

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ  
И АТМОСФЕРНЫЕ РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 551.551.32

Л.П. Воробьева, Б.А. Воронин, О.В. Науменко

**Интерпретация спектра поглощения водяного пара  
в области 9250–13000 см<sup>-1</sup>**

*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 14.10.2003 г.

На основе использования высокоточного *ab initio* расчета и экспертной системы для автоматической идентификации колебательно-вращательных спектров осуществлена интерпретация спектра поглощения водяного пара в диапазоне 9250–13000 см<sup>-1</sup>, зарегистрированного в работе *Mérianne M.-F., et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2003. V. 82. P. 99–117*. В спектре дополнительно идентифицированы 1938 линий. Проведен критический анализ оставшихся неидентифицированными линий, показано, что часть этих линий может являться артефактами, сопровождающими регистрацию сильной линии.

Проведено сравнение полученных результатов с базой данных HITRAN-2000 и более поздними публикациями.

**Введение**

Водяной пар поглощает около 70% солнечной радиации в атмосфере Земли. В связи с этим подробные и точные спектры поглощения молекулы H<sub>2</sub>O и ее изотопозамещенных модификаций являются очень важными для обеспечения задач зондирования атмосферы. В последние годы опубликовано множество экспериментальных и теоретических работ, посвященных анализу спектров поглощения водяного пара [1–9].

Вместе с тем моделирование и интерпретация спектров водяного пара представляют собой достаточно сложную задачу, особенно в ближней ИК- и видимой областях, где спектр образован переходами на высоковозбужденные колебательно-вращательные (КВ) состояния. Проблема заключается в том, что молекула H<sub>2</sub>O представляет собой легкий асимметричный волчок с большими эффектами жесткости, сопровождающими возбуждение изгибного колебания большой амплитуды. Традиционные подходы к описанию колебательно-вращательных спектров, основанные на предположении о малости колебаний ядер, оказываются малоэффективными в данном случае, так как приводят к плохосходящимся рядам в представлении матричных элементов гамильтониана.

Использование техники суммирования расходящихся рядов для расчета высоковозбужденных уровней энергии молекулы H<sub>2</sub>O [10] позволяет значительно повысить точность восстановления и предсказания экспериментальных данных в рамках метода эффективного КВ-гамильтониана. Однако при продвижении в ближнюю ИК, и особенно в видимую области, спектры поглощения водяного пара становятся слабыми и трудными для регистрации. Недостаток экспериментальной информации для

КВ-состояний, включенных в резонансную полиаду, препятствует реализации в полной мере метода эффективного гамильтониана, который предусматривает восстановление вращательных, центробежных, резонансных констант, параметров дипольного момента из подгонки к экспериментальным центрам и интенсивностям.

Дополнительно к указанным проблемам при возрастании колебательного возбуждения возрастают сила и количество ангармонических и КВ-резонансов не только между членами данной полиады, но и между резонансными полиадами [11]. При этом размерность обратной задачи по восстановлению спектроскопических параметров значительно увеличивается, равно как и число «темных» состояний, включенных в рассмотрение.

В связи с трудностями, которые возникают при использовании метода эффективного гамильтониана для высоковозбужденных состояний водяного пара, большой интерес представляют *ab initio* и вариационные расчеты, точность которых значительно повысилась в последние годы [12–14]. В настоящее время самым высокоточным *ab initio* расчетом спектра поглощения водяного пара является расчет Партриджа и Швенке (ПШ) [12, 13].

В данной статье на основе использования синтетического спектра ПШ и расчетов по методу эффективного гамильтониана осуществлена полная интерпретация недавно опубликованного [8] спектра поглощения водяного пара в широком спектральном диапазоне 9250–13000 см<sup>-1</sup>.

**1. Экспериментальные данные  
и их идентификация**

Спектр поглощения водяного пара был зарегистрирован на Фурье-спектрометре, соединенном

с многоходовой кюветой, обеспечивающей эквивалентную поглощающую трассу до 602 м, при температуре 292 К [8] и разрешении  $0,03\text{--}0,06\text{ см}^{-1}$ . Всего зарегистрирована 7061 линия поглощения водяного пара, из которых интерпретированы 4725 линий. Для каждой линии в [8] приведены измеренные интенсивности, а для отдельных линий даны коэффициенты уширения воздухом и самоуширения, а также индуцированные давлением сдвиги.

Авторы [8], фактически, не проводили идентификацию спектра, они лишь привели отнесения линий, существующие в базе данных HITRAN-2000. В результате 2336 линий поглощения остались неинтерпретированными. Наша задача заключалась в том, чтобы осуществить полную интерпретацию спектра и создать подробную базу данных по поглощению водяного пара в диапазоне  $9250\text{--}13000\text{ см}^{-1}$ . В процессе отнесения спектра интенсивно использовалась экспертная система для автоматической идентификации линий в колебательно-вращательных молекулярных спектрах [15].

Экспертная система для идентификации спектральных линий основана на комбинационном принципе Ридберга–Ритца и использует теорию распознавания образов для выбора истинной комбинационной разности в спектре. При этом учитываются пропорциональность расчетных и экспериментальных интенсивностей, число линий в комбинационной разности, точность выполнения комбинационного правила и некоторые другие информативные признаки для выбора правильного решения [15]. Система записывает предложенные ею и подтвержденные исследователем отнесения линий в базу данных для спектра, а соответствующий «верхний» экспериментальный уровень, определенный как среднее по набору, включенному в комбинационную разность, записывается в базу данных для уровней.

Экспертная система использует при работе список экспериментальных линий и интенсивностей, а также синтетический спектр поглощения в исследуемом диапазоне. Качество синтетического спектра является очень важным критерием для успешной работы программы, особенно когда речь идет об интерпретации слабых линий поглощения, соответствующих переходам на высоковозбужденные КВ-состояния. Эти линии, как правило, не имеют партнеров по комбинационной разности, и их интерпретация полностью зависит от точности расчета синтетического спектра.

В данной работе синтетический спектр поглощения молекул  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  и HDO был взят из *ab initio* расчета Партриджа и Швенке [12, 13]. Высокая точность этого расчета была подтверждена во многих исследованиях (см., например, [16–18]), однако там же были отмечены и недостатки указанного расчета: во многих случаях в базе данных ПШ уровни с разными численными значениями имеют одну и ту же КВ-идентификацию. Так, например, состояния (300), (310) имеют в базе данных ПШ двойной набор уровней, тогда как для состояний (102), (112) уровни отсутст-

вуют. Для исследуемого спектрального диапазона мы оцениваем среднюю погрешность расчета ПШ по центрам линий как  $< 0,1\text{ см}^{-1}$  и  $< 10\%$  для интенсивностей.

Для корректировки расчета ПШ по методу эффективного гамильтониана была осуществлена приближенная подгонка спектроскопических параметров для всех колебательных состояний, переходы на которые попадали в исследуемый спектральный диапазон. Поскольку молекула водяного пара испытывает сильное центробежное искажение, в качестве эффективного вращательного гамильтониана использовался оператор, записанный через аппроксиманты Паде–Бореля [19, 20]. Мы остановились на стандартном отклонении в подгонке уровней энергии около  $0,03\text{--}0,05\text{ см}^{-1}$ . Этой точности было достаточно как для осуществления корректировки КВ-отнесения Партриджа и Швенке, так и для адекватного моделирования экспериментальных интенсивностей.

В итоге нам удалось интерпретировать большую часть из неидентифицированных линий в спектре [8]: 1938 из 2336 линий были идентифицированы. Параллельно была также исправлена идентификация отдельных линий, неверно отнесенных в [8].

## 2. Результаты и их обсуждение

Итоговая информация по идентификации спектра поглощения водяного пара в диапазоне  $9250\text{--}13000\text{ см}^{-1}$  представлена в табл. 1, где перечислены колебательные состояния для изотопа  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , переходы на которые идентифицированы в спектре, а также приведены интегральные интенсивности колебательных полос. Отметим, что экспериментальные интегральные интенсивности полос получены как суммы интенсивностей всех линий поглощения, отнесенных к данной полосе. В случае, когда экспериментальная линия была образована несколькими линиями, относящимися к разным полосам, она включалась в расчет интегральной интенсивности полосы, соответствующей наиболее сильной компоненте мультиплета.

Помимо переходов, относящихся к поглощению  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , были также интерпретированы десятки и сотни линий, соответствующих поглощению изотопозамещенных модификаций —  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  и HDO. В табл. 2 можно видеть пример содержания базы данных по идентификации экспериментального спектра водяного пара. На рис. 1 представлен фрагмент экспериментального [8] и расчетного (ПШ) спектров; очевидно, что оба спектра очень хорошо согласуются друг с другом.

В табл. 1 приведены также интегральные интенсивности колебательных полос водяного пара из базы данных HITRAN-2000 и оцененные из расчета Партриджа и Швенке. Можно отметить хорошее согласие между расчетом и двумя наборами экспериментальных интегральных интенсивностей для сильных и средних полос. Вместе с тем из табл. 1 видно, что интегральные интенсивности отдельных слабых полос в базе данных HITRAN занижены —

особенно в длинноволновом конце спектра, тогда как линии, принадлежащие полосам (140)–(000), (230)–(000), (060)–(000), (070)–(000) и другим,

вообще отсутствуют. Следует также отметить, что мы наблюдали значительное количество неверных отнесений КВ-линий в базе данных HITRAN-2000.

Таблица 1

Интегральные интенсивности  $I$  колебательных полос поглощения  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  в диапазоне 9250–13000  $\text{см}^{-1}$

$E_v, \text{см}^{-1}$		$V_1 V_2 V_3$	$I, \text{см}^{-2}\cdot\text{атм}^{-1}$		Число линий	$I, \text{см}^{-2}\cdot\text{атм}^{-1}$		Число линий	$I, \text{см}^{-2}\cdot\text{атм}^{-1}$		Число линий
Расчет [13]	Эксп. [22]		Расчет [13]	Эксп. [8]		Эксп. [9]	ИТРАН-2000				
7542,51	7542,4366	0 5 0	1,92E-07	1,87e-07	2	0	0				
8274,05	8273,9757	1 3 0	3,64E-06	3,64E-06	7	2,85E-06	1				
8373,90	8373,8521	0 3 1	3,04E-06	2,72E-06	17	1,19E-06	3				
8761,66	8761,5820	2 1 0	2,01E-05	2,03E-05	44	1,62E-05	7	1,80E-05		4	
8807,04	8807,0006	1 1 1	1,44E-04	1,33E-04	78	1,39E-04	52	1,12E-04		38	
8870,59	8869,9538	0 6 0	4,73E-05	5,08E-05	35	3,86E-05	8				
9000,11	9000,1365	0 1 2	7,32E-04	6,87E-04	111	6,58E-04	65	5,74E-04		43	
9724,40		1 4 0	8,04E-05	8,33E-05	232	4,60E-05	108				
9833,63	9833,5845	0 4 1	1,07E-03	1,14E-03	387	1,11E-03	322	1,12E-03		204	
10087,14		0 7 0	1,28E-04	1,35E-04	57	0	0				
10284,35	10284,3670	2 2 0	2,14E-03	2,05E-03	350	2,00E-03	295	2,03E-03		202	
10328,67	10328,7309	1 2 1	5,98E-02	6,03E-02	568	6,22E-02	517	5,98E-02		452	
10521,77	10521,7553	0 2 2	2,72E-03	2,76E-03	324	2,67E-03	278	2,72E-03		202	
10599,68	10599,6863	3 0 0	3,94E-02	4,01E-02	561	4,18E-02	550	4,25E-02		479	
10613,40	10613,3547	2 0 1	4,60E-01	4,65E-01	699	4,61E-01	697	4,63E-01		638	
10868,89	10868,8757	1 0 2	1,50E-02	1,53E-02	465	1,52E-02	487	1,50E-02		350	
11032,46	11032,4058	0 0 3	5,32E-02	5,32E-02	475	5,45E-02	487	5,32E-02		435	
11099,24		1 5 0	1,10E-07	9,67E-08	1	2,80E-05	7				
11242,78		0 5 1	1,23E-04	1,16E-04	26	9,52E-05	38				
11767,52	11767,3900	2 3 0	1,62E-04	1,59E-04	72	1,93E-04	156				
11813,23	11813,2072	1 3 1	1,32E-03	1,29E-03	274	1,34E-03	378	1,02E-03		239	
12007,92		0 3 2	8,71E-05	9,30E-05	56	1,21E-04	146	1,12E-06		1	
12139,36	12139,3154	3 1 0	1,58E-03	1,49E-03	179	1,55E-03	272	1,37E-03		231	
12151,32	12151,2548	2 1 1	3,61E-02	3,26E-02	394	3,38E-02	530	3,25E-02		511	
12407,65	12407,6621	1 1 2	1,24E-03	1,31E-03	188	1,37E-03	288	1,28E-03		215	
12565,01	12565,0071	0 1 3	2,73E-03	2,50E-03	204	2,48E-03	275	2,40E-03		248	

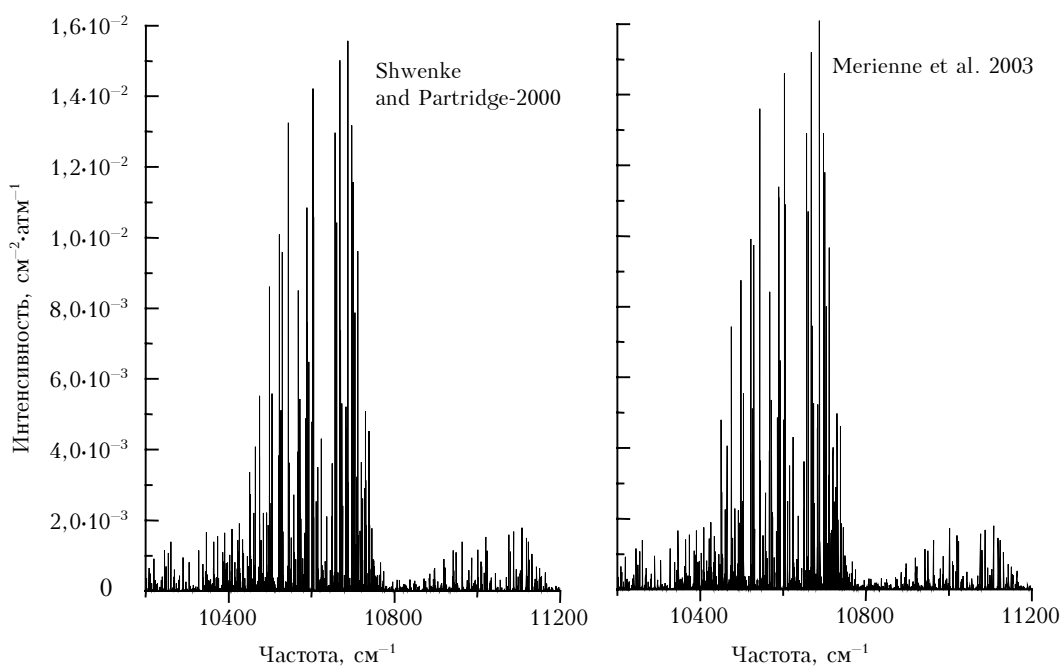


Рис. 1. Фрагмент спектра поглощения водяного пара. Слева – *ab initio* расчет Швенке и Партриджа [13], справа – экспериментальный спектр, зарегистрированный в [8]

Таблица 2

Фрагмент базы данных по поглощению водяного пара в диапазоне 9250–13000 см<sup>-1</sup>

Частота, см <sup>-1</sup>	$I, \text{см}^{-2}\cdot\text{атм}^{-1}$		$V_1 V_2 V_3$	$J K_a K_c$	$J K_a K_c$	$V_1 V_2 V_3$	$I, \text{см}^{-2}\cdot\text{атм}^{-1}$ [13]	$J K_a K_c$	$J K_a K_c$
	Эксп. [8]	Расчет [13]	Данная работа			Идентификация работы [9]			
9506,4175	6,89E-07	7,5E-07	0 1 2	10 3 8	9 0 9	0 0 3	1,8E-08	4 1 4	3 1 3
9518,8507	2,30E-07	2,2E-07	1 4 0	9 0 9	10 1 10	1 4 0	0	4 1 4	5 2 3
9564,2077	6,64E-07	6,3E-07	1 4 0	7 0 7	8 1 8				
9616,8336	4,21E-07	3,3E-07	1 4 0	5 1 5	6 0 6				
9621,9530	6,92E-08	7,9E-08	1 4 0	8 2 7	9 1 8				
9791,4661	1,68E-07	1,5E-07	1 4 0	4 2 2	5 1 5				
9812,1687	7,66E-08	8,5E-08	1 4 0	6 2 4	7 1 7	1 3 1	0	5 4 1	6 6 0
9834,0068	2,00E-07	1,7E-07	1 4 0	7 2 5	8 1 8				
9834,2015	1,51E-07	1,2E-07	1 4 0	6 3 3	7 2 6				
		1,9E-08	19_1 0 2	3 1 2	4 2 3				
9861,1166	1,52E-06	1,4E-07	1 4 0	4 3 1	5 2 4	1 4 0	1,4E-07	4 3 1	5 2 4
		1,4E-06	1 4 0	7 0 7	6 1 6				
9872,4899	8,75E-08	7,8E-08	1 4 0	3 2 2	3 1 3				
9875,9359	3,12E-07	3,5E-07	1 4 0	8 0 8	7 1 7				
9882,2199	6,37E-08	6,6E-08	1 4 0	9 4 5	10 3 8				
9889,2363	5,88E-07	6,6E-07	1 4 0	9 0 9	8 1 8				
9892,8219	1,50E-07	1,1E-07	0 4 1	10 5 5	11 5 6				
		3,5E-08	19_1 0 2	4 1 4	5 1 5				
9894,4142	2,02E-07	2,0E-07	1 4 0	9 1 9	8 0 8	0 4 1	5,2E-09	10 3 8	10 3 7
9897,1991	3,69E-08	5,3E-08	1 4 0	11 1 11	10 0 10				
9899,8742	8,75E-08	7,9E-08	2 2 0	9 3 7	10 4 6				
9901,3916	1,14E-07	1,2E-07	1 4 0	10 0 10	9 1 9	1 1 1	0	18 6 12	17 2 15
9998,6235	2,73E-07	3,0E-07	1 4 0	10 3 8	11 0 11	1 2 1	0	8 3 5	7 7 0
10014,7407	6,64E-08	5,7E-08	2 2 0	11 2 9	12 3 10	1 1 1	0	16 4 12	15 0 15
10061,9348	1,31E-07	1,3E-07	1 2 1	11 3 8	12 3 9	1 2 1	0	9 6 3	9 8 2
10068,8991	7,96E-06	2,1E-06	2 0 1	7 4 4	8 6 3				
		5,2E-06	1 2 1	10 1 10	11 1 11				
		8,8E-07	1 2 1	10 4 6	11 4 7	1 2 1	8,8E-07	10 4 6	11 4 7
10081,5609	1,06E-06	3,3E-07	2 0 1	10 2 8	11 4 7	2 0 1	3,3E-07	10 2 8	11 4 7
		6,5E-07	2 2 0	8 1 7	9 2 8				
10098,3927	6,20E-07	6,2E-07	1 4 0	5 4 1	5 3 2	0 2 2	3,1E-09	8 4 5	8 7 2
10103,0060	6,89E-07	5,0E-07	1 2 1	10 1 10	10 1 9				
		1,3E-07	1 4 0	8 4 5	8 3 6	1 4 0	1,3E-07	8 4 5	8 3 6
10104,8029	3,79E-06	2,6E-06	2 2 0	7 1 7	8 0 8				
		1,1E-06	3 0 0	8 6 3	9 7 2	3 0 0	1,1E-06	8 6 3	9 7 2
10114,9886	6,74E-08	4,1E-08	1 2 1	12 2 11	12 2 10	0 4 1	0	13 5 9	13 5 8
10126,4617	2,46E-07	2,7E-07	0 4 1	10 2 9	9 2 8	0 3 1	0	16 10 6	15 6 9
10128,9592	1,04E-05	5,3E-06	1 2 1	9 4 6	10 4 7				
		4,7E-06	2 2 0	6 0 6	7 1 7	2 2 0	4,7E-06	6 0 6	7 1 7
10138,2862	1,16E-06	7,0E-07	1 2 1	8 3 5	8 5 4				
		3,3E-07	0 4 1	4 3 1	4 1 4	0 4 1	3,3E-07	4 3 1	4 1 4
10139,8960	8,68E-08	9,6E-08	0 6 0	7 6 1	7 5 2	3 0 0	0	14 2 12	15 3 13
10145,8429	5,83E-08	9,7E-08	0 2 2	11 5 6	12 6 7	1 2 1	0	12 2 10	11 6 5
10169,2117	2,58E-05	1,6E-05	0 4 1	5 5 1	5 5 0				
		5,3E-06	0 4 1	5 5 0	5 5 1	0 4 1	5,3E-06	5 5 0	5 5 1
10175,2232	4,96E-07	4,5E-07	0 7 0	7 1 6	8 2 7	1 3 1	3,2E-08	4 4 1	5 4 2
10218,8301	6,05E-06	2,5E-06	1 2 1	3 1 2	3 3 1				
		1,7E-06	2 2 0	3 1 3	3 2 2	2 2 0	1,7E-06	3 1 3	3 2 2
10235,9931	1,06E-06	1,1E-06	18_1 2 1	2 2 0	3 2 1	2 3 0	0	7 2 5	8 1 8
10236,2050	2,53E-07	2,1E-07	2 2 0	10 4 6	11 3 9				
10259,3545	6,74E-08	6,6E-08	18_0 2 2	5 4 1	6 5 2	1 2 1	0	5 5 1	5 5 2
10264,2599	4,98E-07	4,0E-07	1 2 1	5 1 5	4 3 2	1 0 2	0	11 6 6	12 7 5
10264,4413	6,87E-07	4,1E-07	1 3 1	2 1 2	1 1 1				
		5,0E-08	1 3 1	5 2 3	5 2 4				
		1,6E-07	17_1 2 1	1 0 1	2 0 2	1 2 1	1,6E-07	1 0 1	2 0 2
10325,1494	2,70E-05	2,8E-05	2 0 1	7 1 7	7 3 4	2 2 0	2,8E-07	3 1 2	2 2 1
10441,6178	1,20E-05	1,1E-05	1 2 1	6 2 5	6 0 6	1 0 2	8,1E-07	7 1 7	8 2 6
10642,1393	9,47E-06	1,2E-05	3 0 0	7 3 4	6 4 3	1 0 2	0	6 5 1	6 6 0
10720,9305	2,48E-05	2,5E-05	0 2 2	4 3 2	3 2 1	3 0 0	5,5E-07	6 4 2	7 1 7
10725,8706	2,73E-04	1,9E-04	2 0 1	8 5 3	7 5 2				
		2,6E-05	2 0 1	9 6 4	8 6 3				
		3,4E-05	3 0 0	9 1 9	8 0 8				
		1,6E-05	3 0 0	8 1 7	7 2 6	3 0 0	1,6E-05	8 1 7	7 2 6
10761,4361	3,84E-05	3,5E-05	3 0 0	10 3 8	9 2 7	2 0 1	5,0E-05	12 1 12	11 1 11

Примечание.  $I$  – интенсивность линии. Номера изотопов 17\_, 18\_, 19\_ относятся к H<sub>2</sub><sup>17</sup>O, H<sub>2</sub><sup>18</sup>O и HDO соответственно. Нулевое значение расчетной интенсивности означает, что расчетная величина меньше 10<sup>-9</sup> см<sup>-2</sup>·атм<sup>-1</sup>.

На рис. 2 показано сравнение двух экспериментальных спектров — анализируемого и из базы данных HITRAN, и расчетного (ППШ) в диапазоне  $9520\text{--}9700\text{ см}^{-1}$ . Можно видеть, что новый эксперимент содержит гораздо больше слабых линий поглощения. Надо сказать, что почти одновременно со спектром [8] был исследован спектр поглощения водяного пара в диапазоне  $9520\text{--}10010\text{ см}^{-1}$  методами высокочувствительной внутривибрационной спектроскопии [21]. Этот спектр содержит несколько десятков дополнительных слабых линий по сравнению с [8].

подавляющая часть из 398 оставшихся неидентифицированными линий поглощения — очень слабые, и их экспериментальные интенсивности приведены с большими погрешностями. Мы полагаем, что большая часть этих линий (около 260), вероятно, являются шумом или артефактами. Надо сказать, что авторы [8] после некоторых обсуждений исключили значительную часть этих «спорных» линий из итогового списка.

Представляется интересным обсудить здесь проблему так называемых линий-артефактов. Проблема заключается в том, что в Фурье-спектрах в непосредственной близости ( $\leq 0,1\text{ см}^{-1}$ ) от сильных линий зачастую наблюдается регулярная структура пиков, которые иногда ошибочно принимаются за линии. Эти «ложные» линии могут иметь относительно высокую интенсивность. В анализируемом спектре мы наблюдали десятки подобных артефактов. Например, вблизи трех сильных линий:  $10424,4881$ ;  $10551,7923$  и  $10708,2035\text{ см}^{-1}$  с интенсивностями  $5,95\cdot 10^{-4}$ ,  $1,53\cdot 10^{-3}$  и  $1,32\cdot 10^{-3}\text{ см}^{-2}\cdot\text{атм}^{-1}$  соответственно, в списке линий [8] находились три

относительно сильные линии —  $10424,5370$ ;  $10551,8531$  и  $10708,2612\text{ см}^{-1}$  с интенсивностями  $5,18\cdot 10^{-5}$ ,  $1,98\cdot 10^{-5}$  и  $1,19\cdot 10^{-5}\text{ см}^{-2}\cdot\text{атм}^{-1}$  соответственно. Эти линии не были интерпретированы, так как не имели аналогов в расчете ППШ, который, тем не менее, позволял с легкостью интерпретировать даже очень слабые линии на уровне  $10^{-7}\text{--}10^{-8}\text{ см}^{-2}\cdot\text{атм}^{-1}$ . Мы также не увидели этих линий в очень подробном экспериментальном спектре, зарегистрированном позднее в [9]. Весьма вероятно, что указанные линии являются артефактами.

Работа [9] появилась после того, как интерпретация спектра [8] нами была закончена. Авторами [9] рассматривался спектр водяного пара в области  $9000\text{--}12700\text{ см}^{-1}$ , и были зарегистрированы 7923 линии, из которых 7156 были интерпретированы. Спектры [8] и [9] в определенном смысле дополняют друг друга: данные [8] являются более подробными в длинноволновом конце спектра, тогда как спектр [9] содержит больше линий в коротковолновом конце. Сравнение нашей интерпретации спектра [8] с данными [9] показало, что наши отнесения совпадают для большинства линий. Тем не менее более чем для 200 линий в [9] дана неверная либо неполная идентификация. Большая часть линий, которые в [9] остались неинтерпретированными, идентифицированы в данной работе (если они содержатся в списке линий [8]). В табл. 2 приведено сравнение отнесения спектра, полученного в данной работе, и идентификации из [9] для отдельного участка спектра. Из табл. 2 видно, что в [9] экспериментальным линиям сопоставлены расчетные (ППШ) переходы, интенсивности которых на порядок отличаются от экспериментальных данных,

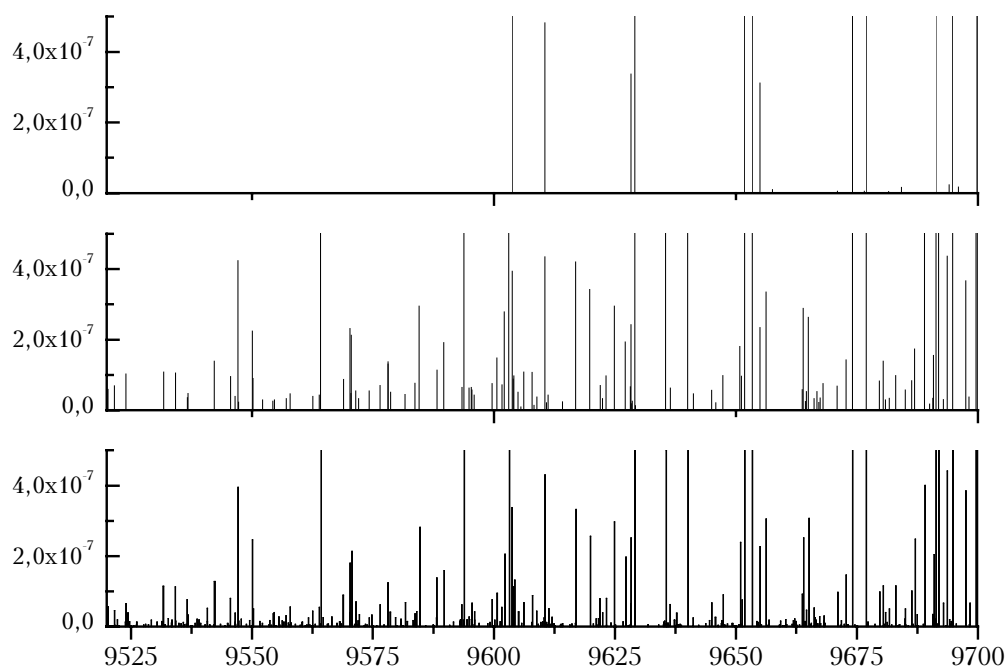


Рис. 2. Сравнение двух экспериментальных (HITRAN-2000 и Merienne et al. [8]) спектров с *ab initio* расчетом Швенке и Парtridge [13]

тогда как в нашем варианте идентификации расчетные интенсивности (ПШ) очень хорошо согласуются с измеренными.

Из сравнения итоговых списков линий данной работы и [9] ясно видны преимущества использования автоматизированной экспертной системы для подробной интерпретации спектра. Система позволяет осуществлять быструю, надежную и подробную интерпретацию спектра. Для каждой экспериментальной линии предусмотрено до трех идентификаций, тогда как в [9] экспериментальные линии имеют только одну идентификацию.

В [9] на первом этапе интерпретации в автоматическом режиме проводятся так называемые «тривиальные» отнесения, т.е. отнесения переходов на известные верхние экспериментальные уровни. При этом линии, для которых находится хотя бы одно «тривиальное» отнесение, сразу же исключаются из рассмотрения без всякого контроля соответствия расчетной и экспериментальной интенсивностей. В итоге в результирующем списке работы [9] часто встречаются линии, которым из двух либо трех необходимых идентификаций присвоена только одна, соответствующая самой слабой компоненте мультиплета. Это ярко демонстрируется на примере сильной экспериментальной линии  $10725,8706 \text{ см}^{-1}$  (см. табл. 2) с интенсивностью  $2,73 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$ . Эта линия, фактически, представляет собой суперпозицию четырех линий, тогда как в [9] ей присвоена идентификация самой слабой компоненты квартета, интенсивность которой в 10 раз меньше измеренного значения.

В табл. 1 приведены интегральные интенсивности колебательных полос из работы [9], рассчитанные как суммы экспериментальных интенсивностей соответствующих переходов в диапазоне  $9200\text{--}13000 \text{ см}^{-1}$ . Как уже упоминалось, в длинноволновом участке данные [9] менее подробны, чем список линий [8], поэтому интегральные интенсивности полос по данным [9] заметно меньше для указанного участка спектра. В коротковолновой части, напротив, спектр [9] содержит больше линий, чем эксперимент [8], но интегральные интенсивности по данным [9], как правило, незначительно отличаются от оценок по спектру [8]. Это говорит о том, что дополнительные линии в [9] являются очень слабыми и их суммарный вклад в интегральную интенсивность невелик.

Следует отметить сильное несоответствие между интегральными интенсивностями полос  $(150)\text{--}(000)$  и  $(070)\text{--}(000)$  по данным [8] и [9]. Переходы на высоковозбужденное состояние  $(070)$  заимствуют свою интенсивность посредством HEL-резонанса от линий – резонансных партнеров, принадлежащих полосам  $(220)\text{--}(000)$  и  $(121)\text{--}(000)$  [11], поэтому очень слабая полоса  $(070)\text{--}(000)$  имеет заметную интенсивность. В [9] переходы на состояние  $(070)$  ошибочно идентифицированы как принадлежащие полосе  $(150)\text{--}(000)$ . Это представляется довольно грубой ошибкой, поскольку центры полос  $(150)\text{--}(000)$  и  $(070)\text{--}(000)$  разнесены более чем на  $1000 \text{ см}^{-1}$  (см. табл. 1).

В целом при сравнении точности экспериментов [8] и [9] сложилось впечатление, что центры линий в [9] являются, в среднем, более точными, чем в [8], тогда как интенсивности линий в [9], в среднем, представляются более грубыми, чем в [8].

## Заключение

Спектр поглощения водяного пара в области  $9250\text{--}13000 \text{ см}^{-1}$  был полностью интерпретирован на основе использования высокоточного *ab initio* расчета Партриджа и Швенке и автоматизированной экспертной системы по идентификации колебательно-вращательных спектров. Создана подробная база данных по поглощению водяного пара и его изотопомеров в указанном спектральном диапазоне.

Критический анализ оставшихся неидентифицированными слабых линий в экспериментальном спектре [8] позволил исключить большую часть их из результирующего списка как шум или артефакты. Сравнение проведенной идентификации спектра [8] с результатами недавно опубликованной работы [9] и базы данных HITRAN-2000 показало, что представленная в данной статье интерпретация является более полной и точной. Вместе с тем для получения наиболее подробного списка экспериментальных линий поглощения водяного пара в области  $9000\text{--}13000 \text{ см}^{-1}$  необходимо корректное объединение всех трех упомянутых экспериментальных наборов данных.

Работа поддержана грантами РФФИ № 03-07-06065 – мас, 02-07-90139 и 02-03-32512.

1. Coheur P.-F., Fally S., Carleer M., Clerbaux C., Colin R., Jenouvrier A., Mérienne M.-F., Hermans C. and Vandaele A.C. New water vapor line parameters in the  $26000\text{--}13000 \text{ cm}^{-1}$  region // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2002. V. 74. P. 493–510.
2. Brown L.R., Toth R.A. and Dulick M. Empirical line parameters of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  near  $0.94 \mu\text{m}$ : Positions, intensities and air-broadening coefficients // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 212. P. 57–82.
3. Schermaul R., Learner R.C.M., Newnham D.A., Williams R.G., Ballard J., Zobov N.F., Belmiloud D. and Tennyson J. The water vapor spectrum in the region  $8600\text{--}15000 \text{ cm}^{-1}$ : experimental and theoretical studies for a new spectral line database. I. Laboratory measurements // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 208. P. 32–42.
4. Schermaul R., Learner R.C.M., Canas A.A.D., Brault J.W., Polyansky O.L., Belmiloud D., Zobov N.F. and Tennyson J. Weak line water vapor spectrum in the  $13200\text{--}15000 \text{ cm}^{-1}$  region // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 211. P. 169–178.
5. Schermaul R., Learner R.C.M., Newnham D.A., Ballard J., Zobov N.F., Belmiloud D. and Tennyson J. The water vapor spectrum in the region  $8600\text{--}15000 \text{ cm}^{-1}$ : experimental and theoretical studies for a new spectral line database. II. Linelist construction // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 208. P. 43–50.
6. Tanaka M., Brault J.W. and Tennyson J. Absorption spectrum of  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  in the range  $12400\text{--}14520 \text{ cm}^{-1}$  // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 216. P. 77–80.
7. Tolchenov R.N., Tennyson J., Brault J.W., Canas A.A.D. and Schermaul R. Weak line water vapor

- spectrum in the 11787–13554  $\text{cm}^{-1}$  region // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 215. P. 269–274.
8. Mérienne M.-F., Jenouvrier A., Hermans C., Vandaele A.C., Carleer M., Clerbaux C., Coheur P.-F., Colin R., Fally S., and Bach M. Water vapor line parameters in the 13000–9250  $\text{cm}^{-1}$  region // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2003. V. 82. P. 99–117.
  9. Tolchenov R.N., Tennyson J., Shirin S.V., Zobov N.F., Polyansky O.L., and Maurellis A. Water line parameters for weak lines in the range 9000–12700  $\text{cm}^{-1}$  // J. Mol. Spectrosc. 2003. V. 221. N 1. P. 99–105.
  10. Быков А.Д., Синуца Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара. Новосибирск, 1999. 376 с.
  11. Bykov A.D., Naumenko O.V., Sinitsa L.N., Voronin B.A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. and Lanquetin R. High Order Resonances in the Water Molecule // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 205. P. 1–8.
  12. Partridge H. and Schwenke D.W. 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. P. 4618–4639.
  13. Schwenke D.W. and 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.
  14. Polyansky O.L., Csazar A., Shirin S.V., Zobov N.F., Barletta P., Tennyson J., Schwenke D., Knowles P.J. High-Accuracy *ab initio* Rotation-Vibration Transitions for water // Science. 2003. V. 299. N 24. P. 539–542.
  15. Быков А.Д., Науменко О.В., Пшеничников А.М., Синуца Л.Н., Щербakov А.П. Экспертная система для идентификации линий в колебательно-вращательных спектрах // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 94. № 3. С. 528–537.
  16. Naumenko O., Bertseva E., Campargue A., and Schwenke D. Experimental and *Ab Initio* Studies of the HDO Absorption Spectrum in the 13165–13500  $\text{cm}^{-1}$  Spectral Region // J. Mol. Spectrosc. 2000. V. 201. P. 297–309.
  17. Bertseva E., Naumenko O., and Campargue A. The absorption spectrum of HDO around 1.0  $\mu\text{m}$  by ICLAS-VECSel // J. Mol. Spectrosc. 2003. V. 221. P. 38–46.
  18. Воронин Б.А. Анализ экспериментальных спектров и расчетов *ab initio* водяного пара // Изв. вузов. Физ. 1999. № 3. С. 93–100.
  19. 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. P. 79–87.
  20. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Bykov A., Naumenko O., Petrova T., Scherbakov A., and Sinitsa L. The second Decade of  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ : Line Positions and energy Levels // J. Mol. Spectrosc. 1997. V. 183. P. 300–309.
  21. Naumenko O. and Campargue A. Rovibrational analysis of the absorption spectrum of  $\text{H}_2\text{O}$  around 1.02  $\mu\text{m}$  by ICLAS-VECSel // J. Mol. Spectrosc. 2003. V. 221. N 2. P. 221–226.
  22. Tennyson J., Zobov N. F., Williamson R. and Polyansky O. experimental energy Levels of the Water Molecule // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 2001. V. 30. N 3. P. 735–831.

*L.P. Vorobieva, B.A. Voronin, O.V. Naumenko.* **Assignment of 9250–13000  $\text{cm}^{-1}$  water vapor absorption spectrum.**

The assignment of water vapor absorption spectrum in the 9250–13000  $\text{cm}^{-1}$  spectral region recorded by M.-F. Merienne et al., J.Q.S.R.T. 2003 is presented, which is based on the *ab initio* calculation and application of the expert system for automatic assignment of rovibrational spectra. In addition to the existing data, 1938 lines were assigned. Careful analysis of the lines left unassigned has shown that some of these lines can represent artifacts accompanying recording of a strong line.

Comparison of the obtained results with the HITRAN-2000 data and recent publications is performed.