

И.С. Тырышкин, Ю.Н. Пономарев, А.Д. Быков, Б.А. Воронин, О.В. Науменко, В.Н. Савельев, Л.Н. Саница

СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДЯНОГО ПАРА В ДИАПАЗОНЕ 13300–13800  $\text{см}^{-1}$ *Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 23.07.99 г.

Зарегистрирован спектр поглощения водяного пара в диапазоне 13300–13800  $\text{см}^{-1}$ . Для измерений использовался лазерный спектрофотометр с кюветой длиной 36 м и лазером на александрите, ширина спектра генерации лазера менее 0,005  $\text{см}^{-1}$ , длина оптического пути – 1200 м. Измерения проводились при давлении 10 торр и комнатной температуре. Длина волны лазерного излучения измерялась с помощью вакуумизированного интерферометра с точностью лучше 0,001  $\text{см}^{-1}$ . Подгонкой параметров фойгтовского контура определены центры и интенсивности линий. Измерения были выполнены для 44 линий, проведено сравнение с результатами измерений на Фурье-спектрометре [7].

## Введение

Исследование слабых линий поглощения водяного пара представляет определенный интерес при решении задач атмосферной оптики, в частности они могут заметно увеличить общее поглощение атмосферой излучения ближнего ИК или видимого диапазона и это дополнительное поглощение должно быть учтено при оценке радиационного баланса атмосферы наряду с другими факторами – континуальным поглощением, поглощением димерами воды и т.п. [1, 2].

С другой стороны, спектр в коротковолновой области – ближнем инфракрасном и видимом диапазонах – значительно более плотный, что обусловлено сильным колебательным возбуждением и усилением резонансного перераспределения интенсивности. Вследствие перераспределения интенсивности в спектре могут наблюдаться достаточно сильные линии, образованные переходами на высоковозбужденные изгибные состояния типа (0v0), (1v0) или (0v1). Например, в области около 1 мкм легко наблюдаются достаточно интенсивные линии полосы (060)–(000), что обусловлено специфическими НЕЛ-резонансами [3]. Также отметим, что эти резонансы приводят к появлению линий полос (070)–(000), (080)–(000) и даже (0 10 0)–(000) [4]. Исследования параметров линий таких полос представляют определенный интерес для построения теории высоковозбужденных колебательно-вращательных состояний и выявления роли сильного центробежного эффекта в формировании спектров молекул.

В данной статье рассмотрены параметры линий поглощения водяного пара в области 0,73 мкм. Для измерений используется разработанный ранее лазерный спектрофотометр [5,6] с кюветой большой длины и хорошо контролируемыми характеристиками (давление, температура), что позволяет достаточно точно определять спектроскопические параметры даже слабых линий поглощения. В качестве источника излучения используется узкополосный лазер на александрите, позволяющий проводить измерения

в области 720–780 нм (12800–13880  $\text{см}^{-1}$ ). Ранее измерения в области от 13200 до 16500  $\text{см}^{-1}$ , примыкающей к исследуемой в данной работе, проводились в [7] на Фурье-спектрометре с разрешением 0,013  $\text{см}^{-1}$ .

## Описание эксперимента

Функциональная схема спектрофотометра приведена на рис. 1. Излучение лазера на александрите 1 [5] с помощью светоделителей направляется на измерители длины волны и ширины спектра излучения 2, 3, на опорный фотоприемник 4, пропускается через оптическую систему многоходовой газовой кюветы (МГК) 5 [6] и направляется на измерительный фотоприемник 6. В качестве фотоприемников используются фотоэлементы. Сигналы с фотоэлементов регистрируются импульсными вольтметрами типа В4-17 7, 8 и через преобразователи сигнал-код 9, 10 вводятся в ПЭВМ. Для грубого измерения длины волны излучения используется коммерческий измеритель 2 типа Спектрон ИВ, в состав которого входят 4 вакуумизированных интерферометра Физо с базами от 0,005 до 40 мм.

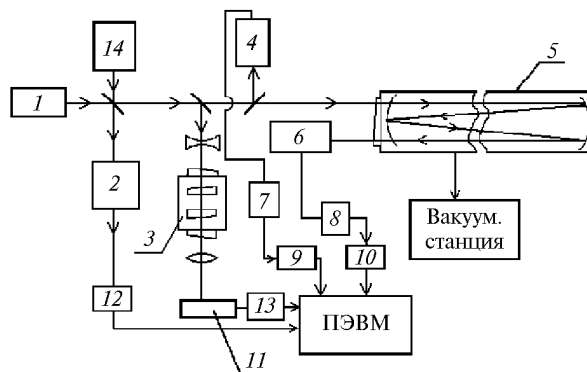


Рис. 1. Блок-схема спектрофотометра

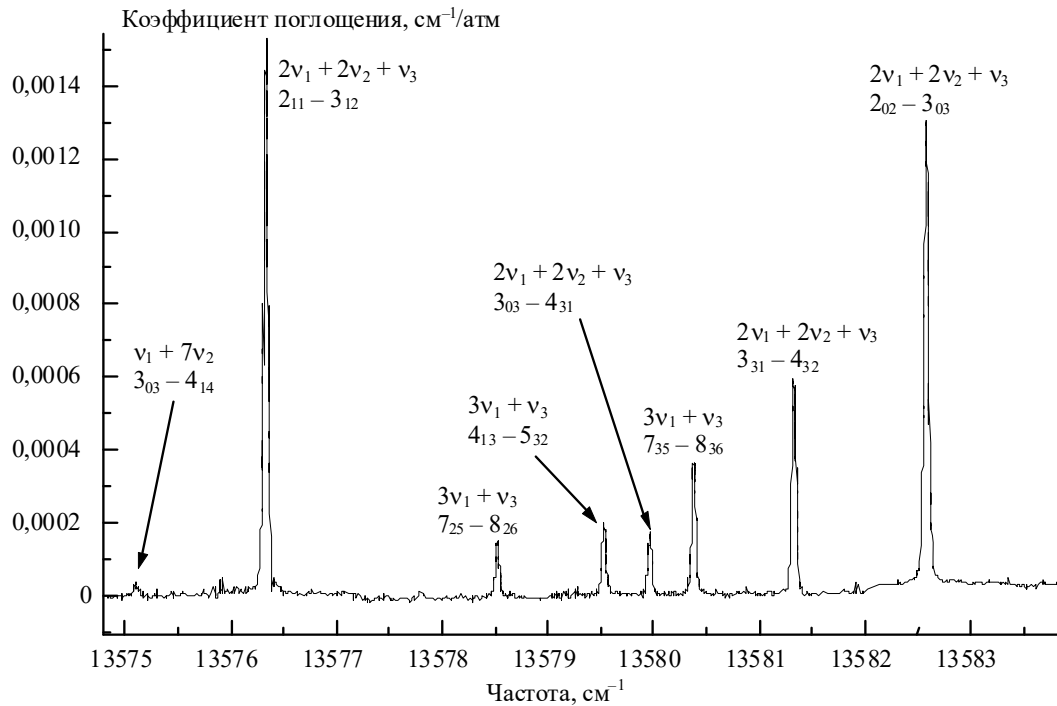


Рис. 2. Спектр поглощения водяного пара в области 13575–13583  $\text{cm}^{-1}$

Для более точного измерения длины волны и ширины спектра излучения служит вакуумизированный интерферометр Фабри–Перо с базой 80 мм. Интерференционная картина на выходе интерферометра регистрируется линейкой ПЗС. Сигналы со Спектрона ИВ и линейки ПЗС через преобразователи 12, 13 вводятся в ПЭВМ.

*Основные характеристики спектрофотометра*

Параметры МГК	
– длина, м	30
– диаметр, м	1,1
– диапазон давлений, мм рт.ст.	$5 \cdot 10^{-5} - 10^3$
– диапазон температур, К	288–350
– длина оптического хода, м	60–1800
Параметры лазера	
– диапазон перестройки, нм	720–780
– ширина спектра излучения, $\text{cm}^{-1}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$
– шаг перестройки, $\text{cm}^{-1}$	$\geq 5 \cdot 10^{-3}$
– частота следования импульсов, Гц	$\leq 10$
– длительность импульса, с	$\geq 180 \cdot 10^{-9}$
– энергия в импульсе, Дж	$\geq 10^{-3}$
Параметры системы регистрации:	
– погрешность определения центров линий, $\text{cm}^{-1}$	$\leq 5 \cdot 10^{-3}$
– погрешность измерения пропускания кюветы с газом, %	$\leq 1$
– погрешность измерения давления, мм рт.ст.	$\leq 0,1$
– пороговая чувствительность, $\text{cm}^{-1}$	$5 \cdot 10^{-8}$

Величина пропускания исследуемого газа определяется выражением

$$T_\lambda = (J_1^{\text{ВЫХ}}/J_1^{\text{ВХ}})/(J_{01}^{\text{ВЫХ}}/J_{01}^{\text{ВХ}}),$$

где индексы «вых», «вх» соответствуют значениям интенсивности излучения на выходе из кюветы и на входе в нее, а 0 – измерения тех же величин при полностью откачанной кювете. Далее по измеренному значению пропускания  $T_\lambda$  по закону Бугера определяется значение коэффициента поглощения.

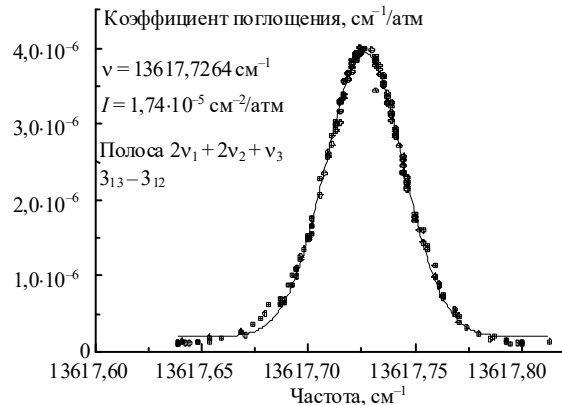


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента поглощения для линии 13617,7264  $\text{cm}^{-1}$ ; кружки – измеренные значения, сплошная линия – результат подгонки фойгтовского контура

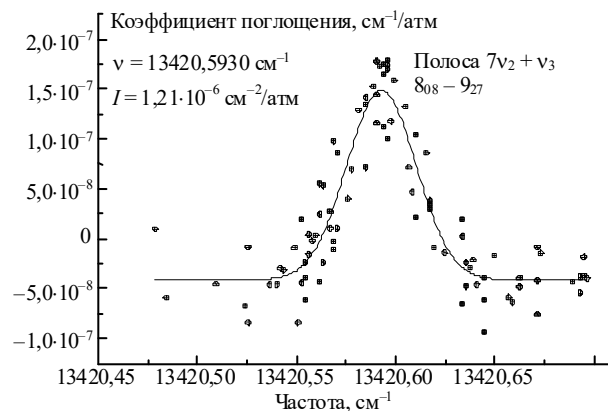


Рис. 4. Спектральная зависимость коэффициента поглощения для линии 13420,5930  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей переходу на высоковозбужденное изгибное состояние (071), кружки – измеренные значения, сплошная линия – результат подгонки фойгтовского контура

На рис. 2 представлена в качестве примера часть спектра. Как видно, спектр содержит как сильные (полоса  $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ ), так и весьма слабые линии (полоса  $\nu_1 + 7\nu_2$ ). Отметим также хорошее отношение сигнал-шум. На рис. 3–5 приводятся примеры записи спектров вблизи отдельных линий поглощения и результаты подгонки фойгтовского контура.

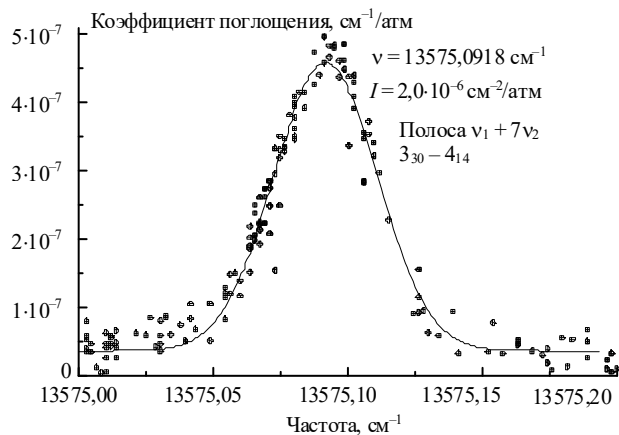


Рис. 5. Спектральная зависимость коэффициента поглощения для линии  $13575,0918 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей переходу на высоковозбужденное изгибное состояние (170), кружки – измеренные значения, сплошная линия – результат подгонки фойгтовского контура

## Анализ и результаты

Идентификация линий проведена на основе расчетов ab initio Партриджем и Швенке центров и интенсивностей линий водяного пара [8]. Дополнительно к результату, представленному в [7], идентифицировано 9 линий, для части линий дано другое отнесение (см. также [9]). Найдены 4 линии, образованные переходами на высокие «изгибные» колебательные состояния (160), (071) и (170).

Для обработки результатов эксперимента и определения центров и интенсивностей слабых линий использовался пакет программ, разработанный В.Н. Савельевым. Он позволяет определять базовую линию, проводить подгонку методом наименьших квадратов центров, интенсивностей и полуширин линий при использовании различных форм контура. В данной работе использовался фойгтовский контур, результаты подгонки приводятся в таблице. В первой графе таблицы приведены центры линий, в скобках даны  $1\sigma$  доверительные интервалы (в единицах последних значащих цифр). Во второй и третьей графах помещены интенсивность линий и оценка погрешности ее определения, далее – величины  $R = I_f/I_n$  – отношение интенсивностей, зарегистрированных в данной работе, ( $I_n$ ), к результату измерений [7] ( $I_f$ ). В последних графах таблицы представлены колебательные и вращательные квантовые числа переходов.

Положения линий  $\text{H}_2\text{O}$  и их интенсивности,  $\text{см}^2/\text{атм}$ , в диапазоне  $13300\text{--}13800 \text{ см}^{-1}$

Центр, $\text{см}^{-1}$	Интенсивность, $\text{см}^2/\text{атм}$	$\Delta$	$R$	$\nu_1'\nu_2'\nu_3' - \nu_1\nu_2\nu_3$	$J' K'_a K'_c$	$J K_a K_c$
13331,3197(15)	$4,123 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	–	(301)–(000)	7 3 5	8 5 4
13370,0437(4)	$1,113 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	–	(221)–(000)	10 0 10	11 0 11
13420,5930(7)	$1,207 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	–	(071)–(000)	8 2 6	9 2 7
13426,8801(6)	$1,487 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	–	(221)–(000)	8 0 8	9 2 7
13445,4598(6)	$1,245 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	–	(221)–(000)	7 2 5	8 2 6
13462,7748(1)	$6,293 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	1,06	(221)–(000)	7 2 6	8 2 7
13565,7823(5)	$3,099 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	–	(202)–(000)	4 3 2	5 4 1
13565,9669(2)	$1,419 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	–	(221)–(000)	7 2 6	7 2 5
13566,2543(1)	$1,084 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	0,66	(221)–(000)	3 1 3	4 1 4
13570,6758(5)	$1,129 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	–	(301)–(000)	8 1 7	9 1 8
13571,0721(3)	$7,141 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-7}$	1,23	(170)–(000)	9 0 9	10 1 10
13572,0969(8)	$9,268 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	0,98	(202)–(000)	9 3 7	10 0 10
13572,6183(1)	$2,590 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	–	(301)–(000)	9 1 9	10 1 10
13572,8144(2)	$1,548 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	–	(221)–(000)	4 4 0	5 4 1
13573,4615(2)	$2,005 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	1,03	(202)–(000)	8 2 7	9 1 8
13574,5466(6)	$2,502 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	–	(202)–(000)	6 2 4	7 3 5
13575,0918(2)	$2,003 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	–	(170)–(000)	3 0 3	4 1 4
13576,3323(1)	$8,441 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	0,82	(221)–(000)	2 1 1	3 1 2
13578,5226(2)	$7,385 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	–	(301)–(000)	7 2 5	8 2 6
13579,5312(2)	$9,988 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	1,27	(301)–(000)	4 3 1	5 3 2
13579,9661(2)	$9,820 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-7}$	1,12	(221)–(000)	3 3 0	4 3 1
13580,3691(1)	$2,052 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$	0,80	(301)–(000)	7 3 5	8 3 6
13581,3279(2)	$3,503 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	0,86	(221)–(000)	3 3 1	4 3 2
13582,5794(1)	$7,211 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	0,86	(221)–(000)	2 0 2	3 0 3
13606,2272(4)	$8,607 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	–	(202)–(000)	9 3 7	9 2 8
13608,0885(3)	$1,478 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	–	(301)–(000)	9 1 9	9 1 8
13617,7265(1)	$1,744 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	1,06	(221)–(000)	3 1 3	3 1 2
13733,0701(4)	$4,867 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$	1,03	(221)–(000)	3 2 2	2 2 1
13734,7908(1)	$4,119 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	1,10	(301)–(000)	5 1 5	5 1 4
13735,6196(4)	$8,522 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	–	(202)–(000)	5 2 3	5 3 2
13736,1203(1)	$1,683 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	0,76	(301)–(000)	3 0 3	4 0 4
13737,0708(6)	$1,585 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$	–	(301)–(000)	3 1 3	4 1 4
13737,7425(3)	$2,494 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	0,63	(221)–(000)	3 2 1	2 2 0
13737,9062(1)	$4,841 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	1,05	(301)–(000)	4 0 4	4 2 3
13738,9965(1)	$1,044 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,74	(221)–(000)	3 3 1	4 1 4
13739,4420(1)	$8,783 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	1,05	(221)–(000)	5 1 5	4 1 4
13740,2548(3)	$1,110 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	–	(301)–(000)	6 2 5	6 2 4

Центр, см <sup>-1</sup>	Интенсивность, см <sup>-2</sup> /атм	$\Delta$	$R$	$\nu_1' \nu_2' \nu_3' - \nu_1 \nu_2 \nu_3$	$J' K'_a K'_c$	$J K_a K_c$
13740,3935(2)	$3,814 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	–	(221)–(000)	5 0 5	4 0 4
13741,0750(9)	$1,843 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	–	(202)–(000)	3 2 2	4 1 3
13741,1530(8)	$2,139 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	1,38	(301)–(000)	2 2 0	3 2 1
13768,9039(1)	$8,857 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	–	(301)–(000)	5 2 4	5 2 3
13768,9743(1)	$4,387 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	–	(301)–(000)	6 2 4	6 4 3
13796,7772(14)	$3,387 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	–	(122)–(000)	4 0 4	5 1 5
13796,8667(1)	$1,052 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	–	(160)–(000)	7 5 2	6 2 5

Сравнение центров, полученных в данной работе, с результатами [7] показывает, что для большинства измеренных линий наблюдается согласие в пределах ошибок измерений и, как правило, разности составляют несколько тысячных долей обратного сантиметра. Однако для некоторых линий различия довольно большие, например, для линии с центром  $13445,4598 \text{ см}^{-1}$  разность превышает  $0,02 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку в [7] измерения проводились при более низком спектральном разрешении ( $0,013 \text{ см}^{-1}$ ), то, по видимому, можно считать наше значение центра более точным, чем  $11345,4613$  из [7].

Сравнение определенных в данной работе интенсивностей линий с результатами [7] (для 20 линий) дает вполне удовлетворительное согласие – большей частью в пределах суммарной ошибки измерений. Среднее отношение составляет  $1,025 \pm 0,20$ , при этом максимальное отклонение  $40\%$  наблюдалось для линии с центром  $13737,7425 \text{ см}^{-1}$ .

Интенсивности линий, связанных с переходами на высокие состояния (160), (170) и (071), оказываются достаточно большими – до  $10^{-5} \text{ см}^{-2}/\text{атм}$ , что объясняется резонансным перераспределением интенсивности от сильных линий – партнеров полос (301)–(000) и (221)–(000).

В заключение авторы выражают благодарность члену-корреспонденту РАН С.Д.Творогову за внимание и поддержку данной работы в рамках гранта президента Российской Федерации № 96-15-98476, Школа. Работа бы-

ла также поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 99-03-33210).

1. Быков А.Д., Воронин Б.А., Науменко О.В., Синуца Л.Н., Фирсов К.М., Чеснокова Т.Ю. // Оптика атмосферы и океана. 1999. № 9. С. 787–789.
2. Lerner R.C.M. The capacity of atmosphere. An estimate of the contribution due to unknown, weak absorption lines in the water spectrum // Report on Water Conference. Paris, 1998.
3. Быков А.Д., Науменко О.В., Синуца Л.Н. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. С. 1115–1119.
4. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Bykov A.D. et al. // XIII High resolution molecular spectroscopy symposium HighRus – 99. Tomsk, July 4–6, 1999. P. 72.
5. Тырышкин И.С., Иванов Н.А., Хулугуров В.М. Узкополосный перестраиваемый лазер на александрите с пассивной модуляцией добротности // Квантовая электроника. 1998. Т. 25. № 6. С. 505.
6. Понамарев Ю.Н., Тырышкин И.С. Спектрофотометрический комплекс на основе многоходовых кювет с базой 110 и 30 м // Региональный мониторинг атмосферы. Ч. 3. Уникальные измерительные комплексы / Под ред. М.В.Кабанова. Новосибирск, 1998. С. 287.
7. Mandin J.-Y., Chevillard J.-P., Camy-Peyret C., Flaud F.M. // J.Mol.Spectrosc. 1986. V. 116. P. 167–190.
8. Partridge H., Schwenke D.W. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 4618–4639.
9. Polyansky O.L., Zobov N.F., Viti S., J. Tennyson // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 189. P. 291–300.

*I.S. Tyryshkin, Yu.N. Ponomarev, A.D. Bykov, B.A. Voronin, O.V. Naumenko, V.N. Saveliev, and L.N. Sinitsa. The Water Vapor Absorption Spectrum between 13300 and 13800 cm<sup>-1</sup>.*

The water vapor absorption spectra were recorded between  $13300$  and  $13800 \text{ cm}^{-1}$  with laser spectrophotometer with long base cell (36 m). The laser (alexandrite), generation width was less than  $0.005 \text{ cm}^{-1}$ . Optical path was 1200 m, measurements were made at 10 Torr and room temperatures. The wave length of laser radiation was determined by use of evacuated interferometer with accuracy better than  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ . Measurements were made for 44 lines giving an addition to spectrum previously published by Mandin, Chevillard, Camy-Peyret, and Flaud [7]. Line-parameters-position and intensity were determined by fit of Voigt profile to observed transmittance values.