

Р.О. Мануйлова¹, В.А. Янковский¹, А.О. Семенов¹, О.А. Гусев², А.А. Кутепов²,
О.Н. Сулакшина, Ю.Г. Борков

Неравновесное излучение средней атмосферы в ИК-полосах водяного пара

¹ НИИ физики Санкт-Петербургского государственного университета, г. С.-Петербург, Петродворец, Россия
² Институт астрономии и астрофизики Мюнхенского университета, г. Мюнхен, Германия
Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 17.09.2001 г.

Создана модель колебательной кинетики для 13 возбужденных колебательных состояний молекулы H₂O с учетом всех важных при атмосферных условиях колебательно-поступательных (V-T) и колебательно-колебательных (V-V) процессов перехода энергии при столкновениях H₂O с N₂, O₂ и O. Проанализированы различные варианты возможных значений скоростей неупругих столкновительных процессов с учетом новых экспериментальных данных. Рассматриваются 33 радиационных колебательно-вращательных (К-В) перехода между колебательными состояниями, формирующих полосы водяного пара около 1,4; 1,9; 2,7; 3,2; 4,7 и 6,3 мкм.

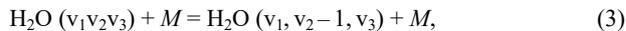
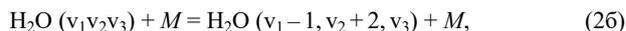
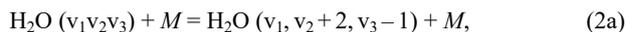
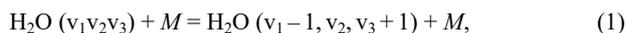
Приводятся населенности 13 возбужденных колебательных состояний молекулы H₂O, рассчитанные для средних широт в дневное время.

Интенсивное развитие измерений инфракрасного (ИК) излучения средней атмосферы Земли в молекулярных полосах со спутников и ракет вызвало интерес к построению моделей полей излучения в ИК-колебательно-вращательных полосах молекул атмосферных газов при нарушении локального термодинамического равновесия (ЛТР). Изучение колебательной кинетики молекулы H₂O в средней атмосфере и создание моделей неравновесного излучения водяного пара в спектральном интервале 1,4 – 6,3 мкм необходимы для построения алгоритма обратной задачи, а именно задачи восстановления концентрации водяного пара в области нарушения ЛТР. Важность получения информации о молекуле H₂O в верхней стратосфере и мезосфере связана с тем, что вследствие диссоциации водяного пара его концентрация на этих высотах тесно связана с содержанием водород- и кислородсодержащих компонент (H, OH, O, O₃ и т.д.). Выше 40 км каталитические циклы, включающие свободные радикалы водорода, очень быстро разрушают нечетный кислород. Необходимость мониторинга молекулы H₂O в мезосфере обострилась в связи с выявлением долгопериодных трендов температуры (до 30 К на 87 км за 40 лет), состава и эмиссий средней атмосферы. В частности, требует объяснения предсказанное на основании выявленных трендов сильное уменьшение содержания озона в мезосфере за последние 40 лет.

В новой модели колебательной кинетики учитываются 13 возбужденных колебательных состояний молекулы H₂O (рис. 1). Анализируются 33 радиационных колебательно-вращательных К-В-перехода, формирующих полосы водяного пара на $\lambda = 1,4; 1,9; 2,7; 3,2; 4,7$ и 6,3 мкм. Для создания полной спектроскопической базы данных по 33 К-В-полосам в дополнение к HITRAN-92 были специально рассчитаны интенсивности и частоты спектральных линий 9 К-В-полос [1]. Были рассчитаны интенсивности и частоты горячих полос водяного пара в спектральной области 1500–3700 см⁻¹. Функция дипольного момента молекулы водяного пара определялась на базе высокоточных экспериментальных данных по интенсивностям линий ко-

лебательно-вращательных полос. Полученная функция позволяет оценивать интенсивности линий горячих переходов [1]. Использование эффективной техники λ -итераций [2] для решения уравнения переноса излучения позволило корректно учесть перенос излучения и поглощение солнечного излучения для всех спектральных линий 33 К-В-полос, рассматриваемых в задаче.

Для атмосферных условий необходимо учесть следующие процессы колебательно-поступательного (V-T) и внутримолекулярного колебательно-колебательного (V-V) обмена энергией при неупругих столкновениях (см. рис. 1):



где $M = \text{N}_2, \text{O}_2$ и O.

Наиболее важные процессы межмолекулярного колебательно-колебательного (V-V) обмена энергией при неупругих столкновениях:



Константы скоростей неупругих столкновительных процессов были выбраны на основе анализа опубликованных новых экспериментальных данных. Наиболее быстрыми являются процессы (1) обмена между близкими по энергии уровнями 100, 001; 110, 011; 120, 021; 200, 101, 002, скорость которых близка к газокинетической скорости. Константы скорости деактивации состояний 001 и 100, k_{32} , [процесс (2)] при соударениях с N₂ и O₂ были измерены методом лазерной флюоресценции [3]. Константы скорости деактивации состояния 010 [процесс (3)], при соударениях с N₂ и O₂ были измерены акустическим методом [4]. К сожалению, отсутствуют измерения k_{32} и k_{10} при соударениях с N₂ и O₂, прове-

денные одним и тем же методом. Отношение между константами скоростей k_{32} и k_{10} при соударениях с N_2 и O_2 , измеренными различными методами, около 10. Между тем отношение между константами скоростей k_{32} и k_{10} при соударениях с H_2O и H_2 , измеренными методом вынужденной лазерной

флуоресценции, близко к единице. По этой причине мы представляем расчеты для двух вариантов константы скорости k_{10} при соударениях с N_2 и O_2 : вариант 1 с $k_{10} = 4,8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, соответствующей измерениям [4], и вариант 2 с k_{10} в 10 раз больше по сравнению с вариантом 1.

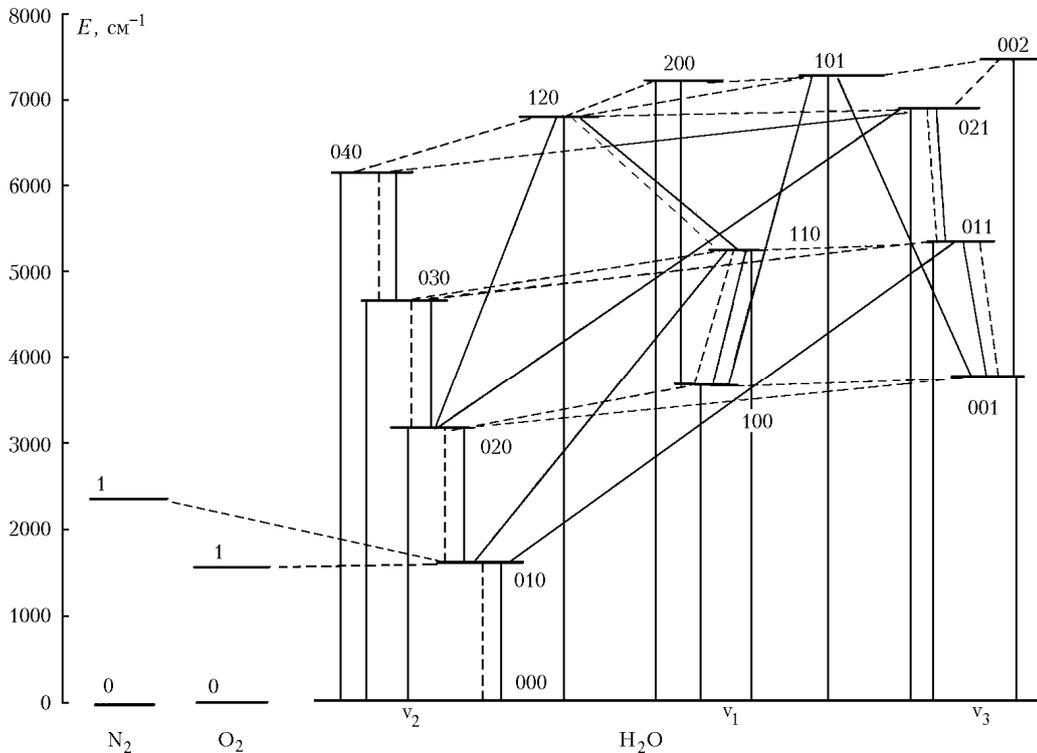


Рис. 1. Схема рассматриваемых колебательных состояний и переходов. Сплошными линиями изображены радиационные переходы, штриховыми – колебательно-колебательные (V-V) и колебательно-поступательные (V-T) переходы энергии при столкновениях

Так как процесс обмена колебательной энергией между молекулами водяного пара и кислорода (4) идет достаточно быстро, то важно учесть все источники колебательного возбуждения O_2 . Колебательно-возбужденный кислород в основном образуется в результате фотолиза O_3 в ультрафиолетовых полосах Хартли. Мы учитывали образование колебательно-возбужденного O_2 в результате фотолиза как O_3 , так и O_2 . Наша модель этого источника $O_2(v=1)$ базируется на анализе процесса прямого образования колебательно-возбужденного кислорода в основном электронном состоянии, а также процессов релаксации других продуктов фотолиза O_2 и $O_3 - O(^1D)$, $O_2(a^1\Delta_g, v)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$. На рис. 2 представлены вклады фотолиза O_2 , O_3 и реакции $O_3 + O \rightarrow O_2(X, v) + O_2$ в образование $O_2(v=1)$. Как видно из рис. 2, вкладом последней реакции можно пренебречь, а влияние фотолиза O_2 на образование колебательно-возбужденного кислорода становится значительным лишь выше 85 км. В [5, 6] предполагается, что число молекул $O_2(v=1)$, образующихся на один акт фотодиссоциации молекулы O_3 , равно 4 для всего высотного диапазона.

На рис. 3 изображена высотная зависимость числа молекул $O_2(v=1)$, образующихся на один акт фотодиссоциации молекулы O_3 , и влияние различных каналов электронно-колебательной релаксации продуктов фотолиза озона на образование $O_2(v=1)$. Из рис. 2 и 3 следует, что образование $O_2(v=1)$ вследствие фотолиза O_3 и O_2 сильно зависит от высоты и канал перехода электронной энергии в

колебательную при соударениях $O_2(a^1\Delta_g, v)$, образующегося в результате фотолиза O_3 с O_2 , является основным для образования $O_2(v=1)$.

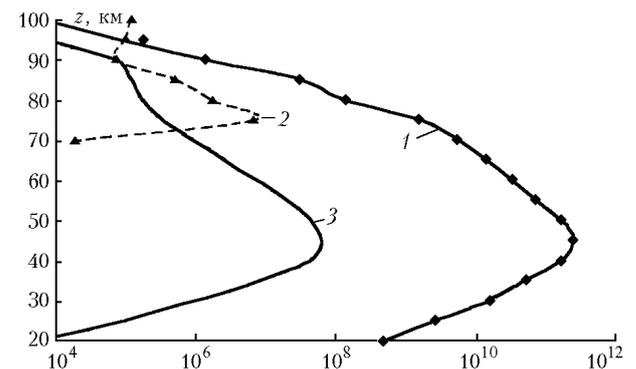


Рис. 2. Зависимость концентрации $O_2(v=1)$ от высоты. Кривая 1 – фотолиз O_3 ; 2 – фотолиз O_2 ; 3 – $O_3 + O \rightarrow O_2(X, v) + O_2$; значки – суммарный вклад

На рис. 4 и 5 представлены населенности колебательных состояний в форме колебательных температур T_{vib} . На рис. 4 продемонстрирована роль фотолиза O_3 в образовании колебательно-возбужденного кислорода: если образование $O_2(v=1)$ вследствие фотолиза O_3 не учитывать, то ЛТР для колебательного состояния 010 молекулы H_2O нарушается днем в области 65 км, а если учесть влияние фотолиза, то

вследствие быстрого межмолекулярного V-V-обмена между $O_2(v=1)$ и $H_2O(010)$ (4) уровень нарушения ЛТР для состояния 010 днем опускается до 40 км. Учет влияния процессов фотолиза O_3 дает рост $T_{vib,010}$ на 4 К на высоте около 50 км. Наши расчеты подтверждают вывод, сделанный в [5, 6] о том, что рост разности между интенсивностями дневного и ночного излучения 6,3-мкм полосы H_2O в области 40–60 км объясняется в основном образованием колебательно-возбужденного O_2 вследствие фотолиза O_3 .

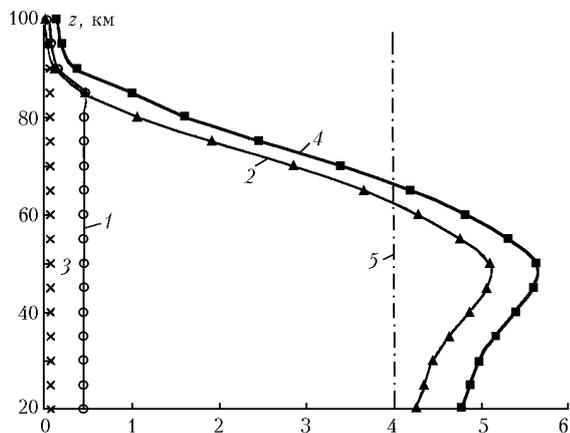


Рис. 3. Высотная зависимость числа молекул $O_2(v=1)$ и вклад различных каналов электронно-колебательной релаксации продуктов фотолиза озона в образование $O_2(v=1)$. Кривая 1 – $O_2(X, v)$; 2 – $O_2(a, v)$; 3 – $O_2(b, v)$; 4 – суммарный вклад; 5 – [5]

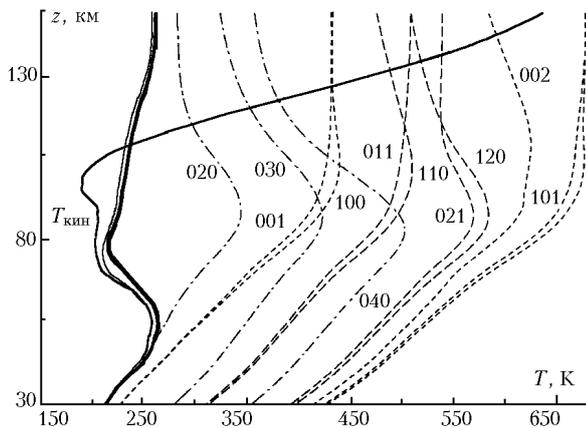


Рис. 4. Колебательные температуры состояний молекулы H_2O для дня (штриховые и штрихпунктирные линии). Тонкой кривой изображена колебательная температура состояния 010, рассчитанная без учета влияния фотолиза O_3 и O_2 , жирной – температура, рассчитанная с учетом этих процессов

На рис. 5 представлены расчеты населенностей колебательных состояний молекулы H_2O для двух вариантов значений констант скоростей столкновительных процессов (3). Использование в расчетах для варианта 2 константы скорости деактивации k_{10} состояния 010, которая в 10 раз больше k_{10} для варианта 1, дает уменьшение колебательных темпера-

тур для состояний с $v_2 \neq 0$: на высотах 80–90 км разности между значениями T_{vib} , рассчитанными для двух вариантов констант скоростей, изменяются от 10 К для состояния 040 до нескольких К для состояния 010. Таким образом, в области максимального отклонения от ЛТР влияние констант скоростей процессов (3) на населенности колебательных состояний с $v_2 \neq 0$, а следовательно, и на интенсивности спектрального и интегрального излучения 6,3-мкм полосы может быть значительным. Именно поэтому измерения трех основных констант скоростей деактивации колебательных состояний молекулы H_2O [процессы (1)–(3)] одним и тем же методом необходимы для более точной интерпретации спектров лимбового излучения средней атмосферы в ИК-полосах водяного пара.

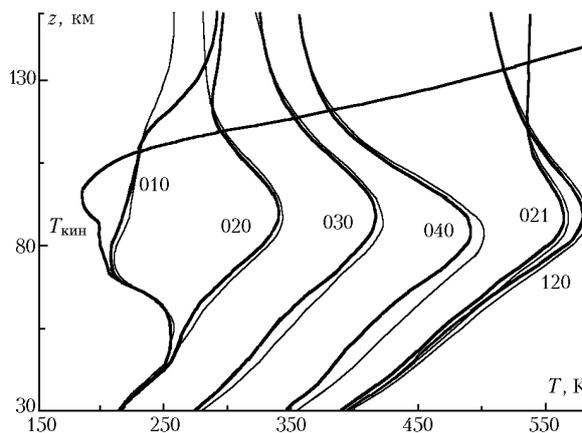


Рис. 5. Колебательные температуры состояний молекулы H_2O с квантовым числом v_2 , не равным 0. Тонкие кривые – расчет для варианта 1, жирные кривые – расчет для варианта 2 с константой скорости процесса (3) k_{10} в 10 раз больше, чем k_{10} для варианта 1

Авторы выражают благодарность РФФИ за поддержку работы (грант РФФИ № 00-05-65082).

1. Sulakshina O.N., Borkov Yu.G., Manuilova R.O. Estimation of the line intensities for hot bands in the 6.3 μm region for water molecule // VIII Joint International Symposium «Atmospheric and ocean optics. Atmospheric physics». Irkutsk, 2001. Abstracts. P. 98.
2. Kutepov A.A., Kunze D., Hummer D.G. The solution of radiative transfer problems in molecular bands without the LTE assumption by accelerated lambda iteration method // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1991. V. 46. № 5. P. 347–365.
3. Finzi J., Hovis F.E., Panfilov V.N., Moore C.B. Vibrational relaxation of water vapour // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. № 9. P. 4053–4061.
4. Bass H.E. Absorption of sound by air. High temperature prediction // J. Acoust. Soc. Amer. 1982. V. 69. № 1. P. 124–138.
5. Lopez-Puertas M., Zaragoza G., Kerridge B.J., Taylor F.W. Non-local thermodynamic model for H_2O 6.3 and 2.7- μm bands in the middle atmosphere // J. Geophys. Res. D. 1995. V. 100. № 5. P. 9131–9147.
6. Edwards D.P., Zaragoza G., Riese M., Lopez-Puertas M. Evidence of H_2O nonlocal thermodynamic equilibrium emission near 6.4 μm as measured by cryogenic infrared spectrometers and telescopes for the atmosphere (CRISTA 1) // J. Geophys. Res. D. 2000. V. 105. № 23. P. 29.003–29.021.

R.O. Manuilova, V.A. Yankovskii, A.O. Semenov, O.A. Gusev, A.A. Kutepov, O.N. Sulakshina, Yu.G. Borkov. **Non-equilibrium middle atmosphere radiation in the infrared ro-vibrational water vapor bands.**

The new kinetic model of 13 excited vibrational levels of the H_2O molecule was developed. In the model all vibrational-translational (V-T) and vibrational-vibrational (V-V) processes of energy exchange at collisions of H_2O with N_2 , O_2 and O , which are important under the atmospheric conditions, were taken into account. Different variants of possible values of the rate constants of non-elastic collisional processes were analyzed considering the new experimental data. The 33 ro-vibrational transitions forming 1.4, 1.9, 2.7, 3.2, 4.7 and 6.3 μm water vapor bands were taken into account. The calculated populations of the 13 excited vibrational levels of the H_2O molecule for daytime mid-latitudes are presented.