

О.К. Войцеховская, В.Н. Черепанов, А.А. Котов, А.Ю. Запругаев

Спектроскопия термодинамически неоднородного высокотемпературного водяного пара

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 4.06.2003 г.

Рассматривается современное состояние исследований ИК-спектра высокотемпературного ($T < 3000$ К) и термодинамически неоднородного водяного пара. Обсуждаются физические модели описания (в рамках прямых расчетов *line by line*) коэффициентов поглощения и излучательной способности высокотемпературного водяного пара. Основное внимание уделяется разработке спектроскопического информационного обеспечения: формированию баз данных по параметрам спектральных линий водяного пара на основе генерирующей информационной системы «HOTGAS-H₂O», с помощью которой в пределах общепринятых допущений (диффузность излучения и наличие локального термодинамического равновесия внутри одного слоя) рассчитана излучательная способность водяного пара для различных соотношений концентраций и температур 300 – 3000 К. При этом стратифицированная среда моделировалась плоскопараллельными слоями различной толщины. На основе прямых расчетов предложены аппроксимации коэффициентов поглощения, значительно упрощающих их вычисления. Впервые приведены значения неселективной компоненты поглощения водяного пара в диапазоне 8–12 мкм для температур 1500–3000 К.

Введение

Значительное внимание, уделяемое в спектроскопии газовых сред водяному пару, объясняется его присутствием в атмосферах планет. Кроме того, этот газ является одним из основных продуктов сгорания различных топлив, и поскольку дистанционный контроль за факелами двигателей транспортных средств, за процессом лесных и иных пожаров основан на регистрации спектральных зависимостей излучения газообразных продуктов сгорания топлива, то предсказание, интерпретация и анализ зависимостей излучательных характеристик водяного пара являются актуальной задачей. Ситуация усложняется необходимостью учета условий прохождения излучения в атмосфере и решения соответствующих уравнений переноса излучения.

В данной статье рассмотрены вопросы модельных представлений излучательной способности нагретого водяного пара, облегчающих на практике расчет и оценки излучения и поглощения высокотемпературных газов. Излучательную способность высокотемпературного водяного пара для термодинамически неоднородных условий мы вычисляли по практически точной методике прямых расчетов *line by line*, с помощью созданных нами программных комплексов и баз данных по параметрам спектральных линий водяного пара (достоверных при $T = 300\text{--}3000$ К), генерируемых уникальной информационно-поисковой системой «HOTGAS-H₂O». Излучательная способность находилась для стратифицированной среды из плоскопараллельных слоев при различных соотношениях концентраций и температур внутри слоя с варьируемой длиной.

В расчетах использовались общепринятые допущения (диффузность излучения и наличие локального термодинамического равновесия внутри слоя).

1. Современное состояние спектроскопических исследований высокотемпературного ($T < 3000$ К) водяного пара

Поскольку роль асимметричных молекул в колебательно-вращательной (КВ) спектроскопии газов очень велика, то количество работ по исследованию спектров этих молекул при нормальных ($T \cong 300$ К) температурах огромно (см., например, монографии [1–12]). Однако число публикаций резко уменьшается для температур в интервале 1000–3000 К. Это объясняется значительным усложнением экспериментальных и теоретических исследований спектров газов при таких температурах. Так, например, в большинстве случаев практически неизвестны температурные и концентрационные пространственные распределения в нагретой среде. Кроме того, при высоких температурах свой вклад в погрешность определения концентрации исследуемого газа вносит диссоциация молекул.

Следует отметить также, что количественные исследования процессов, протекающих в нагретой газовой среде, невозможны без знания ряда физических характеристик, в частности вероятностей переходов с возбужденных уровней отдельных компонентов рассматриваемой среды. Экспериментальное определение интенсивностей «горячих» переходов затруднено тем обстоятельством, что при высоких

температурах существует сильное перекрытие различных полос и поглощение определяется фактически группой полос [13, 14].

Температурная зависимость интегральных интенсивностей систем полос водяного пара (1,38; 1,87; 2,7; 6,3 мкм) широко изучалась целым рядом исследователей [15–23]. Анализ расчетных данных показывает также, что для очень больших температур (несколько тысяч кельвин) интенсивности большой группы «горячих» полос становятся сравнимыми между собой [22–23] и при таких температурах в расчетах коэффициентов поглощения и излучательных способностей необходимо учитывать вклад от всей секвенции полос.

При исследовании спектров поглощения высокотемпературных газов принципиальное значение в молекулах начинают играть квантовые переходы между возбужденными состояниями — как колебательными, так и вращательными. Это приводит к усиливающейся роли внутри- и межмолекулярных процессов релаксации и возбуждения. В результате высокотемпературные среды приобретают не только новые физические свойства, но и с появлением радикалов становятся химически активными.

Вместе с тем к настоящему времени отсутствует четкая картина иерархии физических и химических процессов в таких средах. При этом возникают две взаимосвязанные проблемы: с одной стороны, необходима теория, достаточно адекватно описывающая спектры высокотемпературных газов (в настоящее время создание такой теории далеко от завершения), с другой — резко возрастает объем спектроскопической и другой информации (по числу молекул, параметрам спектральных линий, форме контура, моделям среды, ее термодинамическим характеристикам и т.п.). Поэтому в последние 20–30 лет интенсивно создаются базы спектральных данных и основанные на них автоматизированные системы вычисления пропускания излучения средами с различными термодинамическими характеристиками [13, 24–31]. Функциональное назначение такого рода систем заключается в накоплении имеющихся данных по параметрам спектральных линий и моделям среды, их критическом анализе, оценивании достоверности, систематизации и выдаче в виде, удобном для потребителя. В связи с этим информационные системы должны быть модифицируемы и включать в себя следующие средства: создание и ведение базы данных; ввод и контроль входной информации; пополнение и корректировка данных; диалоговое взаимодействие.

В последнее время появились сообщения о создании высокотемпературной спектроскопической базы данных «НТЕМР» [31]. Она включает параметры около $1,3 \cdot 10^6$ спектральных линий водяного пара. Однако значительным минусом обсуждаемой базы данных (БД), на наш взгляд, является компилятивный принцип, заложенный при ее разработке. Это означает, что при температурах свыше 1000 К в этой базе данных в силу заложенного в ней критерия отбора часть линий будет потеряна, поскольку интенсивность этих линий при $T = 1000$ К ниже

заданного минимума. Концептуальные принципы, заложенные при создании информационно-поисковой системы «HOTGAS-H₂O», генерирующей параметры спектральных линий для заданных термодинамических условий среды на основе эффективных алгоритмов и программ расчета интенсивностей, центров и полуширин КВ-линий молекулы водяного пара, позволили избежать этого недостатка.

2. Модели для вычисления параметров колебательно-вращательных линий

2.1. Методика расчета интенсивностей и центров спектральных линий трехатомных молекул

При расчете центров и интенсивностей КВ спектральных линий молекулы H₂O, дающих вклад в поглощение и излучение при температуре 300–3000 К, заложены принципы, изложенные в [32–34]. Общий подход основан на разделении полного колебательно-вращательного гамильтониана на группы слагаемых:

$$H = \sum_{i=2}^{\infty} H_{i0} + \sum_{i=2}^{\infty} H_{i1} + \sum_{i=0}^{\infty} H_{i2} + \dots, \quad (1)$$

где $\sum_{i=2}^{\infty} H_{i0}$ — колебательные члены; $\sum_{i=2}^{\infty} H_{i1}$ — члены кориолисова взаимодействия; $\sum_{i=0}^{\infty} H_{i2}$ — вращательные члены.

Данное представление позволяет решать сначала колебательную задачу (первая сумма) с вычислением энергий и матричных элементов колебательных переходов при одновременном учете всевозможных колебательных резонансов (посредством численной диагонализации блочно-диагональной матрицы при использовании ангармонической потенциальной функции) и с последующим разрешением вращательной структуры (третья сумма) с учетом членов (вторая сумма), отвечающих колебательно-вращательным взаимодействиям.

В системе «HOTGAS-H₂O» для расчета интегральной колебательной интенсивности учтены колебательные резонансы (резонанс Ферми и Дарлинг–Деннисона). Параметры дипольного момента определяются в результате решения обратной задачи методом минимизации. В обработке используются интегральные интенсивности колебательных полос поглощения, зарегистрированных в эксперименте при нормальных температурах ($T \sim 300$ К). Далее проводятся прямой экстраполяционный расчет матричных элементов дипольного момента молекулы в базисе резонансных колебательных волновых функций и вычисление интегральных интенсивностей полос. Интенсивности колебательно-вращательных переходов вычисляются по формуле

$$S_{vr} = \frac{S_v}{Q_r} \frac{v}{v_0} L_r F A, \quad (2)$$

где L_r — вращательная сила линии; S_v — интегральная интенсивность колебательной полосы; A —

экспоненциальные множители; Q_r – вращательная статистическая сумма; F – фактор КВ-взаимодействия; ν , ν_0 – соответственно частоты колебательно-вращательных и колебательных переходов. Последний записывается в виде ряда

$$F = \left(1 + \sum_{i=1} \alpha_i C_i \right)^2, \quad (3)$$

где α_i – эффективные константы конкретного колебательного перехода; C_i – известные вращательные функции. В системе используются как теоретические, так и полумпирические значения констант F -фактора.

При расчете центров спектральных линий в системе «HOTGAS-H₂O» используются экспериментальные базы энергий колебательно-вращательных уровней, индексруемые в архиве набором колебательных квантовых чисел. Отсутствующие уровни энергии досчитываются по стандартным моделям теории эффективных гамильтонианов, исходя из (1).

Роль высоковозбужденных вращательных переходов в поглощении излучения. При температурах более 1000 К заселенность вращательных уровней с большими вращательными квантовыми числами возрастает и, соответственно, заметный вклад в поглощение дают переходы с этих уровней. Для оценки роли таких переходов с помощью информационно-поисковой системы «HOTGAS-H₂O» были проведены расчеты коэффициента поглощения водяного пара в окрестности 850 см⁻¹ в диапазоне температур 1000–6000 К. В расчет включены все возможные колебательно-вращательные переходы с суммарной разностью колебательных чисел ≤ 2 ($\nu_i \leq 4$, $i = 1, 2, 3$), дающие вклад в рассматриваемый диапазон. На рис. 1 приведены зависимости от температуры коэффициента поглощения для разных наборов экспериментальных энергетических уровней, известных

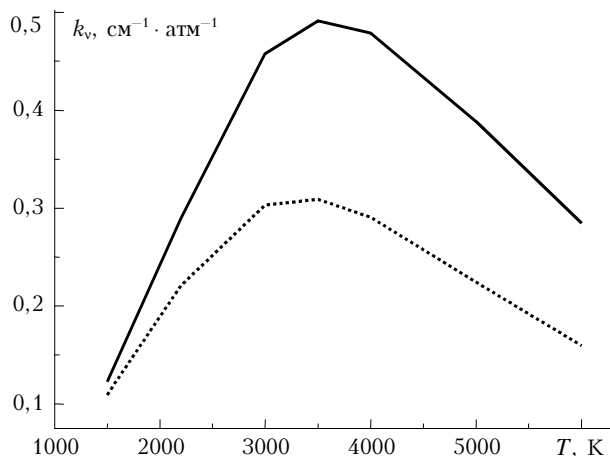


Рис. 1. Коэффициент поглощения водяного пара в интервале (850 ± 20) см⁻¹. Сплошная и пунктирная линии – соответственно расчеты с первым и вторым набором вращательных уровней энергий

из литературы [52–54, 66, 67, 69]. Первый набор включает в себя значения уровней энергии основного состояния только до $J = 25$ (J – вращательное квантовое число). Второй набор сформирован дополнением первого набора рассчитанными значе-

ниями уровней до $J = 35$ из [55] с уточненной идентификацией согласно расчетам по предложенной в [68] модели симметричного волчка для описания высоких вращательных состояний молекулы водяного пара.

Как и ожидалось, учет высоких уровней энергии при расчете коэффициента поглощения наиболее важен в окне прозрачности атмосферы, свободном от линий поглощения с небольшими значениями вращательных квантовых чисел [68]. Здесь следует отметить эффективность применения модели симметричного волчка для описания высоковозбужденных вращательных состояний молекулы водяного пара, для формирования архива колебательно-вращательных уровней энергии с $K_a \sim J$, рассчитываемых по простым аналитическим выражениям в Паде-форме [68], и для обеспечения высокой предсказательной способности (табл. 1, 2).

Таблица 1
Предсказание значений вращательных уровней энергий для основного состояния H₂¹⁶O, см⁻¹ *

J	K_a	E_{calc}	E_{obs} [69]	E_{calc} [48]
26	26	14370,0864	14370,22370	14369,7482
27	27	15286,7782	15287,07544	15286,5393
28	28	16219,7036	16220,19037	16219,5958
29	29	17168,1480	17168,81788	17168,1628
30	30	18131,4474	18132,22760	18131,5143
31	31	19108,9875	19109,72107	19108,9555
32	32	20100,2030	20100,777228	20099,7967
33	33	21104,5761	21105,38800	21103,3625
34	34	22121,6356		22119,0377
35	35	23150,9551		23146,1672

* Наша идентификация.

Таблица 2
Предсказание значений вращательных уровней энергий для колебательного состояния 010 H₂¹⁶O, см⁻¹ *

J	K_a	E_{calc}	E_{obs} [69]	E_{calc} [48]
22	22	12914,5109	12914,37782	12914,0420
23	23	13770,7405	13770,28395	13769,8994
24	24	14645,9081	14644,78688	14644,3616
25	25	15539,3255	15537,01552	15536,5335
26	26	16450,3901	16446,13557	16445,5933
27	27	17378,5811	17371,35145	17370,7417
28	28	18323,4549	18311,89961	18311,2137
29	29	19284,6396	19267,04640	19266,2659

* Наша идентификация.

Влияние колебательно-вращательного взаимодействия на интенсивности линий водяного пара в инфракрасной и видимой областях спектра. На основе развитых алгоритмов расчета интенсивностей КВ-линий и проведенных оценок вкладов членов высших порядков теории возмущений в величину матричного элемента дипольного момента обсудим результаты вычислений интенсивностей КВ-линий некоторых полос ИК- и видимого диапазонов спектров молекулы H₂O. Определению параметров F -фактора для КВ-полос водяного пара посвящены работы [35–42]. Отметим, что впервые наиболее полная обработка эксперимента с F -фактором для КВ-полос с $\Delta\nu \leq 2$ была проведена в работе [42], в которой с найденными параметрами F -фактора получено восстановление интенсивностей КВ-линий в пределах

ошибки эксперимента. В то же время параллельно нашим работам обработка интенсивностей КВ-линий основных полос, первой (100, 001, 002) и второй (110, 011, 030) резонирующих триад в рамках модели оператора эффективного дипольного момента, полученного контактными преобразованиями, была проведена в [43–45], где показано также, что корректный учет внутримолекулярных взаимодействий позволяет достичь согласия теоретических и экспериментальных значений интенсивностей линий, в среднем не превышающего 8–11%.

Более сложной задачей является сколько-нибудь достоверное предсказание интенсивностей КВ-линий водяного пара в видимой и ближней ИК-областях спектра. В этом диапазоне спектр H_2O обусловлен комбинационными и обертовыми КВ-полосами, характеризующимися большими значениями колебательных чисел. Как следует из проведенных оценок, в этом диапазоне влияние внутримолекулярных взаимодействий даже для линий, образованных переходами с малыми значениями вращательных квантовых чисел, значительно.

Область 1,5 мкм. В этот спектральный район попадают КВ-полосы первой гексады резонирующих состояний водяного пара (021, 101, 120, 200, 002, 040). Отметим, что нерезонансное КВ-взаимодействие оказывает более существенное влияние на интенсивности КВ-линий полосы 000–021 по сравнению с полосой 000–120. Обработанные авторами [6] экспериментальные значения интенсивностей КВ-линий из [46, 47] в рамках схемы работ [43–45] позволили получить хорошее согласие с экспериментом ($\leq 10\%$ в среднем).

Область ~ 1 мкм. В рамках трехпараметрической модели F -фактора впервые были обработаны интенсивности линий КВ-полос $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ и $\nu_2 + 2\nu_3$ водяного пара вблизи 1 мкм в [39]. С найденными параметрами F -фактора получены хорошее восстановление и предсказание интенсивностей указанных полос. Причем важно отметить, что проведенная позднее авторами [6] более корректная обработка интенсивностей этих полос с учетом резонансных взаимодействий дала практически те же результаты (ошибка восстановления не превышала 30%), что и в [39], за исключением нескольких слабых линий. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что предлагаемая простая модель учета КВ-взаимодействий может быть эффективно использована для решения широкого круга прикладных задач.

Видимая область спектра. В последнее время увеличилось число работ по видимой области спектра [48–58], но тем не менее анализу интенсивностей отдельных КВ-линий уделяется мало внимания. Базируясь на проведенных оценках вкладов КВ-взаимодействий в матричный элемент дипольного момента, мы исследовали при условии $\kappa J \sim \kappa$ (κ — малый параметр разложения) влияние КВ-взаимодействия на интенсивности КВ-линий семи полос водяного пара видимого диапазона: 000 \rightarrow 103 ($\lambda = 0,69$ мкм), 202, 221, 301 ($\lambda = 0,715$ – $0,732$ мкм), 321, 401, 302 ($\lambda = 0,59$ мкм) [41]. В результате по-

казано, что формула F -фактора (3) оказалась пригодной для количественной оценки КВ-взаимодействий и в этом случае (средняя погрешность расчета $\sim 20\%$). В заключение отметим монографию [7], в которой обобщены последние экспериментальные и теоретические данные по водяному пару.

На рис. 2 приведены результаты расчетов коэффициентов поглощения молекулы H_2O для температур 1000–3000 К, которые показывают, что учет колебательно-вращательного взаимодействия приводит к улучшению согласия с экспериментом [65].

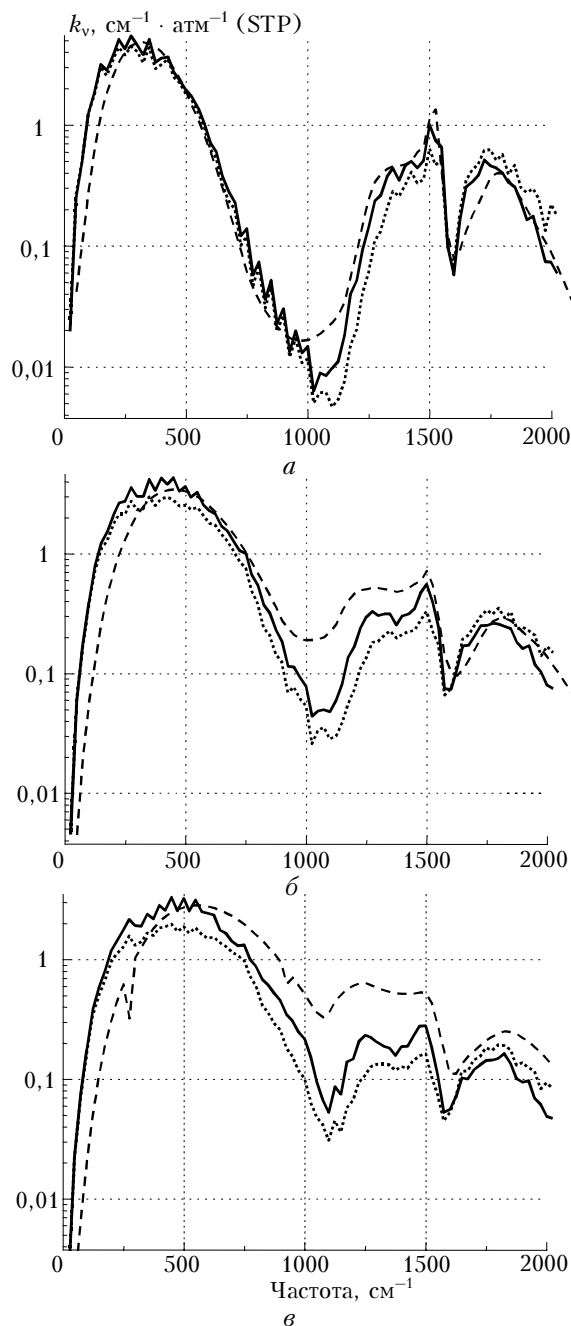


Рис. 2. Коэффициенты поглощения водяного пара: штриховая линия — эксперимент [65], пунктирная линия — расчет по модели жесткого волчка, сплошная линия — расчет с учетом колебательно-вращательного взаимодействия (a — $T = 1000$, $б$ — 2000 , $в$ — 3000 К)

2.2. Общий подход к расчету полуширин КВ-линий

Расчеты полуширин линий для молекулы H_2O проводятся в рамках информационной системы «HOTGAS- H_2O » по полуэмпирической методике [59]. Это связано, в первую очередь, с трудностями расчета полуширин линий при высоких температурах и практически с полным отсутствием экспериментальных данных. Кроме того, существующие алгоритмы расчета, базирующиеся на квантово-механических подходах, весьма громоздки и не достигают необходимой точности. Наиболее приемлемой в данной системе представляется аппроксимация полуширины линии в зависимости от вращательных квантовых чисел полиномом

$$\gamma \cong \sum_{i=1} a_i J^i + \sum_{k=1} b_k \Delta\tau^k, \quad (4)$$

где $\Delta\tau$ — разность псевдоквантовых чисел перехода. Численные значения коэффициентов полинома в (4) для конкретных колебательных переходов приведены в [59]. При этом коэффициенты полинома определены для нормальной температуры $T_0 = 300$ К. При переходе к конкретной температуре применяется соотношение $\gamma(T) = \gamma_0 \left(\frac{T_0}{T}\right)^n$, где $n = -0,5$. Расчет полуширин водяного пара по полуэмпирической формуле (4) хорошо согласуется с результатами их измерений в [70].

3. Методика вычисления излучательных характеристик

Однородный газовый объем. При больших температурах (порядка 1000 К и выше) газовый объем обладает существенным собственным излучением. Это излучение, согласно [63], может быть найдено следующим образом:

$$I(\nu, T) = \int_{\nu_1}^{\nu_2} B(\nu', T) E_{\nu'}(T) d\nu'. \quad (5)$$

Здесь $B(\nu, T)$ — функция Планка, а излучательная способность нагретой воздушной среды в приближении локального термодинамического равновесия определяется формулой

$$E_{\nu}(T) = 1 - \exp(-k_{\nu}\rho L), \quad (6)$$

где k_{ν} — коэффициент поглощения газа ($\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$); T , ρ — температура (К) и парциальное давление исследуемого газа (атм), постоянные по координате трассы; L — длина трассы, см. При расчете коэффициента поглощения форма контура линии принимается лоренцевской.

Неоднородный газовый объем. Модель среды в данном случае формируется следующим образом. Весь газовый объем разбивается на последовательность слоев, внутри которых параметры газа (тем-

пература, концентрация, коэффициент поглощения) постоянны. Этот прием, именуемый стратификацией, широко применяется в расчетах прохождения излучения в реальной атмосфере [64]. Считая, что излучение распространяется по нормали к слою, интенсивность излучения первого слоя определяется соотношением

$$I(\nu, T) = \int_{\nu_1}^{\nu_2} B(\nu', T_0)(1 - e^{-k_1\rho_1 L_1}) d\nu'. \quad (7)$$

Нижние индексы параметров среды обозначают порядковый номер слоя. Далее ослабление излучения во втором слое с учетом его собственного излучения рассчитывается следующим образом:

$$I(\nu, T) = \int_{\nu_1}^{\nu_2} B(\nu', T_0)(1 - e^{-k_1\rho_1 L_1}) e^{-k_2\rho_2 L_2} d\nu' + \int_{\nu_1}^{\nu_2} B(\nu', T_1)(1 - e^{-k_2\rho_2 L_2}) d\nu'. \quad (8)$$

При дальнейшем увеличении числа слоев проводятся аналогичные вычисления для каждого слоя (пример расчета излучательной способности приведен на рис. 3).

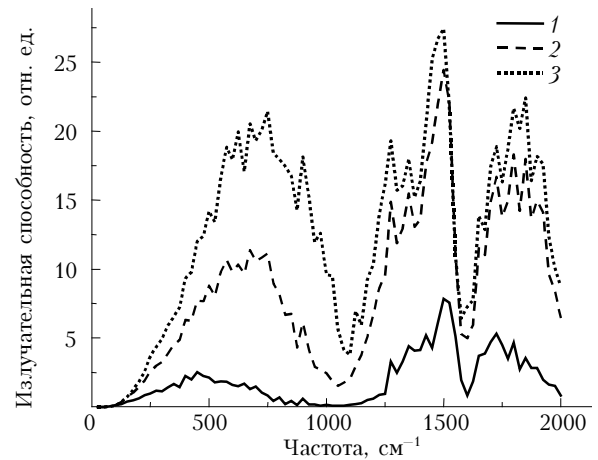


Рис. 3. Излучательная способность водяного пара: 1 — $T = 1000$, 2 — 2000, 3 — 3000 К

Для упрощения расчетов в работе коэффициент поглощения аппроксимируется сплайном

$$k_{\nu}(T) = \sum_{i=0 \dots 3} p_i(T) \nu^i, \quad (9)$$

где коэффициенты полинома p_i определены для температур 300, 600, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 К. Для промежуточных температур коэффициенты p_i рассчитываются с помощью линейной интерполяции:

$$p_i(T) = p_i(T_1) + [p_i(T_2) - p_i(T_1)](T - T_1)/(T_2 - T_1), \quad (10)$$

где T_1 и T_2 – границы интерполяционной сетки. Восстановление коэффициента поглощения по этим формулам дает погрешность в среднем не более 5%. Далее излучательная способность вычисляется по формулам (5) – (8).

4. Информационно-поисковая система по спектроскопии высокого разрешения «HOTGAS-H₂O»

При создании информационно-поисковой системы по спектроскопии высокого разрешения «HOTGAS-H₂O» реализованы основные идеи, сфор-

мулированные ранее при разработке информационной системы формирования и управления базой параметров спектральных линий (ПСЛ) «Атлас» [60–62], в которой учтены изложенные выше требования. Апробированные при создании информационно-поисковой системы «Атлас» концептуальные, логические и функциональные схемы перенесены и на информационную систему «HOTGAS-H₂O», что отражено на рис. 4, 5.

Система управления базами ПСЛ включает в себя сортировку ПСЛ, слияние ПСЛ в базы данных, формирование оглавления, поиск ПСЛ.

Интерфейс системы приведен на рис. 5. Версия «HOTGAS-H₂O» ориентирована на расчет параметров

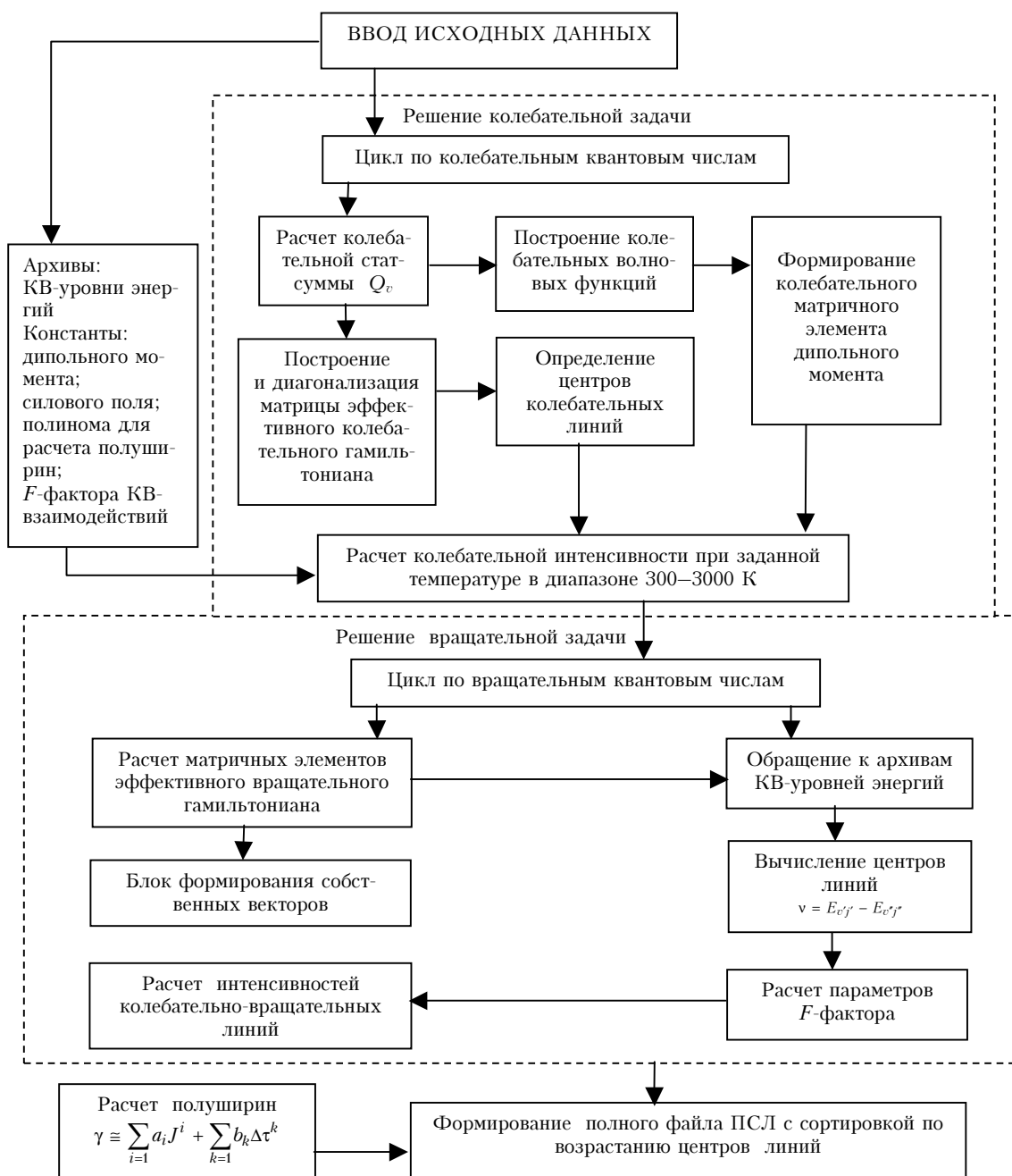


Рис. 4. Блок-схема вычисления параметров спектральных линий

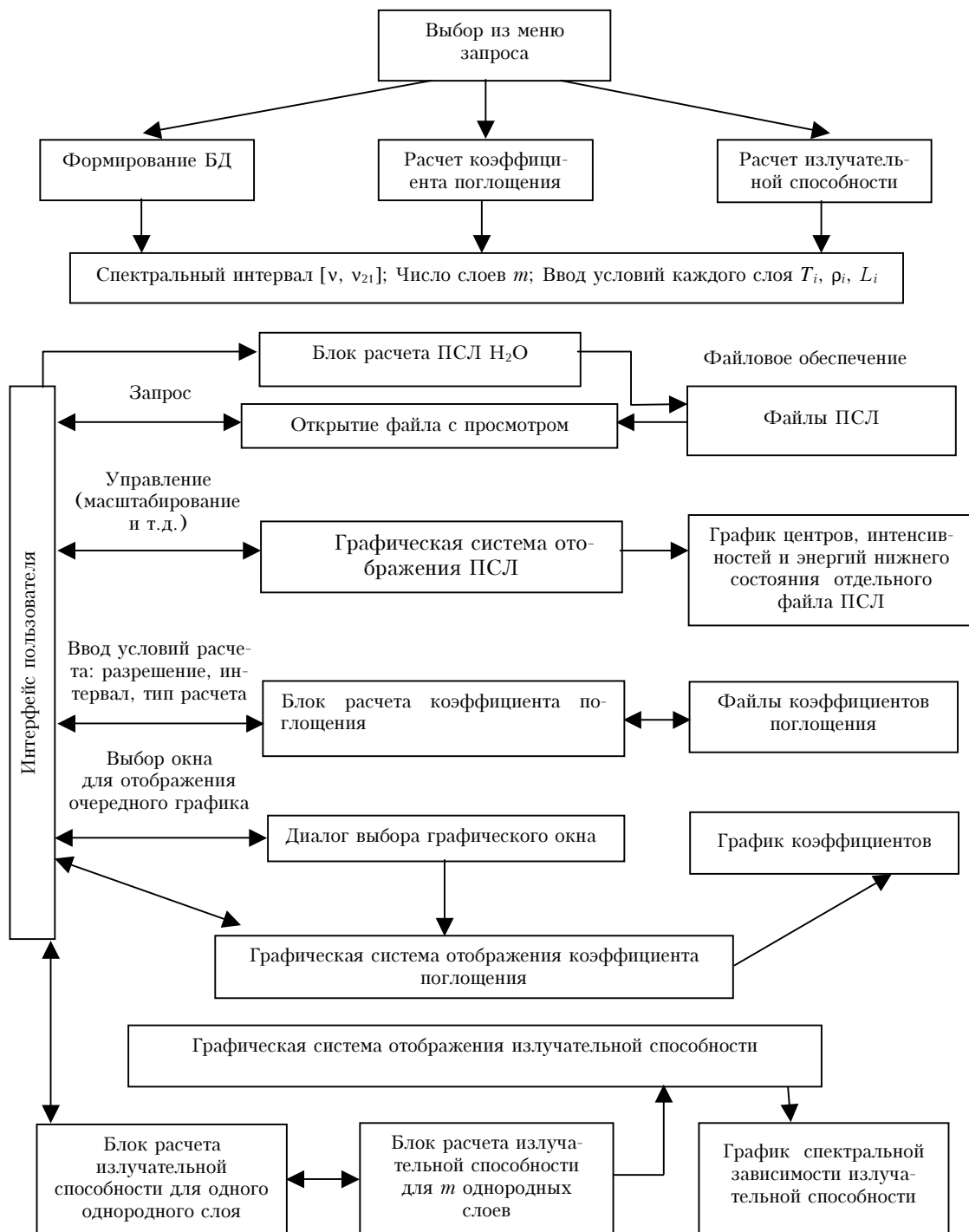


Рис. 5. Функциональная схема работы информационно-поисковой системы «HOTGAS-H₂O»

спектральных линий молекулы H₂O в диапазоне температур 300–3000 К и в спектральном диапазоне 0–10000 см⁻¹. (Расчет может выполняться до 20000 см⁻¹, однако достоверность этих расчетов нуждается в специальном анализе). Особенностью этой системы является то, что она генерирует базу ПСЛ в нужном спектральном интервале, при заданных температуре и давлении. Это, в отличие от известных банков спектральных линий [24–31], позволяет

автоматически вводом минимума включаемой в расчет интенсивности линий учесть все необходимые при заданной температуре линии. Информационная система «HOTGAS-H₂O» разработана для Windows 98, NT, XP и имеет дружелюбный интерфейс пользователя с текстовым и графическим представлениями, которые позволяют использовать графики и таблицы в других приложениях Windows, таких, например, как Word, Excel (рис. 6).

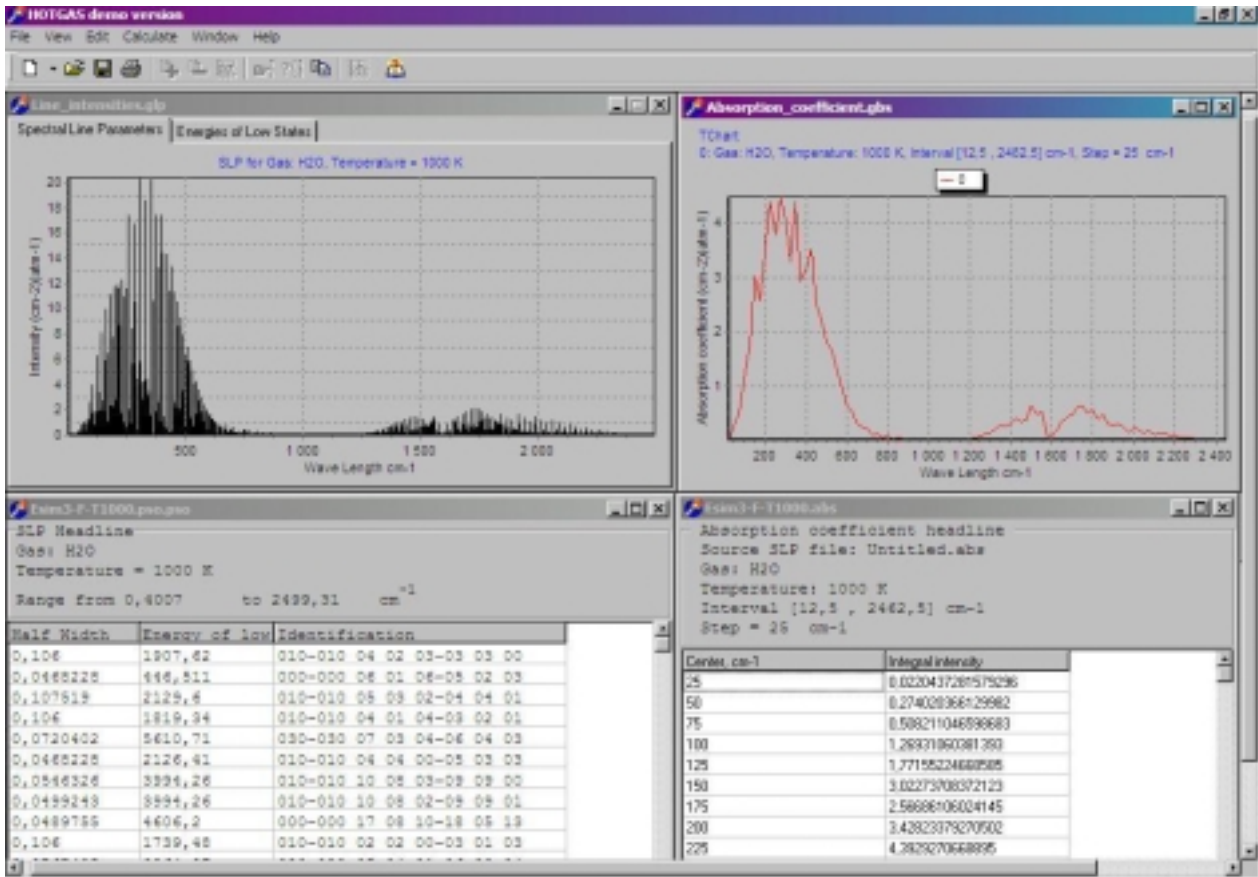


Рис. 6. Пример меню системы «HOTGAS-H₂O»

5. Определение температурной зависимости неселективного поглощения в окне прозрачности 8–12 мкм

Как следует из рис. 2, хорошо известно расхождение между значениями экспериментально регистрируемого поглощения водяного пара в окне прозрачности 8–12 мкм [11] и расчетами по лоренцевскому контуру линии остается и при высоких температурах. Поскольку данные [65] получены из аппроксимации измерений, то величина неселективного поглощения определится как разность рассчитанного по изложенной методике коэффициента поглощения и данных [65]. В табл. 3 приведены коэффициенты неселективного поглощения водяного пара в окне прозрачности 8–12 мкм для диапазона температур 1500–3000 К.

Таблица 3

Коэффициенты неселективного поглощения в районе 8–12 мкм для температур 1500–3000 К

Частота, см ⁻¹	T, К			
	1500	2000	2500	3000
800	0,00	0,16	0,42	0,76
825	0,03	0,24	0,52	0,87
850	0,00	0,19	0,47	0,80
875	0,03	0,23	0,52	0,87
900	0,01	0,19	0,50	0,87

Окончание табл. 3

Частота, см ⁻¹	T, К			
	1500	2000	2500	3000
925	0,04	0,20	0,45	0,59
950	0,02	0,14	0,34	0,65
975	0,02	0,13	0,29	0,54
1000	0,02	0,13	0,26	0,46
1025	0,05	0,17	0,26	0,40
1050	0,04	0,16	0,24	0,32
1075	0,05	0,17	0,25	0,30
1100	0,07	0,20	0,28	0,33
1125	0,10	0,23	0,35	0,42
1150	0,14	0,30	0,41	0,47
1175	0,19	0,36	0,46	0,53
1200	0,24	0,40	0,50	0,54

Эти данные могут послужить основой для определения температурной зависимости потенциала межмолекулярного взаимодействия водяного пара и исследования природы неселективного поглощения водяного пара.

Заключение

В настоящее время решение задач, связанных с излучением нагретых газов, базируется на приближении локального термодинамического равновесия, когда термодинамические характеристики среды принимаются постоянными в пределах рассматриваемого газового объема и выполняется закон Кирхгофа, поскольку контроль неоднородности

анализируемого газового объема практически трудноосуществим. Вместе с тем разработка данной системы обеспечивает информационную поддержку спектроскопических исследований нагретого водяного пара с учетом его реальной термодинамической неоднородности, что открывает дополнительные возможности решения обратных задач оптики газовых сред.

Результаты работы данной информационно-поисковой системы найдут применение в обработке результатов спектральных измерений излучения процессов горения, анализе выхлопов двигателей внутреннего сгорания, контроле функционирования промышленных предприятий, а также в решении задач экологического мониторинга атмосферы Земли.

Работа поддержана грантом РФФИ № 01-01-00770.

1. Ельяшевич М.А. Вращательно-колебательная энергия молекул // Тр. ГОИ. 1938. Т. 12. № 106. С. 3–134.
2. Вильсон Е., Дешуис Д., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1949. 358 с.
3. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Мир, 1949. 648 с.
4. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. 772 с.
5. Стариков В.И., Тютчев В.Г. Внутримолекулярные взаимодействия и теоретические методы в спектроскопии нежестких молекул. Томск: Изд-во «Спектр» ИОА СО РАН, 1997. 232 с.
6. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара. Новосибирск: Наука, 1989. 296 с.
7. Быков А.Д., Сеница Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.
8. Пеннер С.С. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 495 с.
9. Кондратьев К.Я., Москаленко Н.И. Тепловое излучение планет. Л.: Гидрометеоздат, 1977. 264 с.
10. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 650 с.
11. Несмелова Л.Н., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 213 с.
12. Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М.: Мир, 1981. 456 с.
13. Войцеховская О.К., Розина А.В., Трифонова Н.Н. Информационная система по спектроскопии высокого разрешения. Новосибирск: Наука, 1988. 150 с.
14. Каменщиков В.А., Пластинин Ю.А., Николаев В.М., Новицкий Л.А. Радиационные свойства газов при высоких температурах. М.: Машиностроение, 1971. 440 с.
15. Авилова И.В., Биберман М.М., Воробьев В.С., Замалин В.М., Кабзев Г.А., Ларионов А.Н., Мнацаканян А.Х., Норман Г.Э. Оптические свойства горячего воздуха. М.: Наука, 1970. 355 с.
16. Gutman A. Absolute infrared intensity measurements on nitrogen dioxide and dinitrogen tetroxide // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1962. V. 2. № 1. P. 1–15.
17. Goldstein R. Measurements of infrared absorption by water vapor at temperatures to 1000 K // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1964. V. 4. № 2. P. 343–352.
18. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич А.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 700 с.
19. Лисица М.П., Стрижевский В.Л. О температурной зависимости колебательных полос поглощения в газах // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 10. Вып. 1. С. 48–54.
20. Breese J.C., Ferriso C.C., Ludwig C.B., Malkmus W. Temperature dependence of the total integrated intensity of vibrational-rotational band systems // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 1. P. 402–406.
21. Коньков А.А., Воронцов А.В. Экспериментальные исследования излучения основных полос H₂O и OH при высоких температурах // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 36. № 4. С. 649–653.
22. Yao S.J., Overend J. Vibrational intensities. XXIII. The effect of anharmonism on the temperature dependence of integrated band intensities // Spectrochim. acta. A. 1976. V. 32. № 5. P. 1059–1065.
23. Войцеховская О.К., Макушкин Ю.С., Черепанов В.Н. Интенсивности возбужденных колебательных переходов молекулы водяного пара в диапазоне температур 300–6000 К. Томск, 1977. 28 с. Деп. в ВИНТИ, № 1017–77.
24. Rothman L.S., Gamache R.R., Tipping R.H., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Benner D.C., Devi V.M., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Perrin A., Goldman A., Massie S.T., Brown L.R., Toth R.A. The HITRAN molecular database: Editions of 1991 and 1992 // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1992. V. 48. N 5–6. P. 469–507.
25. Rothman L.S., Rinsland C.P., Goldman A., Massie S.T., Edwards D.P., Flaud J.-M., Perrin A., Camy-Peyret C., Dana V., Mandin J.-Y., Schroeder J., McCann A., Gamache R.R., Watson R.B., Yoshino K., Chance K.V., Jucks K.W., Brown L.R., Nemtchinov V., Varanasi P. The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 edition // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1998. V. 60. N 5. P. 665–710.
26. McClatchey R.A., Benedict W.S., Clough S.A., Burch D.E., Calfu R.F., Fox K., Rothman L.S., Garing J.S. AFCRL atmospheric absorption line parameters compilation // AFCRL-TR-0096. 1973. E.R.P. № 434. P. 78.; Rothman L.S., McClatchey R.A. Updating of the AFCRL atmospheric absorption line parameters compilation // Appl. Opt. 1976. V. 15. № 11. P. 2616–2617.
27. Rothman L.S. Updating of the AFGL atmospheric absorption line parameters compilation // Appl. Opt. 1978. V. 17. № 22. P. 3517–3519; Rothman L.S. AFGL atmospheric absorption line parameters compilation: 1980 version // Appl. Opt. 1981. V. 20. № 5. P. 791–795; Rothman L.S., Goldman A., Gillis J.R., Tipping R.H., Brown L.R., Margolis J.S., Maki A.S., Yong L.D.G. AFGL trace gas compilation: 1980 version // Appl. Opt. 1981. V. 20. № 8. P. 1321–1328.
28. Rothman L.S., Gamache R.R., Barbe A., Goldman A., Gillis J.R., Brown L.R., Toth R.A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. AFGL atmospheric absorption line parameters compilation: 1982 edition // <http://www.opticsinfobase.org/>; Rothman L.S., Goldman A., Gills J.R., Gamache R.R., Pickett H.M., Poynter R.L., Husson N., Chedin A. AFGL trace gas compilation: 1982 version // Appl. Opt. 1983. V. 22. № 11. P. 1616–1627.
29. Chedin A., Husson N., Scott N.A. Une banque de données pour l'étude des phénomènes de transfert radiatif

- dans les atmospheres planitaires: la banque GEISA // Bull. d'Inform. du Centre de Donnies Stellaires. 1982. V. 22. P. 121–124; Жакине-Уссон Н., Скотт Н.А., Шедан А., Чурсин А.А. Спектроскопическая база данных GEISA, обновленная для IASI (моделирование прямого радиационного потока) // Оптика атмосфер и океана. 2003. Т. 16. № 3. С. 282–287.
30. Мицель А.А., Фирсов К.М., Фомин Б.А. Перенос оптического излучения в молекулярной спектроскопии. Томск: Изд-во SST, 2001. 444 с.
 31. Rothman L.S., Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goorvitch D., Goldman A., Hawkins R.L., Schroeder J., Selby J.E.A., Wattson R.B. HITRAN, the High-Temperature Molecular Spectroscopic Database // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer (in press).
 32. Войцеховская О.К. Расчет КВ-структуры спектра водяного пара для диапазона температур 300–2500 К // Оптика атмосфер. 1990. Т. 3. № 6. С. 585–591.
 33. Войцеховская О.К., Трифонова Н.Н., Кузьмина М.В. Широкополосные спектральные характеристики водяного пара в ИК-диапазоне при температурах 300–2000 К // Оптика атмосфер и океана. 1992. Т. 5. № 5. С. 464–471.
 34. Войцеховская О.К., Пешков А.А., Тарасенко М.М., Шелудяков Т.Ю. Информационная система «HOTGAS» для расчетов спектральных характеристик нагретых газов CO, CO₂ и H₂O // Изв. вузов. Физ. 2000. Т. 43. № 8. С. 43–51.
 35. Войцеховская О.К., Макушкин Ю.С., Сулакшина О.Н. Анализ различных наборов электрооптических параметров молекулы водяного пара // Внутримолекулярные взаимодействия и инфракрасные спектры атмосферных газов / Под ред. Ю.С. Макушкина. Томск: Изд-во ИОА СО АН СССР, 1975. С. 78–87.
 36. Войцеховская О.К., Зуев В.Е., Ипполитов И.И., Макушкин Ю.С. Расчет интенсивностей спектральных линий водяного пара с учетом колебательно-вращательного взаимодействия // Ж. прикл. спектроскопии. 1972. Т. 17. № 1. С. 164–167.
 37. Войцеховская О.К., Ипполитов И.И., Макушкин Ю.С. Расчет интенсивностей спектральных линий водяного пара в полосах первых обертонов и составных частот // Оптика и спектроскопия. 1973. Т. 35. Вып. 1. С. 42–47.
 38. Войцеховская О.К., Ипполитов И.И., Макушкин Ю.С. Влияние внутримолекулярных взаимодействий на интенсивность линий чисто вращательного спектра // Оптика и спектроскопия. 1972. Т. 33. Вып. 1. С. 78–83.
 39. Cherepanov V.N., Kochanov V.P., Makushkin Yu.S., Sinitza L.N., Solodov A.M., Sulakshina O.N., Voitsekhovskaya O.K. Water Vapor Line Strengths in 1- μ m Region // J. Molec. Spectrosc. 1985. V. 111. P. 173–178.
 40. Aganbekyan K.A., Voitsekhovskaya O.K., Gulyaev G.A., Kulikov V.V., Trifonova N.N. The water vapor weak line intensities in a range 8 to 10 μ m // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 130. N 1. P. 258–261.
 41. Войцеховская О.К., Черепанов В.Н. Интенсивности линий водяного пара в видимой области спектра // Изв. вузов. Физ. 1983. № 7. С. 118–119.
 42. Войцеховская О.К., Макушкин Ю.С., Сулакшина О.Н., Черепанов В.Н. Методы и результаты вычисления вероятностей переходов простых молекул // VI Всесоюз. симпоз. по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения: Тез. докл. Томск: Изд-во ТФ СО АН СССР, 1982. С. 131–136.
 43. Flaud J.-M., Camy-Peyret C. Vibration-rotation intensities in H₂O-type molecules: application to the 2v₂, v₁ and v₃ bands of H₂¹⁶O // J. Mol. Spectrosc. 1975. V. 55. № 1. P. 278–310.
 44. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Toth R.A. Vibration-rotation intensities for the 3v₂, v₁ + v₂ and v₂ + v₃ bands of H₂¹⁶O // J. Mol. Spectrosc. 1977. V. 67. № 1. P. 117–131.
 45. Camy-Peyret C., Flaud J.-M. Line positions and intensities in the v₂ band of H₂¹⁶O // J. Mol. Spectrosc. 1976. V. 32. № 2. P. 523–537.
 46. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Maillard J.-P. The 4v₂ Band of H₂¹⁶O // J. Phys. Lett. 1980. V. 41. № 2. P. 123–126.
 47. Mandin J.-Y., Chevillard J.-P., Camy-Peyret C., Flaud J.-M. Line Intensities in the v₁ + 2v₂, v₂ + v₃, 2v₂, v₁ + v₃, 2v₃ and v₁ + v₂ + v₃ – v₂ Bands of H₂¹⁶O between 6300 and 7900 cm⁻¹ // J. Mol. Spectrosc. 1986. V. 118. № 1. P. 96–102.
 48. 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. 4618–4638.
 49. Jorgensen U.G., Jensen P. The dipole moment surface and the vibrational transition moments of H₂O // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 161. N 1. P. 219–242.
 50. Tyuterev V.I.G., Starikov V.I., Tashkun S.A., Mikhailenko S.N. Calculation of high rotation energies of water molecule using the generating function model // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 170. N 1. P. 38–58.
 51. Starikov V.I., Mikhailenko S.N. Expansion of the generating-function for non-rigid X₂Y-type by means of the Borel-type summation // J. Phys. B. 2000. V. 33. N 11. P. 2141–2151.
 52. Lanquetin R., Coudert L.H., Camy-Peyret C. High-Lying Rotational of Water: Comparison of Calculated and Experimental Energy Levels for (000) and (010) up to J = 25 and 21 // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 195. N 1. P. 54–67.
 53. Polyansky O.N., Zobov N.E., Viti S., Tennyson J., Bernath P.F., Wallace L. High-Temperature Rotational Transitions of Water in Sunspot and Laboratory Spectra // J. Mol. Spectrosc. 1997. V. 186. N 2. P. 422–447.
 54. Lanquetin R., Coudert L.H., Camy-Peyret C. High-Lying Rotational Levels of Water: An Analysis of Energy Levels of the Five First Vibrational States // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 206. N 1. P. 83–103.
 55. Schwenke D.W. New H₂O Rovibrational Line Assignments // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 190. N 2. P. 397–402.
 56. Csaszar A.G., Kain J.S., Polyansky O.N., Zobov N.F., Tennyson J. Relativistic correction to the potential energy surface and vibration-rotation levels of water // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 293. N 3–4. P. 317–323.
 57. Kain J.S., Polyansky O.N., Tennyson J. The ground – state potential energy surface of water: barrier to linearity and its effect on the vibrational-rotational levels // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 317. N 3–5. P. 365–371.
 58. Jenouvrier A., Merienne M.F., Carleer M., Colin R., Vandaele A.-C., Bernath P.F., Polyansky O.N., Tennyson J. The Visible and Near Ultraviolet Rotation-Vibration Spectrum of HOD // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 209. N 2. P. 165–168.
 59. Антух Г.В., Войцеховская О.К., Трифонова Н.Н. Эмпирические соотношения для расчета полуширин линий атмосферных газов // Оптика атмосфер и океана. 1992. Т. 5. № 2. С. 218–223.
 60. Войцеховская О.К., Зуев В.Е., Макушкин Ю.С., Потков А.И., Розина А.В., Сулакшина О.Н., Трифонова Н.Н., Черепанов В.Н., Яковлев Н.Е. Автоматизированная система формирования и управления базой данных по параметрам спектральных линий атмосфер-

- ных и примесных газов. Томск: ТФ СО АН СССР, 1985. Препринт № 3. 54 с.
61. *Voitsekhovskaya O.K., Makushkin Yu.S., Popkov A.I., Rudenko V.P., Trifonova N.N., Yakovlev N.E., Sulakshina O.N., Cherepanov V.N.* Software system for calculation of spectral line parameters // *Computer Enhanced Spectrosc.* 1984. V. 2. № 3. P. 101–107.
 62. *Voitsekhovskaya O.K., Makushkin Yu.S., Sulakshina O.N., Trifonova N.N., Cherepanov V.N.* Software for calculation of line parameters for simple molecules // *Computer Enhanced Spectrosc.* 1986. V. 3. P. 13–21.
 63. *Espin M.P., Watson R.B., Hoke M.L., Rothman L.S.* High-temperature spectrum of H₂O in the 720–1400 cm⁻¹ region // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1998. V. 60. № 5. P. 711–739.
 64. *Зуев В.Е.* Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере. М.: Сов. радио, 1970. 496 с.
 65. *Ferriso C.C., Ludwig C.B., Thomson A.L.* Empirically determined infrared absorption coefficients of H₂O from 300 to 3000 K // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1966. V. 6. N 3. P. 241–273.
 66. *Toth R.A.* Water Vapor Measurements between 590 and 2582 cm⁻¹: Line Positions and Strengths // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 190. N 2. P. 379–396.
 67. *Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Mandin J.-P.* Higher rovibrational levels of H₂O deduced from high resolution oxygen flame spectra between 6200–9100 cm⁻¹ // *Mol. Phys.* 1976. V. 32. № 2. P. 499–521.
 68. *Войцеховская О.К., Котов А.А., Черепанов В.Н.* Применение приближения симметричного волчка в спектроскопии высокотемпературного водяного пара // *Изв. вузов. Физ.* 2001. Т. 44. № 8. С. 24–28.
 69. *Tennison J., Zobov N.F., Williamson R., Polyansky O.L., Bernath P.F.* Experimental energy levels of the water molecule // *J. Phys. and Chem. Ref. Data.* 2001. V. 30. N 3. P. 735–831.
 70. *Hartmann J.M., Taine J., Bonamy J., Labani B., Robert D.* Collisional broadening of rotation-vibration lines for asymmetric-top molecules. II. H₂O diode laser measurements in the 400–900 K range; calculations in the 300–2000 K range // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. № 1. P. 144–156.

O.K. Voitsekhovskaya, V.N. Cherepanov, A.A. Kotov, A.Yu. Zapryagaev. **Spectroscopy of thermodynamically inhomogeneous high-temperature water vapor.**

The modern level of researches of the IR spectrum ($T < 3000$ K) of high-temperature water vapor is considered. The physical models for description (within the framework of direct line-by-line method) of factors of absorption and emissivity of high-temperature water vapor are discussed. The main attention is given to development of spectroscopic software: to compile spectral line parameters databases of water vapor based on «HOTGAS-H₂O» information generation system. Using standard assumptions (radiation diffusion and local thermodynamic equilibrium within one layer) the emissivity was calculated for various path conditions of concentration and temperatures of 300–3000 K. The stratified medium was simulated by layers of various thickness. On the basis of direct methods, the approximations of absorption coefficients considerably simplifying calculations are proposed. The values of the nonselective component of absorption coefficient in the range of 8–12 μm for temperatures of 1500–3000 K are presented for the first time.