

УДК 535.34 : 546.212

ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДЯНОГО ПАРА В ОБЛАСТИ 1 мкм

Войцеховская О. К., Кочанов В. П., Макушкин Ю. С., Синица Л. Н.,
Солодов А. М., Сулашкина О. Н., Черепанов В. Н.

Представлены результаты измерений интенсивностей линий водяного пара полос $\nu_2 + 2\nu_3$ и $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ в районе $9251-9413 \text{ см}^{-1}$ с помощью лазерного абсорбционного спектрометра с разрешением 10^{-4} см^{-1} . На основе полученных экспериментальных значений интенсивностей линий водяного пара определены параметры колебательно-вращательного взаимодействия.

Количественная информация о спектре водяного пара в области 1.06 мкм необходима для решения ряда прикладных задач спектроскопии, атмосферной оптики, астрофизики. Вместе с тем известны лишь единичные работы, в которых проведены измерения спектра H_2O при исследовании солнечного спектра атмосферы [1, 4] или чисто водяного пара [2, 3].

Исследования солнечного спектра атмосферы [1] позволили реализовать большую оптическую толщину (порядка нескольких километров) и зарегистрировать слабые линии поглощения полос $000 \rightarrow 111, 012, 210$ водяного пара. Измерения положений центров наиболее сильных линий водяного пара в области $8050-9370 \text{ см}^{-1}$ на Фурье-спектрометре с точностью $\sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ проведены в [3]. На внутривибрационном (ВР) лазерном спектрометре с эффективной длиной поглощающего слоя 4000 м зарегистрировано большое количество неизвестных ранее линий поглощения H_2O [2] ($\Delta\nu = 9241-9455 \text{ см}^{-1}$).

Сложность извлечения количественной информации о коэффициенте поглощения в методе ВР-спектроскопии не позволяет с требуемой точностью определить интенсивности линий поглощения. Имеющиеся измерения интенсивностей линий водяного пара в области 1.06 мкм ($\Delta\nu = 9220-9243 \text{ см}^{-1}$) выполнены только при обработке солнечного спектра атмосферы [4] и относятся всего к нескольким линиям.

В данной работе приводятся результаты измерений интенсивностей линий паров H_2O полос $\nu_2 + 2\nu_3$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ на абсорбционном лазерном спектрометре с разрешением $\sim 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, а также результаты обработки полученных экспериментальных значений интенсивностей линий.

Описание эксперимента

Регистрация спектра поглощения паров H_2O производилась на лазерном абсорбционном спектрометре, в котором в качестве источника излучения использовался импульсный кольцевой неодимовый лазер, работающий в режиме непрерывной перестройки частоты излучения [5]. Диапазон непрерывной перестройки частоты за один импульс генерации длительностью 1 мс составлял $\approx 0.7 \text{ см}^{-1}$, мгновенная ширина спектра излучения $\approx 2 \text{ МГц}$. Перестройка частоты излучения от импульса к импульсу и настройка спектрометра на заданную длину волны (с точностью 0.08 см^{-1}) в диапазоне $9250-9500 \text{ см}^{-1}$ осуществлялась поворотом дисперсионной призмы, расположенной в резонаторе лазера.

Для высокочастотных относительных измерений частоты внутри исследуемого контура линии поглощения водяного пара использовался термостатиро-

Таблица 1
Интенсивности линий H_2O в полосах $V=000 \rightarrow V'=012, 111$
($\text{см}^{-1}/\text{мол} \cdot \text{см}^2 \cdot 10^{23}$, $T=296 \text{ K}$)

ν , см^{-1}	V'	$J_{K_A K_C} \rightarrow J'_{K_A K_C}$	$S_{\text{экc}}$	$S_{\text{ж.в}}$	$S [^\circ]$	$S_{\text{расч.}}$
9219.846	012	$4_{14} - 5_{23}$	14.5 [4]	25.5	15.3	14.2 *
9221.877	111	$7_{34} - 8_{53}$	7.96 [4]	14.4	15.3	7.02
9227.689	012	$4_{31} - 5_{42}$	19.6 [4]	35.6	52.7	20 *
9243.08	012	$5_{24} - 6_{33}$	6.51 [4]	12.6	24.8	7.72 *
9251.237	111	$8_{27} - 9_{46}$	7.92 ± 0.28	10.2	10.8	7.22
9257.052	012	$4_{40} - 5_{51}$	16.28 ± 2.08	28.2	49	17
9257.081	012	$4_{41} - 5_{50}$	51.19 ± 2.2	84.7	14.7	51.2
9280.030	012	$6_{34} - 7_{43}$	15.58 ± 1.43	23.8	40.9	16.4
9343.645	111	$6_{51} - 7_{70}$	1.13 ± 0.29	0.57	0.58	1.10
9343.685	111	$6_{52} - 7_{71}$	4.48 ± 0.36	1.72	1.78	3.33
9412.779	012	$7_{16} - 8_{45}$	1.34 ± 0.21	1.38	4.17	1.30

Примечание. * Предсказанные значения.

ванный и герметизированный эталон Фабри—Перо с базой 103.5 мм (область дисперсии $\Delta=0.0483 \text{ см}^{-1}$), который обеспечивал точность 0.002 см^{-1} .

Измерения спектра поглощения производились с помощью многоходовой вакуумной кюветы с длиной оптического хода 287.04 м. Регистрация интенсивностей опорной и прошедшей через многоходовую кювету волн производилась с помощью фотоприемников ФЭУ-28, сигналы с которых поступали на I и II каналы двухлучевого осциллографа С8-2. Одновременно с сигналом опорной волны на дифференциальный вход I канала осциллографа поступали частотные метки, возникающие при непрерывной перестройке частоты излучения лазера. Зарегистрированная на фотопленке информация обрабатывалась затем на измерительном микроскопе: измерялись амплитуды сигналов опорной и прошедшей через кювету волн в зависимости от длины волны, и по закону Бугера вычислялись коэффициенты поглощения $K_i(\nu_i)$ в этих точках. Массивы значений коэффициента поглощения $K_i(\nu_i)$ и соответствующих им частот ν_i обрабатывались на ЭВМ БЭСМ-6. Обработка заключалась в подгонке к экспериментальной зависимости $K_i(\nu_i)$ теоретического выражения для $K(\nu)$, в качестве которого был использован контур Фойгта

$$K(\nu) = \frac{S\Gamma}{\pi\sqrt{\pi}\bar{\nu}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp[-(v/\bar{\nu})^2] dv}{\Gamma^2 + (\omega - \omega_0 - K\nu)^2}, \quad (1)$$

$$\omega = 2\pi\nu, \quad \omega_0 = 2\pi\nu_0, \quad K = \omega_0/C, \quad \bar{\nu} = (2k_B T/m_0)^{1/2}.$$

Здесь ν — текущая частота, ν_0 — центр данной линии поглощения, S — интенсивность, Γ — однородная (ударная) полуширина, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура газа и m_0 — масса поглощающих молекул. Методом наименьших квадратов определялись значения параметров S , Γ , ν_0 , а также доверительные интервалы ΔS , $\Delta \Gamma$ и $\Delta \nu_0$ для 95 %-ного уровня вероятности. Для уверенной статистической обработки отдельной линии оказалось достаточным брать 20—30 точек для каждой экспериментальной реализации контура. Обработка производилась с использованием 2—3 записей с последующим усреднением извлекаемых параметров. При обработке перекрывающихся спектральных линий число экспериментальных точек $K_i(\nu_i)$ удваивалось, и $K(\nu)$ задавалось в виде суммы выражений (1) с независимо меняющимися параметрами. Найденные таким способом интенсивности линий поглощения паров H_2O приведены в табл. 1.

Результаты обработки

Для надежной интерпретации экспериментальных спектров и предсказания новых линий необходимо при расчетах параметров спектральных линий достаточно полно учитывать внутримолекулярные взаимодействия и в первую

очередь наиболее сильные из них колебательно-вращательные (КВ) взаимодействия.

Матричный элемент дипольного момента с учетом регулярного КВ взаимодействия в отсутствие резонансных эффектов в первом приближении теории возмущений записывается в виде [6, 7]

$$|\langle V'R' | M | VR \rangle|^2 = \left(\langle V' | \mu_g | V \rangle + \alpha + \beta m + \gamma \frac{C(K)}{C} \right)^2 L, \quad (2)$$

где $V'R'$, VR — соответственно колебательные и вращательные квантовые числа верхнего и нижнего уровней; α , β , γ — параметры КВ взаимодействия; m , C , $C(K)$ — функции, зависящие от вращательных квантовых чисел; L — сила линий; μ_g — проекция дипольного момента молекулы на молекулярную ось g

$$g \begin{cases} x, & V' = 111, \\ y, & V' = 012. \end{cases}$$

Экспериментальные значения интенсивностей линий поглощения H_2O (18 линий полосы $\nu_2 + 2\nu_3$ и 6 линий полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$), полученные в данной работе, использовались для определения параметров КВ взаимодействия. Поскольку 6 линий полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ недостаточно для надежной статистической обра-

Таблица 2
Параметры матричного элемента дипольного момента *

Полоса	α'	β	γ	N	$\sigma_{\text{экс}}$	$\sigma_{\text{расч}}$
$\nu_2 + 2\nu_3$	$(-2.48 \pm 0.28) \cdot 10^{-4}$	$(-3.4 \pm 0.46) \cdot 10^{-5}$	$(-1.71 \pm 0.21) \cdot 10^{-5}$	18	10	6
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	$(3.24 \pm 0.71) \cdot 10^{-3}$	$(2.43 \pm 0.56) \cdot 10^{-4}$	$(-1.88 \pm 0.15) \cdot 10^{-4}$	12	10—25	14

Примечание. N — число линий, использованных в обработке; $\sigma_{\text{экс}}$, $\sigma_{\text{расч}}$ — соответственно ошибка эксперимента и восстановления; * в круглых скобках наряду с параметрами приведены стандартные отклонения.

ботки, дополнительно использовались данные [4]. Результаты обработки методом наименьших квадратов представлены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что несмотря на сравнительно небольшое количество линий, используемых в обработке, параметры КВ взаимодействия получены с хорошей точностью и ошибка восстановления интенсивностей линий с найденными параметрами $\alpha' \equiv \langle V' | \mu_g | V \rangle + \alpha$, β , γ находится в пределах ошибки эксперимента. Это свидетельствует об удовлетворительности представления матричного элемента дипольного момента в виде (2). Сравнение интенсивностей $S_{\text{расч}}$ линий полос $\nu_2 + 2\nu_3$ и $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ H_2O , вычисленных с использованием параметров α , β и γ с экспериментальными $S_{\text{экс}}$, с рассчитанными по модели жесткого волчка $S_{\text{ж.в.}}$ и опубликованными в [8], приведено в табл. 1. Из таблицы следует, что значения $S_{\text{расч.}}$, полученные с использованием выражения (2), хорошо согласуются с экспериментальными данными, включая и линии, не использованные в обработке. В исследуемых полосах модель жесткого волчка неприменима, поскольку она приводит к ошибке в интенсивностях линий до 100 % и более, что согласуется со средними оценками влияния регулярного КВ взаимодействия на интенсивности линий, приведенными в [9]. Интенсивности некоторых линий полос $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ и $\nu_2 + 2\nu_3$ в [8] отличаются в несколько раз от истинных значений. Параметры α' , β , γ могут быть использованы далее при наличии данных о низших производных дипольного момента μ_g^i , μ_g^{ij} и хорошего силового поля молекулы H_2O для определения третьих производных μ_x^{233} и μ_y^{233} .

Литература

- [1] Swensson J., Benedict W. S., Delbouille L., Roland G. The solar spectrum from $\lambda 7498$ to $\lambda 12016$. A table of measurements and identification. Liege, 1970.
- [2] Лопасов В. П., Сеница Л. Н. — В кн.: Лазерная спектроскопия атмосферных газов. Томск, 1978, с. 61—91.

- [3] Flaud J. M., Camy-Peyret C., Rao N. K. e. a. — J. Mol. Spectr., 1979, v. 75, N 3, p. 339—362.
- [4] Breckinridge J. B., Hall D. N. B. — Solar Phys., 1973, v. 28, N 1, p. 15—21.
- [5] Макогон М. М., Солодов А. М. — Письмо в ЖТФ, 1978, т. 4, в. 6, с. 309—312.
- [6] Войцеховская О. К., Ипполитов И. И., Макушкин Ю. С. — Опт. и спектр., 1973, т. 35, в. 1, с. 42—47.
- [7] Ипполитов И. И., Макушкин Ю. С. — Изв. вузов. Физика, 1970, № 3, с. 101—107.
- [8] McClatchey R. A., Benedict W. S., Clough S. A. e. a. Atmospheric absorption line parameters compilation. AFCRL-TR-0096, 1973, N 434. 80 p.
- [9] Войцеховская О. К., Макушкин Ю. С., Черепанов В. Н. — Изв. вузов. Физика, 1979, № 8, с. 119—121.

Поступило в Редакцию 18 декабря 1983 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины