

ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЛИНИИ ПОГЛОЩЕНИЯ $\lambda_{ij}=398$ мкм ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ВОДЯНОГО ПАРА

В. Я. Рядов и Н. И. Фурашов

Приводятся результаты измерений коэффициента поглощения атмосферных паров воды в области резонанса спектральной линии, соответствующей вращательному переходу $2_{-2}-2_0$. По экспериментальному контуру линии определены ее резонансное волновое число, полуширина и интенсивность: $\nu_{ij}=25.091 \pm 0.003$ см⁻¹, $\Delta\nu_{ij}=0.140 \pm 0.004$ см⁻¹ и $\gamma(\nu_{ij})=1345 \pm 20$ дБ км⁻¹/г м⁻³. Данные соответствуют влажности $\rho=17.5$ г/м³, температуре $T=300^\circ$ К и давлению сухого воздуха $P=735$ мм рт. ст. Проведено сопоставление полученных результатов с теоретическими данными.

Расчеты молекулярного атмосферного поглощения электромагнитных волн широкого диапазона от сантиметровых до инфракрасных ($\lambda \sim 10$ мкм), имеющие важное значение в различных приложениях, требуют знания параметров вращательного спектра молекулы H₂O. К важнейшим из них следует отнести резонансные частоты, ширины и интенсивности спектральных линий.

До настоящего времени были выполнены исследования четырех субмиллиметровых линий: $\lambda_{ij}=1635$ мкм (переход 2_2-3_{-2}) [1-6], $\lambda_{ij}=922$ мкм ($4_{-5}-5_4$) [7, 8], $\lambda_{ij}=788$ мкм (3_1-4_{-3}) [9, 10] и $\lambda_{ij}=538$ мкм ($1_{-1}-1_1$) [4, 11].

Данная работа посвящена исследованию еще более коротковолновой линии поглощения, соответствующей вращательному переходу $2_{-2}-2_0$ с резонансной длиной волны $\lambda_{ij}=398$ мкм. Заметим, что упомянутые выше пять линий дают основной вклад (65—80%) в поглощение в атмосферных окнах прозрачности диапазона $\lambda > 0.4$ мм.

Аппаратура и методика измерений

Линия $\lambda_{ij}=398$ мкм принадлежит к числу сильных и изолированных: для нее на частотах, близких к резонансной, вклад в поглощение крыльев остальных линий при нормальных атмосферных условиях пренебрежимо мал ($\sim 0.2\%$ на резонансной частоте). Благодаря этому из эксперимента может быть непосредственно получен истинный контур данной линии.

С этой целью были проведены абсолютные измерения коэффициента поглощения атмосферного водяного пара на фиксированных волнах участка $\lambda=395 \div 402$ мкм на лабораторной установке (рис. 1). Высокое спектральное разрешение и большая величина отношения сигнал/шум обеспечивались применением в качестве источника излучения лампы обратной волны (ЛОВ) [12]. Приемником сигналов служил пневматический детектор ОАП-4. В схеме использовано внеосевое эллиптическое зеркало 4, один из фокусов которого совмещен с раскрывом волновода ЛОВ, а другой — с приемной площадкой ОАП-4. Длина оптического пути в воздухе составляла $L_1=90$ см.

Для целей калибровки измерительной аппаратуры — учета изменений уровня излучаемой мощности ЛОВ и чувствительности приемного тракта — в установке использовался еще один приемный канал также с индикатором ОАП-4 З. Сигнал на приемник 3 поступал после отражения от металлизированной поверхности стеклянного полудиска модулятора 2. Оптический путь в воздухе в этом канале составлял $L_2=7$ см.

Процедура измерений сводилась к следующему. При автоматическом изменении длины волны излучения ЛОВ на лентах самописцев регистрировались основной сигнал $I_1(\lambda)$ с приемника 5 и вспомогательный — $I_2(\lambda)$ с приемника 3. В выбранных фиксированных точках диапазона на лентах самописцев одновременно наносились также метки, с помощью которых каждому сигналу $I_1(\lambda_i)$ можно было сопоставить соответствующий сигнал $I_2(\lambda_i)$. До и после записи сигналов в области резонанса исследуемой линии ЛОВ перестраивалась на другой участок диапазона, соответствующий окну прозрачности с центром $\lambda=450$ мкм, и регистрировались калибровочные сигналы I_{1k} и I_{2k} приемников 5 и 3.

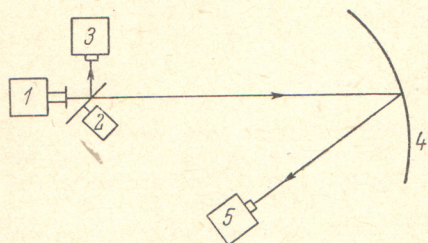


Рис. 1. Схема измерительной установки.

1 — ЛОВ, 2 — модулятор, 3, 5 — приемники ОАП-4, 4 — эллиптическое зеркало размером 300×300 мм² ($F_1=300$ мм, $F_2=600$ мм).

Нетрудно показать, что для описываемой схемы измерений на каждой выбранной волне λ_i имеет место соотношение

$$\ln I = a - (\gamma - \gamma_k)(L_1 - L_2)\rho, \quad (1)$$

где $I = (I_1/I_2)$ (I_{2k}/I_{1k}), a — некоторый постоянный коэффициент, не зависящий ни от уровня излучаемой мощности, ни от чувствительности приемников, γ и γ_k — коэффициенты поглощения, отнесенные к единичной плотности (т. е. на 1 г/м³) паров H₂O соответственно на волнах, на которых изме-

ряются сигналы I_1 , I_2 и I_{1k} , I_{2k} . ρ — абсолютная влажность воздуха. Таким образом, измерив указанные выше четыре сигнала при различных значениях ρ , по наклону прямой, аппроксимирующей экспериментальную зависимость $\ln I(\rho)$ (см. примеры рис. 2), можем найти величину $(\gamma - \gamma_k)$. Далее мы воспользовались экспериментальным значением γ_k согласно измерениям [13]. Заметим, что ввиду малого поглощения в окне $\lambda=450$ мкм для всех длин волн, где выполнялись измерения, $\gamma_k \ll \gamma$ ($\gamma_k/\gamma=0.006 \div 0.036$). Поэтому неточность задания γ_k не может привести к существенной ошибке в величине γ .

Необходимо отметить, что вследствие самоуширения линий H₂O величина γ не является постоянной, а, вообще говоря, зависит от парциального давления водяного пара. Поэтому найденные из эксперимента указанные выше способом значения γ во избежание систематической ошибки должны быть отнесены к некоторой определенной влажности ρ^* , причем, как указывалось в [9], $\rho^*=2\rho_{cp}$, где ρ_{cp} — среднее значение в интервале изменения ρ .

Изменение абсолютной влажности воздуха осуществлялось искусственным путем в интервале от 2 до 15 г/м³. При этом температура воздуха поддерживалась в пределах $27 \pm 2^\circ$ С. Влажность измерялась тремя аспирационными психрометрами, которые размещались вблизи установки.

Длина волны измерялась с точностью около 0.015% интерферометром Фабри—Перо с отражателями в виде проволочных решеток.

Результаты измерений

На рис. 3 кружками представлены измеренные коэффициенты поглощения γ атмосферного водяного пара. Они соответствуют $\rho=17.5$ г/м³, $T=300^\circ$ К, $P=735$ мм рт. ст. (P — давление сухого воздуха). Средне-

квадратичная погрешность измеренных значений γ составляет $1 \div 1.5\%$ на частотах вблизи центра линии и не превышает 4% в ее крыльях.

Для отыскания по экспериментальным данным контура линии и ее параметров мы воспользовались выражением, описывающим форму изолированной спектральной линии [14, 15]

$$\gamma(\nu) = \frac{4\gamma(\nu_{ij})\nu^2\Delta\nu_{ij}^2}{(\nu^2 - \nu_{ij}^2)^2 + 4\nu^2\Delta\nu_{ij}^2}, \quad (2)$$

где ν_{ij} — резонансное волновое число, $\Delta\nu_{ij}$ — полуширина линии. Изменяя в этой аппроксимирующей функции параметры ν_{ij} , $\Delta\nu_{ij}$ и $\gamma(\nu_{ij})$,

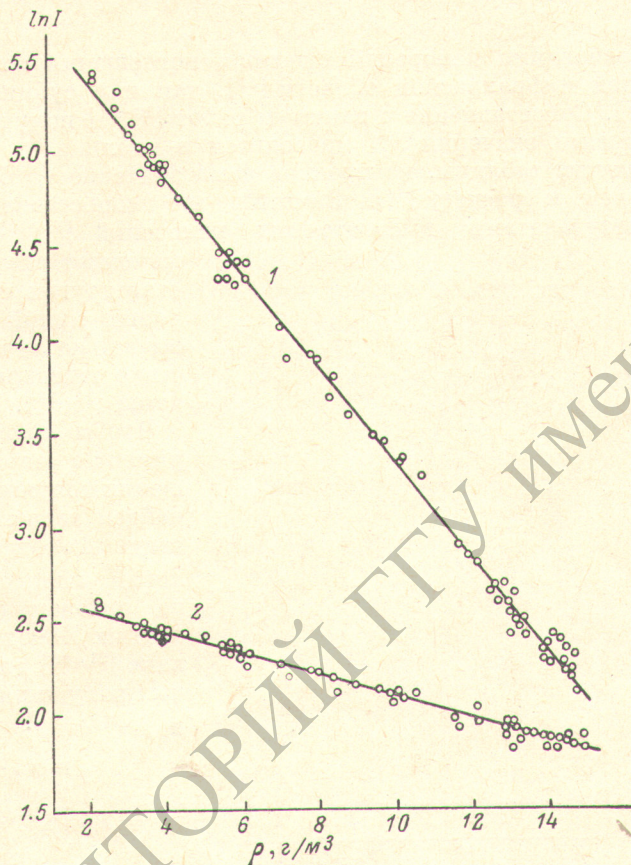


Рис. 2. Экспериментальные зависимости сигнала от влажности воздуха.

1 — на резонансной частоте, 2 — в крыле линии ($\lambda \approx 395$ мкм).

можно найти такую кривую (рис. 3), которая наилучшим образом описывает полученное в эксперименте спектральное распределение $\gamma(\lambda)$. Оказалось, что при этом $\nu_{ij} = 25.091 \pm 0.003$ см⁻¹; $\Delta\nu_{ij} = 0.110 \pm 0.004$ см⁻¹; $\gamma(\nu_{ij}) = 1345 \pm 20$ дБ км⁻¹/г м⁻³. Ошибки значений ν_{ij} , $\Delta\nu_{ij}$ и $\gamma(\nu_{ij})$ оценивались как по среднеквадратичному отклонению точек от аппроксимирующей кривой, так и путем сравнения хода экспериментальных точек с кривыми, построенными при различных значениях искомых параметров.

Проведем сопоставление полученных результатов с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными.

Известно, что наиболее полную схему энергетических вращательных уровней молекулы Н₂О дали в 1952 г. Бенедикт, Классен и Шоу [16]. В последнее время были предприняты попытки [17, 18] уточнить дан-

$\nu_{ij}, \text{см}^{-1}$	Литература	Примечания
25.11	[16]	Значение определено по термам, найденным из измеренных спектров поглощения в области 4.5—13 мкм
25.082	[18]	По термам, найденным из измерений в участке 2.5—3 мкм
25.085 ± 0.003	[17]	Непосредственно по спектру поглощения из измерений в области 5—125 см^{-1}
25.091 ± 0.003	Настоящие измерения	

ные [16] на основании измерений спектров поглощения водяного пара как в ближней инфракрасной области [18], так и в субмиллиметровом диапазоне [17]. Сопоставление с данными работ [16–18] полученного в нашем эксперименте значения ν_{ij} проводится в таблице.

Как следует из таблицы, измеренное нами значение ν_{ij} ближе к данным [17–18], чем к расчету [16]. Заметим, что сопоставление данных [16–18] с результатами высокоточных измерений [1, 19, 20] радиометодами резонансных частот других субмиллиметровых линий также указывает на лучшее соответствие эксперименту расчетов [17, 18].

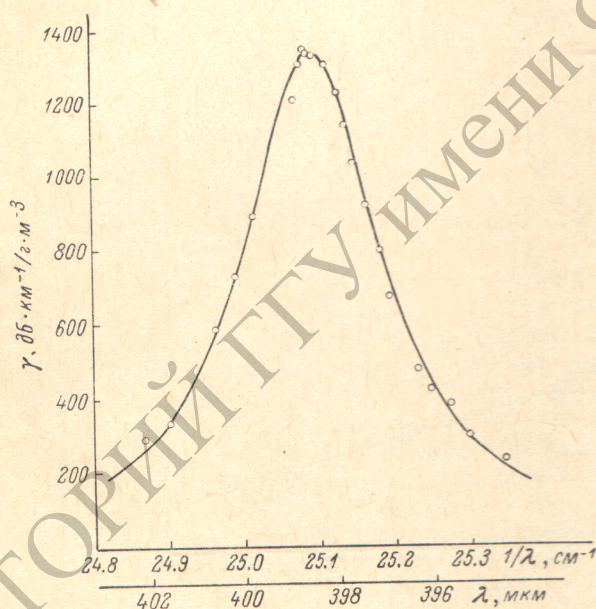


Рис. 3. Экспериментальный контур линии поглощения атмосферного водяного пара $\lambda_{ij}=398$ мкм.

$=300^\circ \text{K}$, то температурные зависимости парциальных ширин в (3) опущены. Учитывая, что $P_{\text{H}_2\text{O}}=3.46 \cdot 10^{-3} T^p$ мм рт. ст. [23], для указанных выше значений ρ , T и P получаем $\Delta \nu_{ij}^{\text{H}_2\text{O}-\text{возд.}}=0.1121 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, измеренное значение $\Delta \nu_{ij}=0.110 \text{ см}^{-1}$ находится в весьма хорошем согласии с теоретическим.

Остановимся теперь на вопросе об интегральной интенсивности (силе) линии. Как известно, для форм-фактора (2) сила линии $S_{ij}=\pi \gamma(\nu_{ij}) \Delta \nu_{ij}$. В соответствии с измеренными $\gamma(\nu_{ij})$ и $\Delta \nu_{ij}$ экспериментальное значение $S_{ij}=1070 \pm 40 \text{ см г}^{-1}$. Для сравнения найдем теоретическое значение S_{ij} . Согласно [24],

$$S_{ij}=\pi \frac{4.435 \cdot 10^{39} \rho_{ij} \nu_{ij}^2}{G(T) \lambda_{ij}} \left| e^{-\nu_{ij} \frac{hc}{kT}} - e^{-\nu_{ij} \frac{hc}{kT}} \right| \text{ см г}^{-1}. \quad (4)$$

Здесь β_{ij} и μ_{ij} — сила осциллятора и дипольный момент молекулы H_2O для ij -перехода, $G(T)$ — статистическая сумма по вращательным состояниям, ν_i и ν_j — энергетические термы i - и j -состояний. В качестве величины μ_{ij} примем полученное в [19] для трех длинноволновых ($\lambda_{ij} > 700$ мкм) переходов значение $\mu_0 = 1.884 \cdot 10^{-18}$ CGSE. Силу осциллятора β_{ij} найдем на основании табличных данных для матричных элементов направляющих косинусов, рассчитанных для жесткого асимметричного волчка [25]. Для коэффициента асимметрии молекулы H_2O $\kappa = -0.4377$ имеем $\beta_{ij} = 2.075$. Значение функции $G(T)$ может быть определено по аппроксимационной формуле, полученной в [26]¹ для интервала температур $230 \div 800^\circ \text{K}$

$$G(T) = 3.4264 \cdot 10^{-2} T^{3/2}. \quad (5)$$

Значения энергетических термов возьмем из работы [18].

В результате получаем, что теоретическая сила линии $S_{ij} = 1173 \text{ см г}^{-1}$. Таким образом, эксперимент дает для величины S_{ij} примерно на 9% меньшее значение. Если это небольшое отличие не связано с неучтенной систематической погрешностью измерений, то оно, возможно, обусловлено неучетом центробежного возмущения молекулы H_2O (в отношении величин β_{ij} и μ_{ij}) при отыскании теоретического значения S_{ij} .

Авторы благодарят В. И. Аникина, содействовавшего подготовке эксперимента, А. В. Поварова, Ю. Н. Тихомирова, Н. И. Шашкина за помощь при проведении и обработке измерений и С. А. Жевакина за полезное обсуждение результатов и просмотр рукописи.

Литература

- [1] J. R. Rusk. J. Chem. Phys., 42, 493, 1965.
- [2] Ю. А. Дрягин, А. Г. Кисляков, Л. М. Кукин, А. И. Наумов, Л. И. Федосеев. Изв. вузов, радиофизика, 9, 1078, 1966.
- [3] L. Frenkel, D. Woods. Proc. IEEE, 54, 498, 1966.
- [4] В. Я. Рядов, Н. И. Фурашов. Докл. на VIII Всес. конф. по распространению радиоволн, Ашхабад, 14–20 апреля 1967.
- [5] Ю. И. Малышенко. Укр. физ. ж., 12, 1317, 1967.
- [6] C. O. Hemmi, A. W. Stratton. Radio Science, 4, 9, 1969.
- [7] В. Я. Рядов, Н. И. Фурашов. Изв. вузов, радиофизика, 9, 1073, 1966.
- [8] А. В. Соколов, Л. И. Строганов, Е. В. Сухонин. Докл. на VIII Всесоюз. конф. по распространению радиоволн, Ашхабад, 14–20 апреля 1967.
- [9] В. Я. Рядов, Н. И. Фурашов. Опт. и спектр., 24, 186, 1968.
- [10] J. E. Pearson, D. T. Llewellyn-Jones, R. J. Knight. Infrared Phys., 9, 53, 1969.
- [11] J. A. Bastin, A. A. Gear, G. O. Jones, H. J. T. Smith, P. J. Wright. Proc. Roy. Soc., ser. A, 278, 543, 1964.
- [12] М. Б. Голант, З. Т. Алексеенко, З. С. Короткова, Л. А. Лункина, А. А. Негирев, О. П. Петрова, Т. Б. Реброва, В. С. Савельев. ПТЭ, № 3, 231, 1969.
- [13] В. Я. Рядов, Г. А. Шаронов. Радиотехника и электроника, 11, 1037, 1966.
- [14] G. E. Uhlenbeck, C. S. Wang Chang. Proc. Sympos. Transport processes in statistical mechanics. Brussels, August 1956, Interscience publishers, 1958.
- [15] С. А. Жевакин, Г. М. Стрелков. Матер. XV совещ. по спектр., 3, 39. Изд. ВИНТИ АН СССР, М., 1965.
- [16] W. S. Benedict, H. H. Claassen, J. H. Shaw. J. Res. NBS, 49, 91, 1952.

¹ Расчеты значений $G(T)$ в [26] выполнялись до $J=12$ при значениях термов, согласно [16]. Их отличие от известных данных Эльзассера [27] составляет $\sim 1\%$.

- [17] R. T. Hall, J. M. Dowling. J. Chem. Phys., 47, 2454, 1967.
[18] P. E. Fraley, K. N. Rao. J. Molec. Spectr., 29, 348, 1969.
[19] M. Lichtenstein, V. E. Derr, J. J. Gallagher. J. Mol. Spectr., 20, 391, 1966.
[20] D. A. Stephenson, R. G. Strauch. J. Molec. Spectr., 35, 494, 1970.
[21] W. S. Benedict, L. D. Kaplan. J. Chem. Phys., 30, 388, 1959.
[22] W. S. Benedict, L. D. Kaplan. JQSRT, 4, 453, 1964.
[23] А. Х. Хргиан. Физика атмосферы. Физматгиз, М., 1958.
[24] С. А. Жевакин, А. П. Наумов. Изв. вузов, радиофизика, 6, 874, 1963.
[25] R. H. Schwendeman, V. W. Laurie. Tables of line strengths, Pergamon Press, 1956.
[26] А. П. Наумов. Канд. дисс., Гос. унив., Горький, 1968.
[27] W. M. Elsasser. Astrophys. J., 87, 497, 1938.

Поступило в Редакцию 14 марта 1972 г.