисленными с параметрами линий H_2O из баз данных HITRAN2008, HITRAN2012 и GEISA2011 (3.03.2013, зенитный угол Солнца $\text{SZA}=53^\circ$).

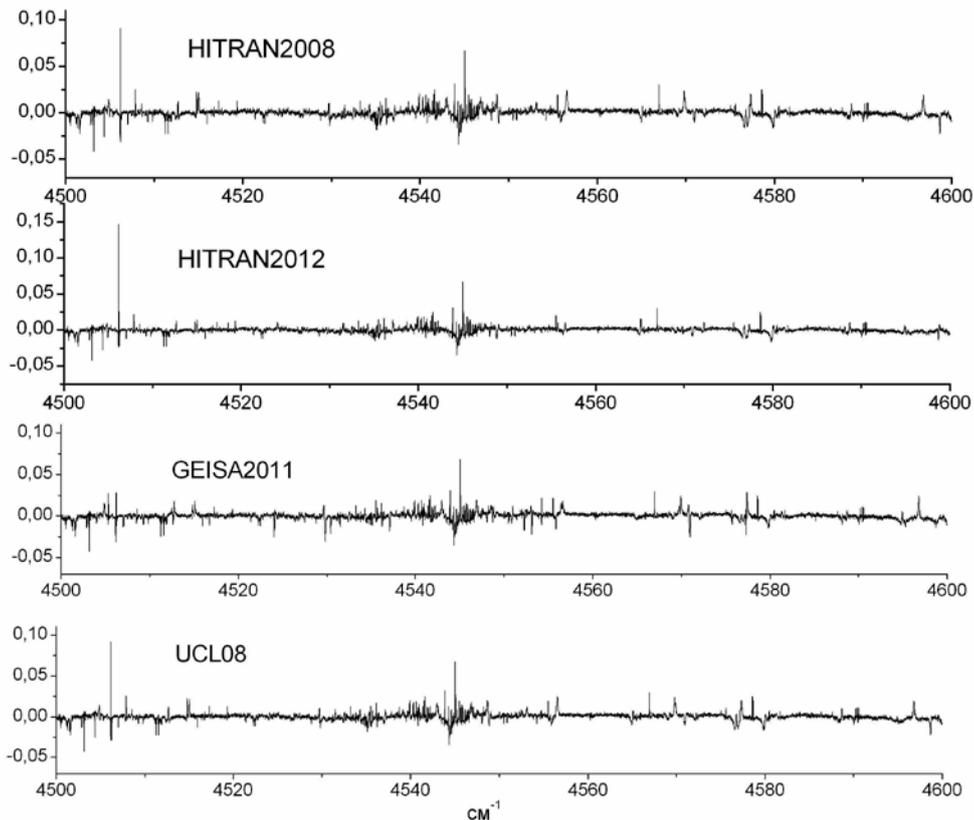


Рис. 3. Различие между измеренным атмосферным спектром и спектрами, вычисленными с параметрами линий H_2O из баз данных HITRAN2008, HITRAN2012, GEISA2011 и UCL08 (08.07.2013, зенитный угол Солнца $\text{SZA}=34,6^\circ$).

Как видно из рис.2, наилучшее согласие между измеренными и модельными спектрами в показанном спектральном диапазоне наблюдается для данных GEISA2011. Результаты моделирования с UCL08 в этом диапазоне близки к моделированию с HITRAN2008, поэтому на рис. 2 результаты с UCL08 не приводятся. В диапазоне $4500\text{-}4600\text{ см}^{-1}$ также имеются участки, где GEISA2011 лучше согласуется с измерениями (рис.3). Наблюдаются отдельные интервалы, где HITRAN2012 хуже согласуется с измерениями по сравнению с HITRAN2008.

Литература

1. Milz M, Glatthor N, Stiller GP, von Clarmann T. Dependence of water vapour results for MIPAS/Envisat on the spectral lines used for the retrieval//Geophys Res Abstracts 2005;7:07234 SRef-ID: 1607-7962/gra/EGU05-A-07234
2. Чеснокова Т.Ю., Ченцов А.В., Рокотян Н.В., Захаров В.И. Определение содержания парниковых газов из атмосферных спектров солнечного излучения с использованием различных спектроскопических данных по линиям поглощения // XXI Рабочая группа «Аэрозоли Сибири». Тезисы докладов. Томск. 2014. С.44.
3. Shillings J. L., Ball S. M., Barber M. J., Tennyson J., Jones R. L. An upper limit for water dimer absorption in the 750 nm spectral region and a revised water line list // Atmos. Chem. Phys.2011. V.11. Is.9. P. 4273–4287.
4. Barber R.J., Tennyson J., Harris G.J., Tolchenov R.N. A high accuracy computed water line list - BT2 // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. 2006. V.368. Is.3. P.1087.
5. <http://www.exomol.com>
6. <https://tccon-wiki.caltech.edu>
7. http://www.remotesensing.ru/fts_sta.html