

Проблема поглощения водяного пара в УФ-области спектра

М.М. Макогон, Ю.Н. Пономарев, Б.А. Тихомиров*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 2.02.2012 г.

Представлен обзор известных данных и результатов экспериментов, выполненных авторами, который показал, что проблема природы поглощения УФ-радиации атмосферным водяным паром еще не решена. Для целого ряда задач атмосферной оптики не удается предложить достаточно надежную модель для описания вклада атмосферного H_2O в ослабление УФ-излучения при его распространении в атмосфере и для анализа данных, полученных с помощью приборов, контролирующих газовый состав атмосферы. Обоснована необходимость проведения дополнительных экспериментов по измерению спектральной зависимости сечения поглощения водяного пара в области 200–400 нм.

Ключевые слова: поглощение водяного пара, УФ-диапазон, озон; H_2O absorption, UV range, ozone.

В ближнем УФ-диапазоне (200–400 нм) спектра основным поглощающим газом является O_3 , меньший вклад в поглощение вносят NO_2 , SO_2 , O_2 , H_2O и другие газы. Вместе с этим изучение спектральных характеристик водяного пара в ближнем УФ-диапазоне актуально по следующим обстоятельствам.

1. Практически все оптические приборы, регистрирующие общее содержание озона (ОСО) в атмосфере, работают по одной схеме (см., например, [1]): измеряется ослабление солнечной радиации в специально подобранных по спектру озона спектральных диапазонах. Наибольшее число приборов работает в ближней УФ-области (305–340 нм, полосы Хиггинса поглощения озона). Поскольку дополнительное ослабление водяным паром не учитывается, то выдаваемые результаты являются завышенными. Степень этого завышения может быть установлена по спектру поглощения H_2O . Проведенный анализ [2] показал, что для набора стандартных длин волн и разных моделей атмосферы (тропики, лето и зима средних широт, субарктические лето и зима) величина поправок может составлять от 3 до 176 е.Д. при среднем ОСО 370 единиц.

Было выявлено [3, 4], что на показаниях озонметров локального действия сказывается величина влажности измеряемой воздушной смеси. Это влияние авторы «списывают» на осаждение влаги на оптических компонентах приборов (не подтвержденное экспериментально), так как априори ошибочно считают, что водяной пар не поглощает излучение ртутной лампы с длиной волны 254 нм.

2. Ближний УФ-диапазон начинают использовать для зондирования различных химических со-

единений лидарами, основанными на методах комбинационного рассеяния и лазерно-индуцированной флуоресценции. Для корректного «разделения» спектров и определения концентрации отдельных газов необходимо [5] весьма точно знать пропускание атмосферы. Простые модели ослабления УФ-излучения [6], учитывающие вклад аэрозоля, молекулярного рассеяния и поглощения кислородом и озоном, не обеспечивают желаемую точность.

Флуоресценция водяного пара, зарегистрированная в области 250–400 нм [7], будет ограничивать пороговую чувствительность таких лидаров, поэтому учет влияния атмосферного водяного пара является необходимым.

3. Расчеты радиационных потоков в ближней УФ-области спектра с использованием таких современных кодов, как DISORT [8], libRadtran [9], MODTRAN [10], SCIATRAN [11] и др., не учитывают присутствие в атмосфере водяного пара, которое может быть [12] заметным фактором ослабления солнечного излучения.

Предполагаемый вклад H_2O в ослабление УФ-радиации на приземных трассах составляет на длине волны 310 нм около 3% от общей величины коэффициента ослабления [13], что заметно выше погрешности измерений спектральной прозрачности атмосферы, не превышающей 1% в области 310 нм и 0,2% в области 400 нм [14].

Измерения коэффициентов поглощения водяного пара в спектральной области 106–205 нм (область электронных переходов в H_2O) в течение многих лет ограничивались работами [15–20]. Обобщение [21] экспериментальных данных по диапазону 100–200 нм, выполненное в [21], показало большое различие сечений, увеличивающееся с ростом длины волны. С конца 1990-х гг. интерес к экспериментальному изучению спектра поглощения паров воды значительно вырос (см. [22–32]).

* Михаил Мордухович Макогон (mmm@asd.iao.ru); Юрий Николаевич Пономарев (yuron@iao.ru); Борис Александрович Тихомиров (bat@iao.ru).

Различие измеренных сечений уменьшилось, но получить согласованные значения не удалось: даже в рекомендованных современными базами данных [33–36] спектральные зависимости сечений поглощения в хорошо изученной области спектра с достаточным большим поглощением могут отличаться на 30%.

В области 200–400 нм неоднократно изучалось поглощение как «легкой», так и «тяжелой» жидкой воды. Измерения [37–40] демонстрируют поглощение в области длин волн более 240 нм, что не согласуется с [41], причем в интервале 240–410 нм величина ослабления в «легкой» воде более чем в 2 раза [38], а в «тяжелой» более чем в 4 раза [40] превышает потери за счет рэлеевского рассеяния. До настоящего времени в явном виде объяснение этому факту не дано. Следует отметить, что в области длин волн более 190 нм спектральная зависимость поглощения паров воды также отклоняется от экспоненциального закона, достигая при 198 нм порядка величины [31].

Впервые излучение атмосферы в области длин волн 200–300 нм было обнаружено в 1980 г. [42] в ходе изучения комбинационного рассеяния света малыми составляющими атмосферы при их возбуждении лазерным излучением ближнего УФ-диапазона; величина излучения коррелировала с влажностью атмосферы и состоянием осадков. Прямые измерения в искусственных смесях [43] показали, что обнаруженные ранее сигналы обусловлены водяным паром. Экспериментальные исследования, выполненные в Институте оптики атмосферы СО РАН [7, 44–55], позволили получить обширную, но противоречивую информацию о поглощении и флуоресценции водяного пара в диапазоне 213–425 нм. Проведенные оценочные расчеты [56, 57] не дали объяснения экспериментов.

Флуоресцирующим объектом в описанных исследованиях могут быть не только молекула H_2O или ее фотохимические производные, но и ее комплексы. В работах [58, 59] показано, что у димеров $(\text{H}_2\text{O})_2$ или более сложных комплексов $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2–6$) 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. В то же время из [60] следует, что у димера воды имеется область поглощения, простирающаяся от 190 (граница полосы поглощения мономера) до 260 нм.

Анализ работ по спектрам водяного пара в ближнем УФ-диапазоне, выполненных до 2000 г., проведен в [61]. Выявлены противоречия в полученных значениях коэффициентов поглощения и его спектральном ходе. Вместе с тем все экспериментальные результаты явно демонстрируют наличие взаимодействия УФ-излучения в диапазоне 200–300 нм с водяным паром.

Нам представляют важными также результаты следующих экспериментов, подтверждающих взаимодействие водяного пара с излучением ближнего УФ-диапазона. В [62] изучались процессы сорбции-десорбции водяного пара с поверхности

льда, и было обнаружено, что облучение образца на длине волны 193 нм (край электронной полосы поглощения водяного пара) изменяет константы реакций. В [63, 64] получены противоречивые данные о влиянии УФ-излучения в интервале длин волн 240–400 нм на поглощение субмиллиметровых волн в парах воды.

Измерения спектра поглощения водяного пара с использованием Фурье-спектрометра и многоходовой кюветы, выполненные в диапазоне 26000–13000 см^{-1} [65], позволили обнаружить много неизвестных ранее линий, соответствующих полиадам с квантовым числом несимметричного валентного колебания от 4 до 8. В результате обработки [66] более 15 000 линий приписано переходам, относящимся к более чем 150 возбужденным колебательным состояниям H_2^{16}O . Недавно [67, 68] путем каскадного возбуждения молекулы H_2^{16}O излучением трех лазеров были экспериментально исследованы состояния с квантовым числом изгибного колебания до 19, расположенные всего на 20 см^{-1} ниже энергии диссоциации. Прямые наблюдения поглощения на переходах молекул H_2O из основного состояния в возбужденные состояния, находящиеся немного ниже порога диссоциации, и данные о сечениях поглощения на этих переходах отсутствуют.

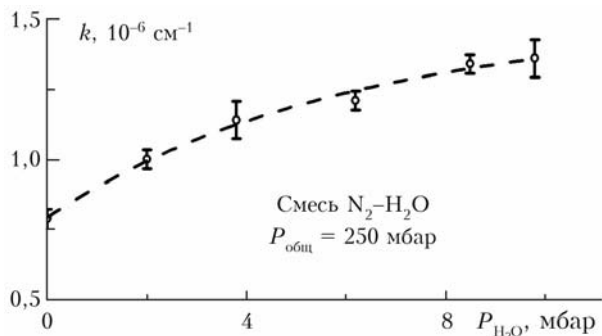
Неполнота и противоречивость имеющейся информации послужили основанием для возобновления экспериментальных исследований. В 2011 г. был проведен цикл измерений [69] поглощения импульсного излучения с длиной волны 266 нм водяным паром и его смесями с азотом, кислородом и воздухом. Длительность импульсов 4-й гармоники YAG-лазера (модель LS-2134U, Lotis III, Минск, Беларусь) составляла 7 нс, диаметр лазерного пучка был около 5 мм, интенсивность излучения путем фокусировки изменялась в широком диапазоне. В эксперименте использовался оптико-акустический (ОА) детектор с временным разрешением сигналов [70], методика измерений была такой же, как и в работе [71].

Исследования показали заметное увеличение амплитуды ОА-сигнала с ростом содержания H_2O и выявили сильную зависимость поглощения от сорта буферного газа и его давления, на что раньше обращалось недостаточное внимание (подробный анализ результатов будет опубликован позднее в журнале «Оптика атмосферы и океана»).

В частности, на рисунке представлена зависимость коэффициента поглощения k в смесях водяного пара с азотом (99,996%) при общем давлении 250 мбар от парциального давления водяного пара (при расчете k использовалось значение чувствительности ОА-детектора $\alpha = 10^7 \text{ В} \cdot \text{см} \cdot \text{Дж}^{-1}$ [71]).

Видно, что добавление водяного пара ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 8,5 \text{ мбар}$) к чистому азоту приводит к увеличению коэффициента поглощения на величину $\Delta k \approx 0,56 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$, что соответствует значению $\Delta k / P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,66 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1} \cdot \text{мбар}^{-1}$, практически совпадающему с данными работы [46]: $\Delta k / P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,67 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1} \times \text{мбар}^{-1}$. Однако концентрационная зависимость

выглядит нелинейной. Кроме того, большое поглощение наблюдается в чистом азоте.



Зависимость коэффициента поглощения смеси водяного пара с азотом от давления водяного пара

Из всего изложенного выше следует, что законченное физическое представление о природе обсуждаемого поглощения водяного пара в ближней ультрафиолетовой области и, соответственно, теоретическое описание спектра в настоящее время отсутствуют. Имеющихся экспериментальных данных и модельных представлений недостаточно для исчерпывающего объяснения природы наблюдаемого поглощения и последующей флуоресценции. Соответственно, не может быть выполнена аппроксимация разрозненных результатов на весь диапазон изменения давления, температуры и влажности атмосферы, а также корректно учтено влияние атмосферного водяного пара на защитные свойства атмосферы и работу различных устройств. Именно поэтому необходимо проведение дополнительных экспериментов в первую очередь по измерению спектральной зависимости сечения поглощения водяного пара в области 200–400 нм.

Работа частично поддержана из средств проекта «Влияние поглощения УФ-излучения атмосферным водяным паром на радиационный баланс планет» Программы 22 Президиума РАН «Фундаментальные проблемы исследований и освоения Солнечной системы».

1. Красовский А.Н., Людчик А.М., Неверович Л.Ч., Турьшев Л.Н., Вартанян В.А., Долгий С.В., Климов Ю.А. УФ-спектрометр-озонметр «Пион»: методика измерений и результаты сравнительных испытаний // Оптика атмосфер. и океана. 1992. Т. 5, № 5. С. 504–508.
2. Макогон М.М., Несмелова Л.И., Родимова О.Б. О влиянии поглощения атмосферного водяного пара на определение общего содержания озона в УФ-диапазоне // Оптика атмосфер. и океана. 2003. Т. 16, № 11. С. 976–980.
3. McElroy F., Mikel D., Nees M. Determination of ozone by ultraviolet analysis. A New Method for Volume II, Ambient Air Specific Methods, Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems. Ventura County APCD. Ventura. 1997. 47 p.
4. Wilson K.L., Birks J.W. Mechanism and Elimination of a Water Vapor Interference in the Measurement of Ozone by UV Absorbance // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40, N 20. P. 6361–6367.

5. Rosen D.L., Gillespie J.B. Atmospheric extinction effect on analysis of UV fluorescence signatures // Appl. Opt. 1989. V. 28, N 19. P. 4260–4261.
6. Patterson E.M., Gillespie J.B. Simplified ultraviolet and visible wavelength atmospheric propagation model // Appl. Opt. 1989. V. 28, N 3. P. 425–429.
7. Климкин В.М., Федорищев В.Н. Лазерно-индуцированная континуальная полоса флуоресценции атмосферы // Оптика атмосфер. 1988. Т. 1, № 7. С. 72–76.
8. Stamnes K., Tsay S.C., Wiscombe W., Jayaweera K. Numerically stable algorithm for discrete-ordinate-method radiative transfer in multiple scattering and emitting layered media // Appl. Opt. 1988. V. 27, N 12. P. 2502–2509.
9. Mayer B., Kylling A. Technical note: The libRadtran software package for radiative transfer calculations – description and examples of use // Atmos. Chem. and Phys. 2005. V. 5, N 2. P. 1855–1877.
10. Berk A., Bernstein L.S., Anderson G.P., Acharya P.K., Robertson D.C., Chetwynd J.H., Adler-Golden S.M. MODTRAN cloud and multiple scattering upgrades with application to AVIRIS // Remote Sens. of Environ. 1998. V. 65, N 3. P. 367–375.
11. Rozanov A., Rozanov V., Buchwitz M., Kokhanovsky A., Burrows J.P. SCIATRAN 2.0-A new radiative transfer model for geophysical applications in the 175–2400 nm spectral region // Adv. in Space Res. 2005. V. 36, N 5. P. 1015–1019.
12. Hopfield J.J. The Absorption Spectrum of the Water Vapor between 900 and 2000 Angstroms // Phys. Rev. 1950. V. 77, N 4. P. 560–572.
13. Борисова Н.Ф., Осипов В.М. Ослабление УФ-радиации на атмосферных трассах // Оптика атмосфер. и океана. 1998. Т. 11, № 5. С. 440–444.
14. Бурлаков-Васильев К.А., Васильева И.Э. Спектральная прозрачность земной атмосферы в области ближнего ультрафиолета // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 1992. Т. 28, № 12. С. 1170–1175.
15. Granath L.P. The absorption of ultra-violet light by oxygen, water vapor and quartz // Phys. Review. 1929. V. 34, N 7. P. 1045–1048.
16. Watabene K., Zelickoff M. Absorption Coefficients of Water in the Vacuum Ultraviolet // Opt. Soc. Amer. 1953. V. 43, N 9. P. 753–755.
17. Thompson B.A., Harchek P., Reeves R.R.Jr. Ultraviolet Absorption Coefficients of CO₂, CO, O₂, H₂O, N₂O, NH₃, NO, SO₂ and CH₄ between 1850 and 4000 Å // Geophys. Res. 1963. V. 68, N 24. P. 6431–6436.
18. Laufer A.H., McNesby J.R. Deuterium isotope effect in vacuum-ultraviolet absorption coefficients of water and methane // Can. J. Chem. 1965. V. 43, N 12. P. 3487–3490.
19. Schurgers M., Welge K.H. Absorptionskoeffizient von H₂O₂ und N₂H₄ zwischen 1200 und 2000 Å // Z. Naturforsch. 1968. V. 23A. P. 1508–1510.
20. 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, N 1. P. 190–197.
21. Hudson R.D. Absorption Cross Sections of Stratospheric Molecules // Can. J. Chem. 1974. V. 52, N 8. P. 1465–1478.
22. Yoshino K., Esmond J.R., Parkinson W.H., Ito K., Matsui T. Absorption cross section measurements of water vapor in the wavelength region 120 to 188 nm // Chem. Phys. 1996. V. 211, N 1–3. P. 387–391.
23. Yoshino K., Esmond J.R., Parkinson W.H., Ito K., Matsui T. Erratum: Absorption cross section measurements of water vapor in the wavelength region 120 nm to 188 nm // Chem. Phys. 1997. V. 215. P. 429–430.

24. Cantrell C.A., Zimmer A., Tyndall G.S. Absorption cross-sections for water vapor from 183 nm to 193 nm // *Geophys. Res. Lett.* 1997. V. 24, N 17. P. 2195–2198.
25. Lanzendorff E.J., Hanisco T.F., Donahue N.M., Wennberg P.O. Comment on «The measurement of tropospheric OH radicals...» by Hofzumahaus et al. and «Intercomparison of tropospheric OH radical measurements...» by Brauers et al. // *Geophys. Res. Lett.* 1997. V. 24, N 23. P. 3037–3038.
26. Hofzumahaus A., Brauers T., Aschmutat U., Brandenburger U., Dorn H.-P., Hausmann M., Holland F., Plass-Dulmer C., Sedlacek M., Weber M., Ehhalt D.H. Reply to Comment by Lanzendorff et al. // *Geophys. Res. Lett.* 1997. V. 24, N 23. P. 3039–3040.
27. Creasey D.J., Heard D.E., Lee J.D. Absorption cross-section measurements of water vapour and oxygen at 185 nm. Implications for the calibration of field instruments to measure OH, HO₂ and RO₂ radicals // *Geophys. Res. Lett.* 2000. V. 27, N 11. P. 1651–1654.
28. Chung C.-Y., Chew E.P., Cheng B.-M., Bahou M., Lee Y.-P. Temperature dependence of absorption cross-section of H₂O, HOD, and D₂O in the spectral region 140–193 nm // *Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. A.* 2001. V. 467, part 2. P. 1572–1576.
29. Schulz C., Jeffries J.B., Davidson D.F., Koch J.D., Wolfrum J., Hanson R.K. Impact of UV absorption by CO₂ and H₂O on NO LIF in high-pressure combustion applications // *Proc. of the Combustion Institute.* 2002. V. 29, N 2. P. 2735–2742.
30. Mota R., Parafita R., Giuliani A., Hubin-Franskin M.-J., Lourenco J.M.C., Garcia G., Hoffmann S.V., Mason N.J., Ribeiro P.A., Raposo M., Lima-Vieira P. Water VUV electronic state spectroscopy by synchrotron radiation // *Chemical Physics Letters.* 2005. V. 416, N 1–3. P. 152–159.
31. Parkinson W.H., Yoshino K. Absorption cross-section measurements of water vapor in the wavelength region 181–199 nm // *Chem. Phys.* 2003. V. 294, N 1. P. 31–35.
32. Bernath P.F. The spectroscopy of water vapour: Experiment, theory and applications // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4, N 4. P. 1501–1509.
33. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies.* Evaluation Number 12. Pasadena. NASA. JPL Publication 97-4. 278 p.
34. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies.* Evaluation Number 14. Pasadena. NASA. JPL Publication 02-25. 334 p.
35. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies.* Evaluation Number 15. Pasadena. NASA. JPL Publication 06-2. 523 p.
36. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation – Data Sheet PHOx1 // <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>
37. Романов Н.П., Шуклин В.С. Спектр поглощения жидкой воды при $\lambda = 180\text{--}500$ нм // *Ж. прикл. спектроскопии.* 1984. Т. 41, № 4. С. 647–652.
38. Quickenden T.I., Irvin J.A. The ultraviolet absorption spectrum of liquid water // *Chem. Phys.* 1980. V. 72, N 8. P. 4416–4428.
39. Litjens R.A.J., Quickenden T.I., Freeman C.G. Visible and near-ultraviolet absorption spectrum of liquid water // *Appl. Opt.* 1999. V. 38, N 7. P. 1216–1223.
40. Boivin L.P., Davidson W.F., Storey R.S., Sinclair D., Earle E.D. Determination of the attenuation coefficients of visible and ultraviolet radiation in heavy water // *Appl. Opt.* 1986. V. 25, N 6. P. 877–882.
41. Романов Н.П., Шуклин В.С. Спектр поглощения жидкой воды при $\lambda = 180\text{--}500$ нм // VIII Всесоюз. симпоз. по лазерному и акустическому зондированию атмосферы: Тезисы докл. Ч. I. Томск: ИОА СО АН СССР, 1984. С. 215–217.
42. Вайнер Ю.Г., Малявкин Л.П., Назаров П.М. Дистанционный контроль газовых выбросов методом комбинационного рассеяния света // *Метеорол. и гидрол.* 1980. № 12. С. 39–47.
43. Булдаков М.А., Ипполитов И.И., Клишкин В.М., Матросов И.И., Митченков В.М. Рассеяние излучения 248,5 нм основными газовыми составляющими атмосферы в области спектра 250–283 нм // VIII Всесоюз. симпоз. по лазерному и акустическому зондированию атмосферы: Тезисы докл. Ч. I. Томск: ИОА СО АН СССР, 1984. С. 338–340.
44. Кармазин С.Е., Клишкин В.М., Лукьяненко С.Ф., Макогон М.М., Потапкин И.Н., Федорищев В.Н., Цветков А.Л. Исследование флуоресцентных свойств газовых компонент атмосферы // IX Всесоюз. симпоз. по молекулярной спектроскопии высокого разрешения. Тезисы докл. Томск: ИОА СО АН СССР, 1989. С. 50.
45. Kapitanov 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.
46. 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. Sinica.* 1998. V. 7, N 3. P. 190–195.
47. Клишкин В.М., Федорищев В.Н. Новая полоса поглощения атмосферы в УФ-диапазоне спектра // *Оптика атмосф.* 1989. Т. 2, № 2. С. 220–221.
48. Клишкин В.М., Лукьяненко С.Ф., Потапкин И.Н., Федорищев В.Н. Исследование функции возбуждения флуоресценция паров H₂O // *Оптика атмосф.* 1989. Т. 2, № 3. С. 322–323.
49. Булдаков М.А., Ипполитов И.И., Клишкин В.М., Матросов И.И., Митченков В.М. Взаимодействие излучения КгF*-лазера с основными газовыми составляющими атмосферы // *Ж. прикл. спектроскопии.* 1987. Т. 46, № 4. С. 554–558.
50. Митченков В.М., Ипполитов И.И., Клишкин В.М. Спектры рассеяния и флуоресценции при возбуждении паров H₂O излучением 248,5 нм КгF*-лазера // *Химия высоких энергий.* 1988. Т. 22, № 1. С. 58–61.
51. Ипполитов И.И., Клишкин 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.
52. Булдаков М.А., Ипполитов И.И., Клишкин В.М. Флуоресценция атмосферы, возбуждаемая излучением КгF*-лазера // XII Всесоюз. конф. по когерентной и нелинейной оптике: Тезисы докл. М.: МГУ, 1985. Ч. II. С. 121–122.
53. Клишкин В.М., Федорищев В.Н. Лазерно-индуцированная флуоресценция паров H₂O // *Оптика атмосф.* 1988. Т. 1, № 8. С. 26–30.
54. Куряк А.Н., Макогон М.М. Флуоресценция атмосферы под действием излучения 5-й гармоники Nd:YAG лазера (212,8 нм) // *Оптика атмосф. и океана.* 2001. Т. 14, № 10. С. 950–952.
55. Кармазин С.Е., Куряк А.Н., Макогон М.М., Цветков А.Л. Флуоресцентный автоматизированный ла-

- зерный спектрометр // Оптика атмосф. и океана. 1995. Т. 8, № 11. С. 1692–1696.
56. *Быков А.Д., Воронина С.С., Макогон М.М.* Оценка поглощения излучения 0,27 мкм атмосферным водяным паром // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16, № 4. С. 317–321.
57. *Быков А.Д., Воронина С.С., Макогон М.М.* Полоса поглощения водяного пара в области 270 нм: механизм переноса интенсивности // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16, № 11. С. 998–1002.
58. *Зверева Н.А., Ипполитов 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 РФ. Сер. Физ. 1999. Т. 42, № 5. С. 8–12.
59. *Зверева Н.А.* Теоретическое описание фотодиссоционного спектра мономерной и димерной форм воды // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 91, № 1. С. 1–5.
60. *Harvey J.N., Jung J.O., Gerber R.B.* Ultraviolet spectroscopy of water clusters: Excited electronic states and absorption line shapes of H_2O_n , $n = 2-6$ // J. Chem. Phys. 1998. V. 109, N 20. P. 8747–8750.
61. *Макогон М.М.* Спектральные характеристики водяного пара в УФ-области спектра // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14, № 9. С. 764–775.
62. *Susa A., Koda S.* An integrated system for surface science measurements of adsorbed species on ice surface under UV laser irradiation: application to water vapour deposition, reaction and desorption processes // Measur. Sci. Technol. 2004. V. 15, N 7. P. 1230–1238.
63. *Dias-Lalcaca P., Packham N.J.C., Gebbie H.A.* The effect of ultraviolet radiation on water vapour absorption between 5 and 50 cm^{-1} // Infrared Phys. 1984. V. 24, N 5. P. 437–441.
64. *Фурашов Н.И., Свердлов Б.А.* К вопросу о влиянии ультрафиолетового излучения на поглощение субмиллиметровых волн в парах воды // Изв. вузов. Радиофиз. 1998. Т. XLI, № 5. С. 581–587.
65. *Coheur P.-F., Fally S., Carleer M., Clerbaux C., Colin R., Jenouvrier A., Merienne M.-F., Hermans C., Vandaele A.C.* New water vapor line parameters in the 26000–13000 cm^{-1} region // Quant. Spectrosc. & Radiat. Transfer. 2002. V. 74, N 4. P. 493–510.
66. *Tolchenov R.N., Naumenko O., Zobov N.F., Shirin S.V., Polyansky O.L., Tennyson J., Carleer M., Coheur P.-F., Fally S., Jenouvrier A., Vandaele A.C.* Water vapour line assignments in the 9250–26000 cm^{-1} frequency range // Mol. Spectrosc. 2005. V. 233. P. 68–76.
67. *Grechko M., Maksyutenko P., Rizzo T.R., Boyarkin O.V.* Communication: Feshbach resonances in the water molecule revealed by state-selective spectroscopy // J. Chem. Phys. 2010. V. 133, N 8. 081103. 4 p.
68. *Grechko M., Boyarkin O.V., Rizzo T.R., Maksyutenko P., Zobov N.F., Shirin S.V., Lodi L., Tennyson J., Csaszar A.G., Polyansky O.L.* State-selective spectroscopy of water up to its first dissociation limit // J. Chem. Phys. 2009. V. 131, N 32. 221105. 4 p.
69. *Куряк А.Н., Макогон М.М., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А., Филь А.А.* Оптико-акустические измерения поглощения УФ (266 нм) лазерных импульсов атмосферным воздухом и его основными компонентами (N_2 , O_2 , H_2O) // XVII Междунар. симпозиум «Оптика атмосф. и океана. Физика атмосферы». Томск, 28 июня – 1 июля 2011 г.
70. *Tikhomirov A.B., Firsov K.M., Kozlov V.S., Panchenko M.V., Ponomarev Yu.N., Tikhomirov B.A.* Investigation of spectral dependence of shortwave radiation absorption by ambient aerosol using time-resolved photoacoustic technique // Opt. Eng. 2005. V. 44, N 7. P. 071203-1–11.
71. *Киселев А.М., Пономарев Ю.Н., Степанов А.Н., Тихомиров А.Б., Тихомиров Б.А.* Нелинейное поглощение фемтосекундных лазерных импульсов (800 нм) атмосферным воздухом и водяным паром // Квант. электрон. 2011. Т. 41, № 11. С. 976–979.

М.М. Макогон, Ю.Н. Пonomarev, В.А. Тихомиров. The problem of water vapor absorption in UV spectral range.

The review of literature data and results of series of experiments made by the authors shows that problem of H_2O UV absorption origin is not solved satisfactory yet. The attempts to propose reliable model of atmospheric H_2O contribution to UV radiation attenuation under its propagation through the atmosphere or under measuring the gas composition of atmosphere are not successful totally. The necessity of additional experiments on special dependence of absorption cross-section within 200–400 nm spectral range is declared.