

М.М. Макогон

Спектральные характеристики водяного пара в УФ-области спектра

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 30.08.2001 г.

Проведен аналитический обзор опубликованных результатов по спектрам поглощения и флуоресценции водяного пара в ближней УФ-области спектра.

Введение

Поглощение водяного пара в области колебательно-вращательных переходов (видимый и ИК-диапазоны спектра) изучается весьма активно, что отражено в ряде специальных монографий [1]. Измерения коэффициентов поглощения водяного пара в области электронных переходов в течение многих лет ограничивались работами [2, 3] (фотографические измерения коэффициентов поглощения паров воды в области 145–185 нм [4] малоинформативны), охватывающими диапазон 106–198 нм. В экспериментах по рассеиванию электронов наблюдаются широкие полосы (так называемые «полосы 4,5 эВ», краткий анализ соответствующих работ см. в [5]), однако считается [6], что к фотопроцессам в парах H_2O эти полосы отношения не имеют. Такое состояние экспериментальных исследований «поддерживалось» результатами теоретических квантово-химических расчетов, показывающих отсутствие электронных состояний с энергией вертикального перехода менее 6,2 эВ $\approx 49800 \text{ см}^{-1}$.

В 1980 г. [7] в ходе изучения комбинационного рассеяния света малыми составляющими атмосферы при его возбуждении лазерным излучением ближнего УФ-диапазона (вторая гармоника рубинового лазера и четвертая гармоника лазера на гранате с неодимом) в диапазоне до 3000 см^{-1} от возбуждающей линии было обнаружено переизлучение, величина которого коррелировала с влажностью атмосферы и состоянием осадков. Прямые измерения в искусственных смесях [8] показали, что обнаруженные ранее сигналы обусловлены водяным паром. Дальнейшие экспериментальные исследования с привлечением различных методов лазерной спектроскопии позволили получить обширную информацию о поглощении и флуоресценции водяного пара в диапазоне 213–425 нм, обзор которой проведен в настоящей статье.

Интерес к изучению спектральных характеристик водяного пара в области ближнего УФ-излучения обусловлен также следующими обстоятельствами.

1. Ослабление солнечного излучения в ближней УФ-области спектра в основном определяется озоном, и все расчеты радиационных потоков в этой области спектра используют аппроксимации функций пропускания, основанные на его спектрах поглощения. Однако еще в [9] указывалось, что поглощение водяным паром может быть существенным фактором ослабления солнечного излуче-

ния; эти работы, собственно, и стимулировали проведение количественных измерений [2].

2. Практически все оптические озонметры (см., например, [10]), регистрирующие общее содержание озона в атмосфере, работают по одной схеме – измеряется ослабление солнечной радиации в специально подобранных по спектру озона спектральных диапазонах. При этом дополнительное ослабление водяным паром не учитывается и выдаваемые результаты являются завышенными. Степень этого завышения может быть установлена по спектру поглощения H_2O . Хотя поправки в определяемые таким образом концентрации озона будут небольшими (поглощение водяным паром заметно меньше поглощения озона), но могут оказаться существенными, так как озон определяет многие атмосферные химические реакции.

3. Ближний УФ-диапазон начинает использоваться для зондирования различных химических соединений лидами, основанными на методе лазерно-индуцированной флуоресценции. Для корректного «разделения» спектров и определения концентрации отдельных газов необходимо [11] весьма точно знать пропускание атмосферы. Простые модели ослабления УФ-излучения [12], учитывающие вклад аэрозоля, молекулярного рассеяния и поглощения кислородом и озоном, не обеспечивают желаемую точность. Более того, в настоящее время погрешность измерений спектральной прозрачности атмосферы в УФ-диапазоне не превышает 1% в области 310 нм и 0,2% в области 400 нм [13], а вклад H_2O в ослабление УФ-радиации составляет на длине волны 310 нм около 3% от общей величины коэффициента ослабления [14]. Поэтому учет влияния атмосферного водяного пара является необходимым.

4. Наконец, растущие возможности расчета все более высоких колебательно-вращательных состояний [15] позволяют надеяться на прямое сравнение в ближайшее время экспериментальных и расчетных данных спектров поглощения в ближнем УФ-диапазоне.

Экспериментальные данные

Спектры поглощения

Спектральная зависимость коэффициента поглощения водяного пара приведена в [2] (106–186 нм) и [3] (185–198 нм) (рис. 1). Длина однопроходной ячейки составляла 4,7 и 10 см, давление водяного пара 0,08–8 и 20 мм рт. ст. соот-

ответственно в [2] и [3]. Спектральное разрешение монохроматора [2] было около 0,1 нм. Водяной пар получался из дистиллированной воды, дополнительно очищенной [2] путем перегонки при 0 °С в вакуумной ректификационной системе; масс-спектрометрический анализ указывал, что полное загрязнение – не более 0,05%. Для получения стабильных результатов приходилось [2] после заполнения кюветы давать выдержку около 1 ч, прежде чем давление достигало равновесия.

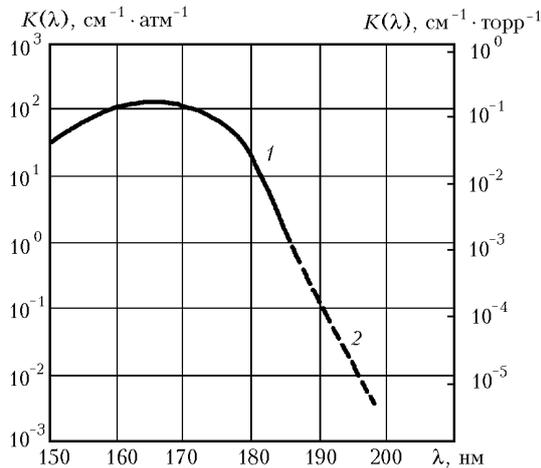


Рис. 1. Спектральный коэффициент поглощения паров воды в диапазоне 150–198 нм: 1 – данные [2], 2 – данные [3]

Измерения в более длинноволновой области спектра проводились с длиной оптического хода 104 [16], 64

[17], 440 [18] и до 1320 м [19], для чего водяным паром заполнялись многоходовые газовые кюветы с расстоянием между зеркалами 2,2; 2 и 110 м соответственно. Источниками излучения служили галогеновая лампа [17] и лазеры на красителе [16], гранате [19, 18] и стекле с неодимом [19], частота излучения которых переводилась в УФ-диапазон путем генерации гармоник. Спектральное разрешение в [17] было равным приблизительно 1; 0,3 и 0,1 нм в диапазонах 265...280, 280...300 и 300...360 нм. Ширина спектра лазерного излучения не превышала 0,03 нм [16] и 0,14 пм [19], шаг перестройки частоты от импульса к импульсу составлял 0,14–0,35 пм [19].

Зарегистрированные спектры поглощения приведены на рис. 2. Специальными методическими экспериментами [16] было установлено, что зависимость коэффициента поглощения H₂O (на длине волны 277,8 нм), приведенного к единице давления ($\tilde{K} = K/P_{H_2O}$), от давления паров H₂O остается практически неизменной до $P_{H_2O} \leq 12$ торр (рис. 2, б), поэтому измерения спектров поглощения в [16] проводились при давлении чистого водяного пара 10 торр.

В [19] объектом исследования служил атмосферный воздух при общем давлении 750–760 торр и парциальном давлении водяного пара 9,9–10 торр (рис. 2, в). Измеренное значение сечения поглощения излучения гранатового лазера оказалось равным $(4,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-23}$ см² ($K(\lambda) = (1,74 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$ см⁻¹ · торр⁻¹), среднее значение коэффициента поглощения в интервале 263–268 нм, измеренного с перестраиваемым лазером на стекле с неодимом, – $(1,83 \pm 0,12) \cdot 10^{-5}$ см⁻¹.

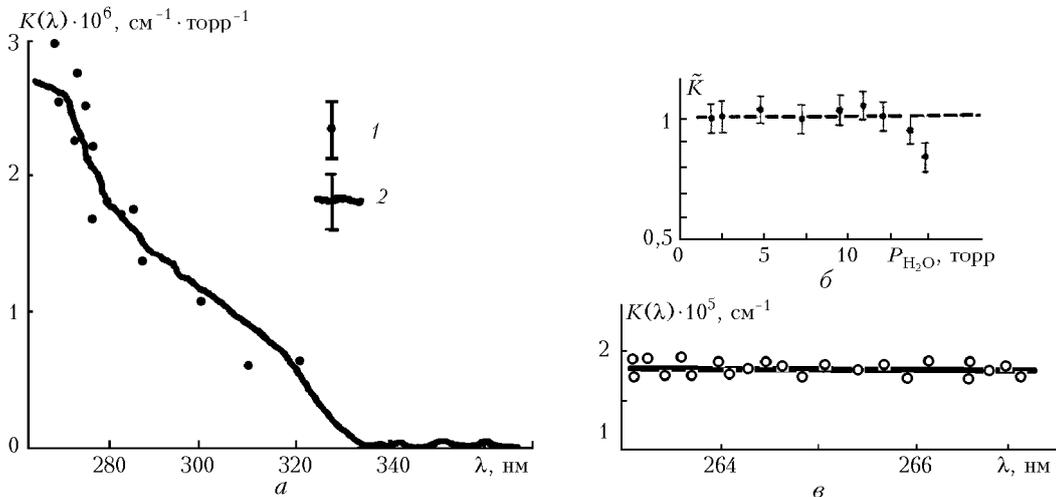


Рис. 2. Спектральный коэффициент поглощения паров воды в диапазоне 260–370 нм: а – чистый водяной пар (1 – данные [16], 2 – данные [17]); б – зависимость нормированного коэффициента поглощения от общего давления паров воды [16]; в – зависимость коэффициента поглощения воздуха [19]

Определенный в [18] коэффициент поглощения на длине волны 266 нм составил $8 \cdot 10^{-7}$ см⁻¹ · торр⁻¹.

Спектр поглощения паров воды измерялся в ходе детальных исследований поглощения жидкой воды при $\lambda = 180 \div 500$ нм [20]. Авторы пришли к выводу, что показатель поглощения паров воды при разных температурах пропорционален концентрации молекул пара, а спектральная зависимость идентична таковой для жидкой воды (это не совпадает с [21, 22], см. ниже). Анали-

тическая зависимость экспоненциального показателя поглощения паров воды при нормальных условиях ($T = 273$ К, давление 760 торр), которая описывает экспериментальные результаты, имеет вид:

$$\varepsilon = 92 \exp [16,9 (\lambda^{-1} - \lambda_0^{-1})] \quad (1)$$

(ε , м⁻¹; λ и λ_0 , мкм; $\lambda_0 = 0,186$ мкм).

УФ-спектры поглощения паров воды при высоких температурах (1000–3700 К) измерены в ударной трубе (рис. 3) [23].

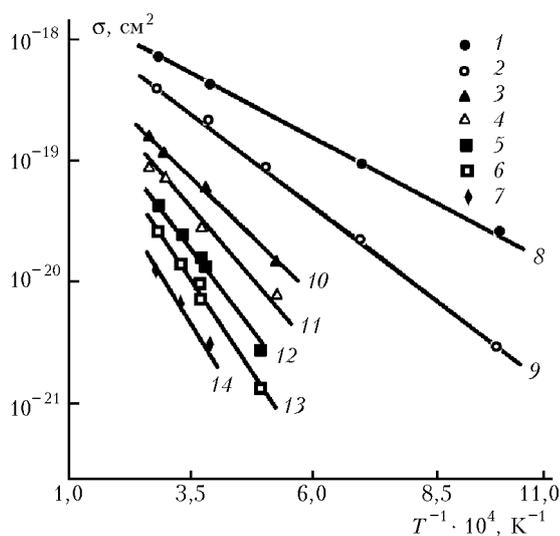


Рис. 3. Сечение поглощения УФ-излучения молекул H_2O : 1–7 – эксперимент; 8–14 – расчет по формуле (2); $\lambda = 190$ (1, 8), 196,4 (2, 9), 210 (3, 10), 216,4 (4, 11), 225 (5, 12), 231,4 (6, 13) и 241,4 нм (7, 14)

В исследованном диапазоне температур и длин волн сечение поглощения H_2O хорошо описывается формулой

$$\sigma(\lambda, T) = \sigma_0(\lambda) \exp(-\theta/T), \quad (2)$$

где $\lg[\sigma_0(\lambda)] = -15,598 - 0,0103 \cdot \lambda$ и $\theta = 33664 - 202,6 \cdot \lambda$ (здесь λ в нм).

Оптико-акустические спектры

Оптико-акустические измерения спектров поглощения водяного пара были выполнены для длин волн 266 нм (4-я гармоника Nd:YAG-лазера [24]) и 255, 271 и 289 нм (гармоники и суммарная частота излучения лазера на парах меди [25]). Калибровка оптико-акустических приемников проводилась по поглощению бинарной смеси ацетона на длине волны 266 нм [24] и метана на длине волны 3392 нм [25] с азотом. Объектом исследований в [24] служила дистиллированная вода.

Коэффициенты поглощения бинарной смеси водяного пара с азотом, определенные по стандартной методике, имеют следующие значения: $3,1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$ ($\lambda = 255$ нм); $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$ ($\lambda = 271$ нм); $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$ ($\lambda = 289$ нм) с погрешностью около 25%.

Оптико-акустическая ячейка большого объема и измерение сигналов с временным разрешением позволили разделить сигналы, связанные с поглощением, в газе и окнах ячейки [24]. Величина оптико-акустического сигнала линейно связана с парциальным давлением водяного пара (рис. 4), а коэффициент пропорциональности зависит от состава смеси. Усредненный по измерениям во всех смесях (с воздухом, азотом и аргонном) коэффициент поглощения составил $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$.

Сигнал от окон также связан с составом газа в ячейке. Для непоглощающих газов (N_2 , Ar и H_2) сигнал уменьшается в 5–10 раз по прохождении через ячейку 3–5 импуль-

сов лазера с частотой следования 1 Гц. Если же в ячейке находятся пары воды (чистые или в смеси), уменьшение сигнала происходит только в 2–3 раза за 10 импульсов, и он всегда остается на порядок и более выше полезного сигнала от поглощения в газе. Авторы объясняют эти факты адсорбцией молекул H_2O на поверхности окон ячейки.

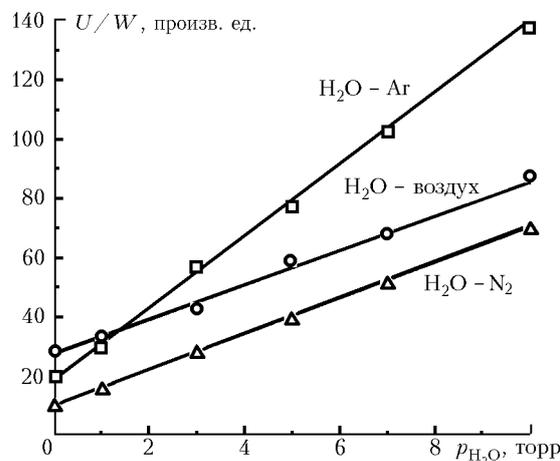


Рис. 4. Отношение амплитуды оптико-акустического сигнала U к энергии лазерного импульса W как функция парциального давления H_2O в ячейке. Полное давление 100 торр

В [24] наблюдался также сигнал ионизации газовой смеси под воздействием излучения с длиной волны 266 нм в диапазоне давлений 10^{-3} –760 торр.

Спектры возбуждения флуоресценции

Функция возбуждения флуоресценции паров H_2O под воздействием излучения KtF^* , 4-й гармоники лазера на алюмоплате иттрия с неодимом, XeCl^* - и N_2 -лазеров исследована в [26], под воздействием 2-й гармоники перестраиваемого лазера на красителях – в [27].

Спектр переизлучения водяного пара не зависит от длины волны возбуждения (рис. 5, а–в; спектр на рис. 5, в искажен длинноволновым крылом абсорбционного фильтра, используемого для подавления рассеянного лазерного излучения; штриховыми линиями показан исправленный исключением поглощения в фильтре участок спектра). Восстановленный из этих данных спектральный вид длинноволнового участка полосы поглощения представлен на рис. 5, г. Он получен нормировкой объемов под поверхностями флуоресцентных сигналов, представленных в координатах λ , t , $I_{\text{фл}}$ на энергию лазерного импульса; флуоресцентные сигналы получены в чистых парах H_2O . Значение K есть отношение рассеянной энергии к полной энергии лазерного импульса.

Флуоресценция с практически одинаковой эффективностью возбуждается широкополосным и перестраиваемым в диапазоне 30 Å узкополосным ($\Delta\lambda = 3$ Å) излучением KtF^* -лазера, так же как и узкополосным излучением неодимового лазера, что указывает на континуальную структуру полосы поглощения.

С большим разрешением (0,3 Å во всей полосе и 0,03 Å в отдельных участках) зарегистрирована функция возбуждения в [27] (рис 6). Тонкой структуры, указывающей на дискретную природу спектра, также не выявлено. Измерения проводились в парах H_2O , величина давления не приводится.

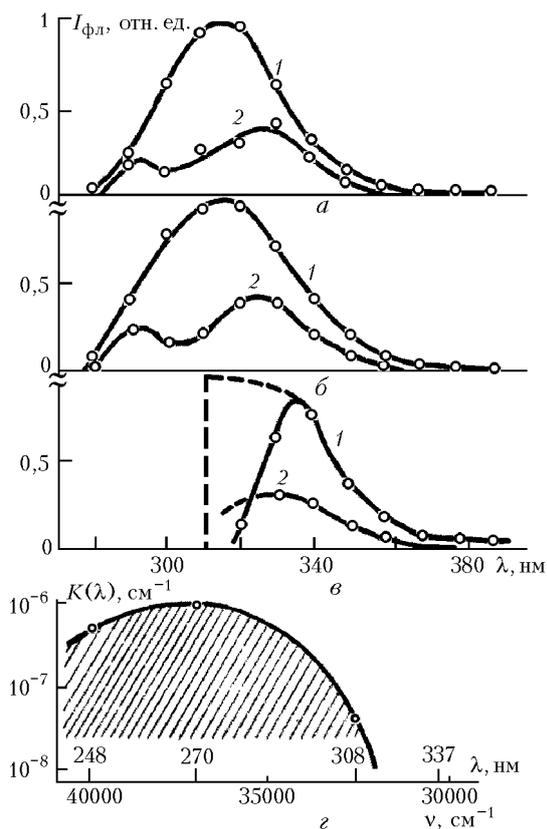


Рис. 5. Записи спектров флуоресценции (а-е) и полосы поглощения паров воды (з). Возбуждение излучением 248 (а), 270 (б) и 308 нм (в); сигналы соответствуют временным интервалам 0–50 (1) и 50–400 нс (2). Концентрация паров H_2O $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$

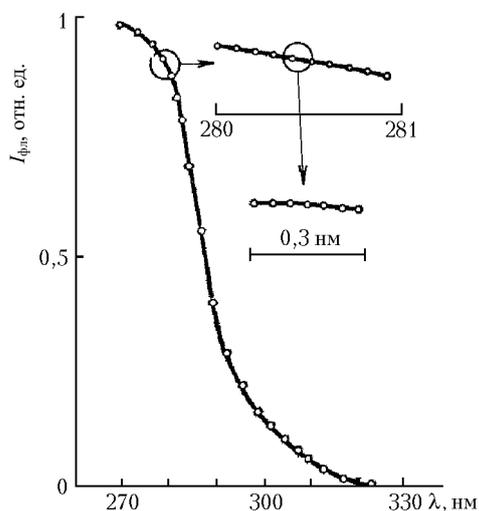


Рис. 6. Длинноволновое крыло полосы поглощения и ее участки, записанные с разрешением 0,03 и 0,003 нм

Флуоресценция водяного пара

В первой группе работ [7, 8, 28–30, 48] изучались спектры рассеяния и флуоресценции атмосферных газов в стоксовом диапазоне величин отсроек $500\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ от частоты возбуждающей линии. В [7] источником излучения служили твердотельные лазеры (2-я гармоника от рубино-

вого лазера ($\lambda = 347 \text{ нм}$) и 4-я гармоника лазера на гранате ($\lambda = 266 \text{ нм}$), измерения проводились на открытых атмосферных трассах, а в [8, 28–30] – лазер на KrF^* ($\lambda = 248,5 \text{ нм}$) и основной объем данных получен в кюветных измерениях.

Сигнал от атмосферы зависел от ее состояния и длины волны возбуждения [7], измерения уровня флуоресценции проводились в различных атмосферных условиях и разделены большими временными интервалами, поэтому указаны границы усредненных значений (табл. 1). Во всех работах было установлено, что интенсивность исследуемого переизлучения атмосферы нарастает с удалением от возбуждающей линии и составляет в полосе $10 \text{ см}^{-1} \cdot 10^{-3} \dots 10^{-5}$ от величины сигнала комбинационного рассеяния (КР) азота. Вид спектра (рис. 7) и наличие значительного количества задержанных фотонов (сигнал регистрировался с временным разрешением, величина строба могла задаваться в пределах 50–800 нс) [28–30] позволили авторам отнести наблюдаемый спектр к спектру флуоресценции. Также видно, что при $\lambda \approx 266 \text{ нм}$ имеется явно выраженный коротковолновый порог интенсивности флуоресценции.

Таблица 1

Уровень флуоресценции атмосферы в диапазоне $2000\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu = 10 \text{ см}^{-1}$

Длина волны, нм	Эквивалентная концентрация азота, млн ⁻¹	
	Туман, дождь, снег	Без осадков
347	300–500	50–200
266	20–100	20–50

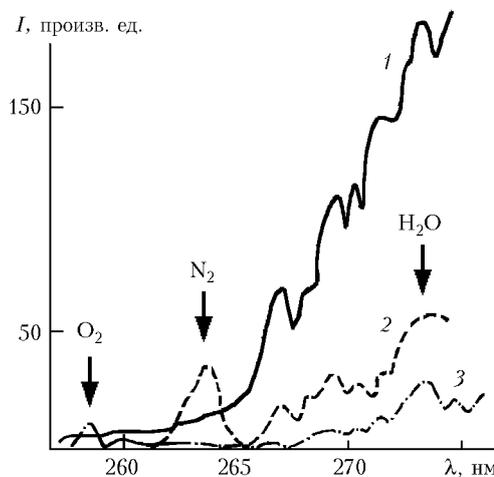


Рис. 7. Спектры излучения чистых паров воды (1) и в смеси с азотом (2) и кислородом (3) при возбуждении излучением 248,5 нм; стрелками указано положение линий КР. Давление водяного пара 2,4, азота 6,65 и кислорода 0,133 кПа

Временной анализ сигналов флуоресценции, зарегистрированных в разные стробы, показал [28], что затухание флуоресценции примерно одинаково в различных спектральных интервалах. Экспоненциальный характер затухания флуоресценции иллюстрируется рис. 8, где приведены зависимости сигналов, пришедших в разные стробы, от давления, как для чистых паров воды, так и для их смеси с азотом и кислородом. Время жизни флуоресцирующего состояния в чистых парах воды составляет $(40 \pm 3) \text{ нс}$ и в пределах ошибки измерений не изменяется при вариациях давления в пределах $0,4 \dots 2,4 \text{ кПа}$ [29]. Величина сечения

тушения флуоресценции азотом и кислородом около 10^{-17} и 10^{-14} см² соответственно [7] (константы скорости тушения равны $3 \cdot 10^{-12}$ и $1,4 \cdot 10^{-9}$ см³ · с⁻¹ [29]). Интегральная по спектру интенсивность флуоресценции в области давлений 0,8 ... 2,4 кПа квадратично зависит от концентрации H₂O (рис. 9). В [48] установлено, что отношение интенсивности флуоресценции к интенсивности КР пропорционально плотности мощности лазерного излучения (диапазон вариации последней не приведен). Это указывает на нелинейность процесса возбуждения регистрируемой флуоресценции.

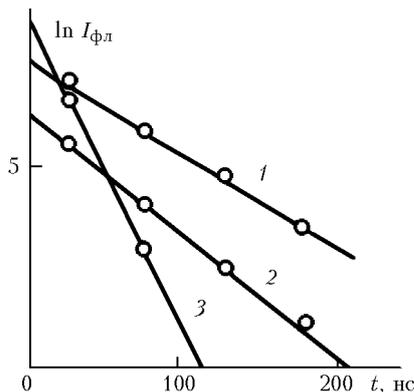


Рис. 8. Зависимость интегральной по спектру интенсивности флуоресценции от времени для чистых паров воды (1) и в смеси с азотом (2) и кислородом (3). Давление водяного пара 2,4, азота 6,65 и кислорода 0,133 кПа

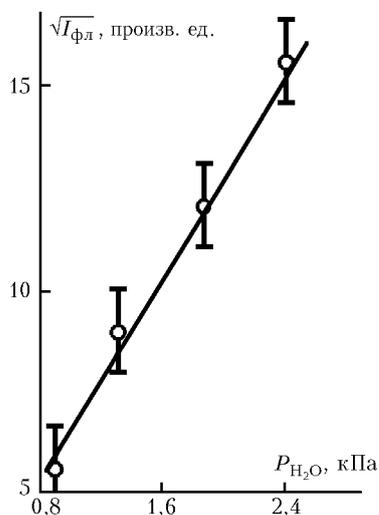


Рис. 9. Зависимость интегральной по спектру интенсивности флуоресценции от давления водяного пара в кювете

Измерения [29] проводились при фокусировке излучения КгF*-лазера, максимальная интенсивность достигала 5 ГВт/см². В области плотностей мощности 1–5 ГВт/см² интегральная по спектру интенсивность флуоресценции слабо зависела от интенсивности лазерного излучения, что указывает на режим насыщения возбуждения флуоресценции.

Авторы [28, 29, 48] высказывают предположение о двухфотонной диссоциации H₂O. Однако если в [28, 48] считается, что наблюдаемая флуоресценция обусловлена

образующимся в ходе диссоциации радикалом OH, то в [29] полагается, что это не согласуется с полным набором экспериментальных данных. Делается предположение, что флуоресценция принадлежит возбужденному молекулярному кислороду, образующемуся в ходе вторичных фотохимических процессов, следующих за диссоциацией молекул H₂O.

Спектр флуоресценции атмосферы в более широкой области был впервые зарегистрирован в [31] (рис. 10). Исследование различных газовых смесей (воздух, водяной пар, азот, кислород, аргон и гелий в смесях друг с другом) позволило авторам констатировать, что флуоресцирует либо молекула H₂O, либо ее производные.

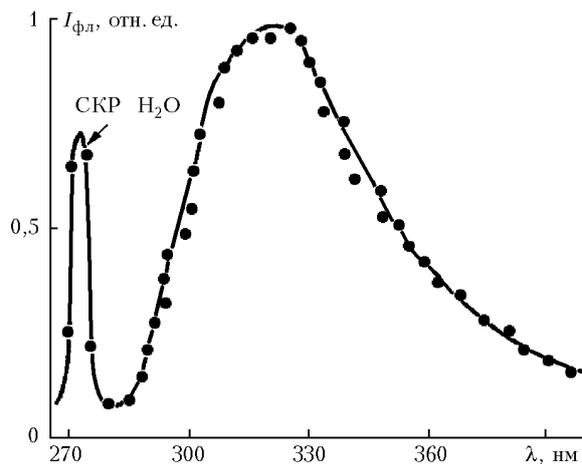


Рис. 10. Индуцированная излучением КгF*-лазера полоса флуоресценции в атмосфере

Было обнаружено, что в чистых парах воды при давлении 0,01–15 торр и в смеси с инертными газами к наблюдающейся в воздухе широкополосной короткоживущей (≤ 50 нс) континуальной полосе флуоресценции добавляются как минимум 2 полосы (одна в области 315–360 нм, другая в области 365 нм) с существенно большими временами жизни $\tau \approx 200$ нс (рис. 11). Поскольку в условиях эксперимента время между столкновениями $\approx 10^{-4}$ с, наблюдаемые времена обусловлены внутримолекулярными процессами.

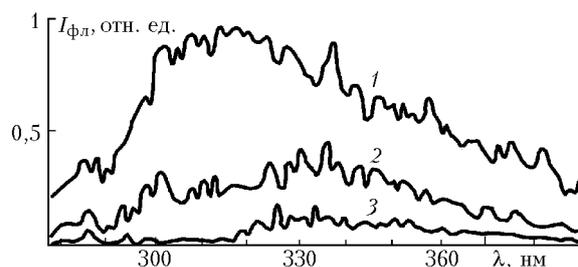


Рис. 11. Спектры флуоресценции H₂O, записанные в трех последовательных временных интервалах после окончания импульса возбуждения: 1 – 0–50, 2 – 50–100, 3 – 100–150 нс

Интенсивности флуоресценции практически линейно зависят от плотности мощности возбуждающего излучения в диапазоне $P_{\text{возб}} = 10^4 - 5 \cdot 10^5$ Вт/см² (рис. 12), что говорит об одноквантовом процессе поглощения (процессы, связанные с многофотонным поглощением излучения молекулами воды, наблюдалась неоднократно [32]). Специальные измерения с фокусировкой лазерного излучения в кювету

[33] показали, что при $P_{\text{возб}} > 10^8$ Вт/см² на фоне широкополосной флуоресценции водяного пара проявляется линейчатый спектр флуоресценции радикала ОН, образующегося в ходе двухфотонной диссоциации воды КгF*-лазером; при меньших $P_{\text{возб}}$ выделить такой спектр не удастся. Таким образом, в типичных лидарных экспериментах ОН не является ответственным за широкополосную флуоресценцию.

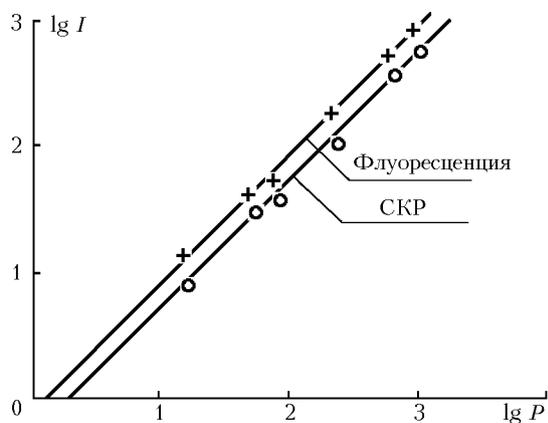


Рис. 12. Зависимость интенсивностей флуоресценции и СКР молекул H₂O от плотности мощности лазерного излучения

Измерения зависимости интенсивности флуоресценции от давления аргона и воздуха (0–1 атм) при насыщенном давлении водяных паров (около 15 торр) [33] показали, что аргон флуоресценцию практически не тушит. Тушение воздухом весьма существенно и удовлетворительно описывается соотношением Штерна–Фольмера для фактора тушения

$$Q = 1 / (1 + \sum_i q_i p_i) \quad (3)$$

(p_i и q_i – парциальные давления и факторы тушения газовых компонент смеси) при величине сечения $\sigma_{\text{туш}} = 5 \cdot 10^{-16}$ см².

Учитывая одноквантовый процесс возбуждения флуоресценции, наблюдаемой в условиях, когда столкновениями можно пренебречь, а также большую ширину спектра излучения КгF*-лазера (порядка 100 см⁻¹), которая может «накрыть» много линий поглощения H₂O, авторы [33] считают, что наблюдаемая флуоресценция принадлежит колебательно-вращательным переходам основного состояния молекулы воды. Возможность наблюдения флуоресценции при возбуждении рубиновым лазером колебательно-вращательных переходов полосы 000–103 воды анализировалась ранее [34].

Авторы [33] сообщают, что в смесях, содержащих D₂O, КгF*-лазер также возбуждает характерную полосу флуоресценции.

В рассмотренных работах предполагалось, что «ответственным» за обсуждаемую флуоресценцию является молекула H₂O или ее фотохимические производные. Однако флуоресцирующим объектом может быть также димер (H₂O)₂. Эта версия была проверена [35] путем измерения спектра и сечения флуоресценции паров воды при повышенной температуре, поскольку при этом концентрация димеров должна уменьшиться.

Флуоресценция возбуждалась 4-й гармоникой гранатового лазера ($\lambda = 266$ нм); влияние рассеянного лазерного излучения на регистрируемый спектр исключалось отсекающим жидкостным бензольным фильтром, установленным на

входе монохроматора. Измерения проводились в воздухе и чистых парах; линия КР-азота использовалась для абсолютных измерений сечения флуоресценции. Исследовались все доступные образцы воды: дистиллированная, дважды дистиллированная, вода медицинская для инъекций, водопроводная из разных источников – полученные результаты в целом совпали.

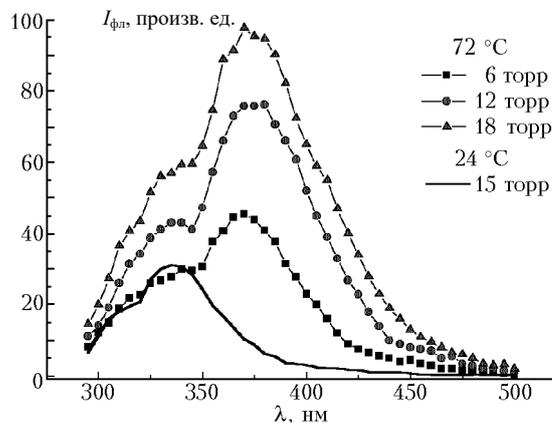


Рис. 13. Спектр флуоресценции паров воды при температурах 24 и 72 °С. Возбуждение излучением 266 нм

Рис. 13 представляет спектр флуоресценции чистых паров H₂O при комнатной и повышенной температурах. Как следует из рисунка, увеличение температуры от 24 до 72 °С вызывает резкий подъем флуоресценции в области 380 нм, а ее сечение не только не снижается, что было бы в случае димерной природы этой полосы, но даже возрастает. Измерения флуоресценции производились при различных давлениях водяного пара, что дало возможность определить влияние столкновений молекул H₂O между собой на тушение флуоресценции, хорошо согласующееся с формулой Штерна–Фольмера. Полученные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры флуоресценции водяного пара при возбуждении 266 нм

Температура, °С	Сечение флуоресценции, 10 ⁻²⁴ см ²	Фактор тушения q, торр ⁻¹	Сечение тушения σ _{туш} , 10 ⁻¹⁵ см ²
24	0,56	0,031	1,8
72	6,9	0,026	1,5

В последнее время изучалась флуоресценция паров воды при возбуждении излучением 5-й гармоники Nd:YAG-лазера, энергия которой на длине волны 212,8 нм составляла 2 мДж при длительности импульса около 2 нс [36]. Измерения проводились по стандартной лидарной бистатической схеме, парами воды (медицинская для инъекций) заполнялась 3-метровая кювета. Зона перекрытия возбуждающего лазерного пучка диаметром 1,5 см и поля зрения телескопа составляла около 1 м и находилась в центральной части кюветы. Регистрация велась в режиме счета фотонов с временным разрешением.

Флуоресценция имеет характерный для комнатной температуры вид (рис. 14), ее сечение составляет 2·10⁻²⁴ см². Спектрально-временное поведение излучения чистых паров воды позволяет выделить три зоны (рис. 15) в зависимости постоянной распада флуоресценции от длины вол-

ны. При $\lambda < 315$ нм и $\lambda > 365$ нм постоянная распада составляет 15–25 и 15–35 нс соответственно и не зависит от давления паров. В зоне $315 < \lambda < 365$ нм она примерно

линейно растет с давлением пара. В то же время сечение самогашения интегральной флуоресценции очень велико – $2,7 \cdot 10^{-13}$ см².

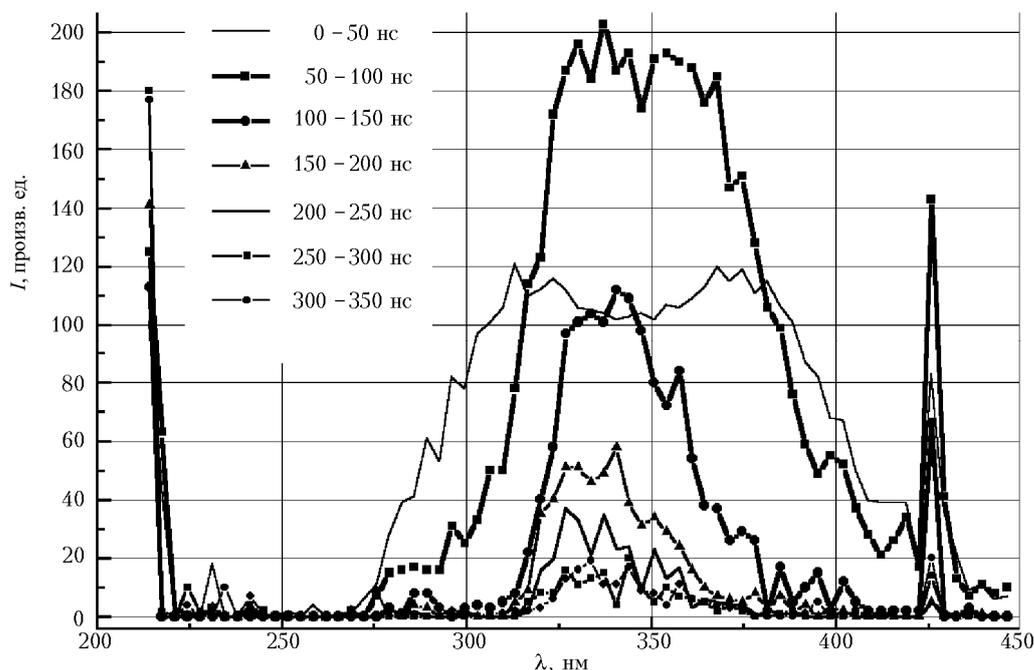


Рис. 14. Спектры флуоресценции чистых паров воды, записанные в последовательных временных интервалах при возбуждении излучением 212,8 нм, давление паров 8 торр. Пики излучения в левой и правой частях рисунка вызваны рассеянным лазерным излучением, регистрируемым в первом и втором порядках дифракционной решетки

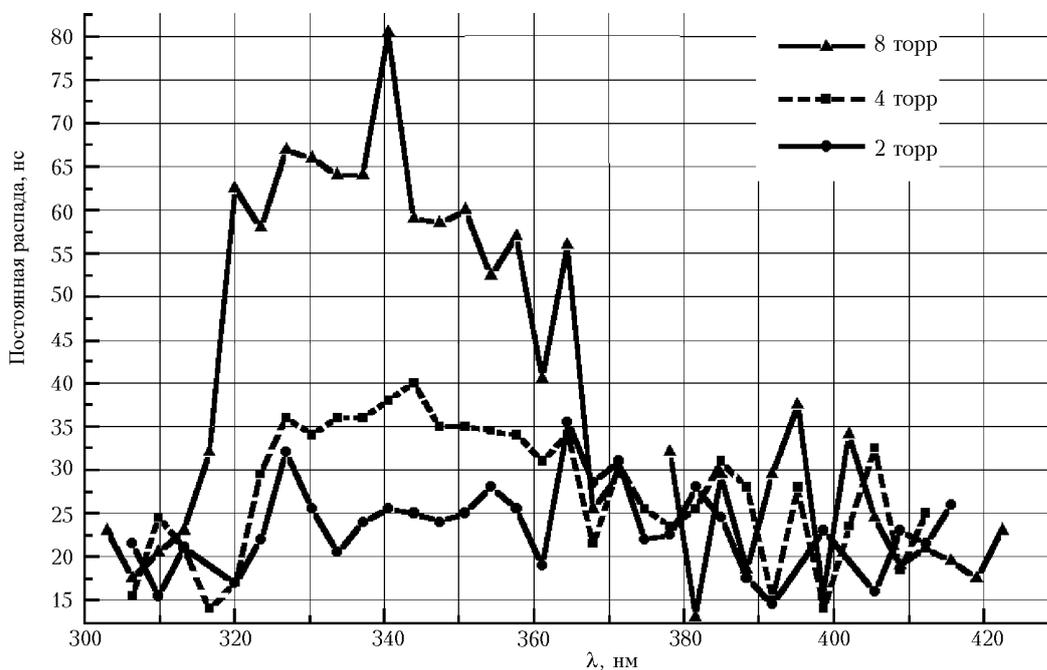


Рис. 15. Спектральная зависимость постоянной распада флуоресценции паров воды, возбуждаемых излучением 212,8 нм

Обсуждение

Исследуемые образцы

Подготовка проб является одним из ответственных элементов экспериментальных исследований. Анализ жид-

кой воды, особенно в УФ-области, предшествует очистка от органических примесей, деионизация и 2–3-кратная дистилляция с использованием только средней порции в последующей обработке (см. обзор [37]). Таким образом, были получены наиболее «чистые» результаты при измерении поглощения жидкой воды в УФ-области спектра [38, 39].

Спектры поглощения

При исследовании паров воды в ряде случаев также проводили дополнительную подготовку дистиллированной воды (перегонку в вакуумной системе [2] или повторяющиеся циклы: замораживание (77 К) – откачка (77 К) – растапливание (300 К) для дегазации [5]) и масс-спектрометрический контроль [2]. В большей же части работ исследуют пары дистиллированной воды в общем случае неизвестного состава. Вместе с этим как раз наличие качественно аналогичного эффекта говорит о том, что регистрируется взаимодействие с парами воды, а не примесями. Можно также считать доказанным [35], что исходным продуктом служит не димер $(\text{H}_2\text{O})_2$ или более сложный комплекс $(\text{H}_2\text{O})_n$ (теоретические работы последних лет [40] показали, что у всех них первое возбужденное синглетное состояние S_1 является так же, как и у мономера, диссоционным, а максимум полосы поглощения при переходе $S_0 \rightarrow S_1$ смещается в сторону коротких длин волн). Также является доказанным [33], что наблюдаемая широкополосная флуоресценция не связана с радикалом ОН.

Важным аспектом является и процедура заполнения измерительных кювет водяным паром. На это в явном виде обращается внимание в [2], где длительная выдержка потребовалась, по-видимому, для насыщения адсорбции на стенках. Кюветы большого объема должны быть к этому явлению менее критичны в силу большего отношения объема к площади стенок. С другой стороны, воспроизводимость результатов измерения поглощения водяного пара со 110-метровой кюветой [19] существенно зависит от режима и скорости ее наполнения [41].

Спектральные зависимости коэффициентов поглощения водяного пара и жидкой воды в ближней УФ-области спектра приведены на рис. 16. Обращает на себя внимание следующее.

1. Утверждение [20] о совпадении спектральной зависимости коэффициентов поглощения жидкой воды и пара (формула (1), являющаяся, по сути, эмпирическим правилом Урбаха для края полосы поглощения в ионных кристаллах и некоторых полупроводниках) представляется ошибочным как минимум потому, что центры полос поглощения $S_0 \rightarrow S_1$ в паре и воде не совпадают (соответствующие энергетические диаграммы уровней приведены в [22]). Трудно также предположить, что в эксперименте [20] была реализована достаточная для регистрации столь слабого поглощения чувствительность. Кроме того, имеется расхождение с результатами [16] (и [17]) по ходу спектральной зависимости.

2. Существенно различаются коэффициенты поглощения в участке 266–271 нм, определенные спектрофотометрическим ($3 \cdot 10^{-6}$ [16], $2,7 \cdot 10^{-6}$ [17], $(1,7-1,8) \cdot 10^{-6}$ [19], $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$ [18]) и оптико-акустическим методами ($1,2 \cdot 10^{-7}$ [25] и $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$ [24]). Поскольку это различие тем больше, чем большее число отражений испытывало излучение в многоходовой кювете, естественно предположить, что оно связано с наличием молекул воды, адсорбированных поверхностями зеркал и окон кювет.

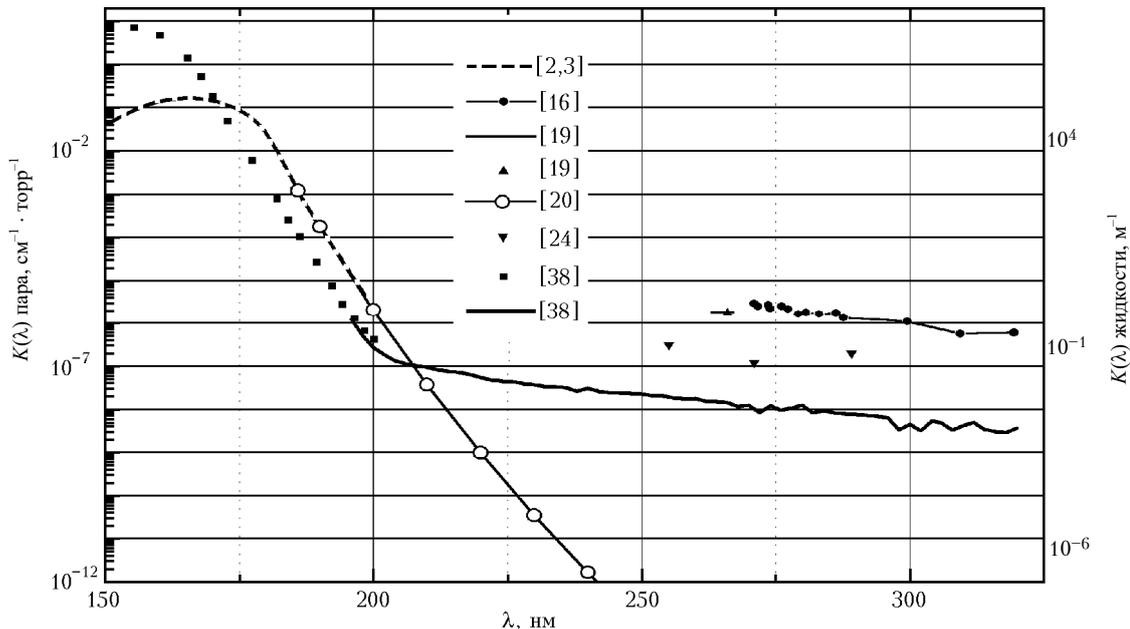


Рис. 16. Сравнение спектральных зависимостей коэффициентов поглощения жидкой воды (по данным [38]) и водяного пара

Оценку проявления адсорбции можно сделать на основе [42], где показано, что введение паров воды в кюветы озонметров приводит к дополнительному ослаблению УФ-излучения. Это ослабление коррелирует с качеством обработки окон, различие в котором регистрируется только методом электронной микроскопии. Пересчет приведенных данных показывает, что при давлении паров воды 7,5 торр пропускание одной поверхности составляет от 0,9989 до 0,9954. В [16] излучение, проходя через кювету

48 раз, испытывает 47 отражений, поэтому проходит через «пленку» 96 раз ($2 \cdot 47 + 2$ (окна)). Таким образом, пропускание кюветы за счет этого явления может составить от 0,8997 до 0,6455. Экспериментально измеренное пропускание кюветы с парами воды на длине волны 270 нм составило 0,732 [16], откуда и получен коэффициент поглощения $3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$. Как видно, учет уменьшения пропускания кюветы за счет адсорбированных молекул может свети коэффициент поглощения к нулю, однако на спек-

тральный ход коэффициента поглощения это, по-видимому, не скажется.

На сильное завьшение коэффициента поглощения в [16, 17] указывается и в [14], где для получения удовлетворительного согласия экспериментально измеренного [13] и рассчитанного пропускания атмосферы в диапазоне 310–340 нм пришлось уменьшить значения коэффициентов поглощения [16, 17] в 20 раз.

3. Коэффициент поглощения [16, 17] резко увеличивается с уменьшением длины волны и достигает наибольшего значения на краю диапазона (270 и 265 нм соответственно). Поэтому говорить о существовании полосы поглощения с центром около 270 нм довольно проблематично.

4. Объяснения расхождения хода спектральной зависимости коэффициентов поглощения [16, 17, 25] в настоящее время не имеется. Возможно, причина состоит в том, что спектрофотометрические измерения определяют полное ослабление, а оптико-акустические только часть, связанную с безызлучательной релаксацией возбуждения. В этой связи интересно поведение оптико-акустического сигнала в смеси водяного пара с аргоном (см. рис. 4), отражающего повышенный примерно в 2 раза по сравнению с азотной смесью коэффициент поглощения. Сопоставление этой особенности с отсутствием тушения флуоресценции водяного пара аргоном [33] также может свидетельствовать о регистрации в [16, 17, 25, 33] сигналов, связанных с разными каналами релаксации.

Флуоресценция

Количественные характеристики флуоресценции сведены в табл. 3. В целом они разумно согласуются друг с другом, особенно это касается наиболее надежно определенных сечений тушения. Согласуются также временные зависимости флуоресценции, в частности наличие долгоживущей компоненты в центральной части спектра.

Флуоресценция в интервалах 265–275 нм и 300–360 нм от мощности возбуждающего излучения и давления водяного пара зависит по-разному: в первом интервале нелинейно [29, 48], во втором – линейно [31, 36]. Возможно, такое различие связано с несколькими флуоресцирующими объектами, обусловленными сложным характером фотохимических процессов.

Таблица 3

Сводные данные о параметрах флуоресценции водяного пара

Длина волны возбуждения, нм	Сечение флуоресценции, 10^{-24} см^2	Коэффициенты поглощения, $10^{-7} \text{ см}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$	Сечение тушения, 10^{-15} см^2
212,8	2	0,7	водяным паром – 270
248,5	1,1	0,4	аргоном – мало азотом – 10^{-2} воздухом – 0,5 кислородом – 10
266	0,56 при 24 °С 6,9 при 72 °С	0,2	водяным паром – 1,5
270	2,5	0,9	–
308	0,1	0,04	–
337	–	0	–

Квантовый выход интегральной флуоресценции при возбуждении в диапазоне 266–270 нм, полученный из сравнения сечений флуоресценции с поглощением, определенным оптико-акустическим методом, составляет 0,15–0,75.

Особо следует обратить внимание на поведение сечения флуоресценции при возбуждении КгF*-лазером (248,5 нм). Пониженное (по сравнению с 270 нм) значение сечения [26] служит, по сути, единственным (если не считать «экстремумное» поведение коэффициентов поглощения в [25]) аргументом в пользу существования так называемой «полосы 270 нм». С другой стороны, косвенным подтверждением существования такой полосы может служить зависимость сечения комбинационного рассеяния от длины волны возбуждения (табл. 4) [43, 44]: повышенное значение сечения при 270 нм может быть связано с резонансным характером влияния этой полосы. Вместе с тем надежность полученных значений сечений КР, как правило, невысока (см. обзор в [44]).

Таблица 4

Относительные сечения комбинационного рассеяния водяного пара

Угол наблюдения, град	Длина волны возбуждения, нм		
	248	266	337
90	0,5 – 1,4	2,9	1,6 – 4,6
180	0,5 – 8	–	–

Возможные механизмы

Объяснение всей совокупности результатов в настоящее время отсутствует. В [45] была предпринята попытка объяснить эксперименты с КгF*-лазером (длина волны 248 нм) диссоциацией молекулы воды на H + OH и H₂ + O с последующей рекомбинацией, обуславливающей регистрируемое свечение. Существенным в таком подходе является близость энергии лазерного кванта (4,99 эВ) к потенциалам диссоциации 5,12 и 5,0 эВ по приведенным выше каналам соответственно. Трудно, однако, автоматически распространить этот подход на большие длины волн; напомним, что флуоресценция при возбуждении излучением 270 нм (энергия кванта 4,59 эВ) в два с лишним раза сильнее, чем от 248,5 нм, излучение 308 нм (3,95 эВ) также заметно возбуждает флуоресценцию. Диссоционный механизм может быть привлечен, по-видимому, к анализу результатов взаимодействия молекул воды с излучением длиной волны 212,8 нм. В то же время на возможность вклада диссоционного механизма указывают результаты [24] по наблюдению сигналов ионизации, поскольку энергетический порог диссоциации ниже порога ионизации.

Представляется вероятным, что флуоресценция, возбуждаемая излучением с длиной волны 248,5 нм и более, происходит в системе колебательно-вращательных переходов основного состояния, взаимодействующих с первыми возбужденными электронными состояниями ¹B₁ и ³B₁, хотя традиционно считается, что колебательно-вращательный спектр поглощения H₂O в ультрафиолетовой области весьма слабый. Обычно предполагается, что наиболее сильные полосы могут быть связаны только с высокими обертонами валентных колебаний. Влияние центробежного эффекта – наиболее сильного внутримолекулярного эффекта в H₂O, как и возможность взаимодействия с возбужденными электронными состояниями, игнорируются. Известно [46, 47], что центробежное возмущение приводит к появлению в спектре линий сверхслабых полос – регистрируются переходы даже на высоковозбужденное изгибное состояние (0 10 0). Взаимодействие высоких колебательно-вращательных уровней основного электронного состояния с возбужденными электронными со-

стояниями в молекуле воды при наличии сильного центробежного возмущения может привести к достаточно сильному перемешиванию волновых функций. Это перемешивание, в свою очередь, ведет к «заимствованию» интенсивностей слабыми переходами и к появлению относительно интенсивной полосы поглощения H_2O в ближней ультрафиолетовой области.

С этой гипотезой согласуются спектральный ход коэффициента поглощения паров воды, «схожий» с крылом полосы электронного перехода жидкой воды (см. рис. 16) и температурная зависимость флуоресценции.

Выводы

1. Все экспериментальные результаты явно демонстрируют наличие взаимодействия УФ-излучения с парами воды. В количественном же плане имеют место серьезные расхождения: «противоположный» спектральный ход и 30-кратная разница в величине измеренного коэффициента поглощения.

2. Имеющихся экспериментальных данных и модельных представлений недостаточно для исчерпывающего объяснения природы наблюдаемого поглощения и последующей флуоресценции. В частности, не может быть на их основе подтверждена или опровергнута гипотеза [26] о существовании неизвестной ранее полосы электронно-колебательного типа.

3. Целесообразно провести дополнительные экспериментальные комплексные исследования, используя в одной установке разные методы, например, регистрируя одновременно флуоресцентный, оптико-акустический и ионизационный сигналы для каждого лазерного импульса в широком интервале интенсивности возбуждающего излучения. Проведя такие измерения для разных давлений и температур, можно будет «разделить» каналы излучательной и безызлучательной релаксации возбуждения. Необходимо также измерить спектр флуоресценции с высоким разрешением, что может дать возможность выявить структуру нижних состояний перехода. Представляя несомненный интерес прямые измерения спектра поглощения водяного пара в интервале 200–270 нм. Необходимо во всех измерениях проводить контроль состава используемых образцов воды.

4. В области теории целесообразно провести расчеты уровней энергии и волновых функций высоких колебательно-вращательных состояний паров H_2O с учетом центробежного эффекта и взаимодействия с первыми возбужденными электронными состояниями. Для определения модели и подбора констант центробежного возмущения можно использовать результаты высокоточного *ab initio* расчета типа [15].

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 00-15-98589 и 01-05-65338.

1. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара. Новосибирск: Наука, 1989. 296 с.; Быков А.Д., Синица Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.
2. Watabene K., Zelickoff M. Absorption Coefficients of Water in the Vacuum Ultraviolet // *J. Opt. Soc. Amer.* 1953. V. 43. № 9. P. 753–755.
3. Thompson B.A., Harchek P., Reeves R.R.Jr. Ultraviolet Absorption Coefficients of CO_2 , CO , O_2 , H_2O , N_2O , NH_3 , NO , SO_2 and CH_4 between 1850 and 4000 Å // *J. Geophys. Res.* 1963. V. 68. № 24. P. 6431–6436.

4. Wilkinson P.G., Johnston H.L. The Absorption Spectra of Methane, Carbon Dioxide, Water Vapor, and Ethylene in the Vacuum Ultraviolet // *J. Chem. Phys.* 1950. V. 18. № 2. P. 190–193.
5. Wang H.T., Felps W.S., McGlynn S.P. Molecular Rydberg states. VII. Water // *Chem. Phys. Letts.* 1977. V. 67. № 6. P. 2614–2628.
6. Правиков А.М. Фотопроцессы в молекулярных газах. М.: Энергоиздат, 1992. 350 с.
7. Вайнер Ю.Г., Малявкин Л.П., Назаров П.М., Фридман Ш.Д., Тутов В.Д. Дистанционный контроль газовых выбросов методом комбинационного рассеяния света // *Метеорол. и гидрол.* 1980. № 12. С. 39–47.
8. Булдаков М.А., Ипполитов И.И., Климкин В.М., Матросов И.И., Митченков В.М. Исследование спектрального распределения и кинетики затухания возбуждаемой излучением эксимерного лазера флуоресценции паров воды // VIII Всесоюзный симпозиум по лазерному и акустическому зондированию атмосферы: Тезисы докл. Ч. I. Томск: ИОА СО АН СССР, 1984. С. 324–326; Они же. Рассеяние излучения 248,5 нм основными газовыми составляющими атмосферы в области спектра 250–283 нм // Там же. С. 338–340.
9. Hopfield J.J. The Absorption Spectrum of the Water Vapor between 900 and 2000 Angstroms // *Phys. Rev.* 1950. V. 77. № 4. P. 560–561.
10. Красовский А.Н., Людчик А.М., Неверович Л.Ч., Турдыев Л.Н., Вартамян В.А., Долгий С.В., Климов Ю.А. УФ-спектрометр-озонотометр «Пион»: методика измерений и результаты сравнительных испытаний // *Оптика атмосф. и океана.* 1992. Т. 5. № 5. С. 504–508.
11. Rosen D.L., Gillespie J.B. Atmospheric Extinction effect on analysis of UV fluorescence signatures // *Appl. Opt.* 1989. V. 28. № 19. P. 4260–4261.
12. Patterson E.M., Gillespie J.B. Simplified ultraviolet and visible wavelength atmospheric propagation model // *Appl. Opt.* 1989. V. 28. № 3. P. 425–429.
13. Бурлаков-Васильев К.А., Васильева И.Э. Спектральная прозрачность земной атмосферы в области ближнего ультрафиолета // *Изв. РАН. Физика атмосф. и океана.* 1992. Т. 28. № 12. С. 1170–1175.
14. Борисова Н.Ф., Осипов В.М. Ослабление УФ-радиации на атмосферных трассах // *Оптика атмосф. и океана.* 1998. Т. 11. № 5. С. 440–444.
15. Partridge H., Schwenke D. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive *ab initio* calculations and experimental data // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. № 11. P. 4618–4639.
16. Лукьяненко С.Ф., Новаковская Т.И., Потапкин И.Н. Исследование спектра поглощения паров H_2O в области 270–330 нм // *Оптика атмосф.* 1989. Т. 2. № 7. С. 706–709.
17. Лукьяненко С.Ф., Новаковская Т.И., Потапкин И.Н. Исследование поглощения паров H_2O в области 265...350 нм с помощью спектрофотометра на базе КСВУ-12М // *Оптика атмосф.* 1990. Т. 3. № 11. С. 1190–1192.
18. Кармазин С.Е., Климкин В.М., Лукьяненко С.Ф., Макогон М.М., Потапкин И.Н., Тырышкин И.С., Федорищев В.Н., Цветков А.Л. Исследование флуоресцентных свойств газовых компонент атмосферы // IX Всесоюзный симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого разрешения: Тезисы докл. Томск: ИОА СО АН СССР, 1989. С. 50.
19. Пономарев Ю.Н., Тырышкин И.С. Спектрофотометрический комплекс для измерения поглощения лазерного излучения ИК-, видимого и УФ-диапазонов молекулярными газами // *Оптика атмосф. и океана.* 1993. Т. 6. № 4. С. 360–368.
20. Романов Н.П., Шуклин В.С. Спектр поглощения жидкой воды при $\lambda = 180–500$ нм // VIII Всесоюзный симпозиум по лазерному и акустическому зондированию атмосферы: Тезисы докл. Ч. I. Томск: ИОА СО АН СССР, 1984. С. 215–217.
21. Verral R.E., Senior W.A. Vacuum-Ultraviolet Study of Liquid H_2O and D_2O // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 50. № 6. P. 2746–2750.
22. Williams F., Varma S.P., Hillenius S. Liquid water as a lone-pair amorphous semiconductor // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. № 4. P. 1549–1554.

23. Зуев А.П., Стариковский А.Ю. Сечения поглощения молекул O_2 , NO, N_2O , CO_2 , H_2O , NO_2 в УФ-диапазоне спектра // Ж. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52. № 3. С. 455–465.
24. Karitanov V.A., Tikhomirov B.A., Troitskii V.O., Tyryshkin I.S. Pulse photoacoustic spectroscopy of water vapor in UV spectral region with space-time resolution of photoacoustic signals // Proc. SPIE. 1997. V. 3090. P. 204–207.
25. Tikhomirov B.A., Troitskii V.O., Kapitanov V.A., Evtushenko G.S., Ponomarev Yu.N. Photo-acoustic measurements of water vapor absorption coefficient in UV spectral region // Acta phys. sin. 1998. V. 47. № 3. P. 190–195.
26. Климкин В.М., Федорищев В.Н. Новая полоса поглощения атмосферы в УФ-диапазоне спектра // Оптика атмосфер. 1989. Т. 2. № 2. С. 220–221.
27. Климкин В.М., Лукьяненко С.Ф., Потапкин И.Н., Федорищев В.Н. Исследование функции возбуждения флуоресценции паров H_2O // Оптика атмосфер. 1989. Т. 2. № 3. С. 322–323.
28. Булдаков М.А., Инполитов И.И., Климкин В.М., Матросов И.И., Митченков В.М. Взаимодействие излучения KrF*-лазера с основными газовыми составляющими атмосферы // Ж. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 46. № 4. С. 554–558.
29. Митченков В.М., Инполитов И.И., Климкин В.М. Спектры рассеяния и флуоресценции при возбуждении паров H_2O излучением 248,5 нм KrF*-лазера // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. № 1. С. 58–61.
30. Инполитов И.И., Климкин В.М., Митченков В.М., Соколов В.Г., Шелевой В.Д. Экспериментальное исследование КР-лидара с эксимерным лазером // Спектроскопические методы зондирования атмосферы. Новосибирск: Наука, 1985. С. 107–113.
31. Климкин В.М., Федорищев В.Н. Лазерно-индуцированная континуальная полоса флуоресценции атмосферы // Оптика атмосфер. 1988. Т. 1. № 7. С. 72–76.
32. Ashfold M.N.R., Bayley J.M., Dixon R.N. A new electronic state of water revealed by gas phase multiphoton ionization spectroscopy // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 8. P. 4080–4082; Они же. Molecular predissociation dynamics revealed through multiphoton ionization spectroscopy. I. The C^1B_1 states of H_2O and D_2O // Chem. Phys. 1984. V. 84. № 1. P. 35–50. Atkins C.G., Briggs R.G., Halpern J.B., Hancock G. Two-photon dissociation of H_2O at 266 nm // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 152. № 1. P. 81–86; Они же. Two-photon dissociation of H_2O and D_2O at 266 nm // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. 2. 1989. V. 85. № 12. P. 1987–1997; Niloufar S., Joelle R., Louis L.J., Francois R. Photodissociation of H_2O in the «second continuum» // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 152. № 1. P. 75–80; Mikulecky K., Gericke K.-H., Comes F.J. Decay dynamics of H_2O (A^1B_1): excitation by two photon absorption at 354,6 nm // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 8. P. 927–929.
33. Климкин В.М., Федорищев В.Н. Лазерно-индуцированная флуоресценция паров H_2O // Оптика атмосфер. 1988. Т. 1. № 8. С. 26–30.
34. Кузнецова Э.С., Подколотенко М.В. О возможности свечения водяных паров атмосферы под действием лазерного излучения // Ж. прикл. спектроскопии. 1968. Т. 8. № 3. С. 505–506.
35. Кармазин С.Е., Куряк А.Н., Макогон М.М., Цветков А.Л. Флуоресцентный автоматизированный лазерный спектрометр // Оптика атмосфер. и океана. 1995. Т. 8. № 11. С. 1692–1696.
36. Куряк А.Н., Макогон М.М. Флуоресценция атмосферы под действием излучения 5-й гармоники Nd:YAG лазера (212,8 нм) // VIII Объединенный международный симпозиум «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы»: Тезисы докл. Иркутск: ИСЗФ СО РАН, 2001. С. 90–91; Они же // Оптика атмосфер. и океана. 2001. Т. 10. № 10 (в печати).
37. Litjens R.A.J., Quickenden T.I., Freeman C.G. Visible and near-ultraviolet absorption spectrum of liquid water // Appl. Opt. 1999. V. 38. № 7. P. 1216–1223.
38. Quickenden T.I., Irvin J.A. The ultraviolet absorption spectrum of liquid water // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 8. P. 4416–4428.
39. Грудинкина Н.П. Поглощение ультрафиолетового излучения водой // Оптика и спектроскопия. 1956. Т. 1. № 5. С. 658–662.
40. Зверева Н.А., Инполитов И.И. Теоретическое исследование перераспределения электронной плотности при переходе $S_0 \rightarrow S_1$ для комплексов с водородной связью $(H_2O)_n$, $n = 2–6$ // Изв. вузов. Физ. 1999. Т. 42. № 5. С. 8–12; Зверева Н.А. Межмолекулярная водородная связь и ее спектроскопические проявления при образовании малых кластеров воды // Изв. вузов. Физ. 1999. Т. 42. № 9. С. 87–91; Зверева Н.А. Теоретическое описание фотодиссоционного спектра мономерной и димерной форм воды // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 91. № 1. С. 1–5.
41. Тырышкин И.С. Частное сообщение.
42. Meyer C.P., Elsworth C.M., Galbally I.E. Water vapor interference in the measurement of ozone in ambient air by ultraviolet absorption // Rev. Sci. Instrum. 1991. V. 62. № 1. P. 223–228.
43. Булдаков М.А., Инполитов И.И., Климкин В.М., Матросов И.И., Митченков В.М. Измерение сечений СКР некоторых атмосферных газов, возбуждаемых излучением KrF*-лазера // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66. № 5. С. 1043–1045.
44. Кондильченко И.И., Коротков П.А., Клименко В.А., Демьяненко О.П. Поперечное сечение комбинационного рассеяния колебания ν_1 молекулы воды в жидком и газообразном состоянии // Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 43. № 4. С. 645–649.
45. Инполитов И.И. Спектроскопические методы и средства диагностики природных и техногенных сред: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Томск, 1994. 436 с.
46. Быков А.Д., Науменко О.В., Синуца Л.Н. Новый резонанс в молекуле воды // Оптика атмосфер. 1990. Т. 3. С. 1115–1120.
47. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Bykov A., Naumenko O., Petrova T., Scherbakov A., Sinita L. The water vapor line strengths between 11600 and 12750 cm^{-1} // J. Mol. Spectrosc. 1997. V. 185. № 1. P. 211–221.
48. Булдаков М.А., Инполитов И.И., Климкин В.М., Матросов И.И., Митченков В.М. Флуоресценция атмосферы, возбуждаемая излучением KrF*-лазера // XII Всесоюзная конференция по когерентной и нелинейной оптике: Тезисы докл. М.: Изд-во МГУ, 1985. Ч. II. С. 121–122.

M.M. Makogon. Water vapor spectral characteristics in UV optical range.

The analytical review of published data, including near UV absorption and fluorescence spectra of water vapor, is done.