

Внутрирезонаторная спектроскопия водяного пара в области 1,06 мкм

Т.М. Петрова*

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

Поступила в редакцию 18.09.2008 г.

С помощью внутрирезонаторного лазерного спектрометра на основе лазера на стекле с неодимом со спектральным разрешением $0,035 \text{ см}^{-1}$ и пороговой чувствительностью к поглощению 10^{-8} см^{-1} проведено исследование спектров поглощения водяного пара. Зарегистрированы спектры поглощения H_2O и HDO в диапазоне температур 300–1000 К. Осуществлена идентификация спектров, определено много новых уровней энергии молекул H_2O и HDO . Выполнены измерения коэффициентов сдвига центров линий H_2O со следующими буферными газами: H_2 , O_2 , Ar , Xe , Kr и атмосферным воздухом. Для всех буферных газов наблюдалась линейная зависимость величины сдвига от давления. Для корректного измерения коэффициентов сдвига центров линий предложена методика, основанная на использовании стабилизированного по температуре интерферометра Фабри–Перо.

Ключевые слова: внутрирезонаторный лазерный спектрометр, спектр поглощения, водяной пар, сдвиги центров линий.

Детальное знание колебательно-вращательных спектров поглощения молекулы воды и ее основных изотопных модификаций необходимо для решения задач спектроскопии атмосферы. В настоящее время большое количество работ посвящено исследованию спектров поглощения воды и ее изотопмеров, имеется обширная информация о параметрах спектральных линий данных молекул: положениях центров, интенсивностях, полуширинах, колебательно-вращательных уровнях энергии, коэффициентах уширения и сдвига различными газами (см. например, [1, 2] и ссылки в них). Параметры спектральных линий занесены в известные атласы HITRAN и GEISA [3, 4].

Наряду со спектрами водяного пара, зарегистрированными при комнатной температуре, высокотемпературные спектры водяного пара также интенсивно исследуются, и интерес к ним вызван многими причинами:

– пары воды при высоких температурах обнаружены во многих космических объектах. Плотный спектр (примерно 50 линий на 1 см^{-1}) поглощения в области солнечных пятен зарегистрирован авторами работы [5], опубликованы два атласа поглощения солнечными пятнами, в которых многие сильные линии поглощения отнесены к линиям водяного пара [6];

– пары воды обнаружены во многих других объектах Солнечной системы, включая Венеру, Марс, кометы. Они наблюдались в ИК-спектрах излучения коричневых карликов, красных гигант-

ских звезд, холодных темных молекулярных облаков [7];

– основными продуктами горения углеводородных топлив являются молекулы воды и оксидов углерода при высоких температурах [8, 9]. Данные о высокотемпературных спектрах воды используются для мониторинга процессов горения;

– водяной пар является одним из основных поглощающих компонентов излучения в атмосфере; в работе [10] было показано, что наряду с сильными линиями поглощения H_2O заметный вклад в атмосферное поглощение вносят слабые линии, особенно на протяженных трассах, а из высокотемпературных спектров можно получить более точную информацию о параметрах слабых линий поглощения с высокими значениями вращательного квантового числа J .

Для решения задач распространения оптического излучения в атмосфере важны измерения коэффициентов сдвига колебательно-вращательных линий в ближней ИК-области давлением атмосферных газов. Например, в [11] было показано, что при использовании лазеров с узкой линией излучения и спектральных приборов высокого разрешения для зондирования газового состава атмосферы необходимо учитывать сдвиг центра линии поглощения в колебательно-вращательном спектре, вызванный давлением воздуха.

В настоящей статье представлены результаты исследований спектров поглощения H_2O и HDO при комнатной и при повышенной температуре в области $9385\text{--}9450 \text{ см}^{-1}$, определены коэффициенты сдвига центров некоторых линий поглощения молекулы H_2O .

* Татьяна Михайловна Петрова (tanja@iao.ru).

Описание экспериментальной установки

Для исследования спектров поглощения H_2O и ее изотопомеров использовался внутррезонаторный лазерный спектрометр на стекле с неодимом. Более подробно схема экспериментальной установки описана в работе [12]. Спектрометр имел следующие характеристики:

- 1) спектральный диапазон $9385\text{--}9450\text{ см}^{-1}$,
- 2) спектральное разрешение $0,035\text{ см}^{-1}$,
- 3) пороговая чувствительность по коэффициенту поглощения 10^{-8} см^{-1} ,
- 4) точность определения центров линий в зависимости от их интенсивности $0,002\text{--}0,005\text{ см}^{-1}$.

Кварцевая кювета специальной конструкции (длина 40 см) позволяла проводить исследования спектров поглощения, меняя температуру в диапазоне от 300 до 1000 К. Температура в кювете измерялась с помощью термопары с погрешностью 5–10 К.

Высокотемпературные спектры поглощения H_2O и HDO в области 1,06 мкм

Спектры поглощения H_2^{16}O и смеси HD^{16}O , H_2^{16}O и D_2^{16}O были зарегистрированы в диапазоне $9385\text{--}9450\text{ см}^{-1}$ при температуре 300–1000 К.

Спектр поглощения H_2O

Было проведено сравнение зарегистрированного спектра поглощения водяного пара при темпера-

туре 300 К и давлении 25 мбар со спектром, рассчитанным с использованием базы данных HITRAN (версия 2005 г.) [3]. Для расчета спектра использовалась разработанная в Институте оптики атмосферы информационная система «Спектроскопия атмосферных газов» [13]. Для основной изотопной модификации в базе данных имеется всего 11 линий поглощения, в то время как в данном исследовании зарегистрировано и идентифицировано около 50 линий (рис. 1). Очевидно, что при расчете пропускания излучения в атмосфере возможно появление ошибок даже и на относительно коротких трассах, если не учитывать наличие линий поглощения H_2O .

В области $9385\text{--}9450\text{ см}^{-1}$ при температуре 800 К зарегистрировано около 150 линий поглощения водяного пара. Интенсивность линий изменялась с ростом температуры различным образом: линии с малой энергией нижнего состояния ослаблялись, а линии, имеющие высокую энергию нижнего состояния, проявлялись в спектре. Появились линии с первого возбужденного колебательного состояния (010).

Идентификация спектральных линий осуществлялась с помощью специальной программы, основанной на методах теории распознавания образов [14], и спектра, рассчитанного с помощью информационной системы «Спектроскопия атмосферных газов» [13] с использованием высокоточного *ab initio* расчета для молекулы воды [15]. Спектр рассчитывался при давлении 55 мбар, температуре 800 К, длине пути 10000 м. На рис. 2 представлен участок рассчитанного и зарегистрированного спектров пропускания водяного пара: наиболее сильные линии присутствуют на обеих кривых.

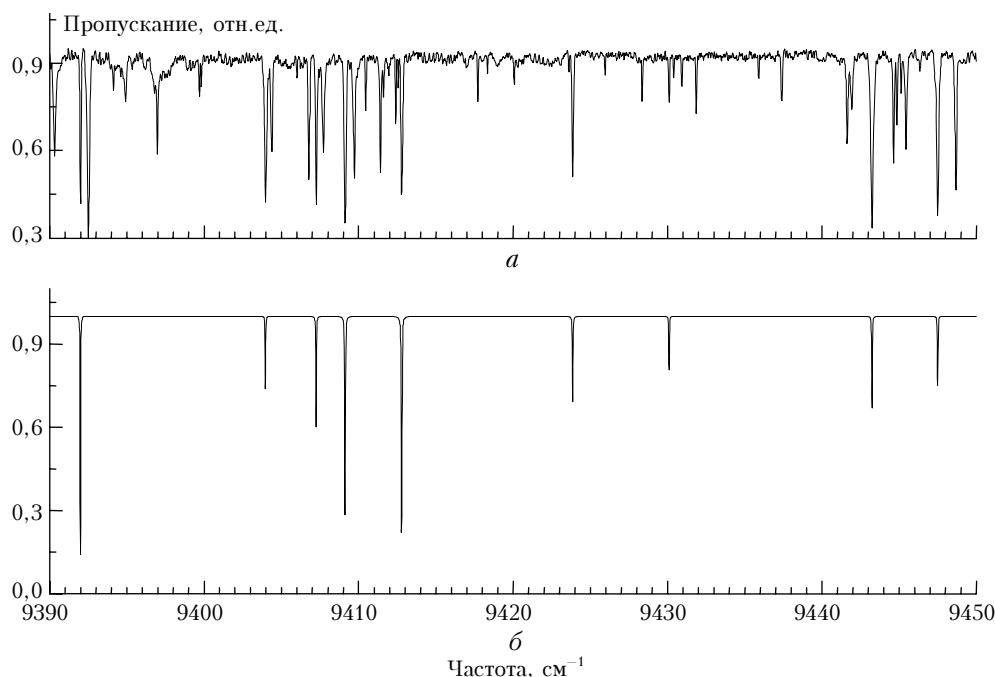


Рис. 1. Спектры пропускания водяного пара в области $9390\text{--}9450\text{ см}^{-1}$ при температуре 300 К: *a* – зарегистрированный в данной работе; *b* – рассчитанный с использованием базы данных HITRAN. Из-за близкого расположения некоторых линий водяного пара при расчете с аппаратной функцией с полушириной $0,035\text{ см}^{-1}$ они находятся под одним контуром

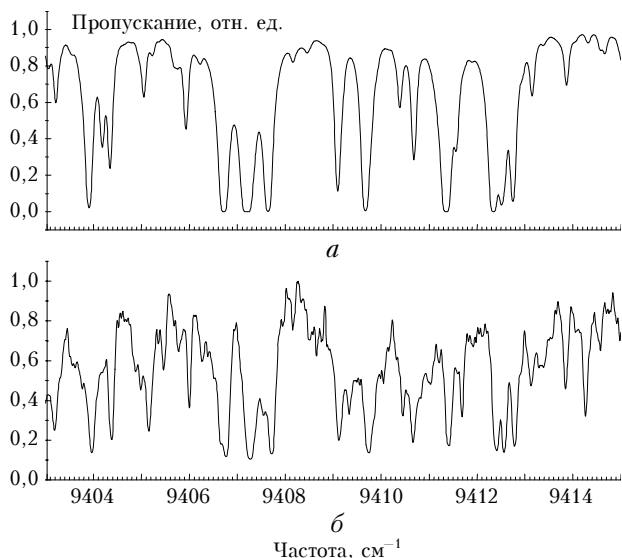


Рис. 2. Спектр пропускания водяного пара в области 9403–9415 см^{-1} , рассчитанный с помощью [13] (а) и полученный в данной работе (б)

В результате проведенного анализа в области 9385–9450 см^{-1} из 152 зарегистрированных при температуре 800 К линий поглощения проинтерпретированы 82 спектральные линии. В работе [12] приведены значения центров линий поглощения H_2O и их идентификация. Проидентифицированы линии, принадлежащие девяти колебательно-вращательным полосам: $3\nu_2 + \nu_3$, $2\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $\nu_2 + 2\nu_3$, $\nu_1 + 3\nu_2$, $2\nu_1 + \nu_3$, $3\nu_3 - \nu_2$, $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, $2\nu_1 + \nu_3 - \nu_2$. Наибольшее количество линий наблюдалось для полос $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ и $\nu_2 + 2\nu_3$.

Рассчитанные с помощью [13] значения уровней энергии колебательного состояния (012) совпадали с экспериментальными значениями в среднем в пределах 0,02–0,07 см^{-1} . Отклонения между экспериментальными и рассчитанными значениями уровней энергии были положительными. Они оставались примерно одинаковыми для одного и того же значения вращательного квантового числа K_a . Для уровней энергий с квантовыми числами $J \leq 8$ и $K_a = 8$ отклонение сократилось до 0,01 см^{-1} .

Около 46% линий остались не идентифицированными. Эти линии, на наш взгляд, определяются переходами на уровни темных состояний или на уровни с более высокими значениями вращательных квантовых чисел ($J > 15$ и $K_a > 9$), и их предсказательные расчеты являются недостаточно точными.

Спектр поглощения HDO

Исследования спектров поглощения HDO в данной спектральной области были проведены авторами работы [16] с помощью внутривибрационного спектрометра на основе диодного лазера. В области 9090–10000 см^{-1} был зарегистрирован спектр поглощения HDO при общем давлении смеси трех изотопмеров воды 23 мбар при комнатной температуре с пороговой чувствительностью $\sim 5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ и спектральным разрешением 0,04 см^{-1} . Сравнение спектров, полученных нами и отдельно француз-

скими авторами при одних и тех же экспериментальных условиях, показало, что спектры поглощения HDO совпадают.

Согласно предварительным оценкам в области излучения лазера на стекле с неодимом расположенные линии поглощения следующих колебательных полос HDO: $2\nu_1 + \nu_3$, $4\nu_2 + \nu_3$, $3\nu_1 + \nu_2$, $7\nu_2$, $\nu_1 + 2\nu_3$, $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + 5\nu_3$, $2\nu_1 + 3\nu_2$. Наиболее сильной полосой в данной области является полоса $3\nu_1 + \nu_2$ (с центром 9292,999 см^{-1}), близкими по энергии к колебательному состоянию (310) являются состояния (121), (150) и (230), имеющие колебательные уровни энергии 9155,917; 9381,792 и 9487,915 см^{-1} соответственно.

Как и для основной изотопной модификации, идентификация спектральных линий осуществлялась с помощью специальной программы [14]. В результате проведенного анализа спектра в области 9385–9450 см^{-1} из 450 зарегистрированных при температуре 1000 К линий поглощения к основной изотопной модификации H_2O отнесено 40, к D_2O – 30 и к HDO – 276 линий.

Линии поглощения HDO принадлежат 9 колебательным переходам. В основном состоянии наблюдалось 169 линий полосы $3\nu_1 + \nu_2$, 21 линия полосы $2\nu_1 + 3\nu_2$, 7 – $2\nu_1 + \nu_3$, 28 – $4\nu_2 - \nu_3$, 15 – $7\nu_2$, 3 – $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$, 10 – $\nu_1 + 5\nu_3$, 11 – $\nu_1 + 2\nu_3$. Идентифицировано 12 линий, принадлежащих горячему колебательному переходу $3\nu_3 - \nu_2$. Внутривибрационный спектр поглощения паров D_2^{16}O , H_2^{16}O и HD^{16}O в области 9385–9450 см^{-1} , зарегистрированный при температуре 1000 К, был передан в информационную систему «Атмосферная спектроскопия» [17].

Так как полоса $3\nu_1 + \nu_2$ молекулы HDO наиболее интенсивна в исследуемом диапазоне и ее центр расположен близко к области генерации лазера на стекле с неодимом, то в области 1,06 мкм для этой полосы наблюдалось наибольшее количество линий. Был проведен анализ зависимостей между рассчитанными по программе [14] и экспериментальными значениями уровней энергии колебательного состояния (310). Рассчитанные значения уровней совпадали с экспериментальными в среднем в пределах $-0,18$ – $0,06 \text{ см}^{-1}$, причем отклонение $\delta = E_s - E_p$, как правило, было отрицательным (рис. 3).

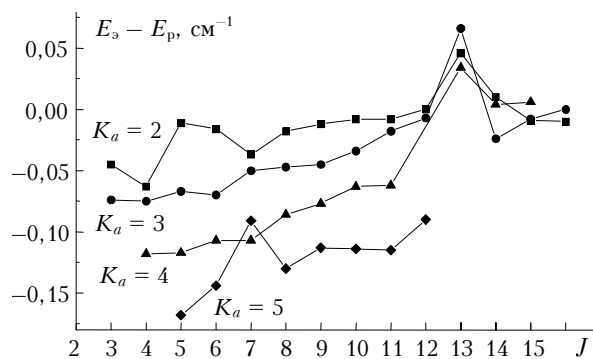


Рис. 3. Зависимость разности между экспериментальными и рассчитанными [13] значениями уровней энергии для колебательного состояния (310) от вращательного квантового числа J при различных значениях K_a

Для одного и того же значения квантового числа K_a наблюдалось уменьшение отклонений с ростом квантового числа J . Для уровней с квантовыми числами $J = 13$ и $K_a = 2, 3, 4$ разность между экспериментальными и расчетными уровнями энергии становится положительной. Данный эффект, по-видимому, можно объяснить тем, что при расчетах не были учтены взаимодействия данных уровней энергии колебательного состояния (310) с уровнями других близко расположенных колебательных состояний молекулы HDO, что вызвало их возмущение.

Измерение коэффициентов сдвигов центров линий поглощения H₂O в области 1,06 мкм с помощью метода ВР-спектроскопии

Для исследований сдвига линий водяного пара использовались Фурье-спектрометры, диодные лазерные и оптико-акустические спектрометры, позволяющие исследовать контуры линий с высоким спектральным разрешением. Например, в работах [18, 19] были проведены массовые измерения полуширин и сдвигов более 1000 линий полосы ν_2 , индуцированных давлением H₂O, N₂ и воздуха. Авторы работ [20, 21] исследовали с помощью Фурье-спектрометров контуры линий полосы ν_2 водяного пара при уширении He, Ne, Ar, Kr и N₂.

Сдвиг линии в отличие от ее полуширины сильно зависит от колебательных квантовых чисел, и коэффициенты сдвига могут отличаться по величине (на порядок) и даже по знаку в нижних и высоковозбужденных полосах [22]. Многие линии поглощения, связанные с переходами на высокие колебательные и вращательные состояния, являются слабыми, а измерения контуров слабых линий в ближней ИК и видимой областях затруднительны для экспериментальных методов, связанных с фотометрией. Для этих методов характерным является использование кювет с длинной базой, что усложняет процесс измерений.

При исследовании потенциала межмолекулярного взаимодействия, контура спектральной линии важны измерения коэффициентов уширения и сдвига линий не только при стандартных условиях, но и при повышенных давлениях и температурах (меняются условия столкновений молекул). Необходимость использования нагреваемых кювет и кювет высокого давления также затрудняет применение традиционных экспериментальных методов. Метод внутррезонаторной (ВР) лазерной спектроскопии при некотором изменении методики измерений и улучшении регистрирующей аппаратуры открывает в этой области новые возможности.

Одним из основных условий корректного измерения сдвигов центров линий поглощения является высокая точность определения положения центров линий. При измерении центров линий методом ВР-спектроскопии существует целый ряд источников погрешностей. Наибольшее влияние на смеще-

ние центров линий поглощения оказывает изменение геометрии дифракционного спектрографа при вариации температуры окружающей среды. Нами экспериментально было показано, что при изменении температуры окружающей среды приблизительно на 1 °С происходит заметное в пределах погрешности эксперимента смещение положения центров линий поглощения.

Для контроля и учета искажений такого рода последовательно с основными измерениями спектра излучения лазера проводилась регистрация излучения с внешним стабилизированным интерферометром [23]. Интерферометр представлял собой плоскопараллельную пластинку без отражающего слоя из оптического стекла К8 и размещался вне резонатора лазера на его оси за глухим зеркалом, коэффициент пропускания которого равнялся ~0,01. Часть излучения лазера, прошедшая через это зеркало, отражалась от интерферометра и вновь возвращалась в резонатор. За счет высокой чувствительности ВР-метода в спектре генерации лазера наблюдались резкие провалы в интенсивности излучения, расстояние между которыми зависело от базы интерферометра. Для интерферометра длиной 15,5 мм полуширина интерференционных максимумов составляла ~0,04 см⁻¹. Так как спектральный диапазон, регистрируемый за 1 импульс, ограничивался длиной ПЗС-линейки и составлял 14 см⁻¹, то одновременно в ВР-спектре наблюдались ~70 максимумов.

В настоящей статье сделаны оценки смещения интерференционной картины при изменении температуры. Если температуру интерферометра поддерживать с точностью 0,02 °С, то сдвиг интерференционных максимумов не превысит 0,0005 см⁻¹ и в пределах ошибки эксперимента наблюдаться не будет. В этом случае возможно контролировать смещения центров линий поглощения по положению интерференционных максимумов без использования дополнительных реперных линий.

Измерения сдвигов центров линий давлением буферных газов (азот, кислород, атмосферный воздух, аргон, криптон и ксенон) проводены для одиночных изолированных линий поглощения водяного пара в области 9403–9414 см⁻¹ при комнатной температуре в диапазоне давлений буферного газа 10÷1000 мбар. Давление измерялось с помощью манометра DVR-5 с точностью ~1%. Использовалась кварцевая кювета длиной 600 мм и диаметром 10 мм.

Спектр излучения лазера предварительно измерялся в отсутствие водяного пара (фоновое излучение), затем регистрировался совместно с интерферометром и далее определялись положения максимумов интерференционной картины. По положению максимумов можно было судить о наличии сдвига всего спектра излучения лазера, вызванного температурными искажениями. Поскольку для определения величины смещения использовались положения центров 60–70 максимумов, а не отдельных максимумов, то погрешность определения смещения спектра из-за температурных искажений была на порядок меньше, чем при анализе одиночных максимумов, и составляла < 0,001 см⁻¹.

Подобная процедура контроля частотной шкалы выполнялась после каждой регистрации спектров с различными давлениями буферного газа. Следующий шаг – регистрация спектра поглощения чистого водяного пара при давлении 21 мбар. При этом проводилось усреднение по 30 спектрам: накопление сигнала позволило увеличить отношение сигнал-шум. Затем осуществлялись измерения спектров H₂O–буферный газ, а также регистрировались 30 спектров.

Величина сдвига определялась по смещению контура линии поглощения водяного пара при наличии буферного газа относительно контура линии поглощения чистого H₂O. Определение центров линии поглощения производилось подгонкой теоретического контура к экспериментальному методом наименьших квадратов. Для аппроксимации использовался фойгтовский контур. В качестве примера измерения сдвига центров линий на рис. 4 представлены контуры линии поглощения 12₂10–11₀11 полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ H₂O при давлениях аргона 0 и 861 мбар.

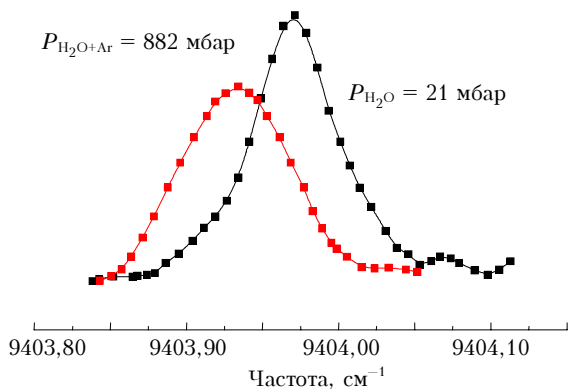


Рис. 4. Экспериментальные контуры поглощения линии 9403,9716 см⁻¹ ($\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ 12₂10 – 11₀11) H₂O при наличии буферного газа и без него

В табл. 1 приведены измеренные центры линий, квантовая идентификация и значения коэффициентов сдвига центров линий поглощения для случая, когда в качестве буферного выступали атмосферные газы. Для всех линий поглощения наблюдалась линейная зависимость смещения центра линии от давления буферного газа. Значения коэффициентов сдвига менялись от –0,004 до –0,029 см⁻¹/атм.

Необходимо подчеркнуть, что измерения проведены для очень слабых линий H₂O, соответствующих переходам на состояния с квантовыми числами $J = 8\div 12$ и $K_a = 2\div 8$; их интенсивности находятся в пределах от $1,4 \cdot 10^{-25}$ (для сильной линии (012) 8₃₆–7₀₇) до $2,28 \cdot 10^{-26}$ см/мол (для слабой линии (012) 10₇₄–9₆₃).

В 6-й колонке табл. 1 приведены измеренные значения коэффициентов сдвига центров линий поглощения δ_s , вызванного давлением атмосферного воздуха, и значения коэффициентов δ , вычисленные согласно парциальному соотношению содержания в воздухе азота и кислорода с использованием данных из 4-й и 5-й колонок. Видно, что для каждой линии поглощения H₂O в пределах ошибки измерений наблюдалось хорошее согласие между δ_s и δ . Это является дополнительным подтверждением правильности методики измерений.

Коэффициенты индуцированного давлением Ar, Kr, Xe сдвига центров линий (рис. 5), характеризующихся различной величиной поляризуемости, приведены в табл. 2. Коэффициенты сдвига центра линий в области 1,06 мкм давлением благородных газов значительно больше коэффициентов сдвига давлением N₂ и O₂. Когда в качестве буферного газа использовался ксенон, коэффициенты сдвига составляли –0,0499–0,0699 см⁻¹/атм. Большие значения коэффициентов сдвига для молекул воды наблюдались только для случая самоуширения линий H₂O [24].

Таблица 1

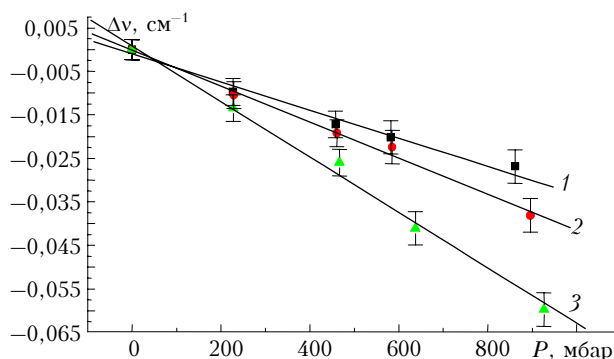
Измеренные коэффициенты сдвига центров линий H₂O давлением азота, кислорода и воздуха ($T = 300$ К)

Частота, см ⁻¹	$V_1 V_2 V_3$	$J K'_a K'_c$	$J K''_a K''_c$	δ_s , см ⁻¹ /атм		δ_s, δ
				Кислород	Азот	
9403,971	1 1 1	12 2 10	11 0 11	–0,0237(30)	–0,0218(35)	–0,0240(40) –0,021
9406,764	0 1 2	11 5 6	10 4 7	–0,0129(25)	<0,004	<0,004
9407,258	1 1 1	10 7 3	9 5 4	–0,0270(40)	–0,0245(40)	–0,0240(40) –0,024
9409,129	0 1 2	8 3 6	7 0 7	–0,0306(40)	–0,0070(30)	–0,0126(30) –0,01
9409,740	1 1 1	10 7 4	9 5 5	–0,0320(40)	–0,0204(40)	–0,0231(40) –0,022
9411,416	0 1 2	9 8 2	8 7 1	–0,0265(35)	–0,0287(30)	–0,0291(35) –0,027
9412,407	0 1 2	10 7 4	9 6 3	–0,0200(35)	–0,0208(30)	–0,0204(30) –0,02
9412,789	0 1 2	8 4 5	7 1 6	–0,0230(40)	<0,004	–0,0070(30)

Примечания: 1) В скобках приведены доверительные интервалы в последнем знаке; $\delta = 0,78\delta_{N_2} + 0,21\delta_{O_2}$; 2) δ_s, δ измеряются в см⁻¹/атм.

Измеренные коэффициенты сдвига центров линий H₂O давлением аргона, криптона и ксенона (T = 300 К)

Частота, см ⁻¹	V ₁ V ₂ V ₃	JK' _a K' _c		JK'' _a K'' _c		δ ₃ , см ⁻¹ /атм		
						Аргон	Криптон	Ксенон
9403,971	1 1 1	12 2	10	11 0	11	-0,0320(30)	-0,0439(30)	-0,0685(40)
9406,764	0 1 2	11 5	6	10 4	7	-0,0306(40)	-0,0468(30)	-0,0505(35)
9407,258	1 1 1	10 7	3	9 5	4	-0,0294(30)	-0,0510(30)	-0,0575(30)
9409,129	0 1 2	8 3	6	7 0	7	-0,0500(45)	-0,0550(40)	-0,0665(30)
9411,416	0 1 2	9 8	2	8 7	1	-0,0326(40)	-0,0513(30)	-0,0699(30)
		9 8	1	8 7	2			
9412,407	0 1 2	10 7	4	9 6	3	-0,0292(40)	-0,0375(30)	-0,0499(40)
9412,789	0 1 2	8 4	5	7 1	6	-0,0417(40)	-0,0576(40)	-0,0628(50)

Рис. 5. Зависимости сдвига центра линии поглощения 12₂₁₀-11₀₁₁ полосы (111) H₂O от давления аргона (1), криптона (2) и ксенона (3)

Заключение

Исследования высокотемпературных спектров поглощения водяного пара H₂O и его изотомера HDO с помощью метода внутривибрационной лазерной спектроскопии позволили уточнить вращательную структуру высоковозбужденных колебательных состояний с высокими значениями вращательного квантового числа *J*:

– для колебательного состояния (111) молекулы H₂O определены значения уровней энергии до *J* = 15 и *K_a* = 8, для состояния (012) – до *J* = 12 и *K_a* = 8;

– для состояния (310) молекулы HDO – до *J* = 20 и *K_a* = 7.

Измерения коэффициентов сдвига центров слабых линий поглощения H₂O в области 1,06 мкм проведены с погрешностью определения центров линий 3–4 · 10⁻³ см⁻¹. В качестве буферных газов использованы инертные газы Ar, Kr и Xe, а также азот, кислород и воздух. Поскольку одним из достоинств метода внутривибрационной спектроскопии является достижение высокой чувствительности при малом размере кювет с исследуемым веществом, то можно сделать вывод о том, что применение ВР-спектрометров для измерения коэффициентов сдвига линий давлением весьма перспективно, особенно при измерениях этих параметров при повышенных температурах и давлениях.

В заключение автор выражает благодарность Л.Н. Синице и А.Д. Быкову за подробное обсуждение результатов работы, А.М. Солодову за помощь при проведении измерений, С.С. Михайлен-

ко и О.В. Науменко за помощь при проведении идентификации спектров.

Работа поддержана программой РАН «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты».

1. Tennyson J. Calculating the vibration-rotation spectrum of water // Phys. Scr. 2006. V. 73. N 1. P. 53–56.
2. Bernath P.F. The spectroscopy of water vapour: Experiment, theory and applications // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. N 9. P. 1501–1509.
3. <http://cfa-www.harvard.edu/hitrans/>
4. <http://ara.lmd.polytechnique.fr/>
5. Wallace L., Bernath P., Livingston W., Hinkle K., Busler J., Guo B., Zhang K.-Q. Water on the sun // Science. 1995. V. 268. N 5214. P. 1155–1157.
6. Wallace L., Livingston W., Hinkle K., Bernath P.F. Infrared Spectral Atlases of the Sun from NAOA, Astrophys // J. Suppl. Ser. 1996. V. 106. N 1. P. 165–169.
7. Hinkle K.H., Barnes T.G. Infrared spectroscopy of Mira variables // Astrophys. J. 1979. V. 227. N 3. P. 923–934.
8. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Maillard J.-P. Higher ro-vibrational levels of H₂O deduced from high resolution oxygen-hydrogen flame spectra between 2800–6200 cm⁻¹ // Mol. Phys. 1976. V. 32. N 2. P. 499–521.
9. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Maillard J.-P., Guelachvilli G. Higher ro-vibrational levels of H₂O deduced from high resolution oxygen-hydrogen flame spectra between 6200–9100 cm⁻¹ // Mol. Phys. 1977. V. 33. N 6. P. 1641–1650.
10. Воронин Б.А., Серебренников А.Б., Чеснокова Т.Ю. Оценка роли слабых линий поглощения водяного пара в переносе солнечного излучения // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 9. С. 788–791.
11. Zuev V.V., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M., Tikhomirov B.A., Romanovsky O.A. Influence of the shift H₂O absorption lines with air pressure on the accuracy of the atmospheric humidity profiles measured by differential-absorption method // Opt. Lett. 1985. V. 10. N 7. P. 318–320.
12. Petrova T.M., Poplavskii Yu., Serdyukov V., Sinitisa L.N. Intracavity laser spectroscopy of high temperature water vapour in the range 9390–9450 cm⁻¹ // Mol. Phys. 2006. V. 104. N 16. P. 2691–2700.
13. <http://spectra.iao.ru>
14. Щербakov А.П. Применение методов теории распознавания образов для идентификации линий в колебательно-вращательных спектрах // Оптика атмосф. и океана. 1997. Т. 10. № 8. С. 947–958.
15. Partridge H., Schwenke D.W. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations and experimental data // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. N 11. P. 4618–4632.

16. Naumenko O., Leshchishina O., Campargue A. High sensitivity absorption spectroscopy of HDO by ICLAS-VeCSEL between 9100 and 9640 cm^{-1} // *J. Mol. Spectrosc.* 2006. V. 236. N 1. P. 58–69.
17. <http://saga.atmos.iao.ru>
18. Claveau C., Henry A., Hurtmans D., Valentin A. Narrowing and broadening parameters of H_2O lines perturbed by He, Ne, Ar, Kr and nitrogen in the spectral range 1850–2140 cm^{-1} // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2001. V. 68. N 3. P. 273–298.
19. Claveau C., Henry A., Lepere M., Valentin A., Hurtmans D. Narrowing and Broadening Parameters for H_2O Lines in the ν_2 Band Perturbed by Nitrogen from Fourier Transform and Tunable Diode Laser Spectroscopy // *J. Mol. Spectrosc.* 2002. V. 212. N 2. P. 171–185.
20. Chevillard J.-P., Mandin J.-Y., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. Measurements of nitrogen-shifting coefficients of water-vapor lines between 5000 and 10700 cm^{-1} // *Can. J. Phys.* 1991. V. 69. N 11. P. 1286–1297.
21. 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 // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat Transfer.* 2002. V. 74. N 4. P. 493–510.
22. Быков А.Д., Лаврентьева Н.Н., Симица Л.Н. Анализ зависимостей коэффициентов сдвига линий H_2O давлением от колебательных и вращательных квантовых чисел // *Оптика и спектроскопия.* 1997. Т. 83. № 1. С. 73–82.
23. Петрова Т.М., Симица Л.Н., Солодов А.М. Измерение коэффициентов сдвигов центров линий поглощения H_2O в области 1,06 мкм давлением атмосферных газов // *Оптика атмосфер. и океана.* 2007. Т. 20. № 9. С. 821–825.
24. Grossman B.E., Browell W.E. Spectroscopy of water vapor in the 720-nm wavelength region: line strengths, self-induced pressure broadenings and shifts, and temperature dependence of line widths and shifts // *J. Mol. Spectrosc.* 1989. V. 136. N 2. P. 264–294.

T.M. Petrova. Intracavity spectroscopy of water vapor in 1.06 μm region.

The investigation of the water vapour spectra were made using an intracavity spectrometer based on a Nd glass laser with a spectral resolution of 0.03 cm^{-1} and a threshold sensitivity of 10^{-8} cm^{-1} . The spectra of H_2O and HDO were recorded at a temperature of 300–1000 K. The line assignment was done and many new vibration-rotational energy levels of H_2O and HDO were obtained. For the correct measurement of line shift coefficients, the procedure based on the use of temperature stabilized Fabry–Perot interferometer was suggested. Measurements of the pressure shift coefficients for H_2O absorption lines have been performed with H_2 , O_2 , Ar, Xe, Kr, and air as foreign gases. For each buffer gas, a linear relationship of line shifts was measured.