

**Л.Н. Сеница**

## **ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ**

Дан обзор исследований, выполненных в Институте оптики атмосферы СО РАН, по созданию высокочувствительных лазерных спектрометров, и представлены результаты, полученные с помощью разработанных спектрометров. Лазерные спектрометры, основанные на спектрофотометрическом, оптико-акустическом и внутрирезонаторном методах, позволяют эффективно исследовать с разрешением  $10^{-2} - 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  слабые спектры поглощения в диапазоне от 800 до 16000  $\text{см}^{-1}$ .

Тысячи новых линий поглощения, десятки неизвестных ранее колебательно-вращательных полос атмосферных и загрязняющих атмосферу газов были зарегистрированы на спектрометрах. Анализ спектров позволил определить энергетическую структуру и спектроскопические постоянные высоких колебательных состояний молекул, а также коэффициенты сдвига линий давлением буферных газов.

Основные тенденции современного развития экспериментальных методов молекулярной спектроскопии атмосферных газов связаны с увеличением спектрального разрешения и чувствительности приборов, а также с использованием новых спектральных диапазонов и широким применением достижений спектроскопии в практике. Высокая монохроматичность лазерного излучения, используемого в приборах для изучения атмосферы, в комбинации с селективностью спектров поглощения атмосферы в оптическом диапазоне и большим динамическим диапазоном вариации коэффициентов поглощения (от  $10^{-8} \text{ см}^{-1}$  в центре сильных линий до  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$  для слабых линий в окнах прозрачности атмосферы) требует качественно новой спектроскопической информации для решения многих практических проблем атмосферной оптики [1].

Для решения этих проблем в Институте оптики атмосферы СО РАН В.Е. Зуевым была предложена программа по созданию лазерных спектрометров высокого разрешения и в 1970 г. был сконструирован первый лазерный спектрометр на основе перестраиваемого одночастотного рубинового лазера и многоходовой поглощающей кюветы [2].

В течение последних двадцати пяти лет были разработаны высокочувствительные методы лазерной абсорбционной спектроскопии, с помощью которых достигнуто спектральное разрешение  $10^{-2} - 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  и пороговая чувствительность к поглощению  $10^{-7} - 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ , позволяющие исследовать слабые линии в спектрах поглощения атмосферных газов.

Настоящая статья содержит результаты исследований, проведенных с использованием лазерных спектрометров, и количественную информацию по спектрам поглощения, полученную методами абсорбционной лазерной спектроскопии в Институте оптики атмосферы.

### **1. Лазерные спектрометры**

В зависимости от способа регистрации энергии, поглощенной веществом при прохождении лазерного излучения, спектроскопические методы подразделяются на три группы: спектрофотометрический, оптико-акустический и внутрирезонаторный.

#### *1. Лазерная спектрофотометрия*

Спектрофотометрический метод измерения коэффициентов поглощения основывается на сравнении падающего и прошедшего через поглощающую среду излучений. Значение  $K(\nu)$  определяется в этом случае с помощью закона Бугера.

Блок-схема лазерного спектрофотометра высокого разрешения на основе лазера на стекле с неодимом приведена на рис. 1. Лазерный спектрофотометр разработан на базе кольцевого лазера бегущей волны с непрерывной перестройкой частоты генерации в течение импульса

генерации [3]. Излучение лазера имело чрезвычайно малую ширину (менее 2 МГц) и перестраивалось в диапазоне  $0,7 \text{ см}^{-1}$  в течение импульса генерации. Общий диапазон перестройки частоты генерации  $9240\text{--}9500 \text{ см}^{-1}$  перекрывался от импульса к импульсу поворотом дисперсионной призмы, помещенной внутрь резонатора. Положение линии генерации определялось дифракционным спектрометром с точностью  $0,08 \text{ см}^{-1}$ . Точные частотные измерения ( $\sim 0,001 \text{ см}^{-1}$ ) осуществлялись с помощью термостабилизированного и вакуумированного интерферометра Фабри-Перо с базой  $103,5 \text{ мм}$ .

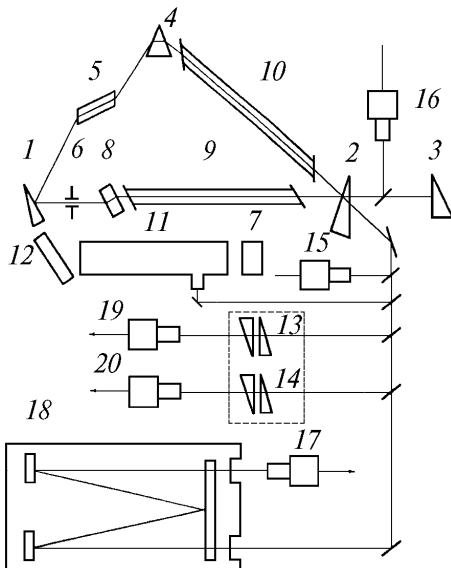


Рис. 1. Схема высокочувствительного спектрофотометра на основе кольцевого лазера на стекле с неодимом. 1, 2, 3 – зеркала резонатора, 4 – призма, 5 – активный элемент, 6 – диафрагма, 7 – оптический многоканальный анализатор, 8 – плоско-параллельная пластина, 9, 10 – ячейки, 11, 12 – полихроматор, 13, 14 – интерферометр Фабри-Перо, 15, 16, 17, 19, 20 – фотодетекторы, 18 – многопроходная кювета

Поскольку лазерная генерация сильно зависит от поглощения воздуха, находящегося внутри резонатора, лазерный спектрометр может оперировать в двух режимах: как узкополосный внутрирезонаторный (ВР) лазерный спектрометр и как спектрофотометр. Когда лазер используется в первом режиме, его резонатор содержит две поглощающие кюветы длиной  $70 \text{ см}$ , которые заполнены исследуемым газом. Селективные потери внутри резонатора вызывают возмущения стационарного квазинепрерывного режима генерации, селективное поглощение регистрируется узкополосным ВР-спектрометром в виде провалов во временном поведении интенсивности одномодового лазерного излучения в отличие от широкополосной ВР-спектроскопии, где провал формируется в спектре многомодового лазерного излучения.

Во втором режиме внутрирезонаторные поглощающие кюветы вакуумированы, что делает возможным получать гладкий лазерный импульс даже в том случае, когда сильные линии поглощения атмосферы попадают в область излучения лазера. Лазерное излучение направляется в многоходовую поглощающую кювету типа Уайта с базой  $3 \text{ м}$ , позволяющую получить длину хода луча до  $280 \text{ м}$ . Интенсивность излучения, падающего на поглощающую кювету, примерно в  $100$  раз меньше интенсивности излучения, выходящего из лазера, и оценки показывают, что в кювете не наблюдается нелинейных оптических эффектов и нагрева газа в этих условиях. Ширина лазерного излучения на два порядка меньше ширины доплеровского контура спектральной линии, так что мы можем пренебречь влиянием аппаратной функции спектрометра на результаты измерений.

Высокая чувствительность лазерных спектрофотометров обеспечивается за счет использования многоходовых газовых кювет. Трехзеркальная оптическая система, предложенная Уайтом [4], используется более  $40$  лет для увеличения чувствительности спектрометров. В настоящее время многоходовые системы нового поколения, а именно матричные отражающие системы [5], позволили нам достичь длины пути луча  $15 \text{ км}$  в кювете с базой  $110 \text{ м}$ . Параметры созданных спектрофотометров приведены в [6] и в табл. 1.

Параметры лазерных спектрофотометров

Тип лазера	Спектральный диапазон, см <sup>-1</sup>	Спектральное разрешение, см <sup>-1</sup>	Пороговая чувствительность, см <sup>-1</sup>	Оптический путь, м
Рубин	14395 – 14405	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-8</sup>	60 – 4000
Краситель	16500 – 16900	7 · 10 <sup>-4</sup>	5 · 10 <sup>-9</sup>	110 – 10000
Александрит	12500 – 14000	5 · 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-8</sup>	60 – 4000
Стекло с неодимом	9240 – 9520	7 · 10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-7</sup>	12 – 228
Диодный	2000 – 6000	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-7</sup>	12 – 228

## 2. Оптико-акустическая спектроскопия

Оптико-акустический (ОА) метод – калориметрический метод, основанный на измерении мощности излучения, поглощенной исследуемым веществом. Когда импульс лазерного излучения проходит через ячейку с исследуемым веществом, газ нагревается из-за поглощения излучения. Этот нагрев вызывает в закрытом объеме ячейки импульс давления, который затем регистрируется высокочувствительным датчиком давления (в нашем случае микрофоном) и содержит информацию о поглощающих свойствах газа.

В случае слабого поглощения для  $K(\nu)l_0 \ll 1$  (обычно в высокочастотном диапазоне спектра) амплитуда осцилляций давления внутри ячейки (при импульсном возбуждении) пропорциональна энергии падающего излучения и коэффициенту поглощения.

$$A_p = \alpha_p \cdot k(\nu) E.$$

Для модулированного непрерывного лазерного излучения амплитуда импульса давления пропорциональна мощности  $W$  лазерного излучения

$$A_{cw} = \alpha_{cw} \cdot k(\nu) W.$$

Таким образом, сигнал оптико-акустического спектрометра прямо пропорционален коэффициенту поглощения среды в отличие от сигнала спектрофотометра, который измеряет пропускание среды. Чувствительность к поглощению оптико-акустических спектрометров может быть увеличена в 10–100 раз при размещении ОА-детектора внутри резонатора лазера. ОА-спектрометр с двумя детекторами внутри резонатора жидкостного лазера имеет чувствительность меньше 10<sup>-9</sup> см<sup>-1</sup> при мощности 0,1 Вт и эффективно используется для исследований спектра Н<sub>2</sub>О и сдвигов линий Н<sub>2</sub>О в области 0,6 мкм [7]. Параметры ОА-спектрометров приведены в [6] и в табл. 2.

Таблица 2

Параметры лазерных оптико-акустических спектрометров

Лазер	Спектральный диапазон, мкм	Пороговая чувствительность, см <sup>-1</sup>	Спектральное разрешение, см <sup>-1</sup>	Погрешность $K(\nu)$ , %
Перестраиваемый лазер на красителе (R6G)	0,58 – 0,63	3 · 10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 – 12
Перестраиваемые лазеры на рубине и на стекле с неодимом	~ 0,69 ~ 1,06	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-2</sup>	12 – 15
Импульсный перестраиваемый СО <sub>2</sub> -лазер	~ 10,6	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-2</sup>	15 – 20
Перестраиваемый ОА-спектрометр с непрерывным лазером на красителе (R6G)	~ 0,6	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-3</sup>	~ 10

## 3. Внутррезонаторная лазерная спектроскопия

Метод широкополосной внутррезонаторной (ВР) спектроскопии, предложенной в 1970 г. [8], состоит в тушении лазерного излучения на частотах линий поглощения вещества, помещенного внутрь резонатора широкополосного лазера, ширина генерации которого  $\Delta\nu_g$  значительно превышает ширину исследуемых спектральных линий. В этом случае спектр излуче-

ния лазера имеет резкие провалы на частотах линий поглощения, которые могут быть зарегистрированы далее обычной спектральной аппаратурой. В ВР-спектроскопии лазер сам является нелинейным детектором слабого поглощения.

В случае, когда можно пренебречь спектральным поведением коэффициента усиления  $k(\nu)$  ( $k(\nu) = k_0 = \text{const}$ ) и вкладом спонтанного излучения на стадии квазинепрерывной генерации (предполагается также прямоугольная форма импульса накачки и стабильный состав модовой структуры) ВР-спектр вблизи линии поглощения, нормализованный на его максимум, может быть описан следующим выражением:

$$J(\nu, t) = U(\nu, t)/U_m(t) = J(\nu, t_0) \cdot \exp[-k(\nu) L_{ef}];$$

$$L_{ef} = ctL_a/L_c, \tag{1}$$

где  $J(\nu, t_0)$  представляет нормализованный спектр, сформированный в начальный момент генерации  $t_0$ ;  $U(\nu, t)$  – плотность мощности излучения на частоте  $\nu$  в момент времени  $t$ ;  $U_m(t)$  – значение  $U(\nu, t)$  на частотах вне линии поглощения;  $L_a$  – длина поглощающего слоя;  $L_c$  – длина резонатора. Если пренебречь предгенерационной стадией, тогда можно считать  $U(\nu, t_0) = 1$  и, следовательно, глубина провала в ВР-спектре определяется законом Бугера. Это означает, что лазер имитирует многоходовую газовую кювету, но со значительно большей эффективной длиной  $L_{ef}$  поглощающего слоя, чем в обычной многоходовой кювете, где длина пути определяется потерями излучения на зеркалах.  $L_{ef}$  пропорциональна длительности  $t$  непрерывной генерации в районе исследуемой линии поглощения (рис. 2),  $L_{ef} = ct\mu_a$ , где  $c$  – скорость света,  $\mu_a$  – коэффициент заполнения резонатора исследуемой средой.

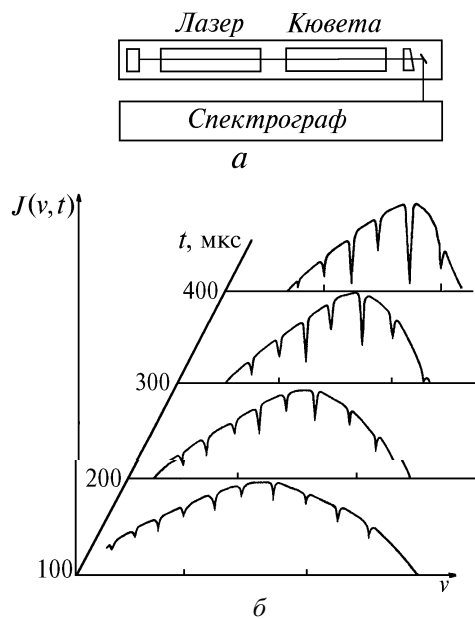


Рис. 2. Блок-схема внутрирезонаторного спектрометра (а) и спектр излучения широкополосного лазера с селективными потерями внутри резонатора в различные моменты времени (б)

Пороговая чувствительность ВР-спектроскопии (т.е. значение коэффициента поглощения, соответствующее заданной глубине провала в ВР-спектре.  $D_a = J(\nu_0, t)$  может быть записано

$$k_{\min} = (\ln D_a - \ln D_0)/L_{ef}, \tag{2}$$

где  $D_0 = J(\nu_0, t_0)$ . При длительности квазинепрерывной генерации 1 мс и  $\mu_a = 1$  эффективная длина  $L_{ef}$  может достигать  $3 \cdot 10^5$  м, что позволяет детектировать линии с коэффициентами поглощения  $k_{\min} = 3 \cdot 10^{-9}$  см при  $D_0 = 0,9$ .

Внутрирезонаторный спектр представляет собой реакцию спектра излучения лазера на оптические потери, а не просто воспроизводит спектр поглощения. Выражение (1) является основой количественных измерений, поскольку описывает процессы, происходящие в ВР-спектрометре, и напрямую связывает глубину провала в спектре генерации с коэффициентом поглощения и длительностью генерации.

В настоящее время в Институте разработан комплекс ВР-спектрометров на базе лазеров на рубине, на центрах окраски, на стекле с неодимом и растворах красителей с ламповой и лазерной накачкой, перекрывающих в целом диапазон более чем  $3\,000\text{ см}^{-1}$  в видимой и фото-графической ИК-областях. Параметры спектрометров приведены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры внутрирезонаторных спектрометров

Тип лазера	Спектральный диапазон, $\text{см}^{-1}$	Спектральное разрешение, $\text{см}^{-1}$	Пороговая чувствительность, $\text{см}^{-1}$	Спектральный диапазон за импульс, $\text{см}^{-1}$
Широкополосные спектрометры				
Краситель	16500 – 16900	0,05	$10^{-7}$	20 – 100
Рубин	14395 – 14405	0,02	$10^{-8}$	0,5 – 3
Стекло с неодимом	9100 – 9520	0,02	$10^{-8}$	20 – 100
– “ –	7350 – 7400	0,05	$10^{-7}$	5 – 10
$F_2^+$ ; LiF	10400 – 11000	0,05	$10^{-7}$	50 – 100
$F_2^-$ ; LiF	8000 – 9000	0,05	$10^{-8}$	50 – 100
K Zn $F^3$ ; $Cr^{3+}$	12207 – 12272	0,05	$8 \cdot 10^{-8}$	5 – 20
Одномодовый спектрометр				
Стекло с неодимом	9200 – 9500	0,005	$10^{-7}$	1 – 2

Метод ВР-спектроскопии может быть применен для решения как традиционных задач молекулярной спектроскопии и атмосферной оптики, так и многих качественно новых проблем. Это обусловлено особенностями ВР-спектроскопии: 1) высокой чувствительностью регистрации слабых линий поглощения (с коэффициентом поглощения  $\sim 10^{-8}\text{ см}^{-1}$ ), что соответствует использованию 10 000 м поглощающего пути в классической спектроскопии; 2) высоким временным разрешением (1 мкс – 1 мс), позволяющим регистрировать быстропротекающие процессы; 3) широким спектральным диапазоном в видимой и фотографической инфракрасной областях; 4) высоким спектральным быстродействием, обеспечивающим регистрацию  $50\text{--}200\text{ см}^{-1}$  за импульс генерации с высоким разрешением.

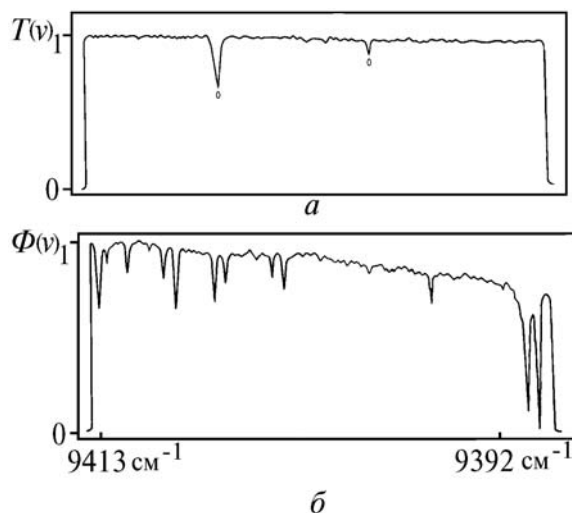


Рис. 3. Солнечный спектр атмосферы  $T(\nu)$  в районе  $9413\text{--}9392\text{ см}^{-1}$  (сильные линии – линии Фраунгофера) – а, и спектр поглощения атмосферы  $\Phi(\nu)$ , зарегистрированный на ВР-спектрометре [13] – б

Сравнение спектров поглощения атмосферы, зарегистрированных в солнечном спектре и полученных с помощью внутрирезонаторного спектрометра, приведено на рис. 3. Из этого рисунка видно, что даже в таком малом участке спектра регистрируется большое количество новых слабых линий поглощения.

Спектрофотометрическая техника используется в измерениях абсолютных значений спектральных коэффициентов поглощения. Она позволяет измерять спектры поглощения различных газов, составляющих атмосферу, с разрешением  $10^{-2} - 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  в области генерации различного типа лазеров, включая лазеры на красителях, полупроводниковые лазеры, твердотельные лазеры и т.д.

Более высокую чувствительность и меньшие размеры обеспечивает оптико-акустическая и внутрирезонаторная спектральная техника. Оптико-акустический метод прост в эксплуатации и эффективен в ИК- и видимой областях спектра.

ВР-спектрометры позволяют регистрировать широкий диапазон спектра поглощения газа в течение короткого временного интервала, он удобен для изучения возбужденных состояний молекул.

Эти методы дополняют друг друга и могут быть эффективно использованы в комбинации.

## 2. Исследование высоковозбужденных состояний молекул

Высокочувствительные лазерные спектрометры позволили зарегистрировать несколько тысяч новых линий поглощения атмосферы в диапазоне выше  $8000 \text{ см}^{-1}$ . Десятки ранее неизвестных колебательно-вращательных полос молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2$  и их изотопов были обнаружены с помощью разработанных спектрометров.

В качестве примера, на рис. 4 изображены колебательно-вращательные полосы атмосферных и загрязняющих атмосферу газов, тонкая структура которых была исследована на спектрометрах высокого разрешения ( $7 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ ) в области генерации лазеров на стекле с неодимом,  $\text{F}_2^+:\text{LiF}$  и  $\text{F}_2^+:\text{LiF}$  [14]. Ниже рассмотрим результаты, показывающие эффективность применения лазерных спектрометров.

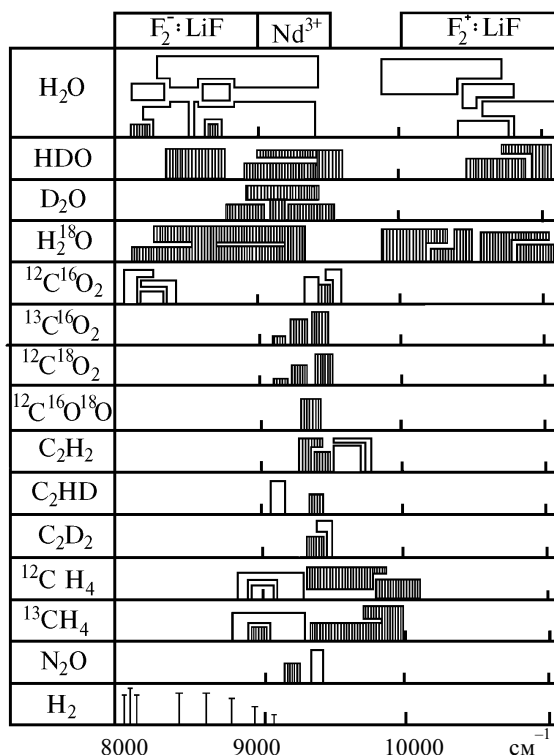


Рис. 4. Молекулярные полосы поглощения в области  $8000 - 11100 \text{ см}^{-1}$ , зарегистрированные на лазерных спектрометрах (заштрихованные области обозначают полосы, зарегистрированные впервые)

## 2. 1. Спектры поглощения линейных молекул

В спектрах поглощения линейных молекул  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ ,  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{HD}$ ,  $\text{C}_2\text{D}_2$  были зарегистрированы новые колебательно-вращательные полосы с большим изменением колебательных квантовых чисел  $\Delta V \geq 4$ ; была разрешена структура Q-ветвей  $\text{C}_2\text{H}_2$  [14–16]. Ферми-резонансная триада 2003 была исследована для различных изотопов углекислого газа. В результате решения обратной спектроскопической задачи были идентифицированы колебательные переходы и определены вращательные спектроскопические постоянные молекул и энергетическая структура высоких колебательных состояний. Спектроскопические постоянные верхних колебательных состояний линейных молекул приведены в табл. 4.

Молекула  $\text{H}_2$  не обладает дипольным моментом, поэтому она не активна в ИК-области спектра и не имеет разрешенных спектров поглощения в основном электронном состоянии. Дипольный момент может быть индуцирован наложением внешнего электрического поля. Индуцированный электрическим полем спектр поглощения молекулы водорода был исследован с помощью ВР-спектрометров. Для этого была разработана специальная кювета высокого давления с пластинами конденсатора. Она используется при давлениях до 20 атм и напряжении на пластинах конденсатора до 50 кВ, что обеспечивает напряженность электрического поля до 120 000 В/см [17].

Таблица 4

Спектроскопические константы высоких колебательных состояний линейных молекул ( $\text{см}^{-1}$ )

Газ	Состояние		$E_V$	$B_V$	$D_V \cdot 10^7$	
1	2		3	4	5	
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	20032		9516,98(2)	0,38048(4)	1,4(7)	
	20033		9388,97(1)	0,38238(5)	1,7(3)	
	10031		8293,93(2)	0,38086(9)	1,4(3)	
	10032		8192,54(2)	0,38156(7)	1,5(2)	
	21132	c	o	1045,50(3)	0,38088(3)	1,1(7)
		d		10145,49(3)	0,38222(3)	0,6(9)
	11132	c	o	8803,27(2)	0,38187(8)	1,4(8)
d			8803,28(2)	0,38276(8)	1,5(7)	
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	20031	o	9404,11(3)	0,38071(13)	1,4(9)	
	20032	o	9302,12(1)	0,38122(6)	1,6(7)	
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	20031	*	9451,81(2)	0,33918(8)	1,5(9)	
	20032	*	9307,20(2)	0,33842(9)	1,4(7)	
	20033	*	9197,83(3)	0,33900(13)	1,9(9)	
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	20032	*	9412,76(2)	0,35884(16)	1,2(8)	
$\text{C}_2\text{H}_2$	2100 <sup>0</sup> 1	d	*	9366,61(3)	1,1619(3)	8,9(6)
		c			1,1566(3)	6,5(8)
	1200 <sup>0</sup> 31	d	*	9407,72(4)	1,1695(5)	2,8(10)
c				1,1592(5)	3,6(15)	
$\text{C}_2\text{D}_2$	2110 <sup>0</sup> 0			0,8287(1)	8,0(6)	
	2110 <sup>0</sup> 1	*	9963,76(3)	0,8111(3)	8,0(6)	
$\text{C}_2\text{HD}$	2010 <sup>0</sup> 0			0,9898(3)	9,0(5)	
$\text{N}_2\text{O}$	40021			0,40637(6)	1,8(6)	
	40022	*	9218,80(3)	0,4080(6)	2,0(2)	

Примечания: 1. Цифры в скобках дают величину доверительного интервала (68%); 2. Звездочки – новые колебательно-вращательные состояния; 3. Кружочки – полосы, обнаруженные ранее в спектрах атмосферы Венеры.

Были определены впервые энергии вращательных уровней колебательного состояния  $V=2$  и улучшены спектроскопические постоянные верхнего колебательного состояния при исследовании молекулы водорода в сильном электрическом поле [18].

## 2. 2. Исследование энергетической структуры уровней водяного пара

Необходимость специального подхода к идентификации и анализу спектров водяного пара в области высоких частот определяется двумя причинами. Во-первых, трудно, а порой и невозможно найти две или более линий переходов, заканчивающихся на одном и том же верхнем уровне. Как правило, мы имеем только одну линию для верхнего уровня, а другие переходы на этот же верхний уровень слишком слабы, чтобы быть зарегистрированными. Следовательно, здесь нет подтверждения идентификации за счет использования метода комбинационных разностей. В этой ситуации мы должны эффективно использовать предсказательные расчеты положений центров линий на основе предварительных спектроскопических постоянных, получаемых методом наименьших квадратов на каждом шаге идентификации.

Очевидно, что для того чтобы эти предсказания были эффективны, нужны точные оценки колебательных, вращательных и резонансных констант для всех верхних состояний, которые вызывают резонансное возмущение положений центров линий исследуемых полос.

Во-вторых, те члены резонансной полиады, которые не наблюдаются в спектре, но могут возмущать наблюдаемые полосы, играют роль <темных> состояний. Эти состояния должны быть учтены как для предварительных оценок, так и для окончательного определения спектроскопических постоянных. Таким образом, необходима информация о всех верхних взаимодействующих колебательных состояниях.

В связи с этим необходимо разработать процедуру интерпретации линий, которую можно использовать для идентификации слабых линий. Такая процедура была создана на базе требования самосогласованности спектроскопических параметров. Параметры, полученные из подгонки части зарегистрированного спектра, должны предсказывать другую часть спектра.

Используя начальные спектроскопические параметры, мы осуществляем: а) расчет уровней энергии, центров линий и интенсивностей для малых значений вращательного квантового числа  $J$  ( $J=0, \dots, 3$ ); б) идентификацию линий с использованием (если возможно) метода комбинационных разностей; в) определение уровней энергии. Необходимый элемент процедуры идентификации – одновременное определение спектроскопических параметров подгонкой их к уровням энергии. При использовании метода наименьших квадратов учитываются <темные> состояния, а также резонансы между колебательными состояниями данной резонансной полиады и между состояниями, принадлежащими разным резонансным полиадам. После определения нового набора спектроскопических параметров осуществляется переход на следующие значения вращательного квантового числа  $J$ .

Кроме того, необходимо иметь источник информации о начальных спектроскопических параметрах, независимый от самой процедуры идентификации. В случае изотопических модификаций молекул такая дополнительная информация может быть получена из данных об основной модификации с помощью правил, полученных для изотопического замещения [19,20].

Разработанная процедура идентификации позволяет обработать спектры, которые определяются переходами на очень высокие колебательные состояния вплоть до  $17\,000\text{ см}^{-1}$ .

### $\text{H}_2^{16}\text{O}, \text{H}_2^{18}\text{O}$

Энергетическая структура второй гексады и первой декады  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  и  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  была исследована с помощью внутривибрационных лазерных спектрометров в области  $8\,000\text{--}11\,000\text{ см}^{-1}$ . Спектры были зарегистрированы при температурах до  $1\,000\text{ К}$ . Анализ первых и вторых декад  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  и  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  был выполнен в кооперации с лабораторией Ж.-М. Фло [21,22] с использованием данных, полученных на Фурье-спектрометре.

При решении обратной задачи для первой декады необходимо учитывать состояния (060), (041) и (140), которые соответствуют высокой степени возбуждения изгибного колебания большой амплитуды. Как известно [23, 24], расчет колебательно-вращательных уровней этих состояний требует применения специальных методов, поскольку матричные элементы эффективного гамильтониана, представленного в виде традиционного степенного ряда теории возмущений, расходятся уже при малых значениях квантового числа  $K_a$ . Вследствие этого для



расчетов уровней энергии мы использовали метод аппроксимантов Паде-Бореля, предложенный в [25]. При расчете центров полос  $E_{\nu}$  заново решалась обратная колебательная задача.

Решение обратной задачи с учетом всех возможных резонансных взаимодействий, а также их комбинаций для восьми колебательных состояний показало наличие сильного возмущения уровней энергии состояния (220) с  $K_a = 1$ .

Учет резонанса между колебательными состояниями (220) и (070) позволяет полностью объяснить наблюдающиеся аномалии в энергетическом спектре [26]. Стандартное отклонение составляет  $0,014 \text{ см}^{-1}$ , максимальное  $-0,06 \text{ см}^{-1}$  для всех уровней, участвующих в подгонке.

Было показано, что резонанс между состояниями (220) и (070) определяется недиагональным матричным элементом обратного момента инерции типа

$$F_k^{v, v'} = \langle V_2 | b_{zz}(\theta) | V_2' \rangle | C\alpha^v v_2' | \quad (3)$$

Здесь  $C$  – константа;  $\alpha = 12$ ;  $F_k$  – резонансная постоянная. Оценочная формула (3) была получена при решении модельной задачи для изгибного колебания  $\text{H}_2\text{O}$  с потенциалом Пешля-Теллера. Как видно из (3),  $F_k$  быстро возрастает с увеличением колебательных квантовых чисел изгибного колебания. При этом вследствие близости уровней резонансные поправки к энергии могут стать большими уже при значении резонансной постоянной  $F_k = 1$ , что, собственно, и объясняет наблюдаемые возмущения.

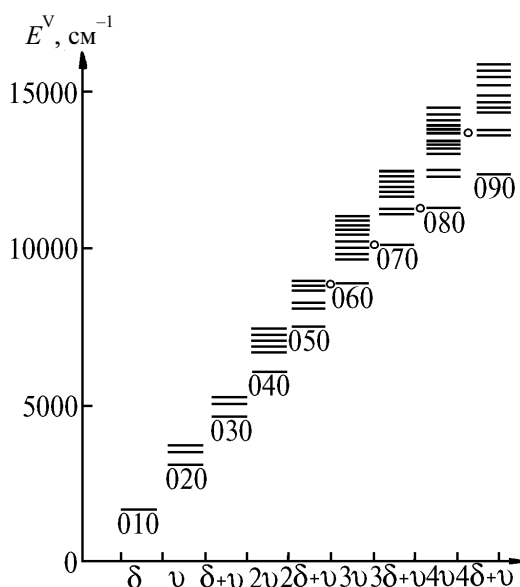


Рис. 5. Колебательные уровни энергии молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (o – HEL-резонанс)

Из схемы колебательных уровней энергии  $\text{H}_2\text{O}$ , приведенной на рис. 5, следует, что ряд высоковозбужденных по  $V_2$  колебательных уровней оказываются близкими по энергии к состояниям нижних резонансных полиад, причем резонансы также носят локальный характер.

Анализ состояний второй гексады  $2\nu + \delta$  показывает, что в энергетическом спектре наблюдаются возмущения, вызванные, как и в нашем случае, взаимодействием состояний (012) и (060) с  $\Delta V_2 = 5$  и  $\Delta V_3 = -2$ .

Проведенный нами анализ энергетической структуры полиад  $4\nu$  и  $4\nu + \delta$  также указывает на возможность резонансных взаимодействий нового типа. Таким образом, обнаруженный случайный резонанс носит систематический характер; начиная с определенной колебательной энергии, он связывает все резонансные полиады и должен учитываться при анализе спектров поглощения и энергетической структуры высоковозбужденных колебательно-вращательных состояний молекулы воды.

Найденный локальный резонанс для высоковозбужденных колебательных состояний связан с сильным центробежным эффектом, проявляющимся при возбуждении изгибного колебания большой амплитуды. Он обусловлен большой величиной матричных элементов обратного момента инерции. В этом смысле новый резонанс качественно отличается от ранее рассматривавшихся в молекуле воды случайных резонансов Кориолиса, Дарлинг–Деннисона и Ферми, которые связаны с ангармоническими и Кориолисовыми постоянными. Новый резонанс связывает состояния с большими изменениями колебательных квантовых чисел.

При учете нового случайного резонанса схема построения резонансных полиад для молекулы воды становится неприменимой. Высоковозбужденные колебательные состояния разных полиад смешиваются вследствие сильного центробежного эффекта, образуя единый резервуар колебательных состояний, определяющий физические и химические свойства молекулы.

Учитывая особенности проявления этого резонанса, а именно его локальный характер и существование только для высоковозбужденных состояний, его можно назвать HEL (*highly excited local*) – локальный резонанс для высоковозбужденных состояний.

По-видимому, возможны аналогичные резонансные взаимодействия, связанные с сильным центробежным эффектом, между высоковозбужденными состояниями в изотопозамещенных молекулах  $H_2^{17}O$ ,  $H_2^{18}O$ , HDO,  $H_2S$ ,  $H_2Se$  и других, имеющих колебание большой амплитуды.

## D<sub>2</sub>O

Спектр D<sub>2</sub>O был исследован с помощью внутррезонаторного лазерного спектрометра при давлении 16 Торр. Полосы  $\nu_2 + 3\nu_3$  ( $\nu_0 = 9376,05 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3$  ( $\nu_0 = 9205,86 \text{ см}^{-1}$ ) были впервые зарегистрированы и проанализированы в [27].

Анализ Фурье-спектра D<sub>2</sub>O, который был измерен П.С. Ормсби с соавторами [28], при длине поглощающего пути 240 м позволил обнаружить полосы  $3\nu_2 + \nu_3$ ,  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ ,  $\nu_1 + 3\nu_2$ ,  $2\nu_1 + \nu_2$  и  $\nu_2 + 2\nu_3$  в области 6 000–7 000  $\text{см}^{-1}$  и получить большой набор энергетических уровней, принадлежащих второй гексаде взаимодействующих состояний D<sub>2</sub><sup>16</sup>O. Были определены энергии колебательных уровней, вращательные и резонансные постоянные для состояний (031), (111), (130), (210) и (012) молекулы D<sub>2</sub>O.

Определенные из эксперимента 647 уровней энергии описываются с помощью 92 полученных констант. Согласие между измеренными и рассчитанными значениями энергий ( $\delta = |E_{\text{выч}} - E_{\text{набл}}|$ ) характеризуется следующим статистическим анализом.

$0,000 < \delta \leq 0,003 \text{ см}^{-1}$	56,5 % всех уровней
$0,003 < \delta \leq 0,005$	18,6
$0,005 < \delta \leq 0,008$	15,2
$0,008 < \delta \leq 0,020$	9,7

Средняя ошибка (одно стандартное отклонение) составляет  $0,0053 \text{ см}^{-1}$ . Этот анализ показывает, что подгоночная процедура хорошо описывает эксперимент с учетом существования <темных> состояний, которые влияют на уровни энергии, но не наблюдаются из-за слабых интенсивностей полос.

Имеется несколько сильных тройных резонансов в D<sub>2</sub>O спектре, например для состояния [945] (031). Коэффициенты смешивания для (031), (111) и (130) состояний равны 0,42; 0,21 и 0,35 соответственно, в таких случаях обозначение уровня является условным. Линии, включающие уровни состояния (130) с  $K_a = 5$  и  $J = 7, 8, \dots, 11$ , появляются в спектре только в результате сильного смешивания, черпая интенсивности из линий сильной полосы  $3\nu_2 + \nu_3$ .

## HDO

Спектры поглощения смеси  $H_2^{16}O$ , HD<sup>16</sup>O и D<sub>2</sub><sup>16</sup>O при различных концентрациях дейтерия были зарегистрированы с помощью набора ВР-спектрометров в области длин волн 0,9–1,25  $\mu\text{м}$  [29,30]. Измерения выполнялись при температурах до 1 000 К.

Из 667 линий, найденных в области 0,9  $\mu\text{м}$ , 317 были идентифицированы как переходы с основного состояния на состояние (003). Мы определили 97 уровней состояния (003) до  $J = 17$  и  $K_a = 7$  [30].

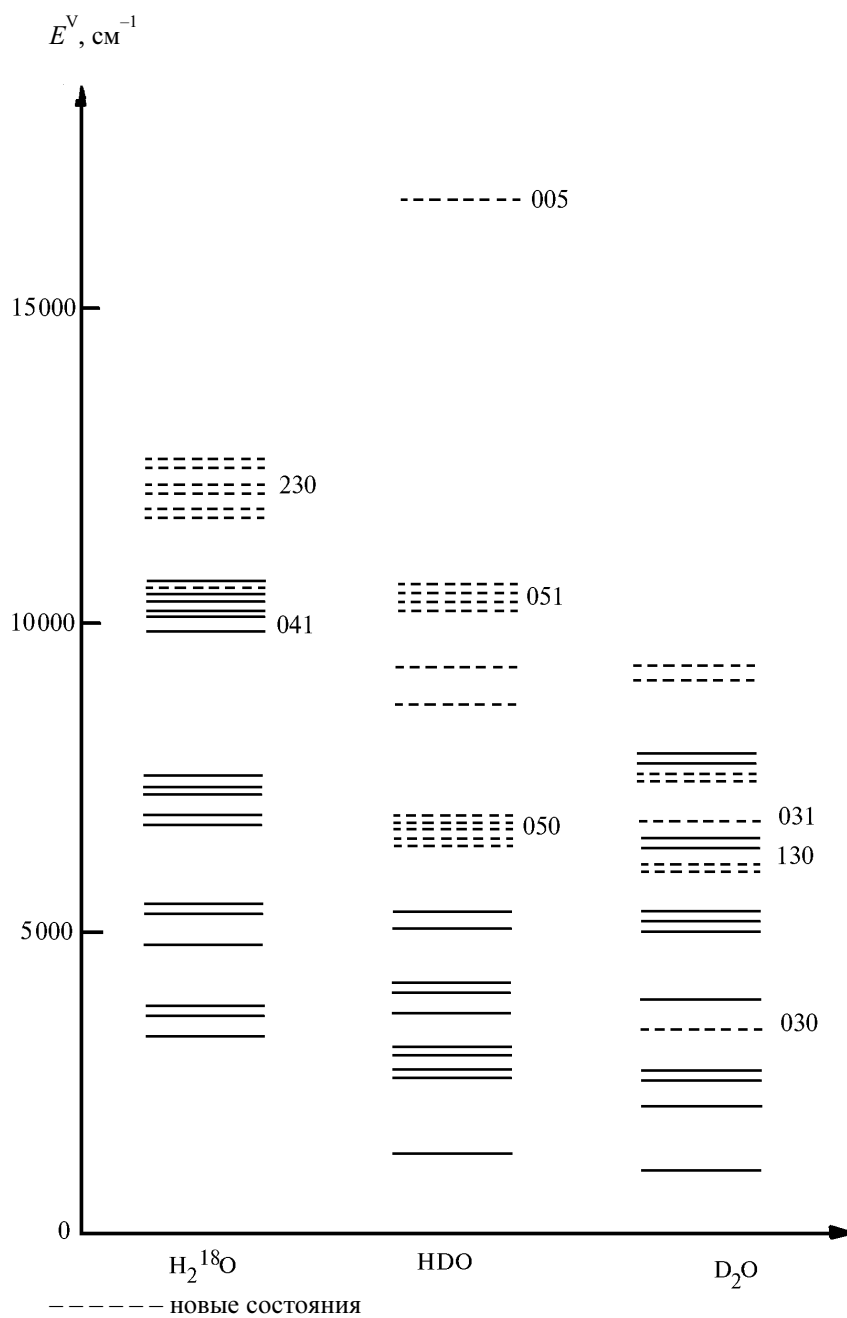


Рис. 6. Колебательные состояния изотопов молекул воды (штриховые линии – полосы, впервые исследованные в ИОА)

Измерения спектра HDO в области  $16\,700\text{--}17\,000\text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре были выполнены В.А. Капитановым с соавторами на оптико-акустическом спектрометре [7]. Центры линий HDO были измерены относительно известных линий  $\text{H}_2\text{O}$  с точностью  $0,001\text{ см}^{-1}$ .

Были определены 86 уровней энергии состояния (005) до  $J = 11$  и  $K_a = 7$ . Из сравнения интенсивностей линий следует, что полоса  $5\nu_3$  является полосой А-типа с интенсивностью В-перехода в 10 раз слабее.

Уотсоновский гамильтониан использовался для определения постоянных состояния (005) HDO. Было показано, что расчеты хорошо воспроизводят экспериментальные данные со стандартным отклонением  $0,006\text{ см}^{-1}$  [30].

## Спектральные колебательно-вращательные полосы изотопов воды

Спектральный диапазон, см <sup>-1</sup>	Полосы	Эксперимент	Теоретический анализ ***				Ссылки
1	2	3	4				5
H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O 8100 – 9500		ICL **					[6, 11,13, 32]
	111 – 000		a	b	c	d	
	012 – 000		a	b	c		
	210 – 000		a		c		
	031 – 000		a		c	d	
	130 – 000		a	b	c	d	
	060 – 000					d	
	041 – 010		a				
	121 – 010		a			d	
	10200–11000		ICL				
003 – 000			a				
201 – 000			a		c		
121 – 000			a		c	d	
041 – 000			a				
102 – 000			a				
300 – 000			a				
022 – 000			a			d	
220 – 000			a			d	
070 – 000*			a			d	
11255–13160	211 – 000*						
		FTS					[22,37]
	131 – 000*		a				
	230 – 000*		a				
	310 – 000*		a				
	211 – 000*		a				
	112 – 000*						
16758–17030	013 – 000*						
		OA					[36]
	401 – 000		a	b	c		
	321 – 000		a	b			
	302 – 000		a				
HD <sup>16</sup> O 6000–7000	222 – 000		a				
		FTS					[35]
	101 – 000		a				
	210 – 000		a			d	
	050 – 000		a			d	
	021 – 000		a				
8558–9150	130 – 000		a				
		ICL					[29]
9160–9390	012 – 000 *		a				
		ICL					[27]
10280–10700	310 – 000*		a				
	121 – 000*		a				
		ICL					[30]
	211 – 000*		a			d	
16746 – 17012	051 – 000*		a			d	
	003 – 000*		a				
	131 – 000*		a				
	400 – 000*		a				
		OA					[30]
	005 – 000 *		a				
D <sub>2</sub> <sup>16</sup> O 6000 – 7000		FTS					[28]

Продолжение табл. 5

1	2	3	4	5	
9100 – 9500	012 – 000*		a		
	111 – 000		a		
	130 – 000*		a		
	210 – 000*		a		
	031 – 000*		a		
	121 – 000*		a		
		ICL		[27]	
H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O 9100 – 9500	112 – 000 *				
	013 – 000 *				
		ICL		[14]	
9500 – 11250	031 – 000 *		a		
	111 – 000 *		a		
		FTS		[21]	
11305 – 13609	003 – 000		a		
	121 – 000		a	d	
	102 – 000		a		
	022 – 000		a	d	
	070 – 000*		a	d	
	201 – 000		a		
	041 – 000		a		
	300 – 000		a		
	220 – 000*		a	d	
					[22,37]
		131 – 000*		a	
		230 – 000*		a	
	310 – 000*		a		
	211 – 000*		a		
	112 – 000*		a		
	013 – 000*		a		

Пр и м е ч а н и я : \* – новые полосы, \*\* – тип спектрометра, \*\*\* – теоретический анализ, ICL – внутривибрационный лазерный спектрометр, OA – оптико-акустический спектрометр, FTS – Фурье-спектрометр; a – идентификация, определение энергетических уровней и спектроскопических констант; b – определение параметров дипольного момента; c – расчеты коэффициентов сдвига и полуширин; d – состояния, связанные HEL-резонансом.

Статистический анализ 86 значений  $\delta = |E_{\text{выч}} - E_{\text{набл}}|$  состояния (005) дает следующие результаты:

$0,000 < \delta \leq 0,005 \text{ см}^{-1}$	72 % всех уровней
$0,005 < \delta \leq 0,010$	19
$0,010 < \delta \leq 0,018$	9

Отметим, что погрешность расчета менее  $0,01 \text{ см}^{-1}$  относится к 91% всех уровней энергии. Колебательные состояния (003) и (005) HDO изучены впервые. Это наиболее возбужденные состояния молекулы из изученных в настоящее время. Расчеты уровней энергии этих состояний проведены без учета каких-либо резонансов. Это совершенно отлично от типичной картины для расчетов высоковозбужденных энергетических состояний легких молекул типа асимметричного волчка (таких как H<sub>2</sub>O), когда необходимо в расчеты включать большое число резонансных взаимодействий [26,31].

Колебательные состояния (00V<sub>3</sub>) HDO могут рассматриваться как изолированные, в связи с тем что резонансы Дарлинга-Деннисона и Кориолиса слабы из-за большой разницы колебаний  $\nu_1$ ,  $2\nu_2$  и  $\nu_3$ . Резонансы между рассмотренными колебательными состояниями и другими, лежащими близко, пренебрежимо слабы из-за большой разницы в колебательных квантовых числах.

Анализ энергетического спектра HD<sup>16</sup>O позволяет сделать вывод, что состояния молекулы можно подразделить на две группы; первая включает нерезонирующие колебательные состоя-

ния типа (01V<sub>3</sub>) и (00V<sub>3</sub>), а вторая – остальные колебательные состояния. Для последней группы резонансное взаимодействие весьма значительно, появляются новые резонансы при увеличении колебательного возбуждения молекулы.

Колебательные состояния изотопов водяного пара, исследованные в ИОА, представлены на рис. 6. Табл. 5 суммирует данные, полученные по исследованию энергетической структуры изотопов водяного пара в ИОА СО РАН.

### 2. 3. Энергетическая структура H<sub>2</sub>S

Спектр поглощения H<sub>2</sub>S в области 2 000–11 147 см<sup>-1</sup> был получен с разрешением 0,006–0,021 см<sup>-1</sup> с использованием Фурье-спектрометра в Национальной обсерватории Кит-Пик (США) Линдой Браун [38].

Были идентифицированы впервые 20 колебательно-вращательных полос и 8 других были проанализированы вновь так, что точные значения уровней энергии, центров полос и вращательных параметров смогли быть определены для нахождения параметров эффективного колебательного гамильтониана и расчета высоковозбужденных уровней (табл. 6) [38].

Сравнение измеренного и рассчитанного участка спектра H<sub>2</sub>S приведено на рис. 7.

Сравнение результатов расчетов <ab initio> [39] и расчетов Козина и Енсена [40] с использованием вариационного метода MORBID с нашими данными приведено в табл. 6.

Таблица 6

Энергии колебательных уровней H<sub>2</sub><sup>32</sup>S (см<sup>-1</sup>)

V <sub>1</sub> V <sub>2</sub> V <sub>3</sub>	E <sub>выч</sub>	E <sub>эксп</sub>	E <sub>эксп</sub> - E <sub>выч</sub>	Kozin [40] MORBID	Сенкович [39] <i>ab initio</i>
1	2	3	4	5	6
010	1182,561	1182,5742	0,014	1182,44	1190,4
002	2352,950	2353,9644	0,14	2353,83	2372,0
100	2614,355	2514,4080	0,052	2614,66	2531,0
001	2628,431	26228,4551	0,024	2628,56	2631,0
030 *	3513,789	3513,7900	0,001	3513,17	3543,5
110	3779,1665	3779,1665	- 0,012	3779,29	3794,6
011	3789,273	3789,2690	0,004	3789,66	3799,8
040 *	4661,699	4661,6992	0,000	4659,48	4703,7
120 *	4932,715	4932,6992	- 0,016	4932,91	4960,1
021 *	4939,122	4939,1045	- 0,017	4939,82	4960,0
200	5145,014	5144,9862	- 0,028	5145,52	5154,2
101	5147,256	5147,2207	- 0,036	5147,12	5155,5
002 *	5243,055	5243,1016	0,046	5243,38	5251,2
130 *	6074,585	6074,5825	- 0,003	6074,50	6115,6
031 *	6077,597	6077,5952	- 0,002	6078,05	6110,2
210	6288,160	6288,1465	- 0,013	6288,37	6307,7
111	6289,220	6289,1733	- 0,047	6288,99	6307,8
121 *	7420,074	7420,0908	0,017	7419,92	7452,1
102 *	7576,395	7576,3813	- 0,014	7576,45	7589,4
201 *	7576,555	7576,5439	- 0,011	7576,42	7589,4
300 *	7752,288	7752,2646	- 0,023	7752,40	7768,4
003 *	7779,341	7779,3184	- 0,023	7779,60	7789,3
112 *	8697,070	8697,1426	0,072	8696,58	8723,0
211 *	8697,115	8697,1553	0,040	8696,48	8723,1
202 *	9911,008	9911,0225	0,015	9910,77	9848,0
301 *	9911,016	9911,0225	0,007	9910,75	9929,1

\* Новые полосы.

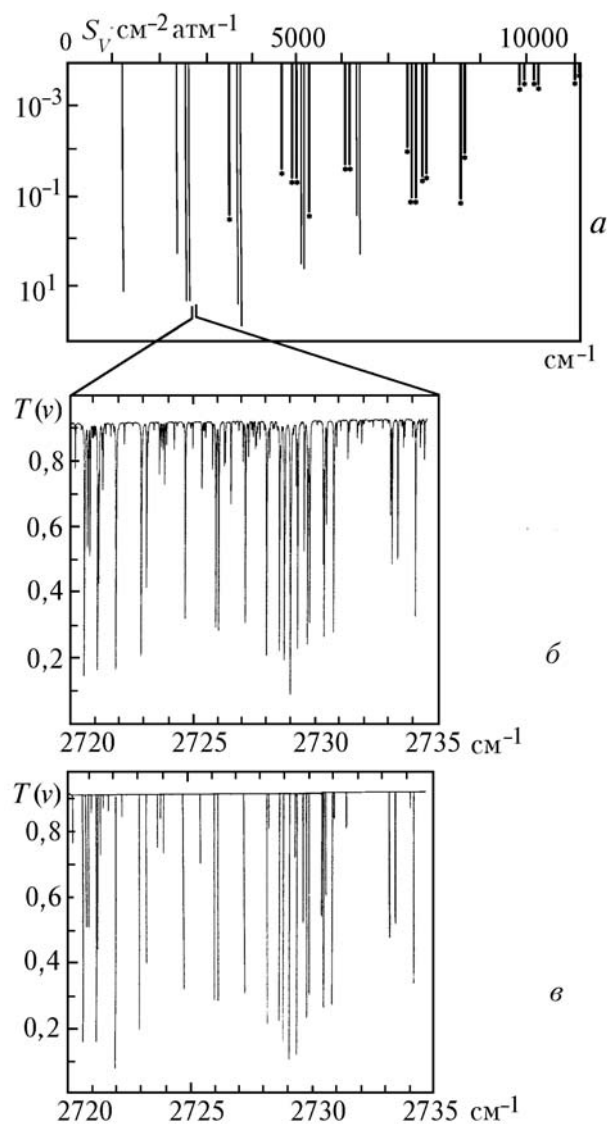


Рис. 7. Колебательно-вращательные полосы  $\text{H}_2\text{S}$  (\* – новые полосы) (а), экспериментальный (б) и рассчитанный (в) участок спектр

### 3. Сдвиг линий давлением

В последние годы отмечен повышенный интерес к сдвигу линий колебательно-вращательных спектров молекул давлением, обусловленный важностью этого эффекта при решении задач зондирования компонентов атмосферы Земли [41].

#### 3.1. Эксперимент

Экспериментальные данные по сдвигу центров линий  $\text{H}_2\text{O}$  давлением  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  в области высоких частот получены с помощью лазерных спектрометров высокого разрешения на стекле с неодимом, на полупроводниковом лазерном спектрометре, оптико-акустическом спектрометре и в совместных исследованиях с Б.Е. Гроссманном и Т.В. Бровелом при использовании спектрофотометра с кольцевым лазером на красителях [42] и с В. Лафферти на Фурье-спектрометре [43]. Спектральная ширина линии излучения лазеров была примерно на два порядка величины меньше доплеровской ширины исследуемых линий поглощения, что позволило пренебречь влиянием аппаратной функции спектрометров на результаты измерений.

Отличительной чертой проводимых измерений является использование двухканальной системы регистрации: две поглощающие кюветы с различным давлением газовой смеси используются в двух каналах. Одна из кювет содержит чистый водяной пар при давлении около 1 Торр, а другая – газовую смесь при давлении 100–760 Торр. Одновременное измерение поглощения в ячейках обеспечивает высокую точность ( $\sim 0001 \text{ см}^{-1}$ ) измерений сдвигов линий давлением.

### 3. 2. Расчеты сдвигов линий давлением

Первые расчеты коэффициентов сдвига линий водяного пара давлением были выполнены Р. Дэвисом и Б. Оли [44] для полосы  $\nu_2$ . Было обнаружено плохое согласие полученных ими результатов с экспериментальными данными Р. Энга с соавторами [45,46]. Расчеты проводились с использованием не только теории Андерсона–Тсао–Карнатта (АТК), но и метода квантовых Фурье-преобразований (КФП).

Позднее Ж. Бозенберг [47] обнаружил большие различия между измеренными значениями сдвигов линий полосы  $3\nu_1 + \nu_3$  и рассчитанными для чисто вращательных линий. Расчетные данные отличаются от экспериментальных на порядок величины и даже по знаку. Детальный анализ данных, выполненный в [42,48,49], показывает, что <простой> АТК-метод может быть использован для расчетов сдвигов линий колебательно-вращательных полос  $\text{H}_2\text{O}$ . Метод дает хорошие результаты при учете внутримолекулярных взаимодействий и вкладов изотропной части поляризационного потенциала. Модификация АТК-метода, необходимая для корректных вычислений коэффициентов сдвигов линий, описана в [42,48–53].

В АТК-методе полуширина линии  $\gamma_{if}$  и сдвиг центра линии  $\delta_{if}$  для перехода  $i \rightarrow f$ , где  $i$  и  $f$  – наборы квантовых чисел начального и конечного состояний, определяются следующим выражением [54,55]:

$$\gamma_{if} - i\delta_{if} = \frac{n}{c} \sum_j \rho(j) \int_0^\infty d\nu \nu F(\nu) \left( \sum_{b_c(j)} db b S_{if}(j, b, \nu) + \frac{b_c^2(j)}{2} \right), \quad (4)$$

где  $n$  – концентрация молекул буферного газа;  $c$  – скорость света;  $\rho(j)$  – заселенность уровня  $j$  молекул буферного газа;  $\nu$  – относительная скорость сталкивающихся молекул;  $F(\nu)$  – функция распределения Максвелла;  $b$  – параметр столкновений. Комплексная функция прерывания  $S_{if}(j, b, \nu)$  определяет вклад столкновений ( $j, b, \nu$  характеризуют тип столкновений) в уширение и сдвиг; функция прерывания в АТК-методе представлена в виде суммы членов первого и второго порядка по разложению межмолекулярного потенциала.

$$S_{if}(j, b, \nu) = S_{if}^{(1)}(j, b, \nu) + S_{if}^{(2)}(j, b, \nu). \quad (5)$$

Реальная часть функции прерывания определяет полуширину, а мнимая часть – сдвиг линии. Соответственно сдвиг линии может быть представлен как

$$\delta = \delta_{if}^{(1)} + \delta_{if}^{(2)}. \quad (6)$$

Колебательное возбуждение приводит к росту вклада изотропной части поляризационного потенциала в сдвиг линии, который сильно зависит от изменения поляризуемости молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , которая, в свою очередь, определяет значение дисперсионной константы  $C_6$  межмолекулярного потенциала.

При уширении  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  были учтены диполь-квадрупольные, индукционные и дисперсионные члены межмолекулярных сил, в этом случае функция прерывания (5) представляется в виде

$$S_{if}^{(1)}(j, b, \nu) = -i \frac{3\pi}{8 h\nu b^5} \langle V_j | \alpha_2 | V_f \rangle \left\{ \left[ \langle V_i | \mu^2 | V_i \rangle - \langle V_j | \mu^2 | V_j \rangle \right] + \frac{3 \varepsilon \varepsilon_2}{2 \varepsilon + \varepsilon_2} \left[ \langle V_i | \alpha | V_i \rangle - \langle V_j | \alpha | V_j \rangle \right] \right\} \quad (7)$$

$$S_{if}^{(2)}(j, b, \nu) = \frac{4}{45 h^2 \nu^2 b^6} \sum_{j'} Q(jj'|2) \left\{ \sum_i D(ii'|1) \Phi_{12}(k_{ii'jj'}) + \sum_f D(ff'|1) J_{12}^*(k_{ff'jj'}) \right\}. \quad (8)$$



В выражениях (7) и (8)  $\alpha$ ,  $\mu$  и  $\varepsilon$  – поляризуемость, дипольный момент и потенциал ионизации молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\alpha_2$  и  $\varepsilon_2$  – поляризуемость и потенциал ионизации возмущающих молекул. Величины  $D(ii'|1)$  и  $D(ff'|1)$  – квадраты приведенных матричных элементов дипольного момента  $\text{H}_2\text{O}$ , поделенные на  $2J_i \pm 1$  (или  $2J_f \pm 1$ ). Аналогично  $Q(jj'|2)$  есть квадрат приведенного матричного элемента ядерного квадрупольного момента возмущающей молекулы, поделенной на  $2J_2 + 1$ .

При расчетах сдвига центра линий необходимо учесть разницу в молекулярных параметрах начального и конечного колебательных состояний перехода ( поляризуемость  $\langle V_i|\alpha|V_i\rangle$ , дипольный момент  $\langle V_j|\mu^2|V_j\rangle$ , силу линий вращательного перехода  $D(ff'|1)$  и частоту перехода  $\omega_{ff}$ ).

Для линий поглощения чисто вращательного спектра  $V_i = V_f$  вклад функции  $S_{if}^{(1)}(j, b, \nu)$  пренебрежимо мал и сдвиг линии определяется только мнимой частью  $S_{if}^{(2)}(j, b, \nu)$ . Колебательное возбуждение проявляется как в первом, так и во втором члене уравнения (5), и изотропная часть дисперсионного взаимодействия определяет отрицательный знак сдвига линий в ближней ИК- и видимой областях [49]. Функция  $S_{if}^{(1)}(j, b, \nu)$  определяет увеличение сдвига с ростом разности  $\langle V_i|\alpha|V_i\rangle - \langle V_f|\alpha|V_f\rangle$  в правой части выражения (7), и этот рост также влияет на температурную зависимость сдвига [53]. Поэтому изменения дипольного момента вращательных постоянных молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  при колебательном возбуждении очень важны при расчетах сдвигов центров линий.

Таблица 7

Вклады в коэффициенты сдвига линий для полос  $\nu_2$  и  $3\nu_1 + \nu_3$   $\text{H}_2\text{O}$  (в  $10^{-3}\text{см}^{-1}/\text{атм}$ )

$f$	$i$	$\delta_{if}^{(2)} / dq qq$		$\delta_{if}^{(1)}$	$\delta_{if}$	Эксперимент
$3\nu_1 + \nu_3$ полоса (эксп. [56])						
422	523	1,15	-0,008	-11,0	-9,9	-9,4
515	616	-2,00	-0,022	-14,8	-16,9	-19,4
505	606	-2,43	-0,030	-14,5	-16,9	-15,7
413	514	-3,55	-0,014	-10,6	-14,1	-15,5
762	761	2,05	0,003	-25,9	-23,8	-26,1
330	431	3,34	0,013	-13,7	-10,4	-10,3
331	432	3,45	-0,023	-14,5	-11,1	-12,0
660	661	1,95	0,006	-28,1	-26,1	-26,3
321	422	0,64	0,003	-10,8	-10,2	-10,6
$\nu_2$ полоса (эксп. [57])						
634	743	-5,11	-0,057	-0,78	-5,95	-5,4
141	523	-2,18	-0,018	-0,52	-2,73	-2,2
817	928	-8,52	-0,034	-1,35	-9,91	-9,1
431	524	8,37	0,100	-0,70	7,77	7,2
321	414	4,38	0,067	-0,54	3,91	2,9
141	321	-2,81	-0,051	-0,53	-3,39	-2,1
211	202	7,02	0,095	-0,46	6,65	5,0
422	413	7,00	0,037	-0,53	6,51	5,4
634	541	-5,54	-0,104	-0,91	-6,55	-3,8
734	725	5,61	0,021	-0,58	5,05	4,9
533	524	6,28	0,038	0,76	5,56	4,0

Вклады различных типов взаимодействий в сдвиги линий полос  $\nu_2$  и  $3\nu_1 + \nu_3$   $\text{H}_2\text{O}$  приведены в табл. 7. Из таблицы видно принципиальное отличие вкладов различных взаимодействий в сдвиги линий переходов на низкие и высоковозбужденные колебательные состояния.

При расчетах сдвигов линий давлением используется только один подгоночный параметр – поляризуемость верхнего колебательного состояния. Значение поляризуемости верхнего состояния  $\text{H}_2\text{O}$  определяется подгонкой расчетных значений сдвигов нескольких линий к измеренным. Сдвиги линий полосы, вызванные давлением других газов, так же как и сдвиги других линий полосы, рассчитываются с использованием найденного значения поляризуемости.

Анализ коэффициентов сдвигов линий был выполнен на основе АТК метода для полос  $\nu_2$ ,  $3\nu_1 + \nu_3$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ ,  $\nu_2 + 2\nu_3$ ,  $2\nu_1$ ,  $\nu_1 + \nu_3$ ,  $2\nu_3$ ,  $2\nu_2 + \nu_3$ ,  $\nu_2 + \nu_3$ ,  $\nu_1 + \nu_2$ ,  $2\nu_1 + \nu_3$ ,

$3\nu_1 + \nu_3$ ,  $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ ,  $\nu_1 + 3\nu_3$ ,  $4\nu_1 + \nu_3$  H<sub>2</sub>O. Согласие рассчитанных и экспериментальных значений удовлетворительное, что следует из статистического анализа.

$\Delta \leq 0,0015$	63,9 % всех линий
$0,0015 < \Delta \leq 0,0030$	30,6
$0,0030 < \Delta \leq 0,0045$	2,8
$0,0045 < \Delta$	2,8,

где  $\Delta = |\delta_{\text{выч}} - \delta_{\text{экс}}|$  (см<sup>-1</sup> · атм<sup>-1</sup>).

## Заключение

Полученные результаты исследований спектров поглощения атмосферных и загрязняющих атмосферу газов имеют важное значение для традиционных применений. С одной стороны, спектроскопические данные, полученные для высоковозбужденных колебательно-вращательных уровней молекул, являются основой для решения обратных задач по определению внутри- и межмолекулярных потенциалов, параметров дипольного момента и т.д. С другой стороны, результаты спектроскопических исследований формируют информационную базу в высокочастотной области спектра, включающую центры линий, интенсивности, коэффициенты уширения и сдвига линии давлением. Эта точная спектроскопическая информация представляет собой базис для разработки оптических моделей молекулярной атмосферы как для источников широкополосного оптического излучения, так и для различных лазеров.

1. Zuev V. E. Laser beams in the atmosphere. New York: Consultants Bureau, Plenum Publishing Corporation, 1982.
2. Zuev V. E., Lopasov V. P., Makogon M. M. // Appl. Optics. 1971. V. 10. N. 10. P. 1015 – 1020.
3. Kochanov V. P., Sinitsa L. N., Solodov A. M., et al. // Opt. Commun. 1984. V. 51. P. 409.
4. White J. U. // J. Opt. Soc. Am. 1942. V. 32. P. 285.
5. Чернин С. М., Барская Е. Г. // Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. N 12. С. 1310.
6. Быков А. Д., Пономарев Ю. Н., Сеница Л. Н. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. N 2. С. 3 – 17.
7. Bondarev B. V., Kapitanov V. A., Kobtsev S. M., Ponomarev Yu. N. // Opt. Atmos. 1988. V. 1. N 10. P. 18.
8. Paknomycheva L. A., Sviridenkov E. A., Suchkov A. F., Titova L. V., Churilov S. S. // Sov. JETP Letters. 1970. V. 12. P. 43.
9. Лукьяненко С. Ф., Макогон М. М., Сеница Л. Н. Внутррезонаторная лазерная спектроскопия. Новосибирск: Наука, 1985. 121 с.
10. Сеница Л. Н. // Квантовая электроника. 1977. Т. 4. N 1. С. 148.
11. Kochanov V. P., Serdyukov V. I., Sinitsa L. N. // Optica Acta. 1985. V. 32. P. 1273.
12. Sinitsa L. N. // J. de Physique. 1994. IV. P. 4 – 629.
13. Зув В. Е., Лопасов В. П., Сеница Л. Н. // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 45. N 3. С. 590.
14. Sinitsa L. N. // LQRST. 1992. V. 48. P. 721.
15. Sinitsa L. N. // J. Mol. Spectrosc. 1980. V. 84. P. 57.
16. Zuev V. E., Lopasov V. P., Sinitsa L. N., Solodov A. M. // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 94. P. 208.
17. Sinitsa L. N., Vandysheva G. A. // Atmosph. Optics. 1990. V. 3. N 4. P. 320.
18. Vandysheva G. A., Savel'ev V. N., Sinitsa L. N. // Atmosph. Optics. 1990. V. 3. N 4. P. 325.
19. Bykov A. D., Ulenikov O. N., Makushkin Yu. S. // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 85. P. 462.
20. Bykov A. D., Makarov V. S., Moskalenko N. I., Naumenko O. V., Ulenikov O. N., Zotov O. V. // J. Mol. Spectrosc. 1987. V. 123. P. 126.
21. Bykov A. D., Naumenko O. V., Sinitsa L. N., Mandin J.-Y., Camy-Peyret C., Flaund J.-M. // J. Mol. Spectrosc. 1995 (in press).
22. Bykov A. D., Naumenko O. V., Sinitsa L. N., Petrova T. M., Scherbakov A. P., Mandin J.-Y., Camy-Peyret C., Flaund J.-M. // J. Mol. Spectrosc. 1995 (in press).
23. Starikov V. I., Tyuterev V. G. // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 95. P. 2887.
24. Makushkin Yu. S., Naumenko O. V., Ulenikov O. N. // J. Mol. Spectrosc. 1984. V. 103. P. 221.
25. Polyanskii O. L. // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 112. P. 79.
26. Bykov A. D., Naumenko O. V., Sinitsa L. N. // Atmosph. Optics. 1990. V. 3. N 10. P. 1014.
27. Bykov A. D., Lopasov V. P., Makushkin Yu. S., Sinitsa L. N., Ulenikov O. N., Zuev V. E. // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 94. P. 1.
28. Ormsby P. S., Rao K. N., Winnewisser M., Winnewisser B. P., Naumenko O. V., Bykov A. D., Sinitsa L. N. // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 158. P. 109.
29. Bykov A. D., Makushkin Yu. S., Serdyukov V. I., Sinitsa L. N., Ulenikov O. N., Ushakova G. A. // J. Mol. Spectrosc. 1984. V. 104. P. 397.
30. Bykov A. D., Kapitanov V. A., Naumenko O. V., Petrova T. M., Serdyukov V. I., Sinitsa L. N. // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 153. P. 197.
31. Starikov V. I., Mikhailenko S. N. // Atmosph. Optics. 1991. V. 4. N 6. P. 424.

32. Cherepanov V.N., Kochanov V.P., Makushkin Yu.S., Sinitsa L.N., Solodov A.M., Sulakshina O.N., Voitsekhovskaya O.K. // *J. Mol. Spectrosc.* 1985. V. 111. P. 173.
33. Sinitsa L.N. // *SPIE Proceedings*. 1978. V. 1811. P. 58.
34. Bykov A.D., Naumenko O.V., Petrova T.M., Serdyukov V.I., Sinitsa L.N., Tsyganova E.V. // *SPIE Proceedings*. 1993. V. 2205. P. 244.
35. Naumenko O.V., Bykov A.D., Sinitsa L.N., Winnewisser B.P., Winnewisser M., Ormsby P.S., Rao K.N. // *SPIE Proceedings*. 1994. V. 2205. P. 248.
36. Antipov A.B., Bykov A.D., Kapitanov V.A., et al. // *J. Mol. Spectrosc.* 1981. V. 89. P. 449.
37. Flaud J.M., Camy-Peyret C., Mandin J.-Y., Bykov A.D., Petrova T.M., Sinitsa L.N., Scherbakov A.P. *The Future of Spectroscopy Conference. Canada, 26–28 Sept. 1994.* P. 134.
38. Brown L., Crisp D., Crisp J., Bykov A.D., Naumenko O.V., Sinitsa L.N. // *SPIE Proceedings*. 1993. V. 2205. P. 238.
39. Senekovich J., Carter S., Zilch A., Werner H.J., Hardy N.C. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 783.
40. Kozin I.N., Jensen P. // *J. Mol. Spectrosc.* 1993. V. 161. P. 186.
41. Zuev V.V., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M., Tikhomirov B.A., Romanovsky O.A. // *Opt. Lett.* 1985. V. 10. P. 318.
42. Grossmann B.E., Browell E.V., Bykov A.D., Kapitanov V.A., Lazarev V.V., Ponomarev Yu.N., Sinitsa L.N., Korotchenko E.A., Stroina V.N., Tikhomirov B.A. // *Atmosph. Optics*. 1990. V. 3. 1990. N 7. P. 617.
43. Bykov A.D., Lavrent'eva N.N., Savel'ev V.N., Sinitsa L.N., Solodov A.M., Lafferty W.J., Olson V.B. // *The I All-Russian Symposium on Optics of Atmosphere and Ocean, 21–24 June, 1994, Tomsk, Russia. Abstracts. Part I.* P. 45.
44. Davies R.W., Oli B.A. // *JQSRT*. 1978. V. 20. P. 95.
45. Eng R.S., Kelley P.L., Mooradian A., Calawa A.R., Harman T.C. // *Chem. Phys. Lett.* 1973. V. 19. P. 524.
46. Eng R.S., Kelley P.L., Galawa A.R., Harman T.C., Nill K.W. // *Mol. Phys.* 1974. V. 28. P. 653.
47. Bosenberg J. // *Appl. Opt.* 1985. V. 24. P. 531.
48. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Стройнова В.Н. // *Оптика и спектроскопия*. 1988. Т. 64. N 3. С. 517.
49. Быков А.Д., Коротченко Е.А., Макушкин Ю.С., Пономарев Ю.Н., Синица Л.Н., Солодов А.М., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А. // *Оптика атмосферы*. 1988. Т. 1. N 1. С. 40.
50. Bykov A.D., Lavrent'eva N.N., Sinitsa L.N. *Atmosph. Optics*. 1992. V. 5. N 9. P. 587.
51. Bykov A.D., Lavrent'eva N.N. // *Atmosph. Optics*. 1991. V. 4. N. 7. P. 518.
52. Bykov A.D., Lavrent'eva N.N., Sinitsa L.N. // *Atmosph. Optics*. 1992. V. 5. N 11. P. 728.
53. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Синица Л.Н., Стройнова В.Н. // *Оптика атмосферы*. 1988. Т. 1. N 5. С. 31–36.
54. Anderson P.W. // *Phys. Rev.* 1949. V. 76. P. 647.
55. Tsao C.J., Curnutte B. // *JQSRT*. 1962. V. 2. P. 41.
56. Grossmann B.E., Browell E.V. // *J. Mol. Spectrosc.* 1989. V. 138. P. 562.
57. Smith A.-M.H., Rinsland S.P. Private communication.

Институт оптики атмосферы СО РАН,  
Томск

Поступила в редакцию  
30 сентября 1994 г.

#### L.N. Sinitsa. **High-Sensitive Laser Spectroscopy of Atmospheric Gases.**

A review of investigations on high-sensitive laser spectrometers design at the Institute of Atmospheric Optics SB RAS as well as the results obtained using them are presented in the paper. The laser spectrometers based on spectrophotometric, photo-acoustic, and intracavity methods allow one to study successfully weak absorptional spectra within range from 800 to 16000  $\text{cm}^{-1}$  with  $10^{-2}$  to  $10^{-4}$   $\text{cm}^{-1}$  resolution.

Thousands of new absorptional lines and tens of earlier unknown vibration-rotational bands of atmospheric and polluting gases were detected using the spectrometers. The analysis of the spectra allowed us to determine the energy structure and spectroscopic constants of high vibrational states of molecules as well as the coefficients of the shifts caused by buffer gases pressure.