

Т.М. Петрова, Л.Н. Сеница

Внутрирезонаторная спектроскопия водяного пара при 800 К*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 6.04.2005 г.

В области $9387\text{--}9450\text{ см}^{-1}$ при температуре 800 К с помощью внутрирезонаторного лазерного спектрометра на основе неодимового лазера исследован спектр поглощения водяного пара. Высокотемпературный спектр водяного пара содержит более 150 линий поглощения, 54% из которых были идентифицированы и отнесены к восьми колебательным полосам: $3\nu_2 + \nu_3$, $2\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $\nu_2 + 2\nu_3$, $2\nu_1 + \nu_3$, $3\nu_3 - \nu_2$, $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, $\nu_1 + 2\nu_3 - \nu_2$, $2\nu_1 + \nu_3 - \nu_2$.

Молекула воды является одной из наиболее распространенных молекул во Вселенной (на третьем месте после водорода и оксида углерода). Она играет важную роль в атмосферном поглощении излучения и оказывает влияние на радиационный баланс в атмосфере. Молекула воды обнаружена в области пятен на Солнце, а также во многих других космических объектах.

Знание спектроскопических характеристик водяного пара находит применение в различных областях науки: физике пламени, лазерной физике, производстве сверхчистых материалов.

Высокотемпературные спектры водяного пара подробно изучены в микроволновой, далекой и средней ИК-областях, проанализированы колебательные полосы в соответствующих областях [1–7]. Ближний ИК-диапазон выше 9000 см^{-1} остался практически не исследованным из-за малых величин интенсивностей линий. Данный диапазон представляет интерес при изучении структуры высоких вращательных уровней колебательных состояний, образующих вторую гексаду резонирующих состояний водяного пара, для представления более полной картины энергетической структуры молекулы и анализа влияния внутримолекулярных взаимодействий на спектры молекул. Поэтому экспериментальное получение детальной информации о спектрах поглощения водяного пара в этой области является важным, особенно при высокой температуре. Спектры поглоще-

ния водяного пара в области выше 9000 см^{-1} имеют малую интенсивность линий, и для их регистрации необходима высокочувствительная спектральная аппаратура. Одним из наиболее эффективных высокочувствительных спектроскопических методов является метод внутрирезонаторной (ВР) лазерной спектроскопии, обладающий пороговой чувствительностью к поглощению $10^{-7}\text{--}10^{-9}\text{ см}^{-1}$ и позволяющий регистрировать в течение импульса генерации участки спектра шириной до 100 см^{-1} .

В данной работе с помощью внутрирезонаторного лазерного спектрометра на стекле с неодимом исследован спектр поглощения водяного пара в области $1,06\text{ мкм}$ при температуре 800 К.

Экспериментальная часть

Блок-схема ВРЛ-спектрометра приведена на рис. 1. Его основу составлял импульсный лазер на стекле с неодимом.

Резонатор лазера, образованный сферическими зеркалами с высоким коэффициентом отражения в области $1,06\text{ мкм}$, содержал нагреваемую оптическую кювету с исследуемым веществом. Специально разработанная конструкция кюветы позволяла проводить исследования при температуре в диапазоне от 300 до 1000 К. Изрезанность лазерного спектра, связанная с «паразитной» селекцией на элементах оптической схемы, шумами системы регистрации

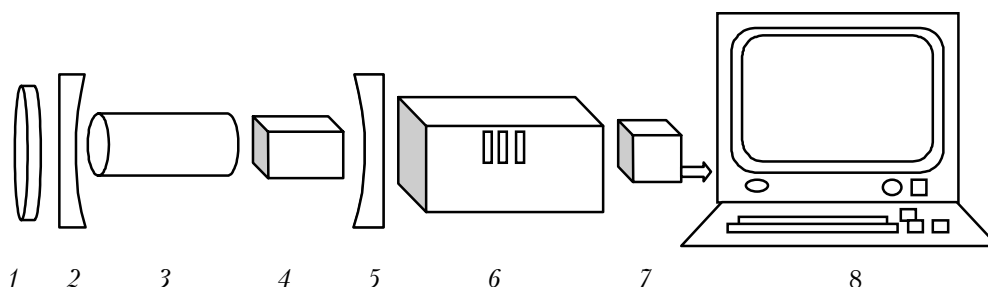


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – интерферометр; 2 и 5 – зеркала резонатора; 3 – нагреваемая кювета; 4 – активный элемент; 6 – дифракционный спектрограф ДФС-8; 7 – фотосчитыватель на основе ПЗС-линейки; 8 – персональный компьютер

и влияющая на пороговую чувствительность ВРЛ-спектрометра, не превышала 10%. Длительность генерации лазера регистрировалась с помощью фотосопротивления и составляла 1 мс, что обеспечивает при отношении сигнал-шум, равном 10, регистрацию слабых линий с минимальным коэффициентом поглощения $5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$.

При регистрации температурных спектров возможно наблюдение смещений спектральных линий, которые определяются сдвигами спектральных линий за счет изменения давления и температуры вещества, а также юстировки спектральных приборов. Интерферометр, расположенный вне резонатора лазера за глухим зеркалом, служил для контроля и учета аппаратных искажений. Типичная картина излучения лазера совместно с интерферометром представлена на рис. 2, расстояние между минимумами составляло $\sim 0,22 \text{ см}^{-1}$.

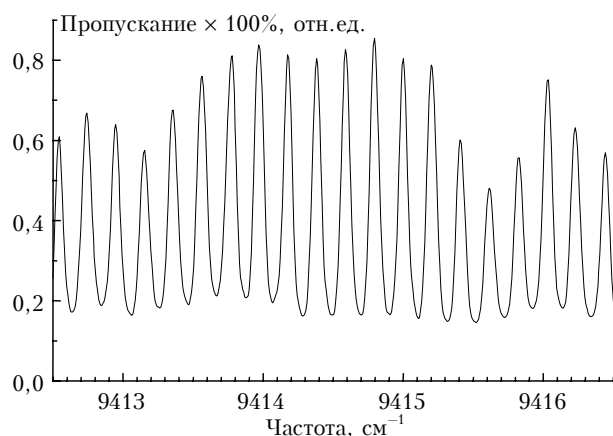


Рис. 2. Участок спектра излучения лазера совместно с интерферометром

Регистрация спектров осуществлялась при перекрытии внешнего интерферометра по стандартной во внутррезонанной спектроскопии методике. Для записи спектров использовался дифракционный спектрограф ДФС-8 с решеткой 150 штр./мм, работающей для длины волны 1,06 мкм в 12-м порядке. Спектральное разрешение в данном случае определялось спектральным прибором (спектрографом) и составляло $0,03 \text{ см}^{-1}$.

Анализ спектра поглощения паров воды

В области $9387\text{--}9450 \text{ см}^{-1}$ при температуре 800 К зарегистрировано около 150 линий поглощения водяного пара. Наблюдались линии, определяемые переходами с вращательных уровней с сильно отличающейся энергией. 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). Если при температуре 300 К в указанном диапазоне нами было зарегистрировано только 50 линий поглощения H_2O , то при температуре 800 К

наблюдалось значительно больше спектральных линий (около 150).

За счет увеличения давления пара воды происходило уширение линии поглощения, и под одним контуром иногда проявлялись несколько линий. В качестве примера можно привести три линии поглощения, положения центров которых равны $9431,776$; $9431,842$ и $9431,911 \text{ см}^{-1}$. Первые две линии были идентифицированы и отнесены к переходу на колебательное состояние (012) (таблица).

Спектр поглощения H_2O в области $9380\text{--}9450 \text{ см}^{-1}$ определялся в первую очередь переходами на вторую гексаду колебательных состояний. Наиболее сильные полосы (111)–(000) и (012)–(000) расположены на расстоянии $300\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ от исследуемой нами области (рис. 3). Центры полос, относящихся к первой декаде резонирующих состояний H_2O , расположены далеко за высокочастотной границей исследуемого диапазона ((121)–(000) – $10328,72 \text{ см}^{-1}$, (022)–(000) – $10521,7 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, в области $9380\text{--}9450 \text{ см}^{-1}$ будут наблюдаться спектральные линии с высокими значениями вращательных квантовых чисел J и K_a . При высокой температуре 800 К заселенность колебательного состояния (010) возрастет в несколько раз, и в спектре проявятся горячие полосы, определяемые переходами с состояния (010). Такие переходы отмечены на рис. 3 кружками.

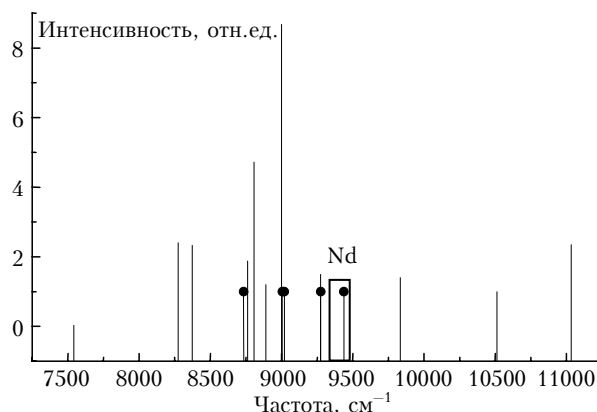


Рис. 3. Полосы поглощения водяного пара в области излучения лазера на стекле с неодимом

Интерпретация спектров, особенно молекул симметрии C_{2v} , является трудной задачей. Сравнительно небольшая ширина зарегистрированного спектра не позволила использовать метод комбинационных разностей, поскольку не находились переходы на одни и те же нижние вращательные уровни, что является необходимым условием для использования метода комбинационных разностей. Для идентификации спектральных линий была использована специальная программа, основанная на методах теории распознавания образов, описанная в работе [8]. В программе основными признаками задавались параметры:

- положение спектральной линии;
- относительная интенсивность спектральной линии;
- тенденция смещения положений центров спектральных линий от расчетных значений.

ν, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$\nu'_1\nu'_2\nu'_3$	$\nu''_1\nu''_2\nu''_3$	$J'K'_aK'_c$	$J''K''_aK''_c$
1	2	3	4	5	6
9387,806	0,003				
9387,964	0,004	111	000	9 7 2	8 5 3
9388,753	0,003	111	000	9 7 3	8 5 4
9388,969	0,003	012	000	9 3 6	8 2 7
9389,396	0,003				
9389,560	0,007	012	000	10 4 6	9 3 7
9389,780	0,003				
9390,297*	0,003	031	000	9 6 4	8 2 7
9390,408	0,004				
9390,506	0,006	003	010	1 0 1	2 0 2
9391,380	0,006				
9391,513	0,004				
9391,995	0,005	012	000	8 8 1	7 7 0
		012	000	8 8 0	7 7 1
9392,511	0,004	012	000	9 7 2	8 6 3
		012	000	9 7 3	8 6 2
9393,027	0,004	201	010	12 4 8	11 2 9
9394,038	0,005				
9394,210	0,008				
9395,089*	0,004	031	000	13 5 8	12 1 11
9395,288	0,005				
9395,549	0,004				
9396,968	0,003	111	000	9 5 4	8 1 7
9397,070	0,004				
9398,321	0,005				
9398,543	0,007				
9398,699	0,008				
9399,214*	0,009	031	000	11 8 3	10 6 4
9399,415	0,008				
9399,558	0,005				
9399,708*	0,005	031	000	11 8 4	10 6 5
9399,820	0,004	111	000	13 5 9	12 3 10
9399,974	0,004				
9400,638	0,005				
9400,754	0,005				
9400,810	0,003				
9401,105	0,007				
9402,919	0,006				
9403,190	0,007	003	010	3 2 2	3 2 1
9403,966	0,009	111	000	12 2 10	11 0 11
9404,380	0,006	111	000	12 3 10	11 1 11
9404,879	0,004				
9404,987	0,003				
9405,154*	0,005	201	010	11 6 6	10 4 7
9405,465	0,009				
9405,796	0,003				
9405,999	0,004	210	000	13 2 11	12 1 12
9406,271	0,005				
9406,663 д	0,006				
9406,767 д	0,008	012	000	11 5 6	10 4 7
9407,267	0,005	111	000	10 7 3	9 5 4
9407,374	0,003	102	010	4 4 1	3 3 0
9407,547	0,005	012	000	4 4 0	3 3 1
9407,716	0,003	111	000	13 6 8	12 4 9
9408,144	0,003				
9409,125	0,003	012	000	8 3 6	7 0 7
9409,334*	0,006	121	010	14 3 11	13 1 12
9409,740 д	0,003	111	000	10 7 4	9 5 5
9409,860 д	0,006				
9410,455	0,005	210	000	9 6 3	8 3 6
9410,667 д	0,004	111	000	14 4 10	13 2 11
9410,802 д	0,005				
9411,024	0,003				
9411,416	0,003	012	000	9 8 2	8 7 1
		012	000	9 8 1	8 7 2
9411,688	0,004	102	010	8 8 1	7 7 0
		102	010	8 8 0	7 7 1

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6
9412,412	0,005	012	000	10 7 4	9 6 3
9412,562	0,003	012	000	10 7 3	9 6 4
9412,784	0,004	012	000	8 4 5	7 1 6
9413,135*	0,005	031	000	16 7 10	15 5 11
9413,849	0,005	003	010	0 0 0	1 0 1
9414,270	0,003				
9415,880	0,004				
9416,189	0,005	210	000	14 4 11	13 1 12
9416,460	0,005	111	000	12 8 4	11 6 5
9417,330	0,005	102	010	5 5 0	4 4 1
9417,740	0,005	121	010	10 7 3	9 5 4
9417,923	0,008	111	000	12 8 5	11 6 6
9418,036	0,009				
9418,321	0,006	111	000	13 3 10	12 1 11
9418,479	0,01				
9418,650	0,006				
9418,782 д	0,004				
9418,853 д	0,01				
9419,164	0,01	102	010	7 7 1	6 6 0
		102	010	7 7 0	6 6 1
9419,290*	0,01	121	010	10 7 4	9 5 5
9420,079	0,003	111	000	13 4 10	12 2 11
9422,253 д	0,003				
9422,328 д	0,004				
9422,478 д	0,003				
9422,597 д	0,005				
9423,607	0,004	111	000	11 7 4	10 5 5
9423,865	0,003	111	000	8 8 1	7 6 2
		111	000	8 8 0	7 6 1
9424,180	0,01				
9424,980	0,005				
9425,270	0,006	003	010	1 1 1	1 1 0
9425,809	0,004	121	010	13 3 11	12 1 12
9425,926	0,009				
9426,083 д	0,008	121	010	10 5 5	9 1 8
9426,200 д	0,005				
9427,095 д	0,004				
9427,148 д	0,005				
9428,366	0,004	111	000	9 9 1	8 7 2
		111	000	9 9 0	8 7 1
9430,108 д	0,009	111	000	11 7 5	10 5 6
9430,391	0,005	012	000	10 8 3	9 7 2
		012	000	10 8 2	9 7 3
9430,852	0,007	111	000	13 8 5	12 6 6
9431,241	0,003	012	000	11 7 5	10 6 4
9431,776 д	0,006	012	000	9 9 0	8 8 1
		012	000	9 9 1	8 8 0
9431,842 д	0,006	012	000	11 7 4	10 6 5
9431,911 д	0,01				
9433,075	0,004	121	010	11 7 4	10 5 5
9434,322*	0,003	121	010	15 5 11	14 3 12
9434,452	0,009				
9434,568	0,007	111	000	13 8 6	12 6 7
9435,091	0,004	111	000	14 6 9	13 4 10
9435,368	0,004				
9435,902	0,008	012	000	12 6 7	11 5 6
9436,133	0,008	003	010	1 1 0	1 1 1
9436,527	0,004				
9437,109 д	0,005				
9437,191 д	0,005	121	010	11 7 5	10 5 6
9437,387	0,005	012	000	11 4 7	10 3 8
9437,654	0,003				
9439,383	0,003	111	000	13 7 7	12 5 8
9439,980	0,003				
9441,636	0,005	111	000	10 5 5	9 1 8
9441,723	0,01	102	010	8 7 2	7 6 1

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6
9441,928	0,005	012	000	12 5 7	11 4 8
9442,121	0,005	111	000	14 8 6	13 6 7
9442,675	0,004				
9442,940	0,005				
9443,239 д	0,01	012	000	9 2 7	8 1 8
9443,294 д	0,006				
9444,884	0,009				
9445,213	0,007				
9445,444	0,006	012	000	10 3 7	9 2 8
9445,598	0,004				
9445,900	0,003				
9446,194	0,004				
9446,338	0,007	111	000	13 2 11	12 0 12
9446,608	0,005				
9446,781	0,005				
9447,493	0,01	111	000	9 8 2	8 6 3
		111	000	9 8 1	8 6 2
9447,865 д	0,01				
9447,965 д	0,007				
9448,586 д*	0,01	012	000	11 8 3	10 7 4
		012	000	11 8 4	10 7 3
9448,677 д*	0,01	012	000	9 4 6	8 1 7
9449,937 д	0,005				
9450,069 д	0,005				
9450,386	0,007	012	000	12 7 5	11 6 6
9450,584	0,005	012	000	12 6 6	11 5 7
9450,695	0,005	210	000	7 7 0	6 4 3
9450,935	0,07				
9451,030	0,10	111	000	10 9 2	9 7 3
		111	000	10 9 1	9 7 2
9451,210	0,01	111	000	13 3 11	12 1 12

В качестве начального приближения использовался спектр, рассчитанный с помощью разработанной в Институте оптики атмосферы информационной системы «Спектроскопия атмосферных газов» [9] с использованием высокоточного *ab initio* расчета для молекулы H_2O [10]. Спектр рассчитывался при давлении 40 торр, температуре 800 К, длине пути 10 км. На рис. 4 представлен участок рассчитанного и зарегистрированного спектра: наблюдается хорошее согласие. В спектре проявляются линии с интенсивностью $> 1,5 \cdot 10^{-27}$ см/мол, что хорошо согласуется с пороговой чувствительностью спектрометра.

В результате проведенного анализа в области 9387–9450 cm^{-1} из 152 зарегистрированных при температуре 800 К линий поглощения водяного пара проинтерпретированы 82 спектральные линии (см. таблицу). Наибольшее количество линий наблюдалось для переходов (111)–(000) и (012)–(000). Расчет уровней энергии колебательного состояния совпадал с экспериментом в среднем в пределах 0,02–0,07 cm^{-1} . Отклонения, как правило, положительные. Они оставались примерно одинаковыми для одного и того же значения вращательного квантового числа K_a при изменении J . Для уровней с квантовыми числами $J \leq 8$ и $K_a = 8$ наблюдалось резкое изменение закономерностей, произошло изменение величины и знака отклонения между экспериментальными и расчетными уровнями энергии.

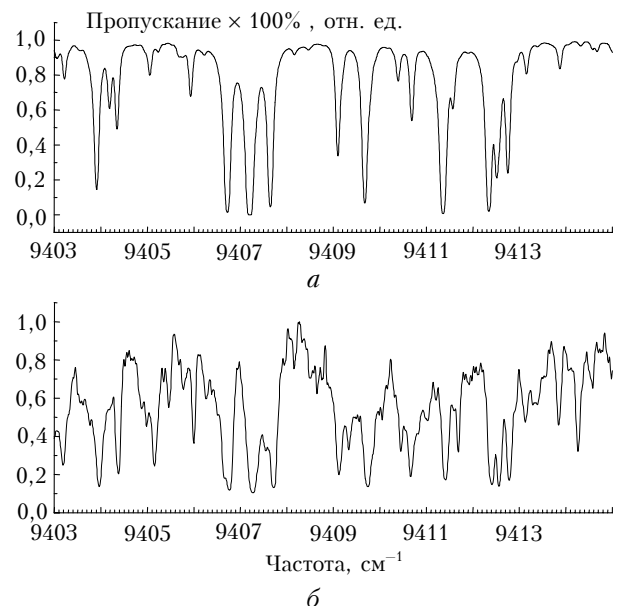


Рис. 4. Спектр поглощения водяного пара в области 9403–9415 cm^{-1} : а – рассчитанный с помощью [9]; б – полученный в данной работе

Полосы (031)–(000), (121)–(010) и (201)–(010) расположены далеко от исследуемой спектральной области. Принадлежащие им спектральные линии в области излучения лазера при высокой температуре

хотя и имеют достаточно высокую интенсивность, и были нами проидентифицированы, но требуется дополнительная проверка экспериментальными данными. В таблице такие линии помечены звездочкой.

Проведена идентификация линий, принадлежащих восьми колебательно-вращательным переходам. С основного состояния наблюдаются:

5 линий полосы $3\nu_2 + \nu_3$, $4 - 2\nu_1 + \nu_2$, $32 - \nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $30 - \nu_2 + 2\nu_3$, $4 - 2\nu_1 + \nu_3$.

Идентифицированы линии, принадлежащие горячим колебательно-вращательным переходам:

5 линий — $3\nu_3 - \nu_2$, $8 - \nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, $7 - \nu_1 + 2\nu_3 - \nu_2$, $2 - 2\nu_1 + \nu_3 - \nu_2$.

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 и их предсказательные расчеты являются недостаточно точными.

Работа поддержана РФФИ (грант № 05-03-32782), программой РАН «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты» и грантом INTAS (03-51-3394).

1. *Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Maillard J.-P.* Higher ro-vibrational levels of H_2O deduced from high resolution oxygen-hydrogen flame spectra between 2800–6200 cm^{-1} // *Mol. Phys.* 1976. V. 32. N 2. P. 499–521.
2. *Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Maillard J.-P., Guelachvili G.* Higher ro-vibrational levels of H_2O deduced

from high resolution oxygen-hydrogen flame spectra between 6200–9100 cm^{-1} // *Mol. Phys.* 1977. V. 33. N 6. P. 1641–1650.

3. *Lanquetin R., Coudert L.H., Camy-Peyret C.* High lying rotational levels of water: an analysis of the energy levels of the five first vibrational states // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 206. N 1. P. 83–103.
4. *Lanquetin R., Coudert L.H., Camy-Peyret C.* High-Lying Rotational Levels 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.
5. *Zobov N.F., Polyansky O.L., Tennyson J., Lotoski J.A., Colarusso P., Zhang K.-Q., Bernath P.F.* Hot band of water up to $6\nu_2 - 5\nu_2$ in the 953–2500 cm^{-1} region // *J. Mol. Spectrosc.* 1999. V. 193. N 1. P. 118–136.
6. *Polyansky O.L., Zobov N.F., Viti S., Tennyson J., Bernath P.F., Wallace J.* High temperature rotational transitions of water in sunspot and laboratory spectra // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 186. N 2. P. 442–447.
7. <http://www.tampa.phys.ucl.ac.uk/jonny/>
8. *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.
9. <http://spectra.iao.ru>
10. *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. 4618–4639.

T.M. Petrova, L.N. Sinitsa. Intracavity laser spectroscopy of H_2O at 800 K.

The absorption spectrum of water vapor is studied in the region of 9387–9450 cm^{-1} at temperature of 800 K using an intracavity laser spectrometer based on an Nd laser. More than 150 absorption lines are detected in the high-temperature spectrum of water vapor, 54% of which are assigned to 8 vibrational bands: $3\nu_2 + \nu_3$, $2\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $\nu_2 + 2\nu_3$, $2\nu_1 + \nu_3$, $3\nu_3 - \nu_2$, $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, $\nu_1 + 2\nu_3 - \nu_2$, and $2\nu_1 + \nu_3 - \nu_2$.