

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики
им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук»

На правах рукописи

Королева Александра Олеговна

СПЕКТРОСКОПИЯ ВОДЯНОГО ПАРА В ДАЛЬНЕМ И БЛИЖНЕМ
ИК ДИАПАЗОНАХ ДЛЯ АТМОСФЕРНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ:
ЛИНИИ И КОНТИНУУМ

1.3.4. – Радиофизика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Третьяков Михаил Юрьевич

Нижний Новгород – 2024

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. Теоретические и экспериментальные основы.....	10
1.1 Методы моделирования полного поглощения в газах.....	10
1.1.1 Мономолекулярное поглощение	11
1.1.1.1. Резонансные линии	11
1.1.1.2. Крылья линий мономеров	15
1.1.2 Бимолекулярное поглощение.....	17
1.1.2.1. Виды парных состояний и их спектры	18
1.1.2.2. Парные состояния в сухих и влажных газах	21
1.1.3 Континуум как эмпирическая часть полного поглощения	23
1.1.4 Обзор литературных данных о континууме водяного пара.....	25
1.2 Техника эксперимента.....	29
1.2.1 Дальний инфракрасный диапазон	30
1.2.1.1. Фурье-спектрометр	31
1.2.1.2. Спектральное разрешение и выбор условий эксперимента.....	33
1.2.1.3. Стабильность базовой линии	35
1.2.2 Ближний инфракрасный диапазон. Резонаторный спектрометр CRDS	37
Выводы к Главе 1.....	39
Глава 2. Колебательно-вращательный спектр водяного пара: новые измерения и проверка информации из баз данных в дальнем и ближнем инфракрасном диапазонах.....	41
2.1 Условия эксперимента	44
2.2 Методика обработки экспериментальных данных.....	46
2.2.1 Определение параметров контура линии.....	46
2.2.2 Калибровка частоты	50
2.2.3 Идентификация линий и определение энергетических уровней.....	51
2.3 Сравнение с литературными данными	53
2.3.1 Источники параметров линий	53
2.3.2 Центральные частоты и энергетические уровни.....	54
2.3.3 Интенсивности линий	61
Выводы к Главе 2.....	64

Глава 3. Связанный с влажностью атмосферный континуум в дальнем и ближнем инфракрасном диапазонах.....	66
3.1. Методика определения коэффициентов континуума. Зависимости от давления.	67
3.2. Собственный континуум.....	72
3.2.1. Определение сечений поглощения собственного континуума.....	72
3.2.1.1. Субтерагерцовый частотный диапазон ($15-35 \text{ см}^{-1}$).....	72
3.2.1.2. Супертерагерцовый диапазон ($50-500 \text{ см}^{-1}$).....	75
3.2.1.3. Ближний инфракрасный диапазон ($8290-8620 \text{ см}^{-1}$).....	77
3.2.2. Сравнение с литературными данными.....	80
3.3. Сторонний континуум.....	84
3.3.1. Условия эксперимента и стабильность давления	84
3.3.2. Определение коэффициентов уширения линий водяного пара давлениями N_2 и O_2	86
3.3.3. Составляющие полного поглощения N_2 , O_2 и воздуха.....	88
3.3.4. Определение сечений поглощения стороннего континуума	91
3.3.4.1. Дальний инфракрасный диапазон ($50-500 \text{ см}^{-1}$).....	91
3.3.4.2. Ближний инфракрасный диапазон ($8100-8600 \text{ см}^{-1}$).....	95
3.3.5. Обсуждение и сравнение с литературой.....	97
3.4. Анализ погрешностей сечений поглощения континуума.....	100
3.4.1. Погрешности, связанные с экспериментом	101
3.4.2. Погрешность, связанная с параметрами резонансного спектра	102
3.5. О природе континуума водяного пара.....	105
3.5.1. Моделирование собственного континуума в дальнем инфракрасном диапазоне	106
3.5.2. Предположительное наблюдение спектра димера воды в ближнем инфракрасном диапазоне	109
Выводы к Главе 3.....	111
Заключение.....	113
Список литературы.....	116
Список работ автора по теме диссертации	133

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Водяной пар поглощает излучение на частотах от микроволнового диапазона до ультрафиолетового и выше и является основным парниковым газом в атмосфере Земли. Он отвечает за 60% парникового эффекта при ясном небе в инфракрасном (ИК) диапазоне при длинах волн > 4 мкм, а также за примерно 60% от общего атмосферного поглощения на коротких длинах волн (< 4 мкм) [1].

В работе рассматриваются дальний и ближний ИК диапазоны длин волн. Они оба важны для атмосферных приложений, так как содержат полосы поглощения многих астрофизических, органических и атмосферных молекул, таких как H_2O , O_2 , NO_2 , O_3 , NH_3 , CO_2 . Особенное значение для атмосферных приложений дальнего ИК диапазона обусловлено тем, максимум исходящего от Земли теплового излучения приходится на ТГц диапазон (0.3 – 3 ТГц или $1 - 100\text{ см}^{-1}$). Но экспериментальные исследования поглощения водяного пара на этих частотах скудны из-за отсутствия широкодиапазонных источников излучения с достаточной спектральной яркостью и приемников с достаточной чувствительностью (именно поэтому этот диапазон называется "терагерцовым провалом" [2]). Его важность для радиационного баланса Земли является основной мотивацией миссии Европейского космического агентства по мониторингу исходящего излучения в дальнем ИК диапазоне (FORUM) [4]. Одной из определенных целей этой миссии является "восполнение пробела в наблюдениях в дальнем ИК диапазоне (от 100 до 667 см^{-1} или 3-20 ТГц), который ранее никогда полностью не измерялся из космоса".

Что касается ближнего ИК диапазона, близко к этим частотам находится максимум поступающего в атмосферу солнечного излучения. Диапазон частот, рассматриваемый в этой работе, соответствует окну прозрачности 1.1-1.4 мкм, которое используется для мониторинга парниковых газов [5].

Поглощение водяного пара состоит из (а) колебательно-вращательных линий мономера воды (резонансные линии), составляющие колебательно-вращательные полосы, обусловленные переходом молекулы на более высокие энергетические уровни, и (б) нерезонансного поглощения (континуума), соответствующего разнице между измеренным ("истинным") поглощением и вкладом в него резонансных линий, рассчитанным с использованием заданного списка и модели формы линии (рисунок 1). Величина континуума относительно невелика по сравнению с поглощением вблизи центров интенсивных резонансных линий, но в микроокнах прозрачности атмосферы его вклад в поглощение водяного пара становится значительным, а иногда и доминирующим (рисунок 1).

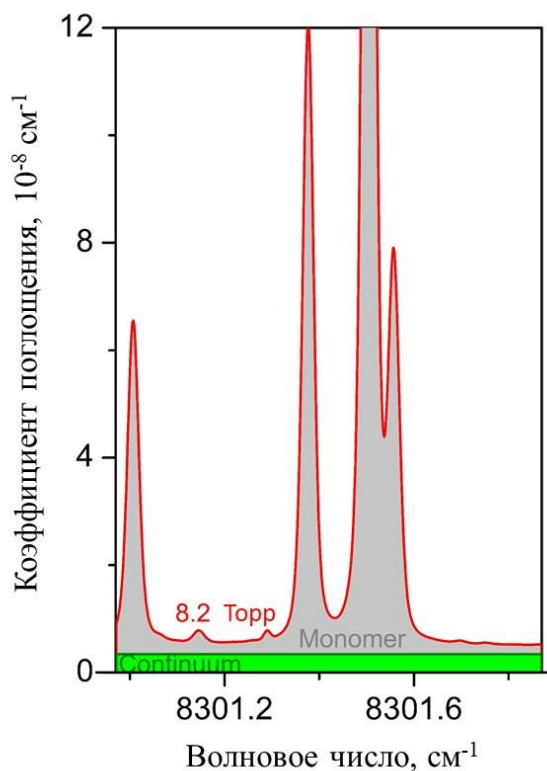


Рисунок 1 - пример участка спектра поглощения водяного пара в ближнем ИК диапазоне при комнатной температуре и давлении 8.2 Торр. Красная линия - измеряемое поглощение. Серая область соответствует вкладу резонансных линий водяного пара, зеленая область - континуум.

Во многих частотных диапазонах связанное с влажностью континуальное поглощение сопоставимо с вкладом в атмосферное поглощение других атмосферных молекул или превышает его. Что касается важности континуума водяного пара для атмосферных исследований, он сильно влияет на радиационный баланс Земли, а также на радиационный форсинг углекислого газа [6]. Кроме того, континуум оказывает влияние на распространение лазерного излучения в атмосфере и может препятствовать дистанционному обнаружению атмосферных газов, аэрозолей и облаков оптическими методами [7]. Это подтверждает востребованность результатов исследования для атмосферных приложений.

Степень разработанности темы

Информация о параметрах резонансных линий, предоставляемая в используемых для атмосферных приложений базах данных, таких как HITRAN [8], представляет собой компиляцию теоретических и экспериментальных результатов. Важность водяного пара для атмосферных приложений подталкивает развитие теоретических методов для уточнения параметров его спектра [9-13]. Преимуществом теоретических расчетов перед экспериментальными исследованиями является полнота охвата спектра и возможность

получения параметров даже самых слабых линий изотопологов водяного пара, которые не могут быть измерены экспериментально [14]. Тем не менее, экспериментально определяемые центральные частоты резонансных линий остаются значительно более точными [15], из-за чего современные теоретические расчеты проводятся с опорой на экспериментальные данные [14, 16, 17].

Что касается интенсивностей линий H_2O , хотя на сегодняшний день заявленная точность *ab-initio* расчетов составляет около 1% [18], разница между различными расчетами может превышать 1 % даже для самых сильных линий в пределах основного колебательного состояния [19]. Для возбужденных же (особенно изгибных) колебательных состояний отклонение расчетных интенсивностей линий может превышать 100% [A9]. Возможная неверная идентификация спектральных линий также приводит к ошибкам в частотах линий и их интенсивностях. Эти факты указывают на необходимость проверки и, при необходимости, уточнения информации о параметрах резонансных линий мономера воды.

Что касается континуального поглощения, дискуссия о его природе [7] продолжается до сих пор. Механизмы, отвечающие за формирование континуума, известны: это поглощение дальних крыльев интенсивных резонансных линий [20] и пар молекул (бимолекулярных состояний) [21, 22]. Однако расчеты величины континуума водяного пара представляются крайне сложными как из-за трудностей моделирования парных взаимодействий полярных несимметричных молекул воды, так и из-за проблемы моделирования поведения дальних крыльев резонансных линий [23], поэтому их вклады в континуальное поглощение до сих пор полностью не разделены, и физически обоснованной модели континуума не существует.

Для атмосферных приложений используется полуэмпирическая модель континуума MT_CKD [24]: только она позволяет рассчитать континуум во всем значимом для радиационного баланса Земли диапазоне колебательно-вращательного спектра водяного пара ($10\text{-}10000\text{ см}^{-1}$). Эта модель содержит большое количество подгоночных параметров и обновляется при появлении новых экспериментальных данных, при этом расчет с помощью разных версий модели может отличаться на десятки процентов [25]. Несмотря на богатую историю экспериментального изучения континуума водяного пара [7, 26, 27], в обоих рассматриваемых в этой работе спектральных диапазонах были области, в которых он ранее не был измерен.

Цели и задачи исследования

Для расчета поглощения водяного пара с субпроцентной точностью, требуемой сегодня для атмосферных приложений в широком диапазоне частот, давлений и температур, требуется физически обоснованная модель поглощения. Цель этой работы - сделать еще один шаг к построению такой модели, которая корректно учитывает все механизмы поглощения излучения

водяным паром. Главной задачей для достижения цели работы является получение высокоточных экспериментальных данных, характеризующих обе составляющие полного поглощения (резонансные линии и континуум), в двух важных для атмосферных приложений диапазонах частот, в частности:

1. Определение центральных частот и интенсивностей резонансных линий водяного пара по спектрам поглощения водяного пара, записанных с высоким разрешением в дальнем и ближнем ИК диапазоне. Уточнение системы энергетических уровней H_2O на основе полученных центральных частот.
2. Определение величины связанного с влажностью атмосферного континуума в не измерявшихся ранее спектральных участках дальнего и ближнего ИК диапазона.
3. Сравнение полученных характеристик атмосферного поглощения с используемыми для атмосферных приложений данными [8, 25] для их валидации и уточнения.
4. Анализ вклада в континуум его составляющих для построения физически обоснованной поделки поглощения водяного пара

Научная новизна

Высокая чувствительность используемых в исследовании спектрометров позволила впервые измерить параметры около 2000 линий молекулы воды в двух спектральных диапазонах. Это привело к уточнению структуры энергетических уровней молекулы воды. Также в данной работе представлено первое измерение связанного с влажностью континуума при комнатной температуре в диапазонах 200-330 и 8300-8500 cm^{-1} . Полученные данные о континуальном поглощении в дальнем ИК диапазоне совместно с предшествующими [28] и последующими измерениями [29] позволяют построить всё ещё полуэмпирическую модель континуума водяного пара, но явным образом учитывающую все механизмы его формирования. В ближнем ИК диапазоне показан вклад в наблюдаемый континуум поглощения димера воды.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные данные о параметрах резонансных линий водяного пара позволили выявить значительное число ошибок в широко используемой для атмосферных приложений базе данных HITRAN [8]. Кроме того, наблюдаемые в дальнем ИК диапазоне частот линии относятся к основному или первому возбуждённому колебательному состоянию, их энергетические уровни являются нижними энергетическими состояниями для множества более высокочастотных линий, поэтому результаты работы повлияли на точность, с которой известны частоты линий водяного пара, далеко за пределами рассматриваемых в работе частотных диапазонов.

Результаты измерений континуума были использованы для уточнения (в дальнем ИК диапазоне) и валидации (в ближнем ИК диапазоне) полуэмпирической модели MT_CKD [24], не имеющей аналогов и поэтому широко используемой для атмосферных приложений.

Методология и методы исследования

Экспериментальные данные получены с использованием техники фурье-спектроскопии в дальнем ИК диапазоне и резонаторной спектроскопии в ближнем ИК. Высокая чувствительность обоих спектрометров дала возможность определить и слабые резонансные линии, и континуальное поглощение. В дальнем ИК диапазоне использование синхротронного излучения позволило зарегистрировать спектры поглощения водяного пара в области «терагерцового провала». Запись спектров для определения параметров линий в ближнем ИК диапазоне впервые выполнена с использованием синтезатора частоты излучения на основе лазерной гребенки. Спектры регистрировались при нескольких давлениях для последующей проверки качества данных и определения параметров спектра поглощения водяного пара. Для анализа данных использовались общепринятые модели профиля резонансной линии и параметры из базы данных HITRAN.

Положения, выносимые на защиту

- Полученные с помощью анализа спектров поглощения водяного пара в диапазонах частот $50\text{-}720\text{ см}^{-1}$ и $8040\text{-}8620\text{ см}^{-1}$ центральные частоты и интенсивности линий молекулы воды дополняют и исправляют информацию из базы данных HITRAN и списка W2020.
- Новые данные о связанном с влажностью атмосферном континууме повышают достоверность информации, извлекаемой при дистанционном зондировании атмосферы, благодаря уточнению модели MT_CKD в дальнем ИК диапазоне ($15\text{-}500\text{ см}^{-1}$) и подтверждению результатов моделирования с использованием этой модели в ближнем ИК ($8100\text{-}8620\text{ см}^{-1}$).
- Димеры воды вносят вклад в атмосферное поглощение, наблюдаемый в эксперименте во всем важном для радиационного баланса Земли спектральном диапазоне.
- Неточность моделирования резонансного спектра водяного пара представляет собой основной источник погрешности определения эмпирических коэффициентов континуума, не отражающийся на практической применимости результатов, но приводящий к негладкой частотной зависимости континуума и сказывающийся на точности интерпретации его природы.

Степень достоверности

Достоверность работы подтверждается надежностью выбранного метода исследования, апробированного в предшествующих работах нескольких научных коллективов, занимающихся решением схожих проблемам, а также согласием с предшествующими теоретическими и

экспериментальными результатами, полученными с использованием методов, отличных от примененных в данной работе (при их наличии).

Апробация материалов

Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях и научных школах:

- XX – XXIV, XXVI и XXVII научная конференция по радиофизике, Нижний Новгород, 2016 – 2020, 2022, 2023 г.
- VII и IX ежегодный семинары «Современное состояние исследований столкновительно-индуцированного и континуального поглощения атмосферных молекул» Москва, ИФА РАН им. Обухова, 2017 и 2019 г.
- XXIII и XIX Нижегородская сессия молодых ученых, Нижний Новгород, 2018 и 2019 г.
- The 25th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Helsinki, Finland, 2017 г.
- The 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Bilbao, Spain, 2018 г.
- XIX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Nizhny Novgorod, Russia, 2019 г.
- The 27th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (HRMS Cologne 2021), Köln, Germany, 2021 г.
- The International Summer School SPECATMOS on the "Spectroscopy and Atmosphere: Measurements and Modelling", Fréjus, France, 2022 г.
- The 75th International Symposium on Molecular Spectroscopy 2022, Urbana-Champaign, IL, USA, 2022 г.
- The 26th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic, 2022 г.
- XX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Irkutsk, Russia, 2023 г.
- The 28th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (HRMS Cologne 2023), Dijon, France, 2023 г.

Результаты работы также обсуждались на научных семинарах в ИПФ РАН. Они отмечены дипломами первой и третьей степени на конкурсах молодых ученых ИПФ РАН в 2021 и 2023 гг., поощрительными дипломами Нижегородских сессий молодых ученых, призом за лучший доклад на XXI научной конференции по радиофизике и XX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Материалы диссертации были опубликованы в международных реферируемых журналах: Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative

Transfer и Journal of Molecular Spectroscopy. Всего по теме диссертации опубликовано 9 статей и 28 тезисов российских и международных конференций.

Личный вклад автора

Все основные результаты диссертации получены при непосредственном участии диссертанта совместно с научным руководителем и соавторами. В каждой из работ автор внес определяющий вклад в подготовку и проведение измерений и/или при обработке экспериментальных данных и анализе результатов.

Структура работы

Первая глава посвящена основам моделирования поглощения излучения атмосферными газами и описанию экспериментальных методов, использованных в этой работе. Кроме того, она включает в себя обзор предшествующих измерений континуума. *Вторая глава* посвящена экспериментальному определению центральных частот и интенсивностей резонансных линий водяного пара в исследуемых диапазонах и оценке точности параметров линий из источников спектроскопических данных, таких как HITRAN [8] и W2020 [14]. *В третьей главе* представлены результаты четырех серий измерений континуального поглощения и подход к его физически обоснованному моделированию.

Глава 1. Теоретические и экспериментальные основы

Объекты исследования данной работы (резонансные линии мономера воды и континуум) требуют различных подходов к регистрации и обработке экспериментальных данных. Однако весь их последующий анализ основан на базовых принципах моделирования полного поглощения излучения газами, представленных в первой части этой главы. Приведенная теория объединяет несвязанные на первый взгляд исследования резонансных линий и континуума в единое целое и показывает, что их совместное изучение необходимо для построения физически обоснованной модели полного поглощения.

Вторая часть первой главы посвящена описанию двух (очень разных) спектрометров, используемых в этой работе: Фурье-спектрометра (FTS) (раздел 1.2.1) и резонаторного спектрометра (CRDS) (раздел 1.2.2). На первый взгляд, обсуждение технических деталей выходит за рамки данной теоретической главы, но разработка техники эксперимента не относится к цели данной работы, и оба спектрометра использовались как готовые инструменты для получения данных. Тем не менее, понимание особенностей работы спектрометров оказывается одним из определяющих факторов при выборе метода обработки данных и оценке неопределенности извлекаемых физических величин. Поэтому описание экспериментальных установок также рассматривается как часть теоретической базы.

1.1 Методы моделирования полного поглощения в газах

В общем случае спектр поглощения реального газа в равновесном состоянии может быть рассчитан на основе теоремы Винера-Хинчина как обратное преобразование Фурье от автокорреляционной функции дипольного момента, умноженное на концентрацию поглотителей [30]. Для точных вычислений следует учесть проявление неидеальности газа: упругие и неупругие немгновенные столкновительные взаимодействия между всеми молекулами.

Для реальных чистых газов в равновесных термодинамических условиях уравнение состояния может быть записано в виде вириального ряда $P(T) = A(T)\rho + B(T)\rho^2 + C(T)\rho^3 + \dots$, где $P(T)$ - давление, ρ - плотность газа (молекула/см³), T - температура, $A(T)$, $B(T)$ и $C(T)$ - вириальные коэффициенты. Первый вириальный коэффициент $A(T) = RT/V_m$ соответствует случаю идеального газа (R – универсальная газовая постоянная, V_m - молярный объем), остальные коэффициенты отражают эффективность взаимодействий в газе. В частности, второй вириальный коэффициент $B(T)$ характеризует парные взаимодействия.

Аналогичным образом, коэффициент полного поглощения, $\alpha(\nu, \rho)$ (см⁻¹), может быть представлен в виде ряда [23]:

$$\alpha(\nu, \rho) = \alpha_1(\nu, \rho)\rho + \alpha_2(\nu, \rho)\rho^2 + \alpha_3(\nu, \rho)\rho^3 + \dots, \quad (1.1)$$

где $\alpha_1(\nu, \rho)$ (см²/молек), $\alpha_2(\nu, \rho)$ (см⁵/молек²), $\alpha_3(\nu, \rho)$ (см⁸/молек³) - нормированные спектры единичных, двойных, тройных молекул и т.д. (мономолекулярное, бимолекулярное и тримолекулярное поглощения, соответственно). Вириальные коэффициенты являются неявными множителями, входящими в амплитуды соответствующих спектров.

В атмосферном воздухе при комнатной температуре среднее расстояние между молекулами (30 Å) примерно в 10 раз превышает средний размер молекулы. Таким образом, тройные взаимодействия редки, и применимо приближение парных взаимодействий [30]. Всеми членами в разложениях $P(T)$ и $\alpha(\nu, \rho)$, кроме первых двух, можно пренебречь.

Таким образом, полное поглощение $\alpha(\nu, \rho)$ можно рассматривать как сумму моно- и бимолекулярного поглощения. Природа и моделирование обеих этих составляющих обсуждаются в разделах 1.1.1 и 1.1.2 соответственно. Однако более распространенным является рассмотрение полного поглощения как суммы резонансных линий и континуального поглощения. Взаимосвязь между этими двумя подходами рассматривается в разделе 1.1.3. В разделе 1.1.4 представлен обзор измерений континуума в ИК диапазоне.

1.1.1 Мономолекулярное поглощение

Мономер — это молекула, перемещающаяся между двумя последовательными столкновениями в поле потенциала межмолекулярного взаимодействия и поглощающая излучение электромагнитного поля в течение времени свободного пробега. Мономолекулярное поглощение может быть определено как усредненный по газу спектр мощности цугов осцилляций дипольного момента мономера, длящихся до полной декорреляции в результате столкновения. Мономолекулярное поглощение совпадает с полным поглощением, если газ идеален, т.е. молекулы не взаимодействуют друг с другом между мгновенными соударениями.

1.1.1.1. Резонансные линии

Линии поглощения мономеров возникают из-за перехода молекулы на более высокий энергетический уровень после поглощения кванта излучения. Также их называют резонансным (селективным) спектром поглощения.

Внутреннюю кинетическую энергию молекулы можно разделить на компоненты, соответствующие, например, ее вращению как целого, колебаниям ее атомов и движению электронов. В зависимости от энергии фотона поглощение приводит к вращательному, колебательному или электронному переходу в молекуле (в рамках приближения Борна-Оппенгеймера движение ядер считается медленным по сравнению с движением электрона),

который изменяет соответствующие движения. Энергия микроволнового и дальнего ИК излучения (от 3×10^8 до 2×10^{13} Гц, или $0.01 - 666 \text{ см}^{-1}$) достаточна для изменения вращения молекулы H_2O , но слишком мала, чтобы вызвать колебания или электронные переходы. Более высокие частоты среднего и ближнего ИК диапазонов соответствуют области колебательно-вращательных спектров молекулы воды. Чтобы изменить энергию валентных электронов и наблюдать электронные переходы, необходимо ультрафиолетовое или видимое излучение (от 3×10^{14} до 3×10^{16} Гц, или $10^4 - 10^6 \text{ см}^{-1}$). Это приводит к появлению вращательных, колебательно-вращательных и электронных спектральных линий, сгруппированных в соответствующие спектральные полосы.

Каждый энергетический уровень молекулы идентифицируется набором квантовых чисел. Молекула воды – асимметричный волчок. Его вращательные состояния задаются набором из 3 квантовых чисел – характеристик вращения молекулы вокруг осей симметрии a , b и c , обозначенных по увеличению момента инерции $I_a < I_b < I_c$ (рисунок 1.1). Первое вращательное квантовое число J связано с полным угловым моментом молекулы, второе K_a и третье K_c относятся к двум его проекциям на оси симметрии молекулы в приближении вытянутого и сплюсненного волчка [31]. Аналогично, колебательные состояния обозначаются как $(\nu_1\nu_2\nu_3)$. Квантовые числа ν_1 , ν_2 , ν_3 , характеризуют колебательные состояния, соответствующие трем нормальным колебаниям (симметричное и асимметричное растяжения с фундаментальными частотами ν_1 и ν_3 , соответственно, изгиба ν_2 , см. рисунок 1.1).

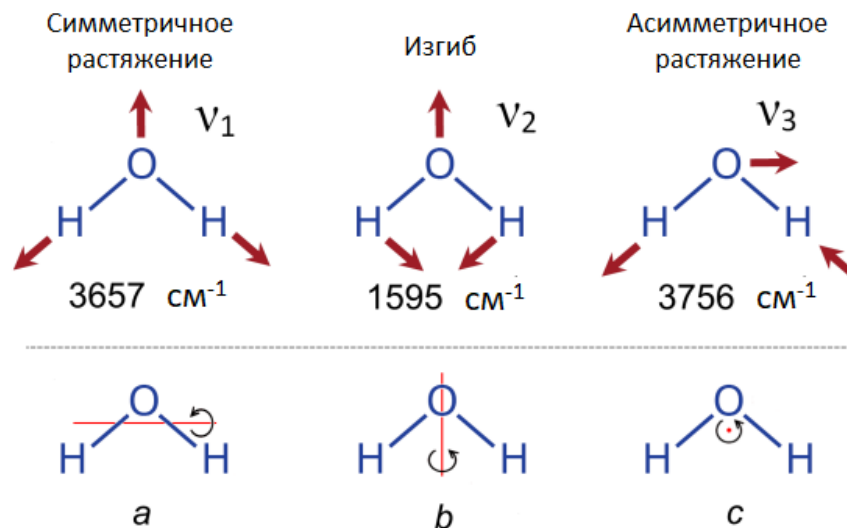


Рисунок. 1.1 (из [32]) - нормальные колебания и фундаментальные частоты молекулы воды.

Вращательные переходы без изменения колебательного состояния обозначаются следующим образом: $J'_{K'_a, K'_c} \leftarrow J''_{K''_a, K''_c}$, одинарные и двойные штрихи относятся к верхнему и нижнему состояниям соответственно. Колебательные переходы обозначаются следующим

образом: $(v'_1 v'_2 v'_3) - (v''_1 v''_2 v''_3)$. Для идентификации каждого колебательно-вращательного перехода без изменения электронного состояния используются 12 квантовых чисел: $v'_1 v'_2 v'_3 J' K'_a K'_c \leftarrow v''_1 v''_2 v''_3 J'' K''_a K''_c$. Кроме того, набор колебательно-вращательных переходов, принадлежащих одной колебательной полосе, когда исходное колебательное состояние является основным, обозначается как сумма гармоник основных колебаний $av_1 + bv_2 + cv_3$, где $v_{1,2,3}$ - частоты основных колебаний, а a, b, c соответствуют кратности колебательного возбуждения верхнего энергетического уровня.

Коэффициент поглощения каждой линии α_{line} - это произведение концентрации поглощающих молекул n (молекула/см³), интенсивности линии S_{ij} (см/молекула) и функции профиля линии (формы линии) $I(\nu)$:

$$\alpha_{line}(\nu) = nS_{ij}I(\nu), \quad \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu)d\nu = 1 \quad (1.2)$$

Интенсивность спектральной линии является характеристикой соответствующего перехода от энергетического уровня i к уровню j . Она зависит также от температуры. Далее единицы измерения, которые используются в этой работе, будут указаны в круглых скобках сразу после первого упоминания физической величины несмотря на то, что большинство формул являются общими.

В газах форма линии в основном определяется эффектами доплеровского и столкновительного уширений (при условии, что радиационное уширение линии, связанное с конечностью времени жизни молекул в энергетических состояниях из-за спонтанных переходов, пренебрежимо мало, что выполняется в атмосферном воздухе). Оба механизма позволяют фотонам с энергией, близкой к энергии перехода, взаимодействовать с молекулой.

Доплеровское уширение возникает из-за распределения молекул по скоростям, которое приводит к доплеровскому сдвигу центра линии и к доплеровской форме линии, описываемой контуром Гаусса:

$$I_D(\nu) = 1/\Delta\nu_D\sqrt{\pi} e^{-\left(\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu_D}\right)^2} \quad (1.3)$$

$$\Delta\nu_D = \nu_0/C \sqrt{2kT/M}. \quad (1.4)$$

В этих формулах ν (см⁻¹) - это частота, ν_0 - центральная частота линии, C ($2.9979 \cdot 10^8$ м/с) - скорость света, k - постоянная Больцмана ($1.38 \cdot 10^{-23}$ м² кг с⁻² К⁻¹), M (18-21 г/моль в зависимости от изотополога воды) - молекулярная масса. $\Delta\nu_D$ (см⁻¹) - полуширина контура Гаусса на уровне $1/e$. При комнатной температуре она составляет около $1.7 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ вблизи 100 см⁻¹ и 0.014 см⁻¹ вблизи 8300 см⁻¹.

Столкновительное уширение связано с уменьшением времени жизни молекулы в состоянии, резонансном с полем, из-за столкновений между молекулами. Оно описывается формой линии Лоренца:

$$I_L(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu_L^2} \quad (1.5)$$

$$\Delta\nu_L = \Delta\nu_{H_2O} + \Delta\nu_{foreign} = P_{H_2O}\gamma_{H_2O} + P_{foreign}\gamma_{foreign}. \quad (1.6)$$

Здесь $\Delta\nu_L$ (см^{-1}) – столкновительная полуширина на уровне полувысоты линии, состоящая в случае водяного пара из самоуширения $\Delta\nu_{H_2O}$ и уширения буферным (сторонним) газом $\Delta\nu_{foreign}$. P_{H_2O} и $P_{foreign}$ – парциальные давления водяного пара и стороннего газа. γ_{H_2O} ($\text{см}^{-1}/\text{атм}$) – коэффициент самоуширения, $\gamma_{foreign}$ ($\text{см}^{-1}/\text{атм}$) – коэффициент уширения линии воды давлением стороннего газа. В обоих рассматриваемых частотных диапазонах γ_{H_2O} составляет порядка $0.5 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ и $\gamma_{foreign}$ – около $0.06 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$, их зависимость от колебательных состояний по данным [8] не видна.

В случае $\nu_0 \sim \Delta\nu$, что соответствует микроволновому и дальнему ИК диапазонам, необходимо учитывать вклад резонанса на отрицательной частоте ($-\nu_0$) (он математически выводится из уравнения гармонического осциллятора с затуханием). Также при моделировании широких линий в дальнем ИК диапазоне следует учитывать зависимость интегральной интенсивности S_{ij} от величины энергии кванта $h\nu_0$ и частотную зависимость разности населенностей перехода. (Так как более низкие энергетические уровни бывают более заселены и переходы с их участием более вероятны.) Таким образом, в предположении, что распределение молекул по энергиям после каждого столкновения остается бoльцмановским, формула (1.5) преобразуется следующим образом [33]:

$$I_{VW}(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\nu^2}{\nu_0^2} \left(\frac{\Delta\nu_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu_L^2} + \frac{\Delta\nu_L}{(\nu + \nu_0)^2 + \Delta\nu_L^2} \right) \quad (1.7)$$

Выражение (1.7) справедливо в микроволновом и дальнем ИК частотном диапазоне. Универсальное выражение для любого спектрального диапазона предложено в [34]:

$$I_G(\nu) = I_{VW}(\nu) \cdot R(\nu), \quad (1.8)$$

$$R(\nu) = \frac{\nu \tanh\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)}{\nu_0 \tanh\left(\frac{h\nu_0}{2kT}\right)}, \quad (1.9)$$

где $R(\nu)$ – радиационный член.

В рамках приближения, согласно которому доплеровское и столкновительное уширения работают независимо, профиль линии соответствует контуру Фойгта (1.10): свертке (обозначенной как *) доплеровского и лоренцовского контуров линий:

$$I_V(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I_D(x)I_L(\nu - x)dx = I_D(\nu) * I_L(\nu) \quad (1.10)$$

Однако механизмы уширения не являются независимыми, поскольку столкновения изменяют скорость молекул, от которой, в свою очередь, зависит частота столкновений. Это приводит к отличию формы спектральной линии от модели (1.10) (реальная линия немного уже и выше). Эффекты формы линий, выходящие за рамки контура Фойгта (например, эффект Дикке [35] и зависимость сечения столкновительной релаксации от скорости [36]), становятся заметными при соотношении сигнал/шум более 100-1000 (в зависимости от сталкивающихся молекул) для изолированных линий. На сегодняшний день наиболее продвинутым профилем линии, учитывающим эти эффекты, является НТР (профиль Артмана-Тран, или pCqSDHC) [37]. Более простые модели, включая контур Фойгта, являются предельными случаями НТР.

В рамках данной работы как для определения параметров линии водяного пара, так и для восстановления континуума использовался контур Фойгта, за исключением континуума в дальнем ИК диапазоне, где при рассматриваемых давлениях было достаточно уравнения (1.7). Хотя в ближнем ИК диапазоне благодаря очень высокой чувствительности резонаторного спектрометра и были видны отклонения от этого профиля, их влияние на определяемые параметры было намного меньше, чем неопределенности из-за перекрытия контуров линий водяного пара. Кроме того, в этой работе не рассматривается эффект столкновительной связи линий [30] (также его называют эффектом интерференции линий или спектральным обменом). Этот эффект отражается на поведении крыльев линии и, таким образом, может влиять на континуум [23], но было показано, что для большинства линий водяного пара при атмосферных условиях этот эффект незначителен [38].

1.1.1.2. Крылья линий мономеров

Контур линии, упомянутые в главе. 1.1.1.1. (уравнения 1.5, 1.7, 1.8, 1.10) получены в рамках ударного приближения, предполагающего, что столкновения происходят почти мгновенно и время между столкновениями молекул, τ_f , намного больше, чем длительность столкновения, τ_c . Однако молекулы взаимодействуют друг с другом в течение некоторого конечного времени до и после их сближения в процессе соударений.

Ударное приближение работает для отстройки частоты от центра линии $\Delta\nu_c \ll 1/2\pi\tau_c$. При более высоких отстройках крылья линий могут идти как выше, так и ниже результатов моделирования с помощью выражений 1.5, 1.7, 1.8, 1.10. Это называют супер- и сублоренцевской формой крыла, соответственно [23, 39].

Поведение крыльев линий до сих пор не посчитано из первых принципов. Существующие модели, выходящие за рамки приближения парных воздействия, используют

асимптотические [40, 41] или квазистатические [42, 43] приближения. Первое основано на подборе параметров потенциала межмолекулярных взаимодействий с использованием экспериментальных данных (однако это требует использования очень большого количества эмпирических параметров), второй представляет собой оценку величины «очень» дальних крыльев линии, соответствующей отстройке частоты от центра линии $\nu_c \gg 1/2\pi\tau_c$. В пределах некоторых спектральных полос результаты такого моделирования согласуются с экспериментом [43, 44].

На практике в атмосферных приложениях, связанных с предсказанием погоды и климата, обычно используется полуэмпирическая модель MT_CKD (Mlawer-Tobin-Clough-Kneizys-Davies) [24]. Это единственная модель континуума, охватывающая весь частотный диапазон колебательно-вращательного спектра водяного пара (целиком включающий в себя диапазон, важный для радиационного баланса Земли) от 0 до 20000 см^{-1} . MT_CKD является преемницей модели СКД [39]. Последняя предполагает, что континуум имеет исключительно мономолекулярное происхождение и возникает из-за крыльев резонансных линий. СКД и MT_CKD основаны на форме линий (1.8-1.9), что эквивалентно контуру Лоренца в ИК диапазоне, с крыльями, модифицированными с помощью χ -функции. Таким образом, конечная длительность соударения считается учтенной. Для изолированной линии поглощение крыльев, нормированное на концентрацию молекул воды, записывается как

$$C(\nu) = R(\nu)S_{ij}(f_c(\nu - \nu_0)\chi(\nu - \nu_0) + f_c(\nu + \nu_0)\chi(\nu + \nu_0)) \quad (1.11)$$

$$f_c(\nu \mp \nu_0) = \begin{cases} \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu}{\nu_{cut}^2 + \Delta\nu^2}, & |\nu \mp \nu_0| \geq \nu_{cut} \\ \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu}{(\nu \mp \nu_0)^2 + \Delta\nu^2}, & |\nu \mp \nu_0| \leq \nu_{cut} \end{cases} \quad (1.12)$$

где ν_{cut} – отстройка частоты, на которой обрезаются крылья, составляющая 25 см^{-1} . Вид χ -функции показан на рисунке 2. Она не искажает форму линии при малых отстройках частоты от ее центра, уменьшает вклад крыльев линий в окна прозрачности между полосами воды (сублоренцево поведение крыла при очень больших отстройках от центра линии) и увеличивает их вклад внутри полос поглощения водяного пара (суперлоренцевы крылья при промежуточных отстройках). Таким образом обеспечивается лучшее согласие с экспериментальными данными. Однако метод χ -функции в такой реализации не объясняет отрицательную температурную зависимость континуума и никак не учитывает вклад в поглощение спектра димера водяного пара, который наблюдается в эксперименте при комнатной температуре [45].

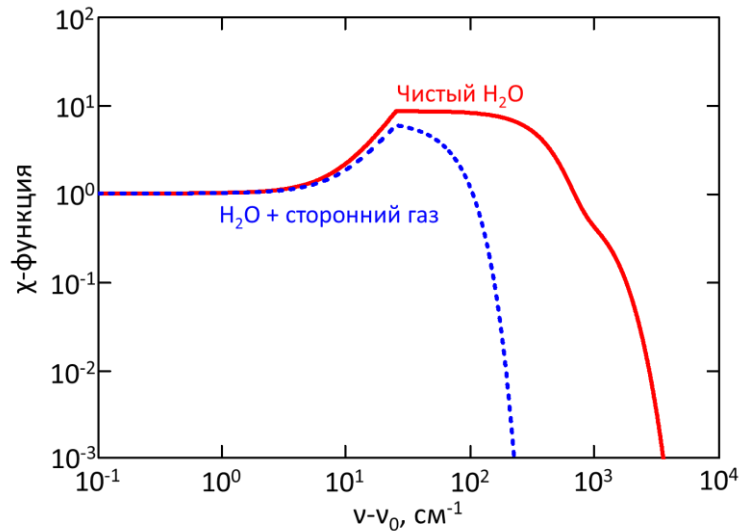


Рисунок. 1.2. (Рисунок 4 из [39]) - χ -функция для линий водяного пара в зависимости от отстройки частоты от центра линии при 296 К. Красная сплошная кривая соответствует случаю чистого водяного пара; синий пунктир относится к уширению линии давлением стороннего газа.

MT_CKD включает в себя, помимо вклада крыльев линии, также эффективный учет бимолекулярного поглощения (обсуждается в разделе 1.1.2), которое преобладает вблизи максимумов полос поглощения водяного пара. Вклад крыльев линий становится доминирующим в окнах прозрачности между полосами поглощения и учитывается с помощью χ -функции. Числовые коэффициенты модели эмпирически подобраны в соответствии с последними имеющимися лабораторными или атмосферными данными (большинство учтенных лабораторных измерений приведены в таблице 1.1). Эти коэффициенты различны для разных частей спектра.

Наиболее свежая версия модели с 2023 года представлена на сайте HITRAN [25, 46]. Она обновляется по мере поступления новых данных. Из-за этого разные версии MT_CKD могут отличаться на порядки [25]. Однако в диапазонах частот, где измерения континуума отсутствуют, предсказание MT_CKD являются результатом экстраполяции из смежных частотных диапазонов и требуют экспериментальной проверки.

1.1.2 Бимолекулярное поглощение

Этот раздел посвящен вкладу молекулярных пар в полное поглощение ($\alpha_2(\nu, \rho)$ из уравнения (1.1)). В нем говорится о типах парных состояний, причинах их возникновения и особенностях их спектров. Здесь приведены общие утверждения, конкретизированные затем для водяного пара, а также для азота, кислорода и воздуха.

Хотя имеющаяся информация о теоретических расчетах и моделировании бимолекулярного поглощения довольно скудна, ее достаточно для обнаружения бимолекулярного поглощения в спектре водяного пара как в дальнем, так и в ближнем ИК диапазоне (см. главу 3.5).

1.1.2.1. Виды парных состояний и их спектры

Когда две сталкивающиеся молекулы находятся очень близко друг к другу, их структура может слегка измениться под действием близкодействующих сил отталкивания. Это приводит к появлению дополнительной кратковременной поляризации и дипольного момента. Две (даже изначально неполярные) молекулы образуют так называемое бимолекулярное (или парное) состояние и поглощают излучение как единый объект.

Качественно радиальное движение двух взаимодействующих бесструктурных молекул относительно их центра масс может быть охарактеризовано с помощью эффективного потенциала парного взаимодействия (уравнение (5.22) из [47]), состоящего в первом приближении из потенциала парного взаимодействия Леннард-Джонса $U_{LJ}(r)$ и энергии вращательного движения взаимодействующих пар молекул относительно общего центра масс $U_r(r)$:

$$U_{eff}(r) = U_{LJ}(r) + U_r(r) = 4D_e \left[\left(\frac{r_e}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_e}{r} \right)^6 \right] + \frac{1}{2} \mu v_r^2 \frac{b^2}{r^2} \quad (1.13)$$

где D_e - глубина потенциальной ямы, r - расстояние между молекулами, а r_e - равновесное расстояние, на котором потенциал достигает своего минимума. $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ - приведенная масса, m_1 и m_2 - массы сталкивающихся молекул, v_r - их скорость движение относительно центра масс, b – прицельный параметр.

Анализ формы потенциала (1.13) при различных энергиях вращения пары показывает возможные типы бимолекулярных состояний. Как показано на рисунке 1.3, функция (1.13) представляет собой потенциальную яму при определенных значениях энергий вращения, поэтому сталкивающаяся пара молекул может туннелировать через барьер и оказываться внутри этой ямы, образуя двойную молекулу, называемую димером. Этот димер является метастабильным (или квазисвязанным), поскольку полная энергия пары меньше энергии максимума эффективного потенциала, но больше "нулевой" энергии (энергии взаимодействия двух мономеров, разделенных бесконечным расстоянием). То есть, энергия метастабильного димера больше энергии диссоциации, и он может самопроизвольно диссоциировать, туннелируя через потенциальный барьер. Метастабильный димер может стать стабильным после успешного столкновения с третьей молекулой, которая заберет избыток энергии. Когда эффективный потенциал (1.13) не имеет максимума (т.е. энергия вращения пары велика),

образование димера (даже метастабильного) невозможно. В этом случае пара молекул разлетается после однократного сближения во время столкновения. Такое парное состояние называется свободной парой.

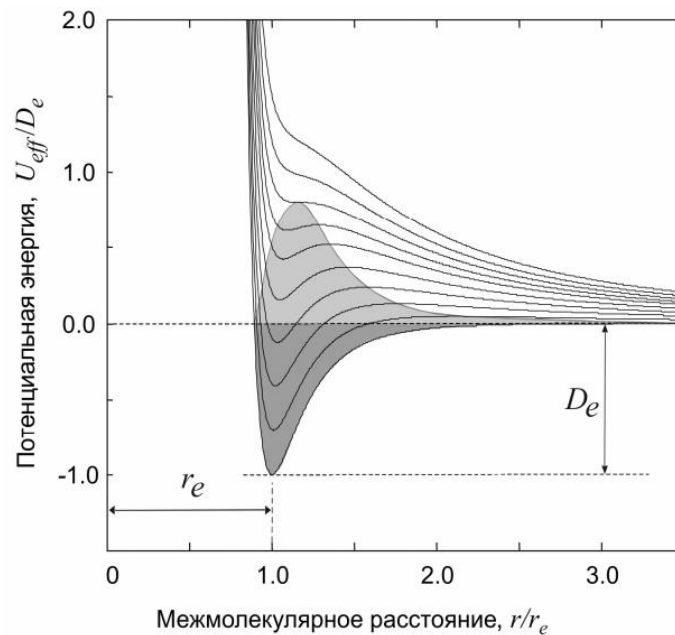


Рисунок 1.3. (из [48]) - набор эффективных потенциалов межмолекулярного взаимодействия для различных энергий вращения пары (чем больше энергия, тем выше кривая потенциала). Заштрихованные области соответствуют связанным (темно-серая) и квазисвязанным (светло-серая) димерам. Более высокие энергии относятся к свободным парам.

Из-за изменения структуры молекул, образующих свободную пару, кратковременно наводится дипольный момент и появляется дополнительное поглощение. “Колебательные” полосы поглощения свободных пар, образованных неполярными молекулами, находятся точно в тех положениях, где они были бы расположены, если бы эти молекулы обладали дипольными моментами. Дополнительное поглощение полярных молекул выглядит как подставка под их резонансным спектром и качественно повторяет его огибающую. Как для полярных, так и для неполярных молекул спектр свободных пар имеет плавную частотную зависимость, поскольку время жизни свободной пары довольно короткое.

Стабильный димер имеет свои колебательные и вращательные степени свободы (появляющиеся из-за связи двух молекул) и может обладать туннельными степенями свободы в дополнение к ядерному движению, характерному для каждого из двух мономеров. Это приводит к более сложной системе энергетических уровней в сравнении с единичной молекулой и к более плотному спектру [49]. При атмосферном давлении димерные линии неразрешимы, и спектр димера формируется гладкими полосами, соответствующими

различным группам колебательно-вращательных переходов в пределах определенной полосы поглощения [50]. Спектральные полосы поглощения стабильных димеров, соответствующие колебательным модам мономеров, расположены вблизи тех же частот, что и соответствующие колебательные полосы мономеров.

Теоретические расчеты спектра димера воды, $(\text{H}_2\text{O})_2$, очень сложны. Доступно лишь несколько квантово-химических расчетов. Полный (вплоть до диссоциации водородной связи) туннельно-колебательно-вращательный спектр димера воды в миллиметровом и дальнем ИК диапазонах представлен в [51, 52]. Частоты колебаний димеров воды и их относительные интенсивности рассчитаны в [53]. Эти результаты позволяют подтвердить обнаружение димерного спектра в микроволновом [45, 54, 55] и ИК спектральных диапазонах [50, 56-60, 100]. Однако моделирование спектра димера на основе рассчитанных нормальных колебаний в среднем и ближнем ИК диапазоне является слишком приблизительным, поскольку расчеты не учитывают вращательное и туннельное движение димера.

Спектр поглощения метастабильного димера воды еще не рассчитан из-за очень высокой сложности этой системы. В работе [61] предлагается рассматривать его на основе двух предельных случаев. В первом предельном случае (когда вся энергия димера распределена по внутренним степеням свободы мономеров) метастабильный димер выглядит как два мономера, почти свободно вращающиеся рядом друг с другом. Его спектр подобен удвоенному спектру мономера, однородно уширенному за счет короткого времени жизни. Эта модель спектра метастабильных димеров была использована в [23, 50, 60, 62] для определения вклада спектра димеров воды в континуум водяного пара внутри полос поглощения в частотных диапазонах от миллиметрового до ближнего ИК. Однако такое рассмотрение не воспроизводит спектральных особенностей, возникающих при вращении молекул, составляющих димер, вокруг общего центра масс. В другом крайнем случае метастабильный димер близок к стабильному димеру с более коротким временем жизни. Тогда спектр метастабильного димера повторяет спектр стабильного димера, уширенный коротким временем жизни, как рассмотрено в [54, 62]. Но такая модель не воспроизводит свободное вращение мономеров. Реальный спектр метастабильного димера представляет собой нечто среднее между этими двумя предельными случаями.

Столкновительно-индуцированное поглощение (СИП) не имеет какого-либо общепринятого определения, как подробно обсуждалось в [63]. Обычно его считают частью бимолекулярного поглощения, состоящего из спектров свободных пар или свободных пар и метастабильных димеров. Оно “возникает из-за наведенного диполя, появившегося во время межмолекулярного соударения” [30]. В газах из неполярных двухатомных молекул, таких как N_2 , стабильные димеры почти не образуются (см. раздел 1.1.2.2.). Для таких простых молекул

СИП может быть рассчитан из первых принципов [64] или с использованием полуклассических траекторных расчетов [65]. Однако для применения этих методов к молекуле воды требуется их значительная доработка.

1.1.2.2. Парные состояния в сухих и влажных газах

При относительно низких давлениях, в рамках приближения парных соударений, плотность мономолекулярных состояний ρ_1 (молекула/см³) значительно превышает плотность бимолекулярных состояний ρ_2 , и справедливы следующие уравнения: $\rho_1 = \rho - \rho_2 - \dots \approx \rho$; $\rho_2 \approx K_2^\rho \rho^2$, и аналогично $P_2 \approx K_2^P P^2$. K_2^ρ (см³/молекула) и K_2^P (атм⁻¹) являются константами равновесия бимолекулярных состояний. (В этой главе P измеряется в атмосферах).

Как было упомянуто выше, вириальный коэффициент $B(T)$ характеризует парные взаимодействия и концентрацию связанных с ними парных состояний. Он может быть выражен как сумма коэффициентов, относящихся к числу связанных димеров $B_{BD}(T)$, квазисвязанных димеров $B_{MD}(T)$ и свободных пар $B_F(T)$ (все указаны в см³): $B(T) = B_{BD}(T) + B_{MD}(T) + B_F(T)$. Константы равновесия бимолекулярных состояний $K_2^{\rho,P}$ также представляют собой сумму констант равновесия стабильных димеров $K_{BD}^{\rho,P}$ и метастабильных димеров $K_{MD}^{\rho,P}$: $K_2^{\rho,P} = K_{BD}^{\rho,P} + K_{MD}^{\rho,P}$.

Константы равновесия являются характеристиками числа соответствующих им состояний: $P_{BD} = K_{BD}^P P^2 = K_{BD}^P (\rho kT)^2$ и $P_{MD} = K_{MD}^P P^2 = K_{MD}^P (\rho kT)^2$. Таким образом, при $K_{BD}^P = 0.036$ атм⁻¹ из [54] в атмосферном воздухе при влажности 45% содержится около 0.1% стабильных димеров воды от общего количества молекул воды. Связь между вторым вириальным коэффициентом и константами равновесия следующая: $B_{BD}(T) = -K_{BD}^P RT$, $B_{MD}(T) = -K_{MD}^P RT$, $B_F(T) = b_0$. b_0 - исключенный объем [66].

Сечение бимолекулярной составляющей полного поглощения $C_p(\nu)$ (см²/молекула/атм) может быть записано следующим образом:

$$C_p(\nu) = \alpha_2(\nu) K_2 k_B T = K_{BD} BD(\nu) + K_{MD} MD(\nu) + K_F F(\nu) \quad (1.14)$$

В этой формуле K_F - константа равновесия свободных пар, $BD(\nu)$, $MD(\nu)$ и $F(\nu)$ (в см²молекула⁻¹) - спектры димеров (стабильных и метастабильных) и свободных пар, нормированные на их концентрации.

При типичных для атмосферы Земли температурах в N₂, O₂ и сухом воздухе стабильных димеры почти нет, но присутствует значительное количество квазисвязанных димеров и свободных пар [48]. Напротив, в водяном паре присутствует большое количество стабильных и метастабильных димеров (рис. 4 в [48]). Это различие вызвано двумя причинами. Молекула воды обладает большим количеством внутренних степеней свободы, что помогает

перераспределению избыточной энергии двух мономеров при образовании метастабильного димера (пара молекул не разлетается мгновенно). Чтобы образовать стабильный димер, метастабильной паре необходимо избавиться от избытка энергии, но у молекул азота и кислорода нет дипольного момента. Поэтому они взаимодействуют с другими молекулами на более коротких расстояниях, чем полярные молекулы воды, что приводит к меньшей вероятности последовательного столкновения.

Разница в соотношении количества бимолекулярных состояний в сухих газах и в водяном паре приводит к разным значениям $B(T)$. Второй вириальный коэффициент для азота [67] и кислорода [68] отрицательный, но близок к нулю, тогда как в водяном паре, где доказано наличие большого количества стабильных димеров при комнатной температуре [45], он значительно больше по абсолютной величине [69] (рисунок 1.4).

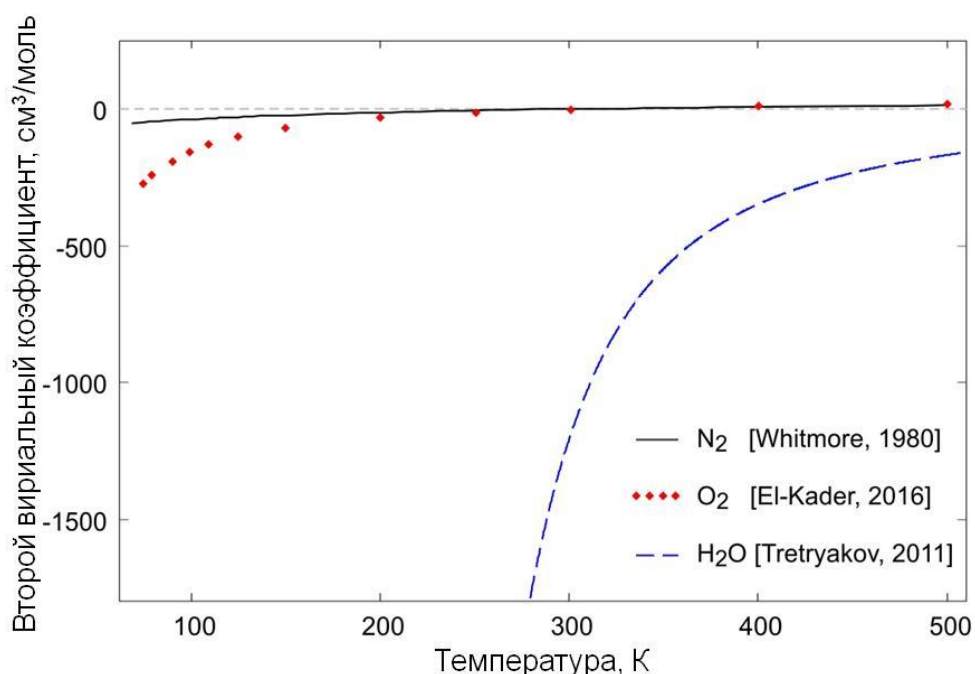


Рисунок 1.4. - вторые вириальные коэффициенты воды, азота и кислорода по данным [67-69].

В дополнение к вышеупомянутым парным состояниям, во влажном азоте, кислороде и воздухе могут присутствовать гетеродимеры H_2O-N_2 и H_2O-O_2 . Однако теоретическое изучение таких комплексов затруднено, и по ним доступно значительно меньше данных по сравнению с димером водяного пара $(H_2O)_2$.

Оценки наличия гетеродимеров в атмосфере затруднительны, поскольку значительная часть комплексов находится в короткоживущих метастабильных состояниях [70]. Методы статистической физики позволяют оценивать концентрации гетеродимеров в атмосферном воздухе только с неопределенностью уровня порядка величины. Тем не менее, согласно оценкам [71-74], концентрация гетеродимеров H_2O-N_2 и H_2O-O_2 в атмосферном воздухе

значительно превышает концентрации метана (CH_4), оксида азота (N_2O), монооксида углерода (CO) и фреона, которые важны при расчете парникового эффекта. Вклад гетеродимеров $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ в поглощение входящего теплового излучения атмосферой сопоставим с вкладом димера воды [70] и, как ожидается, вносит вклад в связанный с влажностью атмосферный континуум (см. ниже).

1.1.3 Континуум как эмпирическая часть полного поглощения

Подход к моделированию полного поглощения, приведенный в разделах 1.1.1 и 1.1.2, является физически обоснованным, но практически трудно применимым. Несмотря на значительные теоретические успехи, на данный момент можно рассчитать полное поглощение с учетом взаимодействия молекул только для относительно простых молекулярных пар. (Например, для N_2-N_2 - из первых принципов [64] и на основе полуклассических траекторных расчетов [65]. Для CO_2-Ar - также с помощью траекторных расчетов [75]). Практически коэффициент полного поглощения, α_{total} , рассматривают полуэмпирически как сумму резонансного спектра $\alpha_{res}(\nu, P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{foreign}})$ и континуум $\alpha_{cont}(\nu, P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{foreign}})$.

$$\alpha_{total}(\nu, P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{foreign}}) = \alpha_{res}(\nu, P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{foreign}}) + \alpha_{cont}(\nu, P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{foreign}}), \quad (1.15)$$

Континуум сам по себе не является измеряемой величиной, и его неопределенность должна учитывать все неточности модели резонансного спектра, связанные с выбором формы линии и её параметров, списком линий и подходом, используемым для моделирования крыльев линий, а также с вкладом слабых линий, возможно, не учтенных при расчете. Это делает разделение полного поглощения на резонансный спектр и континуум несколько произвольным. Кроме того, данные о континууме должны быть использованы только в сочетании с моделью резонансного спектра, которая использовалась для его вычисления из экспериментальных спектров.

Введение континуума позволяет корректно описать полное поглощение в отсутствие его физически обоснованных моделей в тех термодинамических условиях, для которых его (эмпирические) параметры были получены. Однако для создания физически обоснованной модели полного поглощения критически важно правильно выделить все составляющие полного поглощения, и в этом случае модель резонансного спектра должна быть максимально корректной, как показано в [A1] на примере измерений континуума в микроволновом диапазоне частот в сухом азоте, кислороде и воздухе [76]. Уточнение модели резонансного спектра O_2 привело к согласию континуума, определенного по результатам эксперимента [76], с теоретическим расчетом столкновительно-индуцированного поглощения [77] и позволило

сделать однозначный вывод о том, что никакие другие механизмы формирования континуума в микроволновом диапазоне частот и в рассматриваемых термодинамических условиях не вносят с него вклад. Таким образом, более точный расчет резонансного спектра устранил неопределенность в объяснении природы континуума сухого воздуха.

Континуум водяного пара может быть разделен на составляющие, возникающие из-за взаимодействий между молекулами воды (собственный континуум $\alpha_{self}(v, P)$) и взаимодействий между молекулами воды с молекулами других газов в атмосферном воздухе, в основном азота и кислорода (сторонний континуум $\alpha_{foreign}(v, P)$) [78]. Также следует учитывать сухой континуум $\alpha_{dry}(v, P)$ (из-за взаимодействий между всеми молекулами воздуха, кроме воды). $\alpha_{dry}(v, P)$ в атмосферном воздухе появляется главным образом за счет СИП O_2 и N_2 . Собственный континуум квадратично зависит от давления водяного пара, а сторонний континуум линейно зависит от произведения давлений воды и стороннего газа. Сухой континуум квадратично зависит от давления стороннего газа.

$$\alpha_{cont}(v, P) = \alpha_{self}(v, P) + \alpha_{foreign}(v, P) + \alpha_{dry}(v, P) =$$

$$C_{self}(v) \frac{P_{H_2O}^2}{kT} + C_{foreign}(v) \frac{P_{H_2O} P_{foreign}}{kT} + C_{dry}(v) \frac{P_{foreign}^2}{kT}. \quad (1.16)$$

В этой формуле $C(v)$ ($см^2 \cdot молекула^{-1} \cdot атм^{-1}$) – сечения собственного, стороннего и сухого континуума (коэффициенты континуума).

В континуум вносят вклад как моно-, так и бимолекулярное поглощение. Последнее включено в континуум полностью, поскольку оно не учитывается в моделях резонансного спектра мономера. Что касается мономолекулярной части, то “очевидным” (и обсуждаемым с самого начала исследований континуума) механизмом континуума являются дальние крылья линий [20]. Для удобства сравнения расчетов континуума с результатами экспериментов, полученными различными группами для различных сторонних газов и условий эксперимента, обычно используется стандартная отстройка частоты от центра линии 25 см^{-1} , на которой крылья обрезаются [39]. Подставка (или пьедестал) под линией (серая часть на рисунке 1.5) относится к резонансному поглощению, но рассматривается как часть континуума некоторыми моделями, включая МТ_СКД [39].

Некоторое время обсуждалась возможность вклада в континуум множества неизвестных слабых резонансных линий. Эта гипотеза была опровергнута с появлением глобальных расчетов колебательных спектров из первых принципов с точностью, близкой к экспериментальной [11].

Таким образом, доминирующие механизмы, формирующие континуум, известны (крылья резонансных линий и бимолекулярное поглощение, разделы 1.1.1.2 и 1.1.2.3). Однако их относительный вклад в континуум еще не рассчитан из первых принципов, а приближения,

использованные в единственном существующем расчете поглощения димера воды в дальнем ИК диапазоне [51], позволяют использовать его результат только в качестве оценки величины. В этом смысле природа континуума до сих пор считается не до конца ясной.

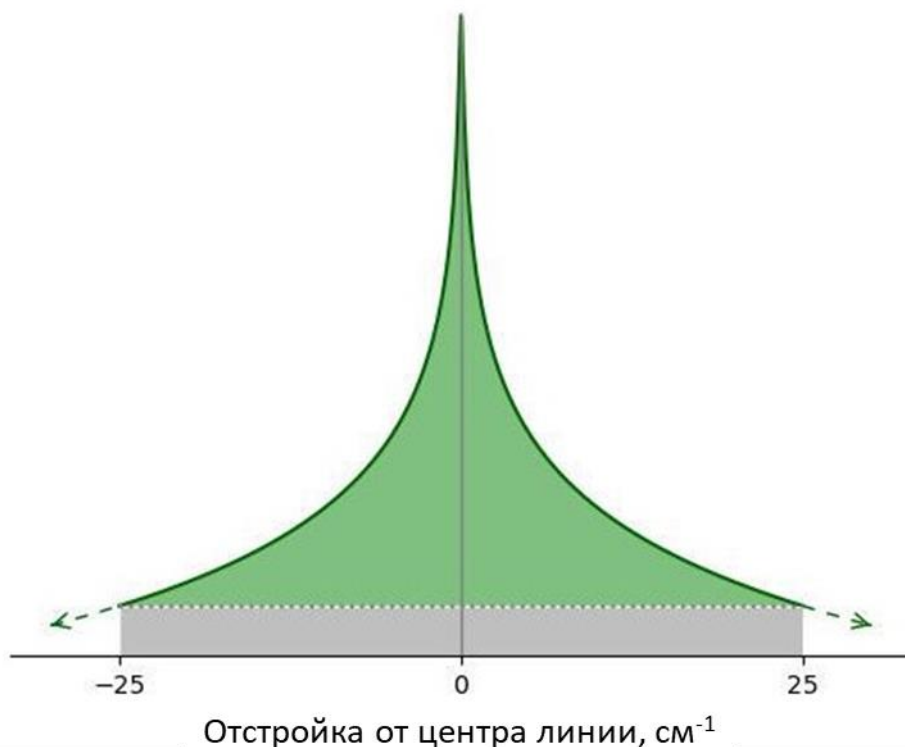


Рисунок 1.5. (из [46]) - линия воды в логарифмическом масштабе по вертикальной шкале. Часть, соответствующая резонансному поглощению в модели MT_CKD, обозначена зеленым, континуум показан серой областью.

1.1.4 Обзор литературных данных о континууме водяного пара

Измерения континуума являются сложными из-за его слабости, особенно на фоне сильных резонансных линий мономера воды. Для этого требуются как высокочувствительные спектрометры, так и высокая стабильность условий эксперимента во время измерений. Измерения континуума водяного пара особенно сложны из-за возможных влияний на результат поверхностных эффектов (адсорбции, конденсации) на оптике и других частях экспериментальной установки, что влечет за собой изменение концентрации водяного пара в ходе измерений.

Информация о лабораторных измерениях континуума собрана в таблице 1.1 (в порядке возрастания наименьшей частоты спектрального диапазона) с указанием методики эксперимента, спектрального диапазона и температуры для каждого из них. Таблица отражает

долгую историю исследований - от новаторских работ Либе [81] и Берча [84, 88] до относительно недавних крупных проектов, таких как CAVIAR [94], и работ, выполненных по нему в лаборатории Резерфорда Эпплтона (Дидкот, Великобритания) с использованием фурье-спектрометра, и измерений с помощью различных типов резонаторных спектрометров в Институте прикладной физики РАН (Нижний Новгород) с лампой обратной в качестве источника [55, 80] и междисциплинарной лаборатории физики в Гренобле с лазерными источниками, например [101, 103, 106, 107, 110]. Исследования в рассматриваемых в этой работе диапазонах частот выделены цветом (красным для дальнего ИК диапазона и синим для ближнего ИК). Измерения, содержащие представляемые результаты, выделены жирным шрифтом.

	Источник	Спектрометр	T	Диапазон частот, см ⁻¹	Объект исследований
1	[80]	Резонаторный спектрометр	261–328	3.5–4.8	Собственный Сторонний в N ₂
2	[55]	Резонаторный спектрометр	296	3.5–8.5	Собственный
3	[81]	Резонаторный спектрометр	281-316	4.6	Собственный Сторонний в N ₂ , O ₂ , воздухе
4	[82]	Резонаторный спектрометр	296–356	5.1–11.7	Собственный Сторонний в N ₂
5	[83]	Резонаторный спектрометр	296-356	7.97	Собственный Сторонний в N ₂
6	[28]	Фурье-спектрометр	297	14–35, 40–200	Собственный
7	[84]	Interferometer	296	14–50, 350–800	Собственный
8	[A2]	Фурье-спектрометр	296	15-35, 50-500	Собственный
9	[85]	Фурье-спектрометр	293–333	20–90	Собственный Сторонний в N ₂
10	[86]	Фурье-спектрометр	293–333	20–120	Сторонний в O ₂
11	[87]	Видео-спектрометр	296	50	Собственный
12	[A3]	Фурье-спектрометр	296	50-500	Сторонний в N₂, O₂, воздухе
13	[29]	Фурье-спектрометр	296, 326	70-700	Собственный
14	[88]	Интерферометр	284, 296, 328	700-1200 2400-2800	Собственный Сторонний в N ₂
15	[89]	Фурье-спектрометр	296-339	800-1230 2000-3300	Собственный Сторонний в N ₂
16	[90]	Фурье-спектрометр	326, 339, 352, 363	800-1250	Собственный
17	[91]	Резонаторный спектрометр	294-297	931, 944, 969	Собственный
18	[92]	Резонаторный спектрометр	270–315	944	Собственный

					Сторонний в N ₂
19	[93]	Фурье-спектрометр	296-351	1200-8000	Собственный Сторонний в воздухе
20	[50]	Фурье-спектрометр	296-351	1200-8000	Собственный
21	[94]	Фурье-спектрометр	289, 318	1300-8000	Собственный
22	[95]	Спектрограф	500-875	1900-2600 3900-4600	Собственный
23	[96]	Фурье-спектрометр	311-363	1900-3500	Собственный
24	[97]	Фурье-спектрометр	326-363	2000-3250	Сторонний в N ₂
25	[98]	Фурье-спектрометр	287	2000-8000	Собственный
26	[99]	Фурье-спектрометр	350-430	2000-9000	Сторонний в воздухе
27	[100]	Фурье-спектрометр	293-472	2010-9550	Собственный
28	[101]	Резонаторный спектрометр	296-312	2283 4341-4367 4516-4532 7500-8300	Собственный
29	[102]	Фурье-спектрометр	326-363	2400-2900	Сторонний в N ₂
30	[103]	Резонаторный спектрометр	296-325	2491, 4435	Собственный
31	[104]	Резонаторный спектрометр	303-320	2853	Собственный
32	[105]	Интерферометр		3000-4200	Собственный Сторонний в N ₂
33	[106]	Резонаторный спектрометр	298-323 297.7	3007 4995-5007	Собственный
34	[59]	Фурье-спектрометр	297, 342	3400-3900	Собственный
35	[107]	Резонаторный спектрометр	297.5	4249-4257	Собственный Сторонний в воздухе
36	[108]	Резонаторный спектрометр	296-323	4302-4723	Собственный
37	[109]	Калориметрическая интерферометрия в воздухе	298	4605	Собственный и сторонний в воздухе без разделения
38	[110]	Резонаторный спектрометр	296	4720 5130	Собственный Сторонний
39	[56]	Фурье-спектрометр	297, 342	5000-5600	Собственный
40	[111]	Резонаторный спектрометр	296	5875-6450	Собственный
41	[112]	Резонаторный спектрометр	302-340	5875-6665	Собственный
42	[A8]	Резонаторный спектрометр	294	8100-8500	Сторонний в N₂, O₂, воздухе
43	[A7]	Резонаторный спектрометр	294	8290-8620	Собственный
44	[60]	Фурье-спектрометр	398, 431	8502-11100	Собственный
45	[113]	Калориметрическая интерферометрия в N ₂	303	9466	Собственный и сторонний в N ₂ без разделения
46	[114]	Резонаторный спектрометр	278, 296	10611, 10685	Сторонний в N ₂
47	[115]	Импульсный резонаторный	295	11495	Собственный и

		спектрометр			сторонний в N ₂ (верхний предел)
48	[116]	Фотоакустический спектрометр	295	14397 - 14401	Сторонний в N ₂

Результаты исследований, представленных в таблице 1.1, показали, что форма континуума в основном представляет собой огибающую спектра мономера H₂O с максимумами вблизи максимумов колебательно-вращательных полос мономера и минимумами в окнах прозрачности между ними (рисунок 1.6). Часть этих исследований, выполненных при различных давлениях, подтвердила квадратичную зависимость собственного континуума от давления водяного пара и линейную зависимость стороннего континуума от произведения парциальных давлений воды и стороннего газа (формула 1.16). В некоторых работах зависимость континуума от давления не проверялась, что привело к публикации противоречивых результатов, о чем свидетельствует расхождение значений сечения континуума CAVIAR в окнах прозрачности с сравнению с другими источниками.

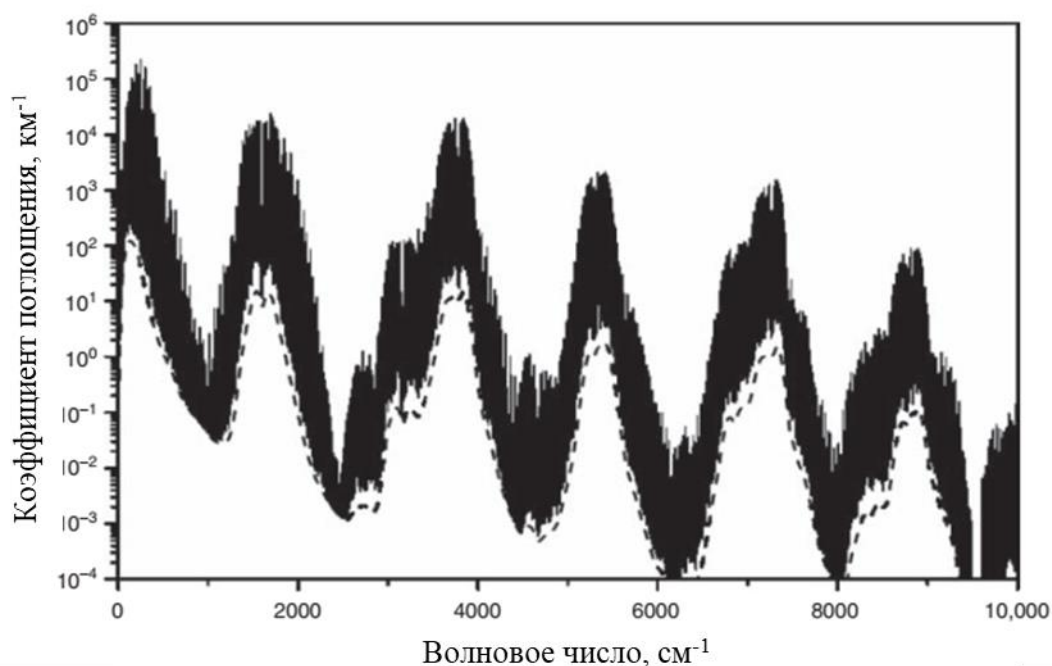


Рисунок 1.6. (из [27]) - рассчитанное поглощение для 1% H₂O в воздухе при температуре 296 К и давлении 1 атм. Сплошная линия - полное поглощение, пунктирная линия – континуум.

Собственный континуум имеет сильную отрицательную температурную зависимость, которая эмпирически может быть аппроксимирована степенной функцией температуры $(T/T_0)^n$, где $T_0 = 296$ К, а n - показатель температурной зависимости [29, 80-82, 85]. Кроме того, в

некоторых исследованиях в предположении, что континуум в основном обусловлен поглощением димеров воды, его температурная зависимость аппроксимировалась с использованием функции вида $\exp(D_0/kT)$, характеризующей температурную зависимость димера воды [117]. ($D_0 = 1105(10) \text{ см}^{-1}$ - энергия диссоциации димера воды [118]). Такой подход хорошо работает для собственного континуума в окнах прозрачности вблизи 4.0 и 2.1 мкм [103, 106, 108], но в окне 1,6 мкм такая температурная зависимость не подтвердилась [112].

Известно, что сторонний континуум менее чувствителен к изменениям температуры, и в некоторых диапазонах частот его можно считать не зависящим от нее [110, 119]. В дальнем ИК диапазоне температурная зависимость стороннего континуума может быть аппроксимирована степенной функцией того же вида, что и для собственного континуума [85].

Большинство измерений континуума было выполнено с использованием либо интерферометров, либо резонаторов. Примеры спектрометров на их основе будут обсуждаться в разделе 1.2.

До работы, представленной в этой диссертации, континуум был измерен практически во всем спектральном диапазоне до 8300 см^{-1} при различных температурах, близких к атмосферным (таблица 1.1). Исключением была область терагерцового провала в дальнем ИК диапазоне ($200\text{-}350 \text{ см}^{-1}$) и частоты в ближнем ИК диапазоне выше 8300 см^{-1} . Эта работа, таким образом, заполняет пробелы в экспериментальных данных.

1.2 Техника эксперимента

Спектры поглощения водяного пара в этой работе регистрировались с использованием коммерческого Фурье-спектрометра высокого разрешения (FTS) с синхротронным излучением в качестве источника света в дальнем ИК диапазоне и резонаторного спектрометра (а именно, cavity ring down spectrometer, CRDS) в ближнем ИК диапазоне. В этой главе представлены принципы работы этих спектрометров и методики, примененные для измерения и параметров резонансных линий воды, и континуального поглощения.

Как FTS, так и CRDS позволяют измерять абсолютную величину коэффициента поглощения. Поглощение измеряется как разница характеристик излучения, проходящего через ячейку, заполненную исследуемым газом и без него (при одинаковой конфигурации ячейки спектрометра в обоих случаях). Записи данных для пустой ячейки, таким образом, используются в качестве базовой линии (или эталонных спектров). Однако они не являются необходимыми для измерения параметров линий с помощью CRDS, поскольку характерные ширины исследуемых линий значительно уже, чем вариации базовой линии спектрометра.

Техника CRDS с использованием одночастотного непрерывного лазера была разработана в 90-х годах [120, 121] и позволяет добиться очень высокой чувствительности [122]. Но

частотный диапазон CRDS ограничен диапазоном перестройки лазера. Фурье-спектрометры используются с широкополосными источниками излучения, такими как вольфрамовая лампа, ксеноновая дуговая лампа и т.д. Особенностью установки, рассматриваемой в этой работе, заключается в использовании излучения синхротрона SOLEIL. Синхротронное излучение обеспечивает возможность записи спектров в широком диапазоне частот, перекрывающем терагерцовый провал. В качестве вспомогательного источника излучения при измерениях стороннего континуума также использовался глобар. Однако любые изменения интенсивности источника света во время записи интерферограммы могут испортить спектры FTS, в то время как записи CRDS практически не зависят от колебаний интенсивности источника.

Использование многоходовой ячейки с эффективной длиной оптического пути около 150 м в случае FTS и резонатора со сверхотражающими зеркалами, обеспечивающего эквивалентную длину оптического пути 10 км или более в случае CRDS, позволяет достичь высокой чувствительности в обоих случаях. (Для CRDS это сочетается с компактностью установки). На чувствительность спектрометра также влияет уровень шума, который значительно меньше в спектрах CRDS. Сочетание этих факторов приводит к разнице в чувствительности на 5 порядков в пользу CRDS в двух рассматриваемых спектральных диапазонах. Самые слабые линии, которые могут быть измерены с помощью FTS и CRDS, имеют интенсивности около 10^{-26} и 10^{-31} см/молекула соответственно. Кроме того, наличие сложной аппаратной функции и необходимость калибровки частотной шкалы усложняют обработку данных, записанных с помощью FTS (разделы 1.2.1.2 и 2.2.2).

В разделе 1.2 дается общее описание обоих спектрометров. Первая часть (раздел 1.2.1.) посвящена фурье-спектрометру, выбору оптимального спектрального разрешения и проблеме стабильности базовой линии. Вторая часть (раздел 1.2.2.) посвящена резонаторному спектрометру. Тем не менее, для измерения резонансных линий и континуума требуются очень разные условия эксперимента. Эти различия подробно представлены в начале главы 2 для резонансных линий водяного пара и главы 3 для континуума, где даны детали каждой экспериментальной серии.

1.2.1 Дальний инфракрасный диапазон

Несмотря на недавний прогресс в области полупроводниковых приборов, синхротроны остаются одним из немногих широкодиапазонных источников излучения, работающих в области “терагерцового провала”, с достаточной спектральной яркостью для измерения континуума в условиях, близких к атмосферным. Спектры были записаны с помощью фурье-спектрометра в лаборатории AILES при синхротроне SOLEIL (Франция). Использование синхротронного излучения позволяет увеличить чувствительность спектрометра до 15 раз по

сравнению со стандартными источниками теплового излучения, такими как глобар. Это делает спектрометр в AILES уникальным прибором для изучения молекулярных спектров в дальнем ИК диапазоне.

В таблице 1.2 обобщены все проведенные серии измерений. Обратите внимание, что каждая из них преследовала несколько целей (например, часть спектров серии №2 также использовались для определения температурной зависимости собственного континуума [29], а в серии №3 были зарегистрированы спектры воды с различным содержанием изотопов), но в таблице 1.2 указано только то, что было включено в представленную работу.

Серия	№ проекта	Длительность	Объект исследований
№1	20180347	06.10.17 – 11.10.17 (6 дней)	Собственный континуум H ₂ O в естественной концентрации и обогащенного ¹⁸ O
№2	20180347	10.12.18 – 19.12.18 (9 дней)	Связанный с влажностью континуум азота, кислорода и воздуха
№3	20210051	28.09.21 – 04.10.21 (6 дней)	Центральные частоты линий H ₂ O

1.2.1.1. Фурье-спектрометр

Фурье-спектрометр записывает интерферограмму с помощью интерферометра Майкельсона. Широкодиапазонный некогерентный свет источника излучения разделяется светоделителем, и результат интерференции двух результирующих пучков регистрируется после того, как один из них прошел через газовую ячейку. После обратного преобразования Фурье от записанной интерферограммы получаются спектры (рисунок 1.7).

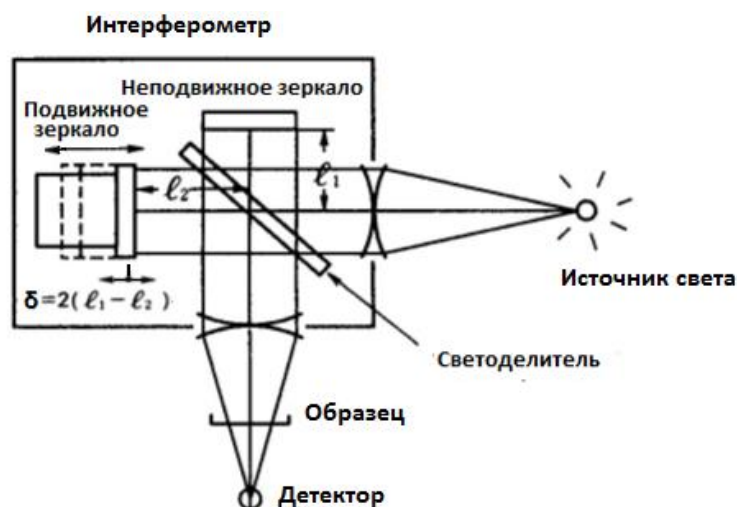


Рисунок 1.7 (из [123]) - схема Фурье-спектрометра.

Экспериментальные данные были получены с помощью интерферометра Bruker IFS-125HR, оснащенного многоходовой газовой ячейкой типа Вайта. Схематический вид ячейки с интерферометром представлен на рисунке 1.8 [124]. Чтобы повысить чувствительность спектрометра для измерения даже очень слабых резонансных линий воды (с интенсивностями около 10^{-26} см/молекула) и континуума, была выбрана максимально доступная эффективная длина оптического пути $L = 151.75 \pm 1.5$ м. Она соответствует 60 прохождениям луча между зеркалами (расстояние между ними составляет 2.52 м) и примерно полуметровому расстоянию между окнами из полипропиленовой пленки толщиной 50 мкм.

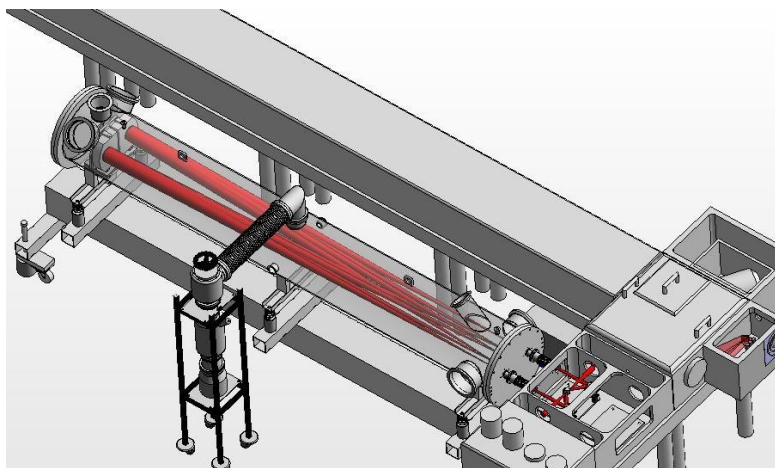


Рисунок 1.8 (из [124]) - схематический вид многоходовой ячейки интерферометра типа Вайта. Красным цветом показан ход лучей. Модулированный молекулярным поглощением пучок подвергается многократному отражению, прежде чем перенаправляется к детектору.

Использовались «когерентный» (в субтерагерцовом диапазоне частот $14\text{-}35$ см $^{-1}$) и «стандартный» (в сверхтерагерцовом диапазоне $50\text{-}700$ см $^{-1}$) режимы синхротронного излучения. Глобар использовался в качестве дополнительного источника частоты на этапе подготовки измерений стороннего континуума и для регистрации серии спектров влажного азота, когда синхротронное излучение было недоступно. В качестве детектора использовался болометр с охлаждением до 4 К.

На рисунке 1.9 показано сравнение мощности излучения, проходящего через ячейку с водяным паром или влажным газом (исследуемый спектр) $I(\nu)$ и эталонного спектра (базовая линия) с пустой ячейкой или ячейкой, заполненной непоглощающим газом $I_0(\nu)$ (будет рассмотрено в разделе 1.2.1.3). Преимущество использования синхротронного излучения иллюстрирует разница интенсивностей на порядок по сравнению с глобаром. Коэффициенты пропускания и поглощения вычислялись по формуле:

$$Tr(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}. \quad (1.17)$$

$$\alpha(\nu) = -\frac{1}{L} \ln(Tr(\nu)) \quad (1.18)$$

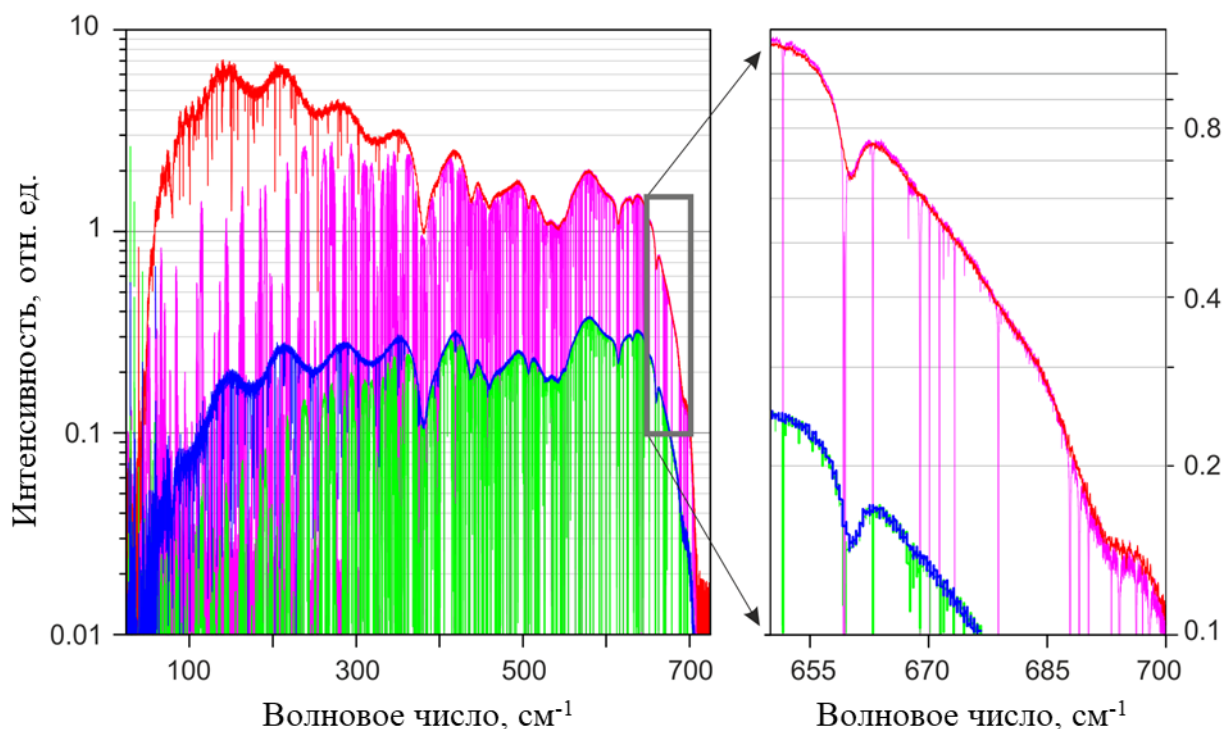


Рисунок. 1.9 - типичный пример спектров для смеси из 96 мбар N_2 и 4 мбар H_2O (малиновый), записанных с использованием синхротронного излучения, и соответствующей базовой линии, при 100 мбар чистого N_2 (красный). Аналогичные записи с глобаром показаны зеленым и синим, соответственно. На правой панели показана увеличенная область 650-700 cm^{-1} .

Давление измерялось непосредственно перед и сразу после каждой записи спектра емкостным датчиком (Pfeiffer, диапазон измерения 10, 100 и 1000 мбар с заявленной производителем погрешностью 0.25% от показаний). Температура постоянно контролировалась двумя термодатчиками PT100, прикрепленными к поверхности газовой ячейки.

1.2.1.2. Спектральное разрешение и выбор условий эксперимента

Коэффициент пропускания Tr и коэффициент поглощения $\alpha(\nu)$ в случае Фурье-спектрометра связаны следующим образом:

$$Tr(\nu) = e^{-\alpha(\nu)L} \oplus f_{app}, \quad (1.19)$$

$$f_{app}(\nu) = 2 * MOPD * sinc(2\pi\nu * MOPD) \quad (1.20)$$

где f_{app} – аппаратная функция спектрометра, а $MOPD$ - максимальная разность оптических путей. Таким образом, спектральное разрешение ограничено наличием аппаратной функции устройства. Это возникает из-за того, что преобразование Фурье для записанной

интерферограммы в спектр требует бесконечных пределов интегрирования, т.е. для MOPD, изменяющихся от 0 до ∞ . В реальности подвижное зеркало может быть сдвинуто только на ограниченное значение MOPD. Из-за этого в спектрах возникают волны, выглядящие как линии в плотных спектрах. Такое ограничение разрешения в уравнении (1.20) представлено функцией sinc. Разрешение R_{FTS} , связанное с MOPD, определяется как $R_{FTS} = 0.9/MOPD$. В записях, сделанных в ходе представляемой работы, максимальное значение MOPD составило 882 см при максимально возможном разрешении 0.001 см^{-1} . Чем выше выбираемое разрешение, тем больше времени занимает единичный скан (для сравнения, 200 сканирований с разрешением 0.02 , 0.002 и 0.001 см^{-1} будут записываться около 15 минут, 5 часов и 8 часов соответственно). В то же время отношение сигнал/шум увеличивается с увеличением числа усредняемых спектров, N_{sp} , как $\sqrt{N_{sp}}$. Таким образом, для повышения чувствительности требуется многократное повторение записей.

В общем случае, спектральное разрешение выбирается исходя из следующего: (i) достаточно высокое для разрешения изучаемых спектральных характеристик, (ii) наименьшее влияние аппаратной функции спектрометра (1.20), (iii) компромисс между высокой чувствительностью и временем записи.

Изменение формы линий из-за влияния аппаратной функции наименее заметно, когда ширина линий превышает ширину аппаратной функции. При низком разрешении записанные линии выглядят “размытыми” и становятся шире с меньшей высотой. В этом случае требуется более сложная процедура подгонки контура линий, учитывающая аппаратную функцию. Поэтому для корректной обработки записей с узкими линиями водяного пара при давлении в несколько Торр требуется высокое разрешение около $0.001 - 0.002 \text{ см}^{-1}$. На рисунке 1.10 показаны доплеровские и столкновительные ширины линий для трех различных давлений (0.1, 1 и 5 Торр). При самом низком давлении линии намного уже, чем максимально возможное разрешение 0.001 см^{-1} , и форма линии определяется главным образом аппаратной функцией спектрометра. Это ограничивает точность определения интенсивности линий (см. раздел 2.3.2). При давлении 1 Торр ширина линий становится сравнимой со спектральным разрешением 0.001 см^{-1} . Давление 5 Торр позволяет выбрать меньшее разрешение 0.002 см^{-1} .

Континуум имеет плавную частотную зависимость и вычислялся в микроокнах прозрачности между резонансными линиями. Поэтому высокое разрешение не требуется, и для исследования континуального поглощения оно составляло 0.02 см^{-1} . Даже такое разрешение намного меньше характерной ширины спектра континуума, и влияние аппаратной функции на измеряемую величину пренебрежимо мало. Использование меньшего разрешения позволило увеличить количество усредняемых интерферограмм для повышения чувствительности.

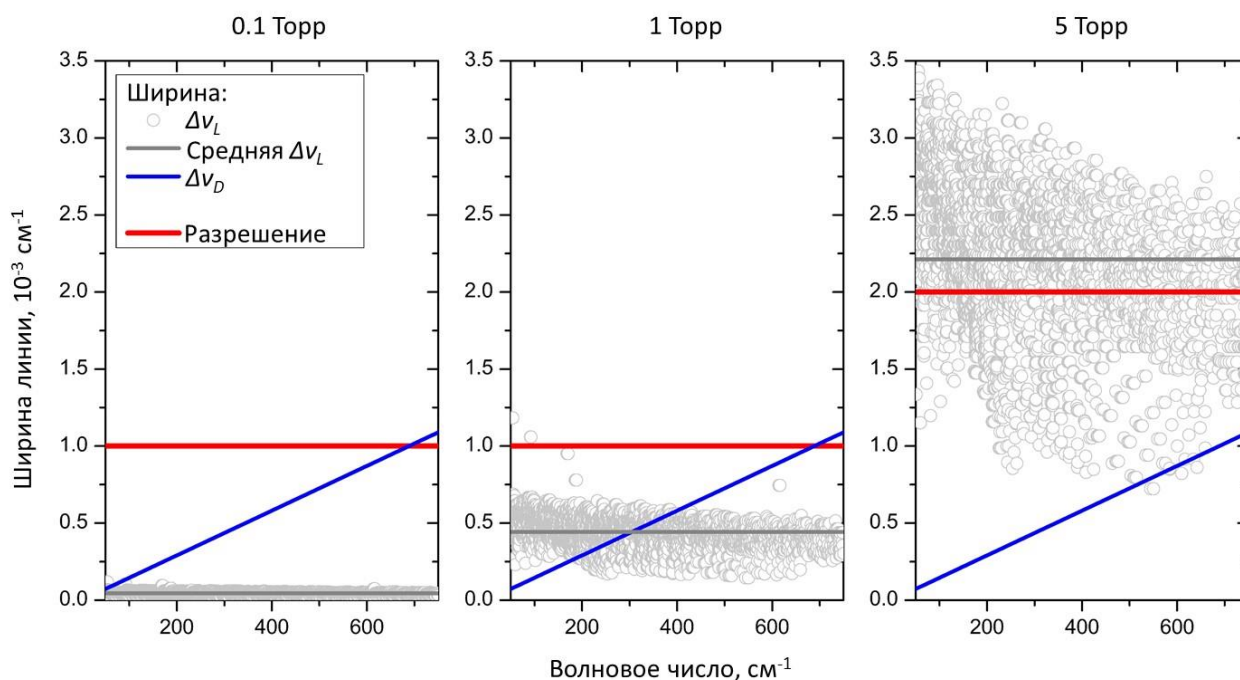


Рисунок 1.10 – сравнение ширин линий и спектрального разрешения для разных давлений.

1.2.1.3. Стабильность базовой линии

Базовая линия почти не влияет на определение параметров узких резонансных линий воды. Однако даже её небольшие вариации могут быть причиной значительных ошибок в восстановлении (слабого) континуального поглощения. Поэтому стабильность исходных записей спектров имеет решающее значение для исследования континуума. Чтобы удостовериться в стабильности базовой линии, были записаны дополнительные эталонные спектры в обоих частотных диапазонах работы синхротрона (суб- и супертерагерцовый диапазоны частот, соответственно).

В субтерагерцовом диапазоне частот ($15\text{-}35\text{ см}^{-1}$) стабильность FTS была проверена с помощью детального анализа нескольких базовых линий и четырех последовательных записей спектров поглощения водяного пара при давлении 12 Торр без каких-либо изменений в работе спектрометра и схеме сбора данных. Очень хорошее совпадение этих серий записей (на уровне шума, соответствующего поглощению 10^{-6} см^{-1}) подтвердило долгосрочную (в течение как минимум 10-12 часов) стабильность эксперимента. Для сравнения, континуальное поглощение составляло порядка $10^{-5}\text{-}10^{-4}\text{ см}^{-1}$.

В супертерагерцовом частотном диапазоне ($50\text{-}720\text{ см}^{-1}$) дополнительные записи эталонных спектров с пустой ячейкой и азотом также показали превосходную повторяемость,

но при давлениях выше 100 Торр наблюдалась периодическая спектральная структура на частотах выше 300 см^{-1} (рисунок 1.11). Это не может быть связано с поглощением газа. В рассматриваемом диапазоне частот азот не имеет резонансных линий, а континуум N_2 пренебрежимо мал. Наблюдаемая периодическая структура возникает из-за деформации входного и выходного окон ячейки, изготовленных из полипропиленовой пленки толщиной 50 мкм.

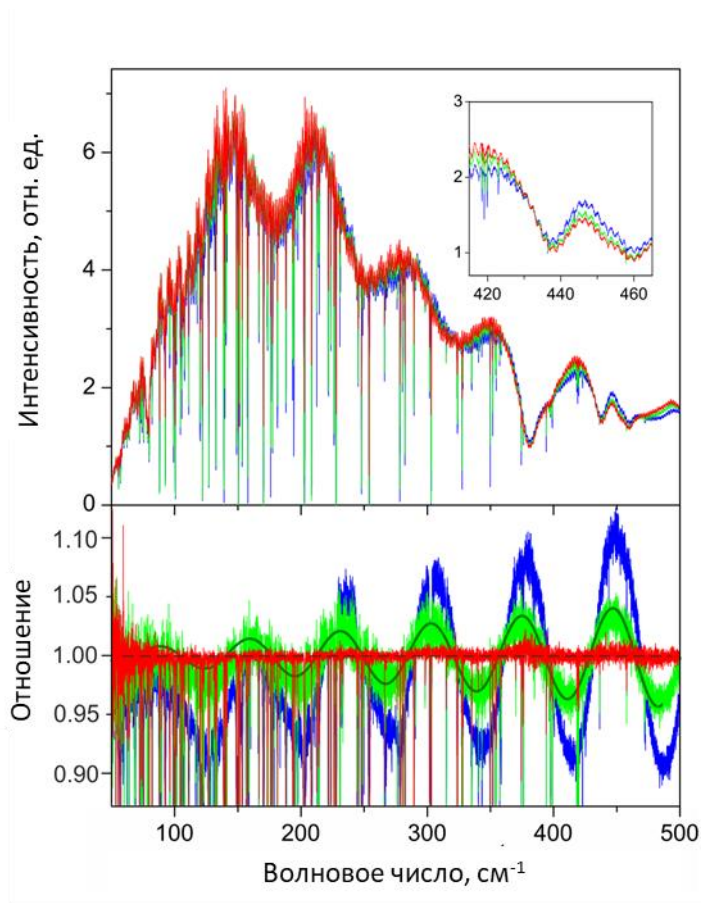


Рисунок 1.11 – на верхней панели - эталонные спектры, записанные с помощью глобара с сухим азотом при давлениях 600 (синий), 225 (зеленый) и 75 (красный) Торр. Узкие линии обусловлены присутствием водяного пара в небольшой концентрации. На вставке показан увеличенный фрагмент спектров. Нижняя панель: отношение эталонных спектров, зарегистрированных при 600 и 0 Торр (синий), 225 и 0 Торр (зеленый); отношение спектров, зарегистрированных при 75 Торр на этапах напуска и откачки газа (красный); плавная черная кривая показывает подогнанную модельную функцию F_1 .

Во время подготовки эксперимента была проведена дополнительная проверка стабильности базовой линии при высоких давлениях с использованием глобара в качестве источника света. Давление сухого газа постепенно повышали до 750 Торр, а затем снижали с тем же шагом. Это повторяли несколько раз для азота, кислорода и воздуха.

Воспроизводимость наблюдаемой периодической деформации позволяет уменьшить ее влияние с помощью введения коррекции. Отношение спектров, записанных при ненулевом давлении и для пустой ячейки, может быть аппроксимировано следующей периодической функцией: $F_1 = a_0 v \cos(a_1 v + a_2)$. a_0 , a_1 , a_2 зависят от давления и ведут себя одинаково для трех исследуемых газов. При давлении менее 300 Торр деформация окон ячейки является упругой, и изменения базовых параметров a_0 , a_1 , a_2 воспроизводимы при последовательном напуске и откачке газа. При более высоком давлении деформация пленки становится неупругой, что приводит к непредсказуемым изменениям a_1 , а изменения a_0 перестают воспроизводиться с увеличением и уменьшением давления, но после откачки параметр медленно возвращается к исходному значению (подробнее смотрите в дополнительных материалах [A3]). Максимальное значение давления было ограничено 300 Торр, чтобы уменьшить влияние неупругой деформации. Эталонные спектры регистрировались до и после каждой серии записи спектров влажного газа при том же общем давлении, что и спектры с водяным паром.

1.2.2 Ближний инфракрасный диапазон. Резонаторный спектрометр CRDS

Для получения спектров в ближнем ИК диапазоне ($8040\text{--}8630\text{ см}^{-1}$) использовались методы резонаторной спектроскопии CRDS [122, 125], основанные на измерениях экспоненциального процесса затухания излучения (ring down) в высокодобротном оптическом резонаторе (газовая ячейка CRDS).

Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1.12. Она использовалась как измерения параметров резонансных линий воды, так и для континуума. В качестве источника когерентного излучения использовался диодный лазер с внешним резонатором (ECDL, Toptica fiber-connected DL pro, 1200 нм). Лазерный луч подается в оптический резонатор (выполняющий также роль ячейки с газом и представляющий собой трубку из нержавеющей стали длиной 1.4 м с внутренним диаметром 11.5 мм) через зеркало с коэффициентом отражения $R > 99.99\%$ с помощью одномодового волокна, поддерживающего поляризацию света, что обеспечивает лучшую воспроизводимость. Отражательная способность зеркал обеспечивает время затухания излучения в пустой ячейке, варьирующемуся от 120 до 360 мкс в зависимости от длины волны. Настройка частоты лазера в резонанс с одной из мод резонатора достигается путем плавного сдвига заднего зеркала резонатора, установленного на пьезоэлектрическом преобразователе (PZT), в свободном спектральном диапазоне резонатора (около половины длины волны). Когда достигается резонанс и резонатор раскачивается, лазерный луч прерывается с помощью акустооптического модулятора (серия FCM от Intra

Action, 40 МГц, 0.5 Вт ВЧ). Затухание мощности излучения в резонаторе, пропорциональное $\exp(-t/\tau_r)$, регистрируется контактным фотодиодом InGaAs, и измеряется время τ_r .

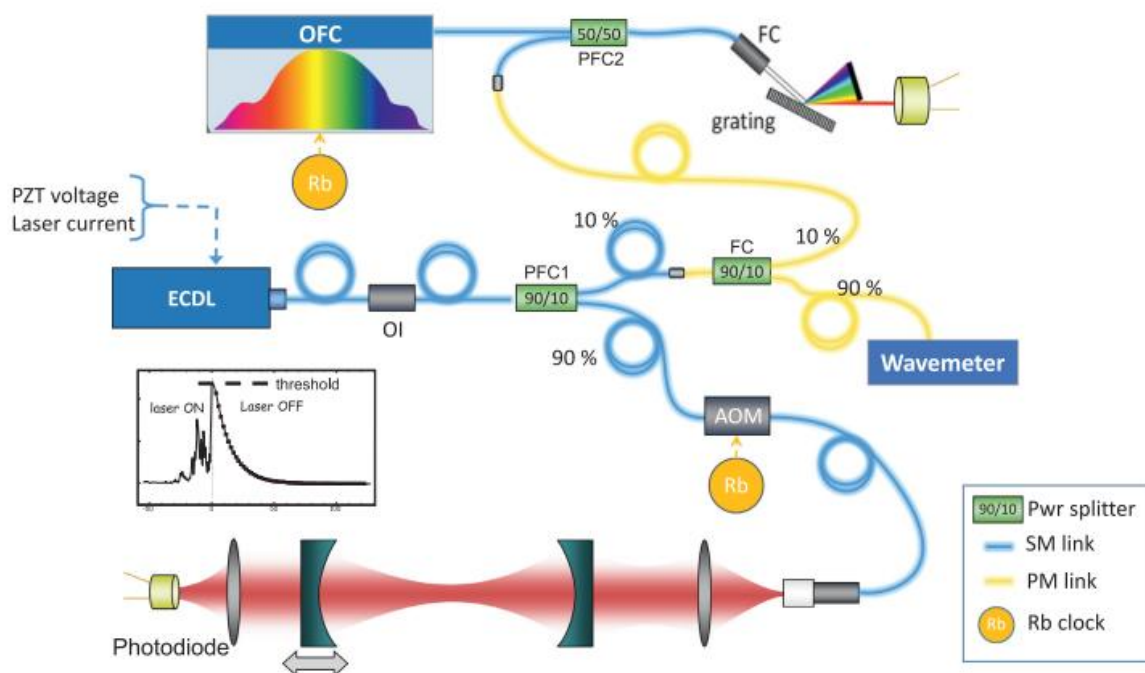


Рисунок 1.12 (из [125]) - схема резонаторного спектрометра, соединенного с синтезатором излучения на основе лазерной гребенки (OFC).

Время затухания излучения в резонаторе определяется потерями мощности, связанными с резонатором (включая дифракционные потери и потери на отражение и прохождение излучения через зеркала), и потерями, обусловленными поглощением газа, заполняющего резонатор. Кроме того, в рассматриваемом диапазоне частот значительный вклад вносит рэлеевское рассеяние.

Коэффициент поглощения, $\alpha(\nu)$, определяется непосредственно из времени затухания излучения в резонаторе как функция частоты (1.21):

$$\alpha(\nu) = \frac{n}{c\tau(\nu)} - \frac{n_0}{c\tau_0(\nu)}, \quad (1.21)$$

где c - скорость света, n - показатель преломления газа, τ - время затухания излучения в ячейке с газом. n_0 и τ_0 - показатель преломления и время затухания излучения в пустой ячейке для всех записей, за исключением измерений стороннего континуума. В этом случае n_0 и τ_0 соответствуют показателю преломления и времени затухания излучения в ячейке, заполненной сухим газом. Это позволяет вычесть влияние не только ячейки, но также СИП и рэлеевского рассеяния. Таким образом, во всех рассматриваемых случаях $\alpha(\nu)$ соответствует только части поглощения, связанной с влажностью.

Для регистрации резонансных спектров спектрометр был соединен с синтезатором частоты на основе лазерной гребенки (SRFC, модель FC 1500-250 WG от Menlo System, OFC на

рисунке 1.25), обеспечивающим измерений точного значения частоты. Континуум имеет относительно плавную частотную зависимость, что позволяет использовать измеритель длины волны (Wavemeter HighFinesse WSU7-IR, разрешение 5 МГц, точность 20 МГц в течение 10 часов) для прямых измерений частоты (хотя и с точностью на два порядка ниже, чем при использовании синтезатора).

Газовая ячейка была покрыта изолирующей пенопластовой трубкой и установлена в защитном корпусе из оргстекла, чтобы сделать температуру в ячейке более стабильной. Датчик температуры (TSic 501 от IST, точность 0.1 К) был закреплен под изоляцией на внешней стенке ячейки. Температура измерялась непрерывно и изменялась не более чем на 1 К во время каждой серии измерений.

Полное давление газа непрерывно контролировалось двумя баротронами (полная шкала 10 и 1000 Торр, от MKS Instruments, погрешность показаний 0.25%). Все измерения проводились в режиме (медленного) потока, регулируемого вручную с помощью игольчатого клапана на выходе из ячейки для минимизации эффектов адсорбции/десорбции.

Для измерений стороннего континуума использовался коммерческий генератор водяного пара от Omicron Technologies [126] для смешивания водяного пара, вырабатываемого мембранной системой с регулируемой температурой, с азотом, кислородом или воздухом. Влажность была установлена на уровне 1% и непрерывно контролировалась с помощью точечных измерений с использованием охлаждаемого зеркального гигрометра (модель S8000 фирмы Mitchell). Давление и скорость потока газа контролировались регуляторами потока и давления (модель Area, серия FC-R7800 от Hitachi Metals Ltd. и модель IQP-700C от Bronkhorst, соответственно).

Выводы к Главе 1

В первой части Главы 1 была представлена теоретическая основа данной работы. В ней рассматриваются два основных подхода к моделированию полного поглощения: физически обоснованный (как сумма моно- и бимолекулярного поглощения) и эмпирический (как сумма резонансных линий и континуума). Обсуждается связь между этими подходами. Приведена история измерений континуума в ИК диапазоне. Эмпирический подход используется в следующих двух главах, в которых представлены определения параметров резонансных линий воды и измерения континуума. Физически обоснованный подход применяется в разделе 3.5.1 для демонстрации возможности создания модели континуального поглощения в дальнем ИК диапазоне.

Подчеркивается важность согласованности модели резонансного спектра (список линий + профиль линии + параметры линии + подход к моделированию крыльев линий) и континуума

для правильного моделирования полного поглощения и интерпретации физического происхождения континуума. Более подробная информация приведена в разделе 3.4.2.

Вторая часть Главы 1 посвящен экспериментальным методам, используемым в данной работе, а именно FTS и CRDS. Обоснован выбор спектрометров и описаны принципы их работы. Особое внимание уделяется аппаратной функции и стабильности базовой линии Фурье-спектрометра как факторам, влияющим на точность определения континуума и (в случае аппаратной функции) параметров спектральных линий.

Представленные в данной главе результаты отражены в публикации [A1] – раздел 1.1.3.

Глава 2. Колебательно-вращательный спектр водяного пара: новые измерения и проверка информации из баз данных в дальнем и ближнем инфракрасном диапазонах

Эта глава посвящена экспериментальному исследованию положений и интенсивностей линий H_2O в дальнем и ближнем ИК диапазонах. Оба параметра являются основой для моделирования резонансного спектра и необходимы для определения величины континуума из экспериментальных спектров (вместе с другими параметрами профиля линии).

В дальнем ИК диапазоне измерения проводились на синхротроне SOLEIL с использованием Фурье-спектрометра (см. раздел 1.2.1) в диапазоне частот $50\text{-}720\text{ см}^{-1}$. В ближнем ИК диапазоне ($8040\text{-}8633\text{ см}^{-1}$) данные регистрировались с помощью резонаторного спектрометра (см. раздел 1.2.2).

На рисунке 2.1 представлен обзор списка линий HITRAN2020 [8]. Резонансный спектр водяного пара в дальнем ИК диапазоне на несколько порядков интенсивнее, чем в ближнем ИК. Но, несмотря на разницу в диапазонах интенсивностей и экспериментальных методик, с помощью которых данные были получены, результаты были обработаны аналогичным образом.

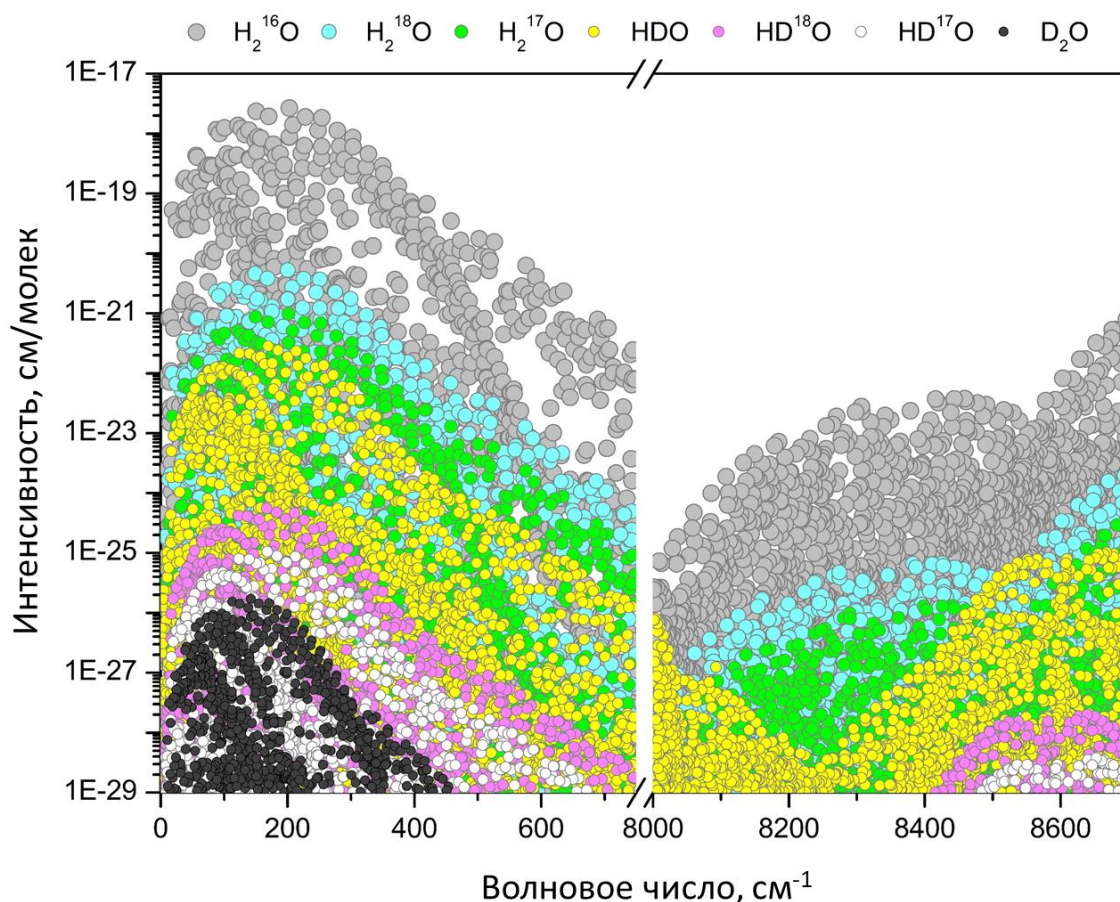


Рисунок. 2.1 – обзор списка линий HITRAN2020

Точность центральных частот некоторых линий, представленных в HITRAN2020, превышает 10^{-5} см^{-1} . Это близко к неопределенности положений линий, получаемых из Фурье-спектров в дальнем ИК диапазоне, хотя некоторые линии приведены с погрешностью 0.1 см^{-1} . Что касается интенсивностей, HITRAN гарантирует точность в пределах 10% для 68% линий в диапазоне частот $50\text{-}720$ см^{-1} (включая самые слабые линии). В диапазоне измерений в ближнем ИК диапазоне ($8040\text{-}8633$ см^{-1}) это относится к 62% линий с интенсивностью выше 10^{-28} $\text{см}/\text{молекула}$. Тем не менее, даже в диапазоне вращательной полосы H_2O недавнее исследование спектров водяного пара [127] показало возможность и необходимость существенного уточнения имеющейся информации (рисунок 2.2).

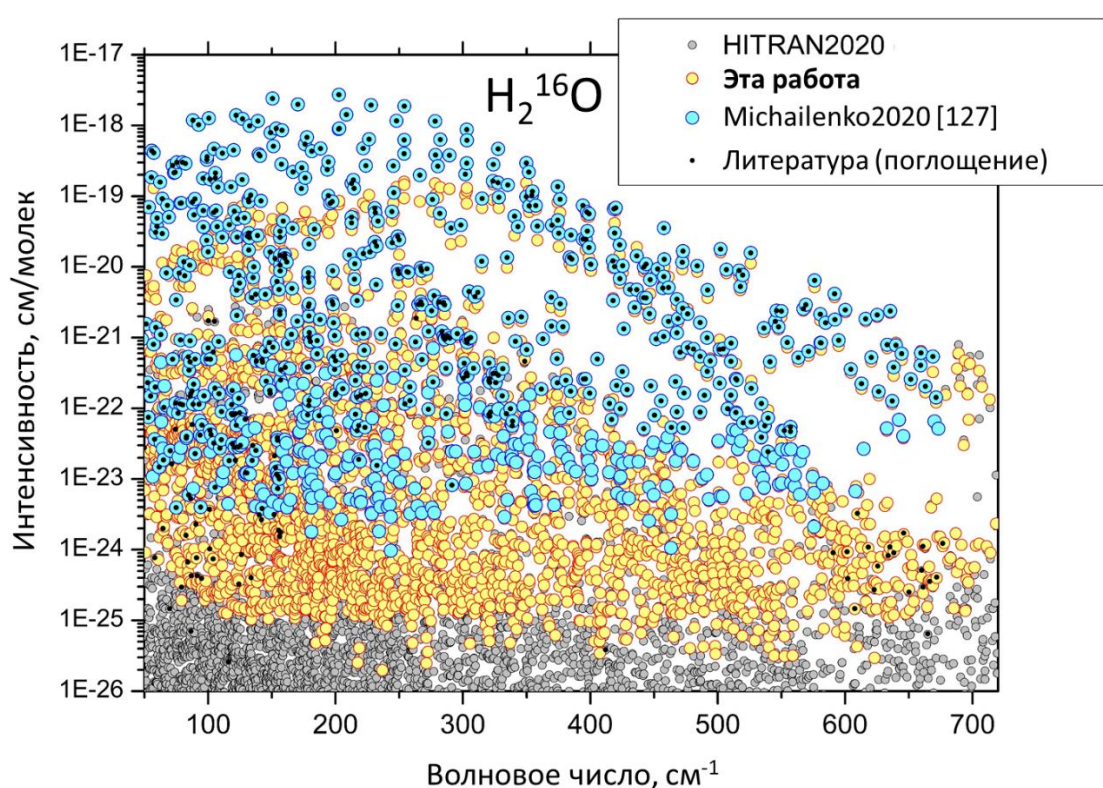


Рисунок 2.2 - обзор списков линий H_2^{16}O между 40 и 720 см^{-1} . Сравнение представленных результатов (желтые точки) с (i) предшествующими данными поглощательной спектроскопии (черные точки, см. раздел 2.3.1), (ii) переходами H_2^{16}O , идентифицированные в спектре H_2O , обогащенного ^{18}O , зарегистрированном в SOLEIL [127] (синие точки), (iii) списком линий HITRAN2020 (серые точки)

Измерение новых (ранее не наблюдавшихся) линий и проверка точности центральных частот ранее измеренных линий позволят скорректировать значения энергетических уровней (поскольку часть из них определяется на основе принципа Ритца с использованием информации о положениях линий). При этом энергетические уровни, участвующие во вращательных

переходах в дальнем ИК диапазоне, относятся к основному или первому колебательному состояниям и, таким образом, являются нижними энергетическими уровнями значительной доли переходов, наблюдаемых в высокочастотных областях спектра. Таким образом, полученные результаты влияют на спектроскопические базы данных далеко за пределами дальнего ИК диапазона.

В ближнем ИК диапазоне предыдущие измерения резонансного спектра H_2O [128] были выполнены в диапазоне частот $7911\text{--}8337\text{ см}^{-1}$ с помощью резонаторного спектрометра CRDS, но без использования синтезатора частоты (рисунок 2.3). Таким образом, ожидается, что новые измерения повысят точность определения центральных частот линий на один-два порядка. На более высоких частотах ($8337\text{--}8633\text{ см}^{-1}$) доступны только измерения с помощью фурье-спектрометра [129], поэтому ожидается обнаружение значительного числа новых линий благодаря высокой чувствительности CRDS по сравнению с методом FTS.

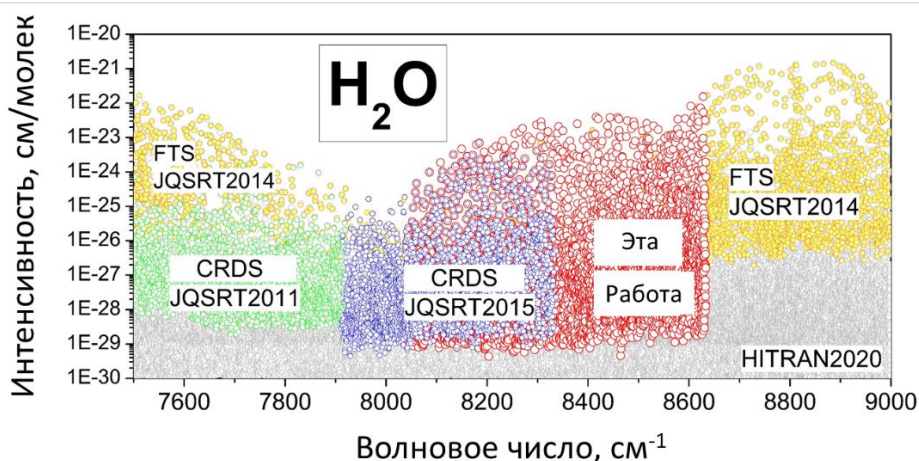


Рисунок 2.3 - обзор линий H_2O в диапазоне частот $7500\text{--}9000\text{ см}^{-1}$. Экспериментальные данные наложены на список HITRAN2020. Представляемые данные (красные открытые круги) продолжают серию исследований CRDS (зеленые и синие круги, JQSRT2011 [130] и JQSRT2015 [128], соответственно). Список линий на основе серии спектров FTS [129] (желтые круги, JQSRT2014), также представлен для сравнения.

В обоих частотных диапазонах сравнение с литературными данными обеспечивает проверку достоверности информации, представленной в спектроскопических базах данных. Будут рассмотрены несколько списков линий (HITRAN [8], W2020 [14], а также работа [17], которая является одним из важных источников центральных частот H_2^{16}O в HITRAN и GEISA).

В первой части этой главы описываются детали эксперимента и условия записи спектров в обоих диапазонах частот. Вторая часть посвящена обработке записанных спектров FTS и

CRDS, включая процедуру подгонки контура линии и идентификацию переходов. В третьей части представлено сравнение полученных результатов с литературными данными.

2.1 Условия эксперимента

Спектры водяного пара в естественной концентрации изотопологов записывались при комнатной температуре. Спектры в дальнем ИК диапазоне ($50\text{-}720\text{ см}^{-1}$) были зарегистрированы в лаборатории AILES при синхротроне SOLEIL (экспериментальная кампания №3 в таблице 1.2). Спектр в ближнем ИК диапазоне был записан в лаборатории LIPhy в Гренобле. Воду двойной дистилляции перед записями несколько раз замораживали, чтобы избавиться от примесей (растворенных газов). Высокая чувствительность используемых спектрометров позволяет обнаружить линии большинства изотопологов H_2O в обоих частотных диапазонах.

В дальнем ИК диапазоне спектры были записаны при пяти давлениях до 5.25 Торр. Описание экспериментальной установки приведено в разделе 1.2.1. Условия эксперимента обобщены в таблице 2.1. Спектры регистрировались при максимально доступном разрешении 0.00102 см^{-1} , за исключением спектра при давлении 5.25 Торр, где столкновительное уширение линий позволило использовать разрешение 0.002 см^{-1} . Количество усредняемых спектров составило от 200 до 480 (200 спектров соответствуют примерно 10 часам времени записи при спектральном разрешении 0.001 см^{-1} или 5 часам при разрешении 0.002 см^{-1}). Эталонные спектры (базовые линии) были записаны с разрешением 0.05 см^{-1} .

Таблица 2.1 - условия эксперимента для записи спектров водяного пара при температуре 295.5 К в частотном диапазоне $50\text{-}720\text{ см}^{-1}$.

Номер	Образец	Давление	Разрешение, см^{-1}	Количество сканов
№1	Пустая ячейка	$\approx 1.28\text{ мТорр}$	0.001	320
№2	Базовая линия	Откачка	0.05	200
	Спектр H_2O	$\approx 0.060\text{ Торр}$	0.001	400
№3	Базовая линия	Откачка	0.05	200
	Спектр H_2O	$\approx 0.86\text{ Торр}$	0.001	480
№4	Базовая линия	Откачка	0.05	200
	Спектр H_2O	$\approx 5.25\text{ Торр}$	0.002	280
№5	Пустая ячейка	$\approx 0.12\text{ мТорр}$	0.001	220

Примеры “необработанных” спектров, записанных в дальнем ИК диапазоне с пустой ячейкой (эталонные спектры), и спектров №3 и №4 показаны на рисунке 2.4. Этот рисунок иллюстрирует широкий диапазон интенсивностей линий, видимых на записанных спектрах. Линии из записей с пустой ячейкой, когда вода десорбирует с её стенок (спектры №1 и №5), становятся насыщенными при максимальном давлении 5.25 Торр, но при этом становятся видны более слабые линии.

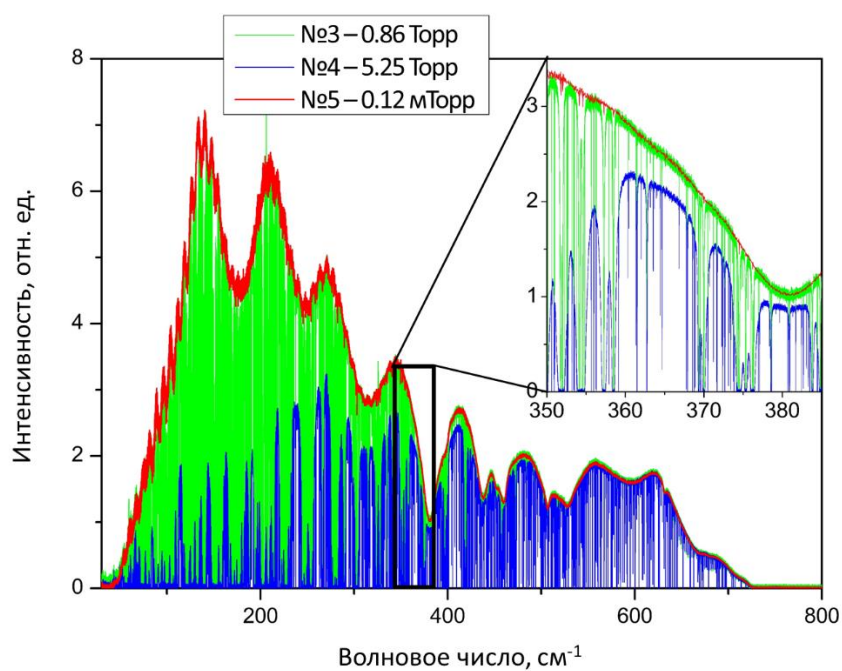


Рисунок 2.4 – необработанные FTS спектры №3, №4 и №5 из Таблицы 2.1.

Коэффициент пропускания был рассчитан по этим спектрам с использованием формулы (1.17). Пример экспериментального коэффициента пропускания представлен на рисунке 2.5. Уровень шума составляет порядка 10^{-7} см^{-1} .

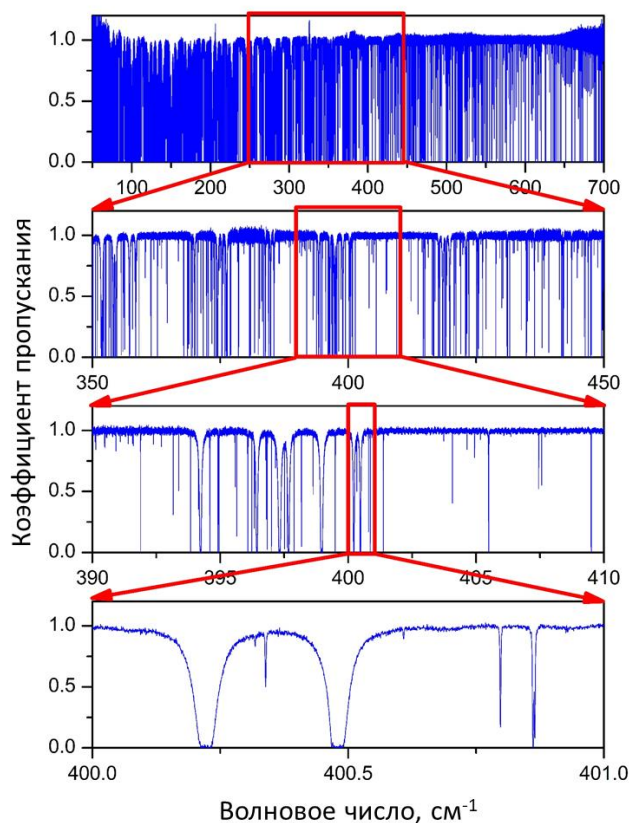


Рисунок 2.5 – последовательное увеличение Фурье-спектра №3 из Таблицы 2.1 ($P = 0.86$ Torr).

Для калибровки частоты и проверки ее стабильности первый и последний спектры были записаны при очень низком давлении после откачки ячейки. В наблюдаемом спектре остались только самые сильные линии с интенсивностью более 10^{-18} см/молекула, центральные частоты которых определялись по этим спектрам (сдвиг линий давлением пренебрежимо мал).

В ближнем ИК диапазоне был зарегистрирован один спектр при давлении 1 Торр, поддерживаемом программируемым клапаном. Все записи спектров были получены в режиме медленного потока (раздел 1.1.2). Спектр показан на рисунке 2.6 с тремя последовательными увеличениями, иллюстрирующими качество записи. Уровень шума ниже, чем 10^{-11} см $^{-1}$.

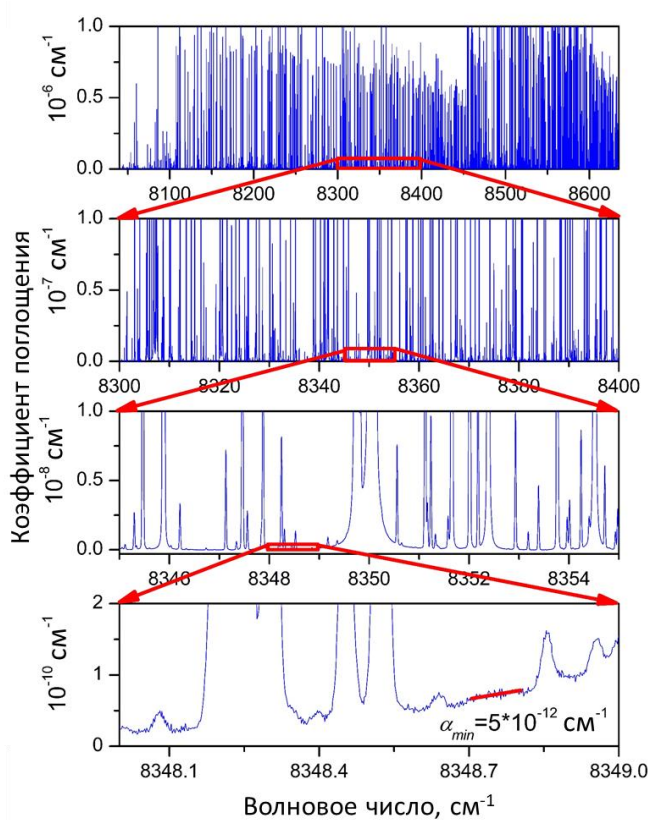


Рисунок 2.6 - последовательное увеличение спектра, записанного с помощью CRDS

2.2 Методика обработки экспериментальных данных

2.2.1 Определение параметров контура линии

Параметры линий были получены с помощью программы адаптации (фита) профиля линии к экспериментальным спектрам, написанной на LabVIEW и C++ для обоих спектральных диапазонов. В дальнем ИК диапазоне данные HITRAN2020 были использованы как начальные. Для ближнего ИК диапазона использовался вариационный колебательно-вращательный список

линий [131], основанный на результатах [9, 10] с эмпирически скорректированными позициями линий на основе эмпирических значений колебательно-вращательных энергетических уровней, известных из предыдущих исследований.

В обоих частотных диапазонах использовался контур линии Фойгта. Также требовался учет дополнительного уширения из-за влияния аппаратной функции фурье-спектрометра (см. раздел 1.2.1.2). Чтобы избежать усложнения процедуры фита, оно было скомпенсировано путем использования эффективной ширины контура Доплера, определенной следующим образом. Были получены параметры 10 одиночных изолированных линий, включая и столкновительную, и доплеровскую ширины линии. Полученная гауссова ширина оказалась ожидаемо больше, чем теоретическое доплеровское уширение, из-за вклада аппаратной функции. Среднее значение определенных гауссовых ширин было принято в качестве “эффективного” значения по умолчанию для всех других линий записанного спектра. Хотя такой подход не влияет на точность определения центральных частот линий, он ограничивает точность определения их интенсивностей (см. раздел 2.3.2). Следует отметить, что именно центральные частоты были основным целевым объектом для спектров дальнего ИК диапазона, так как теоретические расчеты предоставляют интенсивности линий вращательных переходов с точностью, превышающей экспериментальную. На рисунке 2.7 показан результат адаптации параметров контура линии к экспериментальному спектру в узком частотном диапазоне.

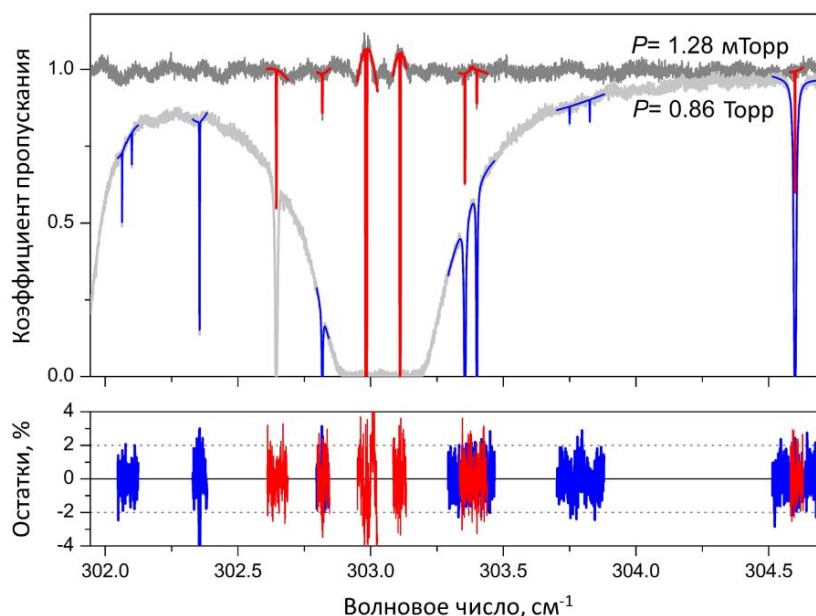


Рисунок 2.7 - определение параметров линий H_2O вблизи 303 см^{-1} . Адаптация профиля линии выполнялась в узких спектральных интервалах вокруг не слишком насыщенных линий. Верхняя панель: спектры №1 и №3 (серый и светло-серый соответственно) с подогнанными контурами линий (красный и синий соответственно). Нижняя панель: остатки в %.

В ближнем ИК диапазоне спектры регистрировались в доплеровском режиме. Ширина линий в основном определяется доплеровским уширением (около 0.014 см^{-1} вблизи 8300 см^{-1}) и не зависит от давления (столкновительное уширение составляет около $5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ при давлении 1 Торр). Для большинства линий определялись только их центральные частоты и интенсивности. Использовалось теоретически вычисленное значение доплеровской ширины линии. Столкновительная ширина была зафиксирована на уровне $5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, поэтому интенсивность линий оказалась пропорциональна интегральному коэффициенту поглощения. Исключением были самые сильные линии, для которых адаптация столкновительной ширины улучшила остатки фита примерно в 10 раз. На рисунке 2.8 представлены примеры подгонки для небольших фрагментов спектров в ближнем ИК диапазоне.

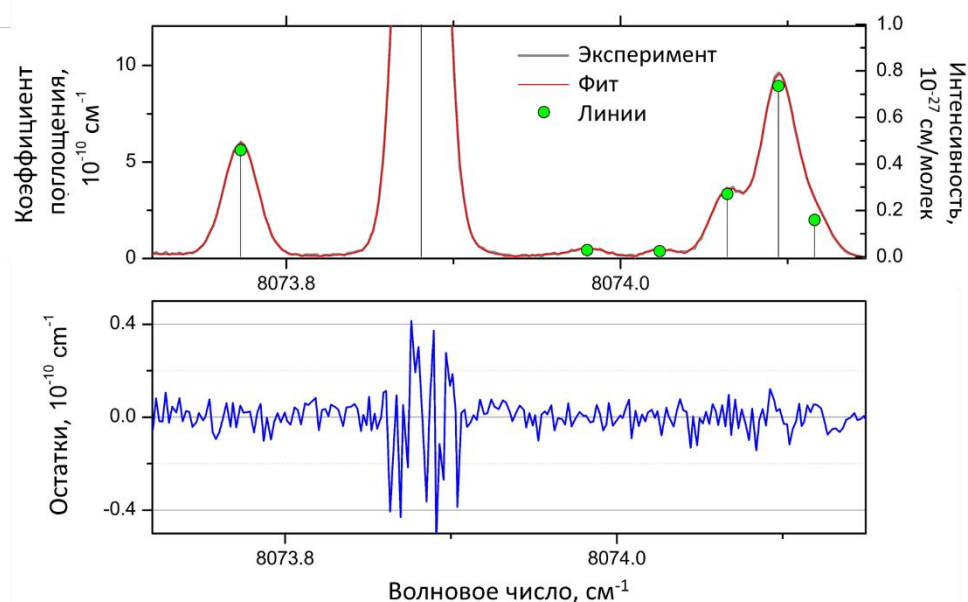


Рисунок. 2.8 - пример фита CRDS спектра H_2O вблизи 8074 см^{-1} . Полученные параметры линий наложены в виде диаграммы (зеленые точки). Две слабые линии около 8074 см^{-1} имеют интенсивность около $2 \times 10^{-29} \text{ см/молек}$.

Разница в фите спектров дальнего и ближнего ИК диапазонов заключалась в обработке неразрешенных линий (в частности, дублетов). В фурье-спектрах, записанных при давлениях 0.86 и 5.25 Торр, дублеты пропускались (см. пример на рис. 2.7), и центры таких линий были определены по спектру №1. Спектр воды в ближнем ИК диапазоне более сложный (он содержит более 5500 линий, в то время как спектры в дальнем ИК диапазоне содержат в общей сложности около 3000 линий), в нем много сильно перекрывающихся групп из более чем 2 линий. В таких группах подгонялись только параметры наиболее интенсивных линий, а менее интенсивные линии были включены в обработку с параметрами формы линии,

зафиксированными на начальных значениях. Эти 1213 “замороженные” линии были включены в финальный список экспериментально определенных параметров линий с пометкой “F”, указывающей на то, что их следует избегать при последующем анализе и сравнении.

В обоих частотных диапазонах параметры отдельных линий (если они хорошо разрешены) были получены из локального фита, даже если такая линия была расположена на крыле сильной соседней линии. Списки экспериментально определенных параметров линий приведены в приложении к [A6] для дальнего ИК диапазона и [A9] для ближнего ИК диапазона. Они включают центральные частоты и интенсивности линий с их неопределенностями, определяемыми с помощью фита, эмпирическое значение энергии нижнего уровня, колебательные и вращательные квантовые числа, а также сравнение с параметрами линии, предоставленными в базе данных HITRAN [8] и списке W2020 [14, 132] (см. следующий раздел) для линий, для которых они доступны. В дальнем ИК диапазоне представленный список представляет собой комбинацию результатов подгонки из 5 наборов данных (спектры №1-№5 из таблицы 2.1). Он включает в себя 2867 линий с интенсивностью от 2×10^{-26} до 2×10^{-19} см/молекула. Обзор списка линий представлен на рисунке 2.9.

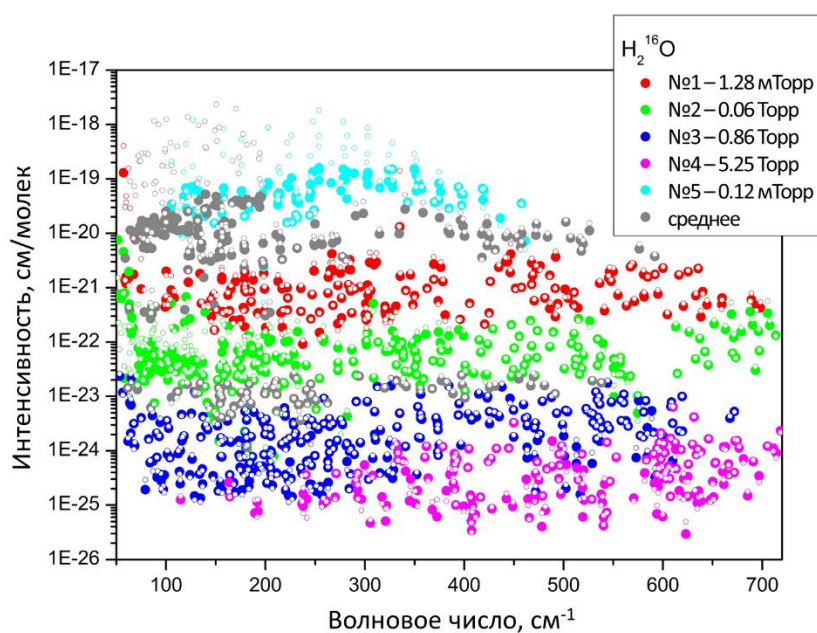


Рисунок 2.9 – финальный список линий, составленный из данных, определенных по спектрам №1 - №5 из Таблицы 2. Разные цвета соответствуют разным спектрам. Серыми символами отмечены линии, положение и интенсивность которых соответствуют значениям, усредненным по двум спектрам. Маленькие открытые кружки соответствуют списку HITRAN.

Список линий в ближнем ИК диапазоне состоит из 5430 линий шести изотопологов воды. Их интенсивность колеблется от 3.6×10^{-30} до $1.5 \cdot 10^{-22}$ см/молек.

2.2.2 Калибровка частоты

В то время как в ближнем ИК диапазоне использование синтезатора частоты гарантирует ее точность (см. раздел 1.1.2), спектры, записанные в дальнем ИК диапазоне, нуждаются в калибровке. Поэтому этот раздел посвящен только дальнему ИК диапазону. Проверка частотной шкалы в ближнем ИК диапазоне была выполнена путем сравнения с точными положениями линии CO [A9].

Калибровка частоты в дальнем ИК диапазоне производилась путем сравнения определенных из спектров центральных частот изолированных линий с хорошим отношением сигнал/шум с частотами из HITRAN2020 [8] с заявленной точностью более 10^{-5} см^{-1} . Хотя спектры при наименьших давлениях №1 и №5 являются наиболее подходящими для калибровки, линии с высоким отношением сигнал/шум были также выбраны из спектров №2 и №3 для увеличения выборки. (Спектр №4 при 5.25 Торр не использовался, потому что столкновительный сдвиг линий при этом давлении достигает $\pm 4 \times 10^{-4}$ см^{-1} , что превышает погрешность определения центральных частот). Всего было выбрано около 700 линий. Различия между их центральными частотами, определенными из экспериментальных спектров и из HITRAN, линейно зависят от волнового числа и не зависят от спектра (рис. 2.10, левая панель). Полученное среднеквадратическое отклонение разности положений от линейной функции (RMS) составляет 2.42×10^{-5} см^{-1} (в 2 раза лучше заявленной неопределенности используемых для сравнения данных HITRAN). На основе этого анализа была применена следующая эмпирическая коррекция частоты: $+8.4(6) \times 10^{-5} - 6.30(7) \times 10^{-7} \sigma$, где σ - волновое число в см^{-1} .

Применяемая калибровка частоты ограничивает точность определяемых центральных частот уровнем 5×10^{-5} см^{-1} (рисунок 2.10) для изолированных и ненасыщенных линий, хотя для значительной части таких линий неопределенность адаптации параметров контура линии к экспериментальному спектру меньше. Однако для слабых или неразрешенных линий неопределенность центральных частот может достигать 10^{-3} см^{-1} .

Гистограмма на правой панели рисунка 2.10 показывает разницу между экспериментальными центральными частотами и данными HITRAN2020 для всех отфильтрованных линий. Для многих из них эта разница превышает экспериментальную погрешность определения частоты, что указывает на возможные неточные значения центральных частот линий в HITRAN. Это будет обсуждаться в разделе 2.3.

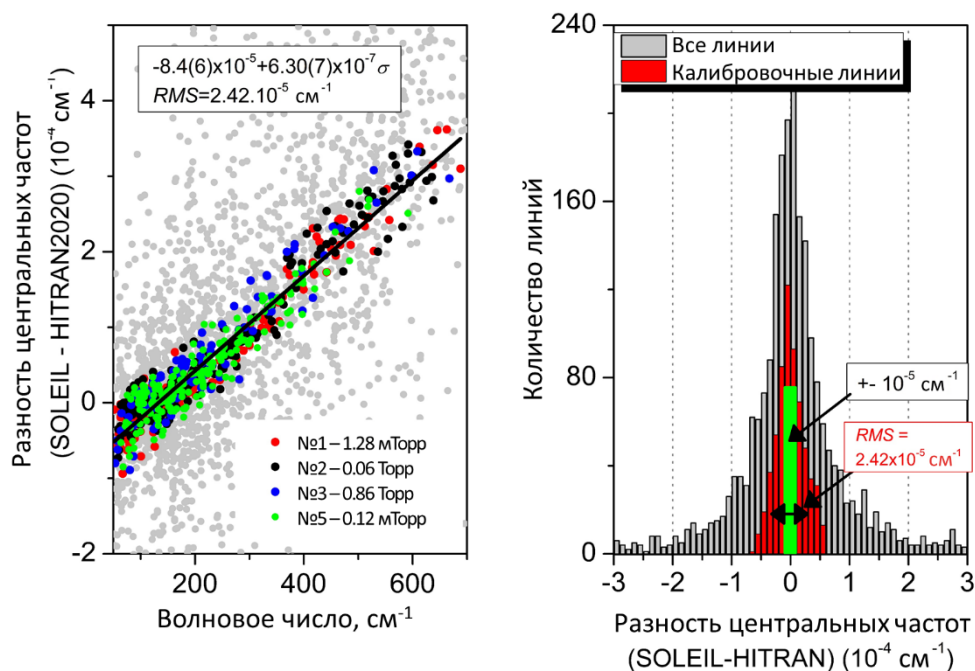


Рисунок. 2.10 - калибровка фурье-спектров.

Левая панель: Цветные символы соответствуют разности экспериментальных центров линий с положениями опорных линий из HITRAN, использованных для калибровки. Сплошная линия – применяемая эмпирическая коррекция. Серые символы соответствуют всем положениям линий. Правая панель: гистограммы разностей центральных частот (эксперимент – HITRAN) для линий, используемых для калибровки частоты (красный) и для всего набора измерений (серый). Зеленая полоса соответствуют опорным линиям HITRAN с погрешностью $\pm 10^{-5} \text{ см}^{-1}$.

2.2.3 Идентификация линий и определение энергетических уровней

Большинство линий можно было идентифицировать (соотнести наблюдаемую в спектре линию с квантовыми числами, характеризующими соответствующий переход), сравнив их экспериментально определенные положения и интенсивности с эталонными списками линий. Это так называемая тривиальная идентификация. Остальные линии идентифицировались с опорой на принцип Ритца и на анализ групп линий с одинаковым нижним энергетическим состоянием (нетривиальная идентификация). Последнее было необходимо для 5 линий в дальнем ИК диапазоне с неполной идентификацией в HITRAN и для менее чем 300 линий в ближнем ИК диапазоне либо с новым, либо с неточным значением нижнего энергетического уровня. В конце процедуры в ближнем ИК диапазоне 20 линий были оставлены неопознанными.

Статистическая информация по идентификации линий обобщена в таблице 2.2 и таблице 2.3 для спектров в дальнем и ближнем ИК диапазонах соответственно.

Таблица 2.2 – статистика идентификации линий в дальнем ИК диапазоне.

Молекула	NT^a	NT_{new}^b	J	K_a	Диапазон, см^{-1}
H_2^{16}O	1310	96(385)	22	14	51.43 – 718.43
H_2^{18}O	564	3(3)	18	12	53.57 – 702.59
H_2^{17}O	407	3(3)	17	10	53.51 – 694.38
HD^{16}O	674	46(63)	19	12	50.27 – 591.88
HD^{18}O	42	0	10	7	78.51 – 310.10
HD^{17}O	4	0	6	4	168.17 – 255.19
Всего	3001	148(454)	22	14	50.27 – 718.43

Заметки

^aКоличество идентифицированных переходов

^b Количество впервые измеренных переходов. Первый номер учитывает измерения и поглощательной, и излучательной спектроскопии. Номер в скобках принимает во внимание измерения только с помощью поглощательной спектроскопии.

Всего было впервые измерено 454 перехода в дальнем ИК диапазоне и более 1600 линий в ближнем ИК диапазоне (см. рисунок 2.3). (Следует отметить, что 306 линий дальнего ИК диапазона ранее были измерены только методом излучательной спектроскопии со значительно большей неопределенностью параметров). Часть этих переходов была использована для коррекции или получения новых уровней энергии, что делалось с помощью вариационного принципа Ритца.

В ближнем ИК диапазоне были впервые определены значения 81 колебательного уровня четырех изотопологов воды (H_2^{16}O , H_2^{18}O , H_2^{17}O и HD^{16}O). 140 энергетических уровней отличаются от литературных данных более чем на погрешность измерения ($5 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$).

Таблица 2.3 - статистика идентификации линий в ближнем ИК диапазоне.

Молекула	Эта работа			Источники			
	N_{TW}^a	Диапазон, см^{-1}	$J_{\max}K_{a \max}$	$N_{Lit.}^b$	Диапазон, см^{-1}	$J_{\max}K_{a \max}$	N_{new}^c
H_2^{16}O	3237	8041.4 – 8633.4	19 10	2508	8041.4 – 8633.4	20 10	980 ^d
H_2^{18}O	911	8043.9 – 8632.5	15 8	869	8043.9 – 8632.5	14 7	208
H_2^{17}O	540	8042.5 – 8632.5	15 7	282	8042.6 – 8632.3	13 6	291
HD^{16}O	707	8041.6 – 8631.1	15 9	785	8041.6 – 8633.5	16 8	170
HD^{18}O	32	8443.0 – 8633.2	8 5	382	8042.7 – 8633.2	13 8	
HD^{17}O	3	8538.3 – 8595.3	3 2	30	8469.3 – 8629.8	7 4	

Заметки

^a N_{TW} – Количество идентифицированных переходов

^b $N_{Lit.}$ – Количество ранее измеренных переходов с помощью поглощательной спектроскопии

^c N_{new} – Количество впервые измеренных переходов. N_{new} не равняется $N_{TW} - N_{Lit.}$, потому что из-за очень сильного поглощения параметры некоторых сильных линии не могли быть корректно определены.

^d Это число не учитывает (менее точные) измерения с помощью излучательной спектроскопии [133].

Определенные параметры линий вместе с их неопределенностями, а также их идентификация и значения нижних уровней энергии могут быть найдены в приложениях к статьям [A9, A6]. В обеих работах результаты дополнены данными из HITRAN2020 и W2020 и их отклонениями от результатов измерений (см. следующий раздел).

2.3 Сравнение с литературными данными

В этом параграфе обсуждается сравнение полученных параметров линий с данными HITRAN2020 [8] и W2020 [14, 132], а также с предыдущими теоретическими расчетами и экспериментальными измерениями для обоих спектральных диапазонов.

В разделе 2.3.1 представлен краткий обзор указанных литературных источников. Два следующих раздела посвящены сравнению экспериментальных положений линий и уровней энергии (раздел 2.3.2) и интенсивности линий (раздел 2.3.3.)

2.3.1 Источники параметров линий

В настоящее время существует ряд спектроскопических баз данных, предоставляющих информацию о параметрах спектральных линий для атмосферных и астрофизических применений в широком диапазоне частот и термодинамических условий, таких как HITRAN [134], GEISA [135], ExoMol [136], база данных Кельна [137], Spectra [138], AER [139]. В рамках этой работы для сравнения с экспериментальными результатами было решено использовать только базу данных HITRAN, поскольку она является наиболее популярной и часто обновляемой.

Цель HITRAN - предоставить набор наиболее точных и самосогласованных параметров для атмосферных применений. Это компиляция лучших теоретических и экспериментальных результатов (поскольку обычно теоретические расчеты более полные, но экспериментальные иногда более точные). HITRAN предоставляет списки линий, содержащие параметры профиля линии (центральные частоты, интенсивности, коэффициенты самоуширения и уширения воздухом) вместе с характеристиками перехода (квантовые числа, коэффициент Эйнштейна, энергия нижнего уровня перехода), дополненные их неопределенностями и источниками информации. Он также включает в себя коэффициенты континуума для некоторых молекулярных пар. Информация обновляется по мере поступления новых, более точных данных. Крупные обновления происходят каждые 4 года, последняя версия - HITRAN2020 [8].

Одним из источников центральных частот линий в HITRAN2020 - список W2020 [14, 132]. Он доступен только для H_2^{16}O , H_2^{18}O и H_2^{17}O . Расчеты основаны на процедуре xMARVEL, которая позволяет вычислять положения линий по энергиям молекулярных уровней с экспериментальной точностью даже для переходов, которые ранее не измерялись. Она была

применена к исчерпывающему набору измеренных положений линий поглощения и излучения, собранных в литературе, с целью получения точных наборов эмпирических уровней энергии H_2^{16}O , H_2^{18}O и H_2^{17}O [14, 132]. На их основе получены центральные частоты линий в диапазоне $0\text{-}30000\text{ см}^{-1}$, которые дополнены рассчитанными *ab-initio* интенсивностями [140].

Обзор предыдущих экспериментальных работ по определению центральных частот и интенсивностей линий в дальнем ИК диапазоне с помощью поглотительной спектроскопии включает исследования [127, 141-153] для пяти низших колебательных состояний – (000), (010), (020), (001), и (100) – до максимального значения вращательного квантового числа $J_{max} = 17$. Экспериментальные излучательные спектры в дальнем ИК диапазоне представлены в [17, 153-158]. В этих работах идентифицировано более 6000 переходов в 14 колебательных состояниях с $J_{max} = 41$ [158] для основного состояния (000).

Дополнительным источником расчетных центральных частот линий для основного изотополога воды для вращательных квантовых чисел до $J_{max} = 30$ в дальнем ИК диапазоне являются расчеты [17] (далее обозначается как 14CoMaPi). Они выполнены с использованием эффективных гамильтонианов с параметрами, определенными методом взвешенных наименьших квадратов на основе набора литературных данных из 24461 источников, включающего вращательные уровни, измеренные частоты переходов в микроволновом, дальнем инфракрасном и инфракрасном спектральных диапазонах.

В ближнем ИК диапазоне измерения спектров поглощения с высоким разрешением были представлены в [128, 129, 159-168], содержащих данные для шести наиболее распространенных изотопологов молекулы воды (H_2^{16}O , H_2^{18}O , H_2^{17}O , HD^{16}O , HD^{18}O , HD^{17}O). Колебательно-вращательные переходы H_2^{16}O также определялись с помощью анализа высокотемпературных спектров излучения [133].

В обоих частотных диапазонах экспериментально определенные центральные частоты линий и их интенсивности сравниваются с данными HITRAN2020 и W2020, а для H_2^{16}O в дальнем ИК диапазоне – также и с 14CoMaPi. В ближнем ИК диапазоне проведено сравнение с результатами исследования [129] с помощью методов Фурье-спектроскопии (далее обозначается как FTS2014) и с предшествующими измерениями CRDS в перекрывающемся диапазоне частот, но без использования синтезатора частоты [128] (CRDS2015).

2.3.2 Центральные частоты и энергетические уровни

Представляемые результаты в целом хорошо согласуются с литературными данными как в дальнем, так и в ближнем ИК диапазонах. В дальнем ИК диапазоне среднее квадратичное отклонение новых и ранее опубликованных центральных частот линий [127, 141-153] для каждого изотополога составляет от 4.02×10^{-5} до $3.66 \times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$. В ближнем ИК диапазоне

среднеквадратичное отклонение между новым и предыдущим положением линии составляет $2.05 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ и $1.96 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ для FTS2014 и CRDS2015, соответственно.

Рисунок 2.11 иллюстрирует сравнение представленных центральных частот линий в дальнем ИК диапазоне со списками линий HITRAN2020, W2020 и 14CoMaPi для основного изотополога воды. Гистограммы на правой панели рисунка 2.11 показывают, что частоты в среднем не смещены ни в HITRAN2020, ни в 14CoMaPi. Однако для некоторых линий W2020 и HITRAN2020 отклонение от экспериментальных значений $3 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Сравнение с 14CoMaPi показывает заметно меньше отклонений.

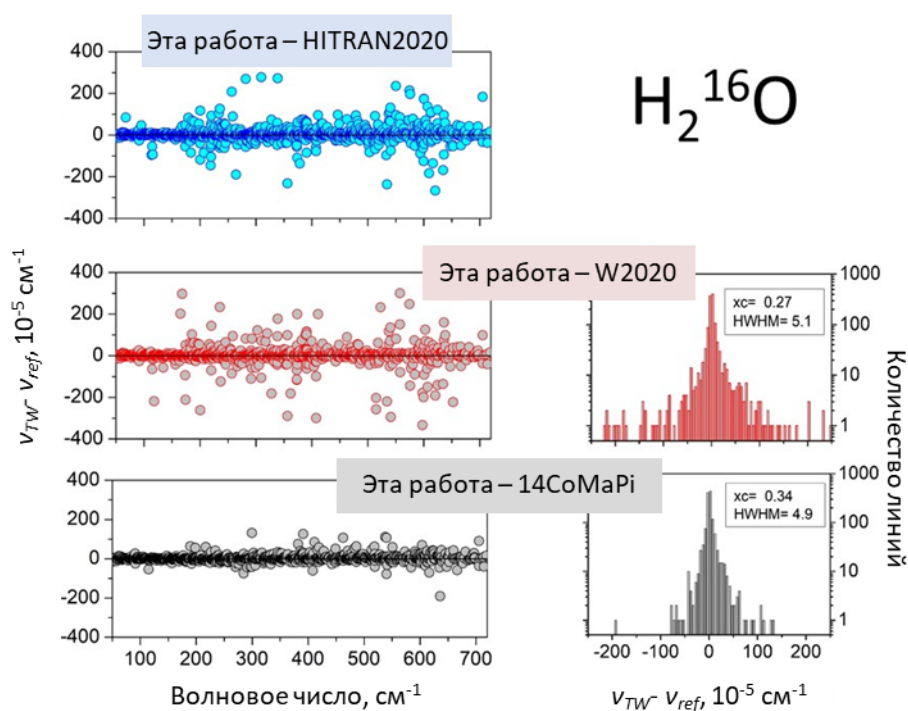


Рисунок. 2.11 - сравнение центральных частот линий H_2^{16}O , ν_{TW} , определенных в этой работе, с ν_{ref} из HITRAN2020, W2020 и 14CoMaPi в диапазоне 50-720 см^{-1} .

Левые панели: Различия между экспериментальными значениями и литературными данными. Правые панели: гистограммы отклонений между экспериментом и центральными частотами из W2020 и 14CoMaPi. Центр (μ) и ширина (HWHM), полученные в результате оптимизации к гистограммам контура Гаусса, приведены на графике в единицах 10^{-5} см^{-1} .

Некоторые из линий, для которых обнаружено несоответствие между экспериментально определенными и ранее опубликованными центральными частотами, представлены на рисунке 2.12. Обратите внимание, что W2020 является одним из основных источников положений линий HITRAN2020 как в дальнем, так и в ближнем ИК диапазоне. Однако некоторые центральные частоты HITRAN не совпадают с данными W2020, указанными в качестве их источника (см. примеры в [A9, A6]).

Для всех случаев, показанных на рисунке. 2.12, центральные частоты 14CoMaPi отлично согласуются с экспериментальными спектрами. Хотя использование метода эффективных гамильтонианов не является физически обоснованным из-за слишком большого числа нефизических подгоночных параметров, в сравнительно узком (в сравнении с W2020) спектральном диапазоне этот метод, опираясь на источники, часто совпадающие с использованными в W2020, позволяет получить результат, отлично согласующийся с экспериментальными данными.

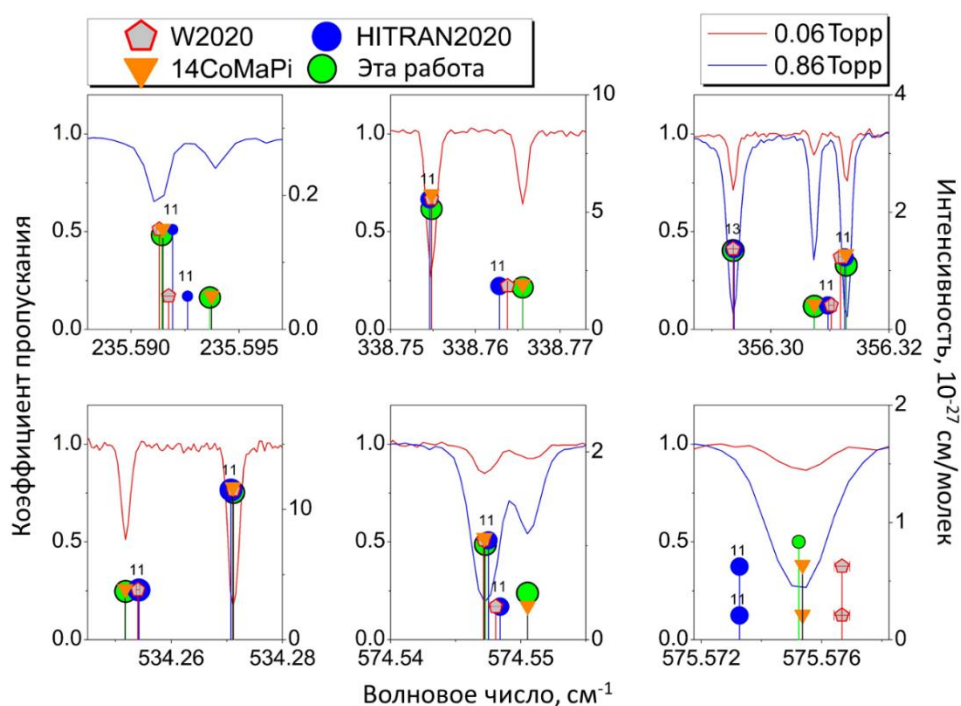


Рисунок. 2.12 - сравнение спектров водяного пара (сплошные кривые) с соответствующими центральными частотами линий из разных источников (вертикальные полосы с символами). Все линии с несогласующимися частотами соответствуют чисто вращательным переходам H_2^{16}O (номера изотопологов в формате HITRAN представлены на каждой панели).

Единственной измеренной линией, которая отсутствует в HITRAN, является вращательный дублет H_2^{16}O , $22_1 22 - 21_0 21$ и $22_0 22 - 21_1 21$, на частоте $407.74639 \text{ cm}^{-1}$ (интенсивность $1.313 \times 10^{-25} \text{ cm/молекула}$). Однако он присутствует в W2020 с хорошо согласующимися с экспериментом параметрами ($407.74939 \text{ cm}^{-1}$ и $1.04 \times 10^{-25} \text{ cm/молекула}$).

В ближнем ИК диапазоне наблюдается общее согласие между позициями линий CRDS с частотами линий, предоставленными FTS2014, CRDS2015, HITRAN2020 и W2020 (рисунок 2.13). Тем не менее, обнаружено небольшое систематическое завышение центральных частот на -8.2×10^{-4} , -7.4×10^{-4} и $-3.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ для FTS2014, CRDS2015 и W2020, соответственно. Это расхождение в значительной степени превышает экспериментальную погрешность

определения центральных частот, обеспечиваемую синтезатором частоты на основе лазерной гребенки. Источником этого систематического сдвига может быть отсутствие достаточно точных опорных линий для калибровки спектров, используемых для списка линий FTS2014 (погрешность из-за калибровки в [129] не указана). Измерения частоты в работе CRDS2015 производились с помощью коммерческого измерителя длины волны, а затем производилась калибровка спектра с использованием данных FTS2014. Поэтому среднее отклонение между результатами FTS2014 и CRDS2015 невелико.

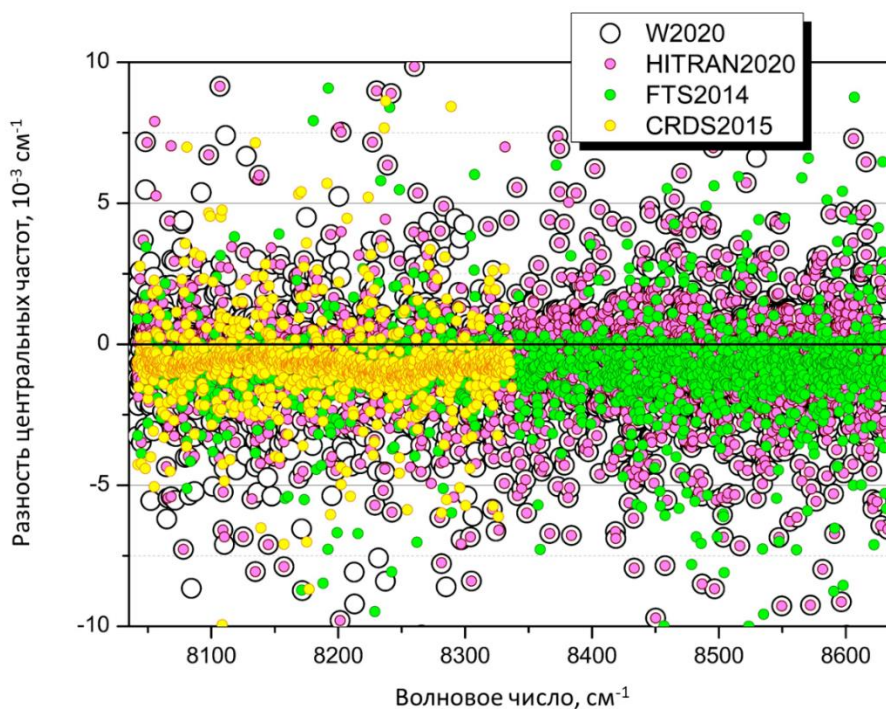


Рисунок. 2.13 - разность центральных частот линий водяного пара, представленных в этой работе в ближнем ИК диапазоне частот и данных литературных источников.

Для проверки точности частотной шкалы в ближнем ИК диапазоне, обеспечиваемой синтезатором частоты на основе лазерной гребенки, было выполнено сравнение полученных центральных частот линий с ранее измеренными с помощью той же установки линиями воды, присутствующими в качестве примеси в спектрах СО [169]. Было обнаружено хорошее согласие для 34 четырех совпадающих линий (их средняя разность составляет $-2.9 \times 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ при стандартном отклонении $1.4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$). В качестве дополнительной проверки точные значения энергий верхних уровней, общих для 26 переходов в рассматриваемом спектральном диапазоне, были определены по набору из 70 центральных частот изолированных линий, измеренных в диапазоне $7710\text{-}7920 \text{ см}^{-1}$ [170]. Большинство из этих линий слабые (их интенсивности составляют 10^{-29} - 5×10^{-27} см/молекула), поэтому сравнение было ограничено четырьмя линиями с интенсивностями, превышающими 10^{-27} см/молекула. Средняя разница энергий составила

$2.2 \times 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ со стандартным отклонением $7.5 \times 10^{-5} \text{ см}^{-1}$, что подтверждает правильность частотной шкалы.

В [129] спектр водяного пара был зарегистрирован с помощью Фурье-спектрометра в диапазоне $6450\text{-}9400 \text{ см}^{-1}$ при давлениях $0.75\text{-}15.75$ Торр с эффективной длиной оптического пути от 0.29 до 1203 м. Для извлечения центральных частот, интенсивностей и коэффициентов самоуширения линий для более чем 11000 линий была использована процедура мультифита. В рассматриваемом диапазоне частот список FTS2014 включает 2008 линий, относящихся к 2225 переходам четырех изотопологов воды (H_2^{16}O , H_2^{18}O , H_2^{17}O и HD^{16}O) с интенсивностями от 10^{-27} см/молекула. Сравнение центральных частот линий этой работы с FTS2014 показывает хорошее соответствие, хотя в [129] некоторые дублеты были идентифицированы как одна линия (средняя разница положений линий составляет $-9.6 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ со стандартным отклонением $2 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$).

В [128] спектр воды был зарегистрирован в диапазоне частот $7911\text{-}8337 \text{ см}^{-1}$. CRDS2015 и представляемая работа в рассматриваемом диапазоне частот содержат 2163 и 2176 линий, отнесенных к 2284 и 2262 переходам, соответственно. Совпадение этих наборов данных очень хорошее (средняя разница в положениях линий составляет $-7.3 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ при стандартном отклонении $1.9 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$). Незначительные отклонения могут быть объяснены главным образом присутствием аммиака в качестве примеси в различных концентрациях (в представленной работе его концентрация в 20 раз меньше), проблемами с идентификацией линий и сложностью фита слабых дублетов.

Список линий W2020 получен с помощью спектроскопически модифицированной поверхности потенциальной энергии, оптимизированной с использованием эмпирических уровней энергии из нескольких экспериментальных источников (см. раздел 2.3.1). Его отклонение от представленных результатов почти в 2 раз меньше. Сравнение с наиболее точными частотами из W2020 (около 1400 линий с заявленной неопределенностью менее $5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) дает отклонение от экспериментальных данных на уровне $-1.7 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ($-3.4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, если используется весь набор данных W2020, состоящий из 5616 линий).

Как и в дальнем ИК диапазоне, в ближнем ИК диапазоне W2020 – источник многих частот HITRAN2020. Поэтому разница представленных частот линий для них выглядит аналогично. Однако 40 позиций линии H_2^{18}O и 12 позиций линии H_2^{17}O , помеченных как взятые из W2020, не совпадают с данными W2020.

HITRAN2020 включает 11650 переходов семи наиболее распространенных изотопологов воды в рассматриваемой части ближнего ИК диапазона с интенсивностями от 10^{-30} см/молекула для всех изотопологов, за исключением D_2^{16}O , минимальная интенсивность для которого 10^{-32} см/молекула. Обратите внимание, что для 1124 переходов изотопологов H_2^{16}O , H_2^{18}O и

H_2^{17}O не представлено полной колебательно-вращательной идентификации. Из 5429 переходов, представленных в этой работе в диапазоне $8041\text{--}8633\text{ см}^{-1}$, 49 отсутствуют в HITRAN (45 из них имеют интенсивность, близкую к отсечке HITRAN, и соответствуют второстепенным изотопологам, а 4 линии принадлежат основному изотопологу и имеют гораздо большую интенсивность). Две из этих отсутствующих в HITRAN линий показаны на рисунке 2.14.

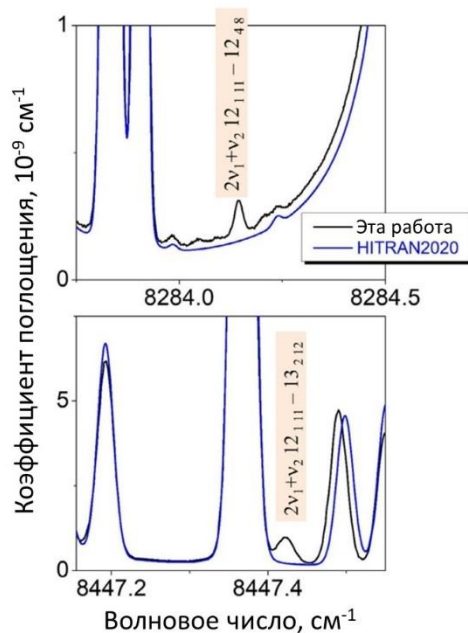


Рисунок 2.14 - экспериментальный спектр в ближнем ИК диапазоне (черная кривая) в сравнении с моделью HITRAN2020 (синяя кривая), демонстрирующие пропущенные линии (колебательно-вращательные квантовые числа приведены на рисунке).

Сравнение данных HITRAN с представленными экспериментальными результатами для 3 наиболее распространенных изотопологов воды показаны на левых панелях рисунка 2.15. В целом они хорошо согласуются, за исключением изотополога H_2^{17}O на частотах выше 8340 см^{-1} , данные для которых взяты из [171, 172]. Метод W2020, однако, позволяет получить гораздо лучшее согласие благодаря использованию более точных экспериментальных данных CRDS2015 на более низких частотах.

В W2020 представлены все 4687 идентифицированные в этой работе линии трех изотопологов H_2O . Колебательно-вращательная идентификация была дополнена для 71 перехода W2020. Согласие экспериментальных данных с W2020 очень хорошее (правые панели на рисунке 2.15). Только 191 определенная частота отклоняется от W2020 более чем на 0.005 см^{-1} . На рисунке 2.16 показаны примеры такого расхождения с экспериментальным спектром для основного изотополога воды. 125 энергетических уровней были скорректированы

более чем на 0.005 см^{-1} , для 48 из этих уровней разница между W2020 и экспериментальными значениями превышает неопределенность W2020 в 10-375 раз.

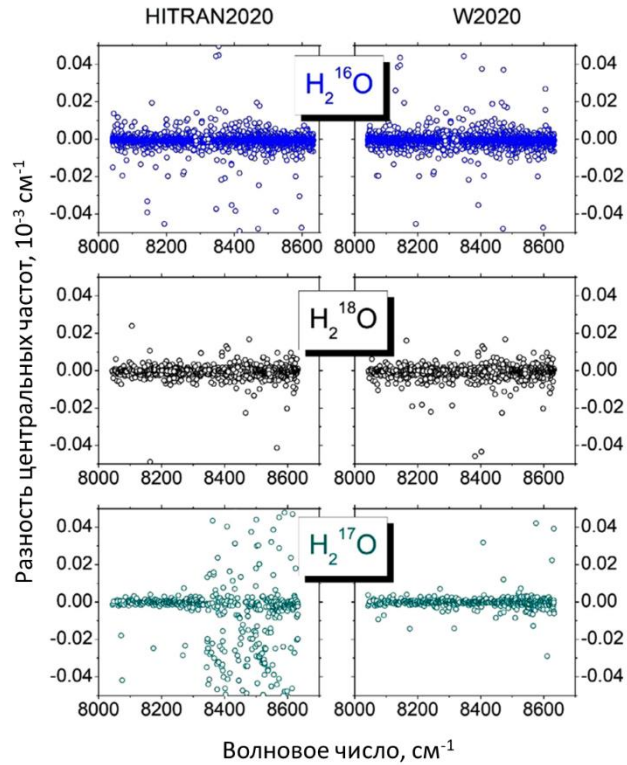


Рисунок 2.15 – сравнение центральные частоты линий H_2^{16}O , H_2^{18}O и H_2^{17}O , полученных в этой работе, с данными HITRAN2020 и W2020.

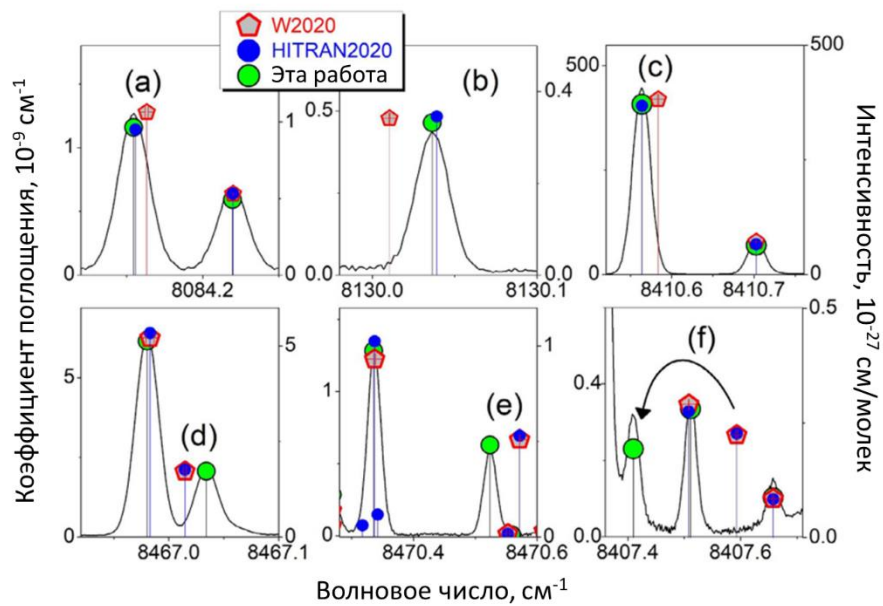


Рисунок 2.16 - примеры несоответствия между экспериментальным спектром водяного пара и данными W2020 и HITRAN2020.

2.3.3 Интенсивности линий

Статистическая погрешность (или погрешность оптимизации параметров контура линии к экспериментальным данным) для интенсивностей линий показана на рисунке 2.19. (Неопределенность, обусловленная изменениями давления и температуры, незначительна в обоих спектральных диапазонах). Она находится в пределах 10% для большинства линий. Неопределенности на уровне 100% соответствуют сильно размытым и/или слабым линиям.

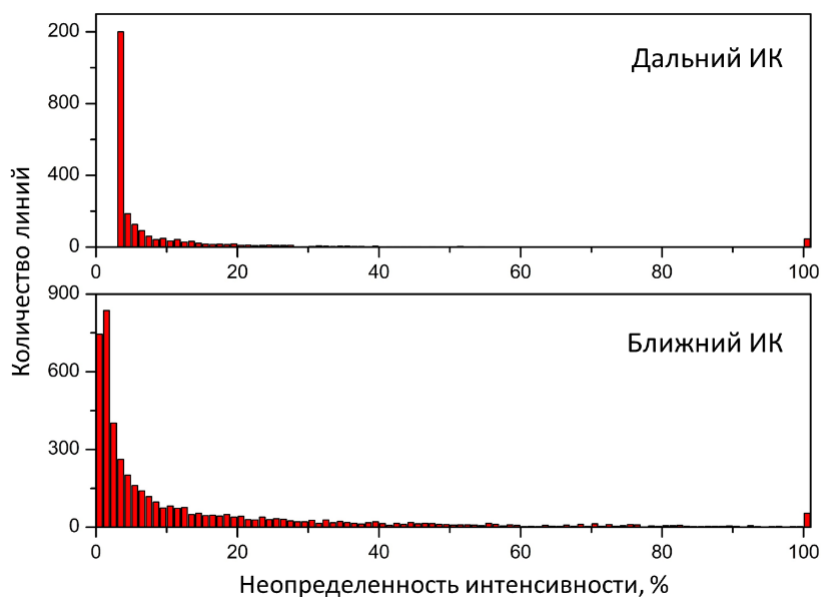


Рисунок. 2.19 - статистическая погрешность интенсивностей линий в дальнем и ближнем ИК диапазонах.

В дальнем ИК диапазоне точность определения интенсивности линий ограничена относительно небольшим количеством точек, описывающих профиль линии, и влиянием аппаратной функции спектрометра, которое было учтено только качественно (см. раздел 2.2.1). Источниками интенсивностей HITRAN в этом диапазоне частот в основном являются расчеты из первых принципов [18, 173] с точностью выше, чем для представленных измерений. Однако было обнаружено, что большинство интенсивностей линий согласуются с HITRAN2020 в пределах 10%. Согласно кодам погрешности HITRAN2020, погрешность интенсивностей для 60.2% линий находится в пределах 10%, но для 8.2% линий она составляет от 10 до 20%, а для 31.6% линий она превышает 20%. Таким образом, сравнение показывает, что ошибки интенсивности в HITRAN2020 могут быть несколько завышены. Совпадение экспериментально наблюдаемых интенсивностей линий с теми, которые представлены в списке линий W2020, также хорошее (в пределах 10% примерно для 86% линий). Исключением являются интенсивности линий, определенные по двум спектрам самого низкого давления №1 и №5. При

таких низких давлениях влияние аппаратной функции спектрометра на форму линий слишком сильно, чтобы его можно было скорректировать описанным способом. Эффекты насыщения становятся значительными, и определенные из спектров интенсивности занижаются в худшем случае в 10 раз. Таким образом, значения интенсивности HITRAN являются более точными, и их следует предпочесть тем, которые были определены экспериментально.

Что касается ближнего ИК диапазона, то здесь ситуация иная. Отношения измеренных интенсивностей и данных FTS2014, CRDS2015, HITRAN2020 и W2020 представлены на рисунке 2.20 для изотополога H_2^{16}O .

Согласие экспериментально определенных интенсивностей с данными HITRAN2020 и W2020 в ближнем ИК диапазоне несколько хуже, чем в дальнем ИК. Интенсивности согласуются в пределах 10% примерно для 67% линий в обоих списках. Однако в ближнем ИК диапазоне частот в сравнении участвует большое количество линий низкой интенсивности, которые оказались за пределами чувствительности измерений в дальнем ИК диапазоне.

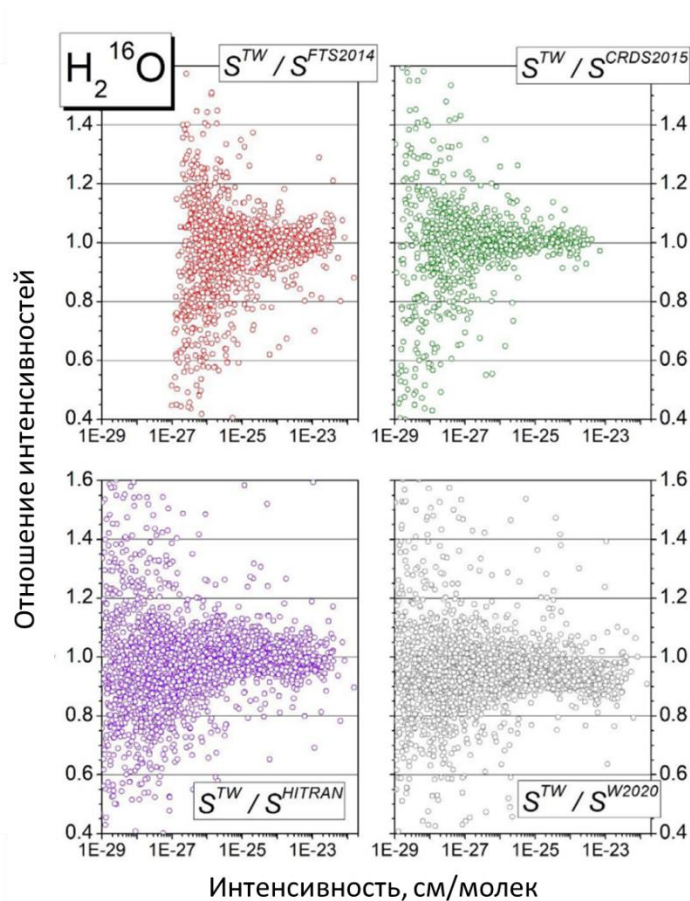


Рисунок. 2.20 - отношения измеренных в этой работе интенсивности линий H_2^{16}O в ближнем ИК диапазоне (S^{TW}) к соответствующим значениям интенсивностей из других источников: FTS2014 (S^{FTS2014}), CRDS2015 (S^{CRDS2015}), HITRAN2020 (S^{HITRAN}) и W2020 (S^{W2020}).

Рисунок 2.20 иллюстрирует общее удовлетворительное согласие интенсивностей, определенных в ходе этой работы, с литературными данными, и позволяет заметить, что интенсивность линий W2020 в среднем систематически завышена примерно на 6%. Анализ отношения интенсивностей для различных колебательных полос показывает, что среднее отклонение зависит от колебательных квантовых чисел и больше для тех колебаний, которые включают изгиб ν_2 и его обертоны, как показано на рисунке 2.21 на примере $\nu_1+3\nu_2$ и $3\nu_2+\nu_3$. Для двух последних колебательных мод, изображенных на правых панелях, интенсивности HITRAN удовлетворительно согласуются с экспериментом, хотя и имеют больший разброс. Дополнительной проблемной полосой как для HITRAN, так и для W2020 является $2\nu_1+\nu_2$.

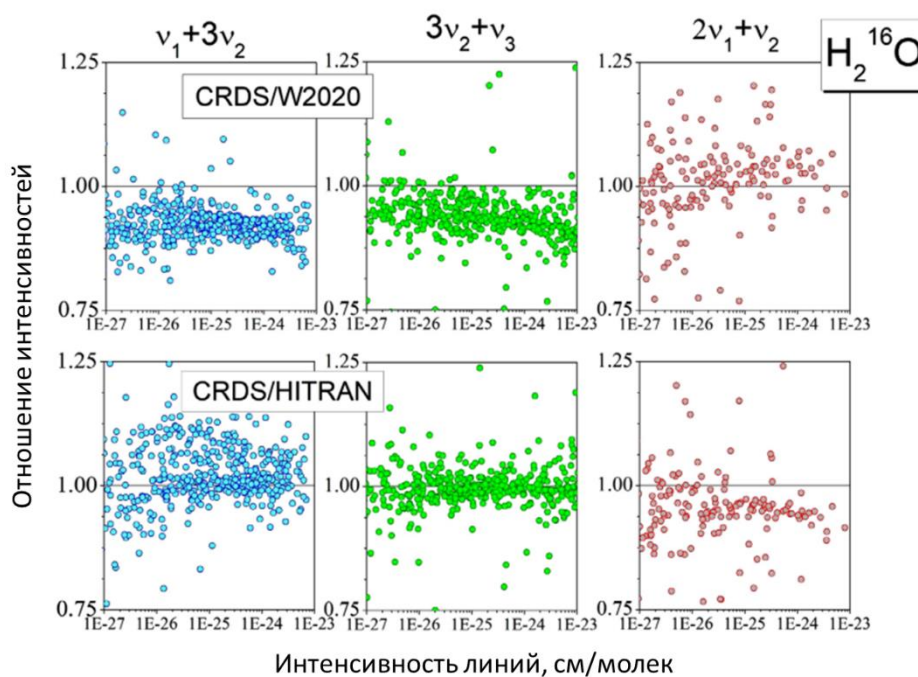


Рисунок. 2.21 - отношения экспериментально определенных интенсивностей в ближнем ИК диапазоне к интенсивностям W2020 и HITRAN2020 для переходов H_2^{16}O в полосах $\nu_1+3\nu_2$, $3\nu_2+\nu_3$ и $2\nu_1+\nu_2$.

Поскольку значительная часть наблюдаемых отклонений превышает погрешность определения интенсивностей из экспериментальных спектров, следует отдавать предпочтение экспериментальным значениям интенсивности для большинства линий в рассматриваемом спектральном диапазоне. На рисунке 2.22 показаны наиболее типичные примеры несоответствия между экспериментальными спектрами и данными HITRAN2020 и W2020. Оба списка могут содержать значения интенсивности, которые в несколько раз отличаются как от экспериментально определенных, так и друг от друга.

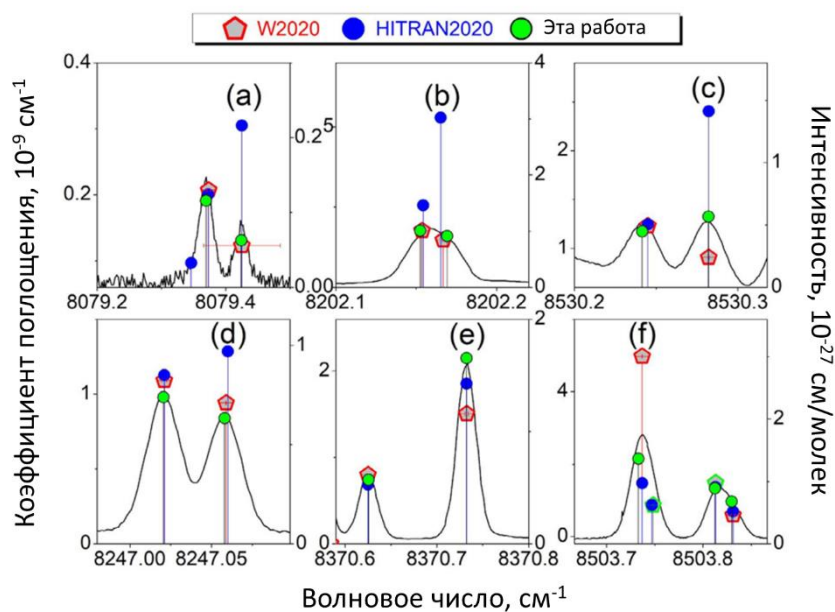


Рисунок 2.22 - сравнение диаграммы спектра H_2O , определенной в этой работе (вертикальные полосы с зелеными кружками) на основе спектра в ближнем ИК диапазоне (сплошная линия), со списками линий W2020 (красные пятиугольники) и HITRAN2020 (синие круги).

Выводы к Главе 2

Высококачественные спектры поглощения водяного пара в естественной концентрации изотопологов зарегистрированы в дальнем ИК диапазоне ($50\text{-}720\text{ см}^{-1}$) с помощью фурье-спектрометра и в ближнем ИК диапазоне ($8040\text{-}8620\text{ см}^{-1}$) с помощью CRDS спектрометра. Профиль Фойгта использован для оптимизации к экспериментальным спектрам, что позволило определить центральные частоты и интенсивности линий.

В дальнем ИК диапазоне высокая чувствительность была достигнута благодаря использованию синхротронного излучения в качестве источника и многоходовой газовой ячейки, обеспечивающей эффективную длину оптического пути в 151.75 м . Спектры регистрировались при пяти различных давлениях от 0.12 мТорр до 5.25 Торр , что позволило охватить широкий диапазон интенсивности линий от 10^{-26} до 10^{-19} см/молек . Калибровка спектров была выполнена с использованием частот из HITRAN2020 с заявленной точностью выше, чем 10^{-5} см^{-1} .

В ближнем ИК диапазоне чувствительность используемого CRDS спектрометра позволяла наблюдать линии с интенсивностью порядка $10^{-30}\text{ см/молекулу}$ при давлении 1 Торр . Использование синтезатора частоты на основе лазерной гребенки с позволило иметь абсолютную частотную шкалу для записанных спектров.

Центральные частоты и интенсивности были определены примерно для 3000 линий в дальнем ИК диапазоне и 5400 линий в ближнем ИК диапазоне. 450 из этих линий в дальнем ИК диапазоне и около трети в ближнем ИК диапазоне были измерены впервые. Произведено первое экспериментальное определение 81 колебательного уровня H_2^{16}O , H_2^{18}O , H_2^{17}O и HD^{16}O на основе спектров ближнего ИК диапазона.

Высокая точность определения центральных частот порядка $5 \times 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ для изолированных линий средней интенсивности продемонстрирована в обоих частотных диапазонах. Для дальнего ИК диапазона следует подчеркнуть отличное совпадение наблюдаемых центральных частот линий с результатами [17]. Согласие экспериментальных параметров линии с данными HITRAN2020 и W2020 также является удовлетворительным для обоих частотных диапазонов, хотя для некоторых спектральных линий наблюдаются отклонения, превышающие погрешности сравниваемых данных. В ближнем ИК диапазоне представляемые данные согласуются с экспериментальными результатами [129] и [128] лучше, чем с расчетами W2020 [14, 132] и данными HITRAN [8]. Однако обнаружен систематический сдвиг центральных частот относительно экспериментальных данных порядка $-8 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Что касается интенсивностей, упрощенный учет спектральной функции фурье-спектрометра ограничивает точность их определения в дальнем ИК диапазоне, хотя экспериментальные неопределенности интенсивностей находятся в пределах 10% для 82% наблюдаемых линий воды, и определенные в ходе работы интенсивности большинства линий согласуются с HITRAN в пределах 10%. В ближнем ИК диапазоне погрешности интенсивностей находятся в пределах 10% для 67% наблюдаемых линий воды, средняя погрешность интенсивности составляет около 13%. Для этого диапазона сравнение результатов с теоретическими значениями интенсивностей показывает как систематические вариации для отдельных полос переходов порядка 5 %, так и флуктуации для отдельных линий полосы.

Приведенные экспериментальные списки линий, дополненные положениями и интенсивностями линий HITRAN2020 и W2020, доступны в приложениях к статьям [A9, A6]. В обоих спектральных диапазонах измерения позволили выявить отклонения по сравнению с популярными базами данных и предоставили информацию для улучшения информации в них.

Представленные в данной главе результаты отражены в публикациях [A6] (дальний ИК диапазон) и [A9] (ближний ИК).

Глава 3. Связанный с влажностью атмосферный континуум в дальнем и ближнем инфракрасном диапазонах

В этой главе объединены результаты исследования собственного и стороннего континуума водяного пара в дальнем и ближнем ИК диапазонах. Обзор предыдущих исследований континуума в ИК диапазоне представлен на рисунке 3.1 (все они приведены в таблице 1.1). Этот рисунок показывает данные, измеренные как с помощью фурье-спектрометров (измерения Подобедова [85], Берча [88, 176] и Баранова [89, 96, 102], данные CAVIAR [100] и измерения, выполненные в Томске [94, 98]), так и CRDS [101, 103, 104, 106-108, 111, 112]. Разница между данными CRDS и данными, полученными в Томске, достигающая нескольких порядков величины, отражает сложность измерений континуума. Тем не менее, результаты измерений [100] и [94, 98] имели очень высокую неопределенность в окнах прозрачности (50% (Томск) до 90% (CAVIAR)), и поэтому рассматривались авторами как очень грубые оценки континуума. Изученные в данной работе диапазоны частот выделены серым цветом. Предыдущие данные отсутствовали на момент настоящего исследования в части дальнего ИК диапазона ($200\text{-}350\text{ см}^{-1}$) и в ближнем ИК диапазоне ($8300\text{-}8600\text{ см}^{-1}$).

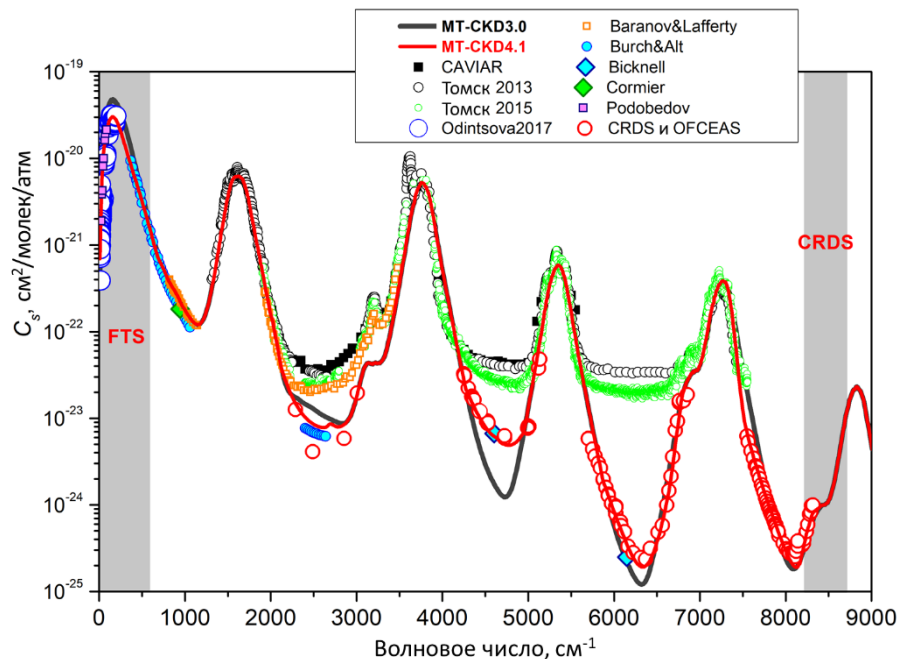


Рисунок 3.1 - обзор данных о собственном континууме H_2O в ИК области спектра при температурах, близких к комнатным. Полосы ошибок не показаны для наглядности.

Восстановление величины слабого континуума на фоне интенсивного резонансного спектра водяного пара требует поддержания высокой стабильности условий эксперимента. Это

осложняется сильным проявлением эффектов адсорбции и десорбции. Для подтверждения достоверности полученных данных необходимы многочисленные проверки во время записи, включая экспериментальную проверку концентрации водяного пара и её стабильности, повторяемости записей и зависимости континуума от давления. Кроме того, необходимо сравнение полученных результатов с имеющимися теоретическими расчетами и предыдущими измерениями как еще один показатель качества данных.

Несмотря на разницу в экспериментальных установках, метод исследования континуума аналогичен в обоих рассматриваемых спектральных диапазонах. Зависимости континуума от давления (квадратичные для собственного континуума и линейные от произведения парциальных давлений воды и стороннего газа для стороннего континуума, согласно уравнению (1.16)) использовались как для определения сечений поглощения собственного и стороннего континуума (или коэффициентов континуума), так и для проверки качества и согласованности данных. Это подробно обсуждается в разделе 3.1. Раздел 3.2 посвящен определению коэффициентов собственного континуума в обоих частотных диапазонах и сравнению полученных результатов с литературными данными. В разделе 3.3 обсуждается определение стороннего континуума в экспериментальных условиях, обобщенных в разделе 3.3.1. В ходе анализа данных учитываются составляющие поглощения, связанные с сухими газами (раздел 3.3.2). Дополнительную сложность представляет отсутствие в HITRAN коэффициентов уширения линий H_2O давлениями N_2 и O_2 (раздел 3.3.3.). Полученные сечения стороннего континуума представлены в разделе 3.3.4 и сопоставлены с литературными данными в разделе 3.3.5. Неопределенности полученных коэффициентов континуума обсуждаются в разделе 3.4. Наконец, в разделе 3.5 рассматривается физическая природа континуума водяного пара на основе представленных экспериментальных результатов. В дальнем ИК диапазоне на доступных экспериментальных данных протестирована физически обоснованная модель континуума, учитывающая все механизмы его формирования (см. разделы 1.1.1.2, 1.1.2.3). Данные, полученные в ближнем ИК диапазоне, позволили обнаружить возможный вклад димеров воды в наблюдаемый континуум (раздел 3.5.2).

3.1. Методика определения коэффициентов континуума. Зависимости от давления.

Высокая интенсивность резонансного спектра водяного пара как в дальнем, так и в ближнем ИК диапазонах не позволяет получить величину континуума в виде разницы между измеренным полным поглощением и моделью резонансного спектра в непрерывном частотном диапазоне. Недостаточная точность параметров линий (особенно коэффициентов уширения, см. раздел 3.4) приводит к очень высокой неопределенности континуума. Но в хорошо

подобранных микроокнах прозрачности (локальные минимумы между интенсивными резонансными линиями) относительный вклад континуума в полное поглощение увеличивается до 70% и 50% в дальнем и ближнем ИК диапазонах, соответственно. На этих частотах влияние неопределенностей параметров резонансных линий минимально. Поэтому континуальное поглощение определялось в микроокнах прозрачности в обоих частотных диапазонах, за исключением субтерагерцового диапазона частот $15\text{-}35\text{ см}^{-1}$, где количество резонансных линий относительно невелико. Микроокна прозрачности выбирались одинаковым образом для всех проведенных исследований континуума.

Основное различие между измерениями в дальнем и ближнем ИК диапазонах заключается в следующем. В дальнем ИК диапазоне спектры H_2O регистрировались в непрерывном частотном диапазоне при нескольких давлениях. На рисунке 3.2 показаны необработанные спектры мощности излучения, записанные с помощью синхротронного излучения, пропущенного через газовую ячейку с водяным паром (исследуемый спектр) и без водяного пара (эталонный спектр или базовая линия). В ближнем ИК диапазоне CRDS спектрометр позволяет фиксировать частоту излучения в выбранном микроокне и регистрировать зависимости полного поглощения от давления. Такие записи выполнялись для увеличения и уменьшения давления при небольшом потоке газа, чтобы уменьшить влияние десорбции и адсорбции воды.

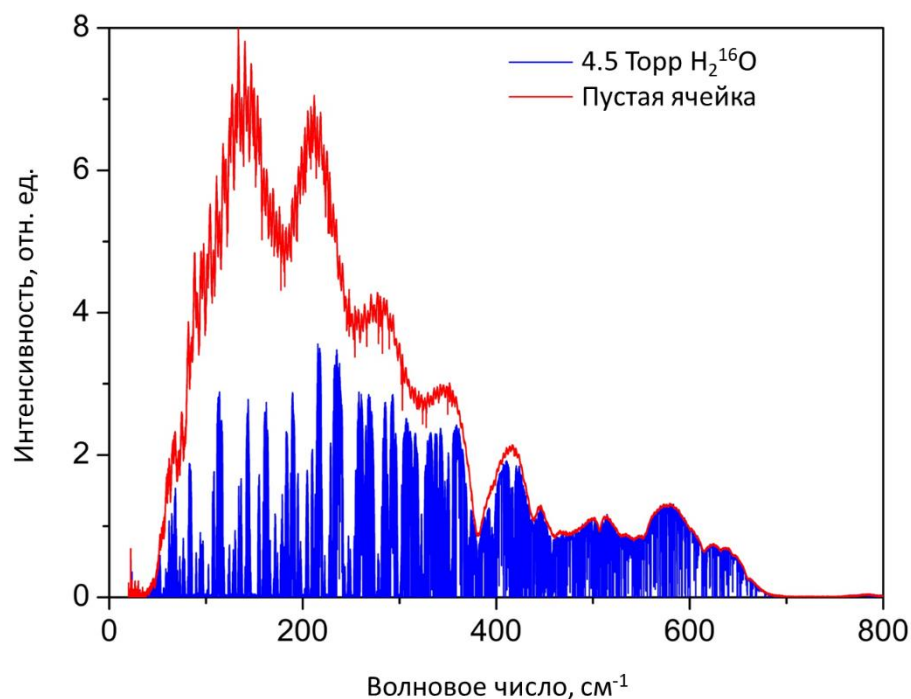


Рисунок. 3.2 - спектр мощности излучения, прошедшего через ячейку при давлении H_2O в 4.5 Торр и соответствующий спектр, записанный с пустой ячейкой

В обоих частотных диапазонах микроокна выбираются на расстоянии от центров резонансных линий. Выбор микроокна проиллюстрирован на рисунке 3.3 на примере спектров CRDS. В дальнем ИК диапазоне выбранное окно не должно быть насыщенным. Эффект насыщения хорошо виден на рисунке 3.2. При 4.5 Торр резонансные линии H_2O , сильно уширенные давлением, почти полностью поглощают излучение вблизи максимума вращательной полосы водяного пара ($100\text{-}300\text{ см}^{-1}$), из-за чего континуум незаметен. Континуум можно измерять в ненасыщенных микроокнах, значение оптической толщи в которых меньше 10. Однако большинство микроокон вблизи максимума вращательной полосы водяного пара не удовлетворяют этому критерию.

Высокая чувствительность записей в ближнем ИК диапазоне позволила выявить присутствие CO_2 и NH_3 в качестве микропримесей. Хотя их концентрация невелика (5 ppm для NH_3 и 120 ppm для CO_2), их наиболее сильные линии видны в спектре (например, линии CO_2 и NH_3 видны на рисунке 3.3 вблизи 8301.293 см^{-1} и 8301.756 см^{-1}). Вклад примесей в общее поглощение на выбранных частотах составляет менее 0.1 %, и им можно пренебречь.

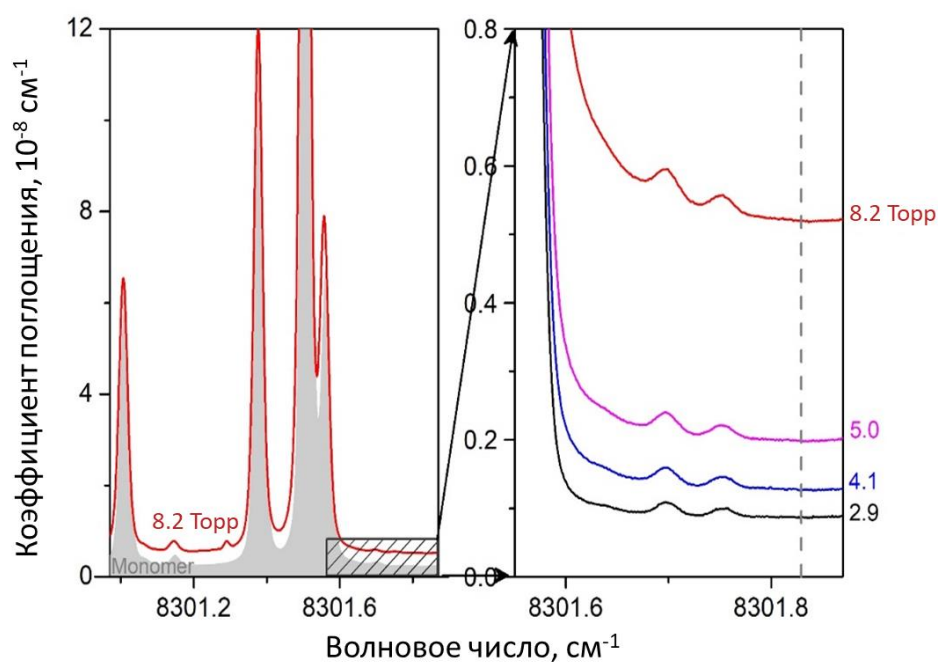


Рисунок 3.3 - экспериментальный CRDS спектр H_2O при 8.2 Торр (сплошная кривая) и резонансное поглощение, смоделированное с использованием HITRAN2020 (серая область) на левой панели. Правая панель показывает рост поглощения H_2O с увеличением давления вблизи 8301 см^{-1} . (Потери в пустой ячейке вычтены). Вертикальная пунктирная линия соответствует точке, выбранной для измерения континуума, 8301.825 см^{-1} .

В обоих частотных диапазонах максимально возможное давление ограничено 70% от давления насыщенного водяного пара (около 15 Торр при комнатной температуре), чтобы избежать конденсации воды, приводящей к образованию капель на окнах ячейки. Кроме того, в дальнем ИК диапазоне давление водяного пара не поднималось выше 8 Торр, чтобы увеличить количество пригодных для использования (ненасыщенных) микроокон вблизи максимума вращательной полосы H_2O . Что касается минимального давления, в дальнем ИК диапазоне оно выбиралось таким, чтобы континуум превышал экспериментальный шум. В ближнем ИК диапазоне запись зависимостей от давления начинается с пустой ячейки и нулевого давления.

Для измерений стороннего континуума давления H_2O , N_2 , O_2 и воздуха выбирались из следующих соображений. (I) сторонний континуум должен превышать экспериментальный шум. (II) Спектр должен содержать достаточно микроокон (сильное столкновительное уширение линий уменьшает их количество при высоких давлениях). В дальнем ИК диапазоне максимальное давление также ограничено из-за невоспроизводимых изменений базовой линии спектрометра при давлении выше 320 Торр.

Обратите внимание, что концентрация водяного пара в дальнем и ближнем ИК диапазонах изменялась по-разному во время измерений стороннего континуума. В дальнем ИК диапазоне ячейка заполнялась водяным паром, а затем сторонний газ постепенно напускался до максимального (полного) давления. Затем газовая смесь постепенно откачивалась. Спектры регистрировались несколько раз при повышении и понижении давления. Наличие широкополосных спектров позволило проанализировать профиль резонансных линий и контролировать давление воды и изотопный состав. Экспериментальный коэффициент поглощения рассчитывался с использованием уравнения (1.18) в выбранных микроокнах для получения зависимостей полного поглощения и континуума от давления на выбранных частотах.

Для измерений стороннего континуума в ближнем ИК диапазоне генератор водяного пара (раздел 1.1.2) создавал поток газа с постоянной концентрацией воды 1%. Так как континуум водяного пара пропорционален произведению парциальных давлений воды и стороннего газа (уравнение (1.16)), это привело к линейной зависимости стороннего континуума от квадрата полного давления. На некоторых частотах данные были записаны несколько раз для проверки повторяемости. Пример зарегистрированных зависимостей от давления приведен на рисунке 3.4 для сухих и влажных азота, кислорода и воздуха. Данные для увеличения и уменьшения давления совпадают друг с другом, что подтверждает высокую стабильность эксперимента и воспроизводимость измерений.

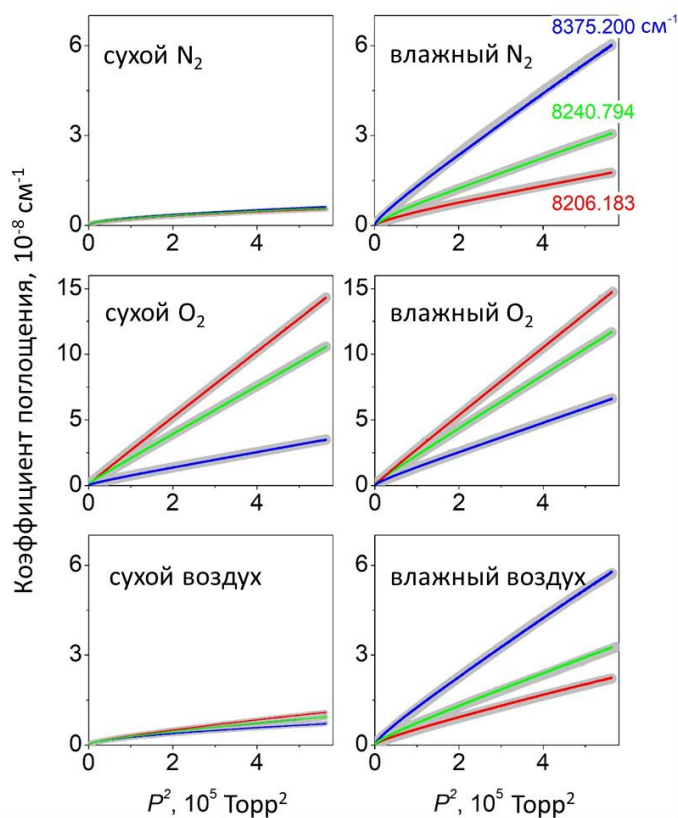


Рисунок 3.4 - зависимость коэффициента поглощения от квадрата полного давления, P , при изменении давления до 750 Торр для трех частот (8206.183, 8240.794 и 8375.200 см⁻¹ - красная, зеленая и синяя кривые соответственно) для увеличения и уменьшения давления (серые и цветные линии, соответственно) сухого и влажного газа.

Содержание этой главы кратко изложено в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - метод определения сечений континуума.

Частотный диапазон		Дальний ИК	Ближний ИК
Спектрометр		FTS (раздел 1.2.1.1.)	CRDS (раздел 1.2.2.)
Записи		Спектры при нескольких давлениях	Зависимости от давления
Выбор микроокон		Вдали от интенсивных линий H ₂ O Ненасыщенные Вдали от линий CO ₂ и NH ₃	
Выбор давления		Меньше 70% от давления насыщенного водяного пара Нижний предел: Континуум измеряем Верхний предел: Достаточно ненасыщенных микроокон	
Величины давлений	Собственный континуум	1.5-4.5 Торр H ₂ O	0-15 Торр H ₂ O
	Сторонний континуум	15-320 Торр полное давление 1-15% H ₂ O	0-750 Торр полное давление 1% H ₂ O

3.2. Собственный континуум

В этом разделе представлены результаты двух серий экспериментов в дальнем и ближнем ИК диапазонах по изучению собственного континуума. Подробности обработки данных приведены в разделе 3.2.1. Дальний ИК диапазон разделен на субтерагерцовый (15-35 см^{-1}) и супертерагерцовый (50-500 см^{-1}) диапазоны (разделы 3.2.1.1 и 3.2.1.2), поскольку методы получения сечения континуума для них различны. Сравнение с литературными данными приведено для всех трех диапазонов вместе в разделе 3.2.2.

Для определения величины континуума было необходимо вычесть вклад резонансного спектра из наблюдаемого в эксперименте поглощения. Для этого использовались параметры линий из HITRAN, доступные на момент обработки данных (HITRAN2016 в дальнем ИК диапазоне и HITRAN2020 в ближнем ИК). Крылья линий обрезались при отстройках частоты от центра в 25 см^{-1} (разделы 1.1.1.2 и 1.1.3). В суб- и супертерагерцовом диапазонах использовался контур линии (1.7), в ближнем ИК диапазоне применялся контур Фойгта (1.9).

3.2.1 Определение сечений поглощения собственного континуума

3.2.1.1. Субтерагерцовый частотный диапазон (15-35 см^{-1})

Пример необработанных спектров, записанных в дальнем ИК диапазоне с пустой ячейкой (эталонный спектр) и с водяным паром, показан на рисунке 3.5. Спектры были записаны с разрешением 0.02 см^{-1} .

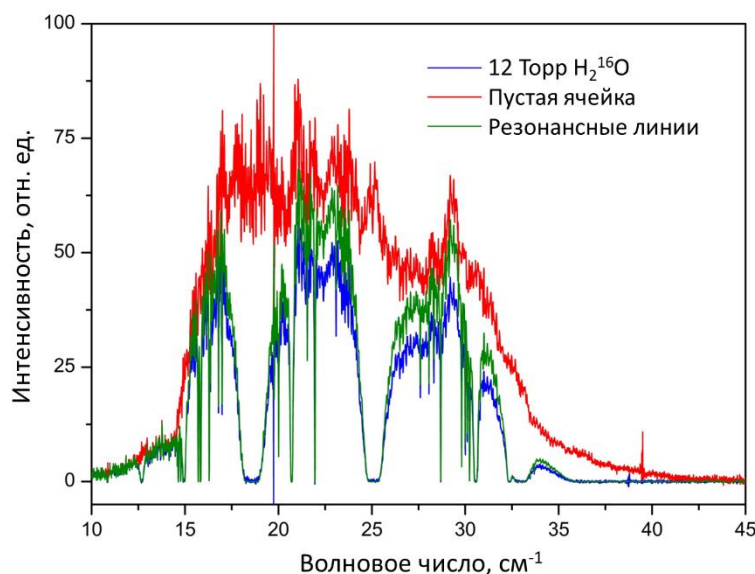


Рисунок 3.5 - мощность синхротронного излучения, прошедшая через пустую ячейку (красная линия), ячейку с водяным паром (синяя линия), и модель, соответствующая резонансному поглощению H_2O (зеленая линия).

Резонансный спектр H_2O (зеленая линия на рисунке 3.5 и 3.6) моделировался как произведение эталонного спектра с коэффициентом пропускания, полученным с использованием уравнения (1.7) и параметров линий HITRAN. Спектральный диапазон, в котором можно было восстановить величину континуума ($15\text{-}35\text{ см}^{-1}$), уже, чем полный диапазон, в котором записывались спектры, из-за недостаточной мощности излучения на краях диапазона (рисунок 3.5).

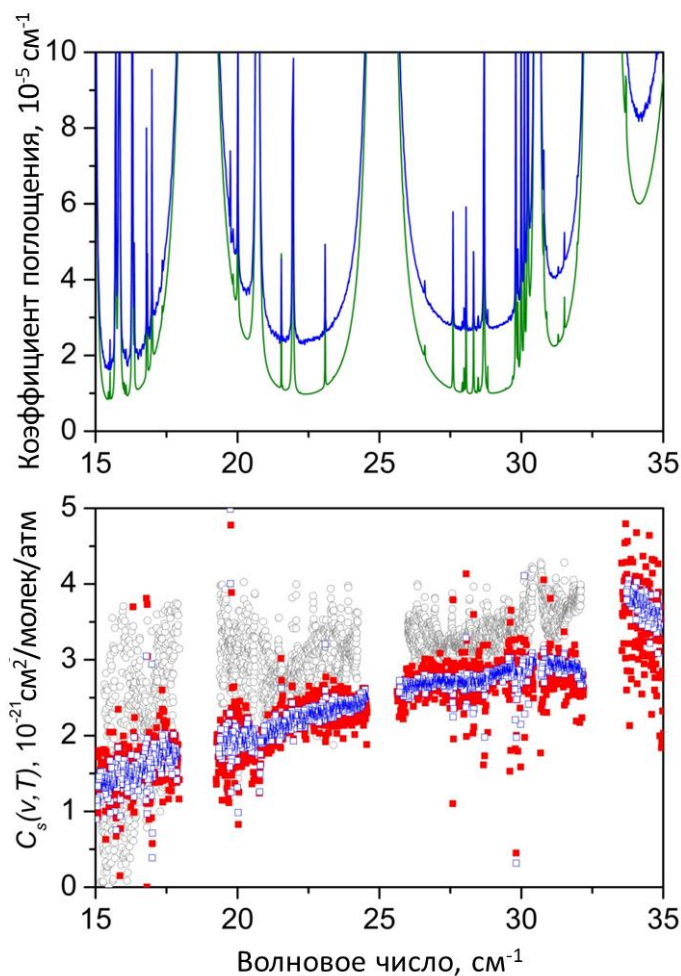


Рисунок 3.6 – на верхней панели спектр поглощения водяного пара, записанный при 296 К и 12 Торр (синяя линия) и модель резонансного спектра H_2O с использованием данных HITRAN2016 [174] (зеленый). На нижней панели полученные сечения континуума водяного пара из записей 12 Торр (синий) и 8.2 Торр (красный) и сравнение с результатами [28] для давления 11.25 Торр (серый).

Для получения величины континуума использовалось усреднение четырех эталонных спектров, записанных один за другим (см. раздел 1.2.1.3). Для проверки зависимости континуума от давления спектры поглощения регистрировались при двух давлениях для водяного пара с естественной концентрацией изотопологов (8.2 и 12 Торр) и двух давлениях

для водяного пара, обогащённого ^{18}O (9.75 и 11.25 Торр), из-за ограниченного синхротронного времени, выделенного на это исследование. Полученные сечения континуума для воды с естественной концентрацией изотопологов хорошо согласуются друг с другом и с предыдущими измерениями, как показано на рисунке 3.6. Промежутки в спектре соответствуют интервалам вблизи максимумов сильных линий водяного пара (оптическая толщина больше 1.5).

Предшествующие измерения континуума для водяного пара, обогащенного ^{18}O , отсутствуют. Однако ожидаемое совпадение в пределах уровня шума между результатами для водяного пара с естественной концентрацией изотопологов и обогащенного ^{18}O показано на рисунке 3.7. (Это связано с тем, что потенциал взаимодействия двух молекул воды для этих изотопологов почти одинаков). Можно рассчитать, что вращательный спектр димера $(\text{H}_2^{18}\text{O})_2$ должен быть смещен примерно на $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$ к более низким частотам по сравнению со спектром димера $(\text{H}_2^{16}\text{O})_2$ из-за большей молекулярной массы изотополога. Однако отношение сигнал/шум наших данных недостаточно для обнаружения такого небольшого изотопного сдвига.

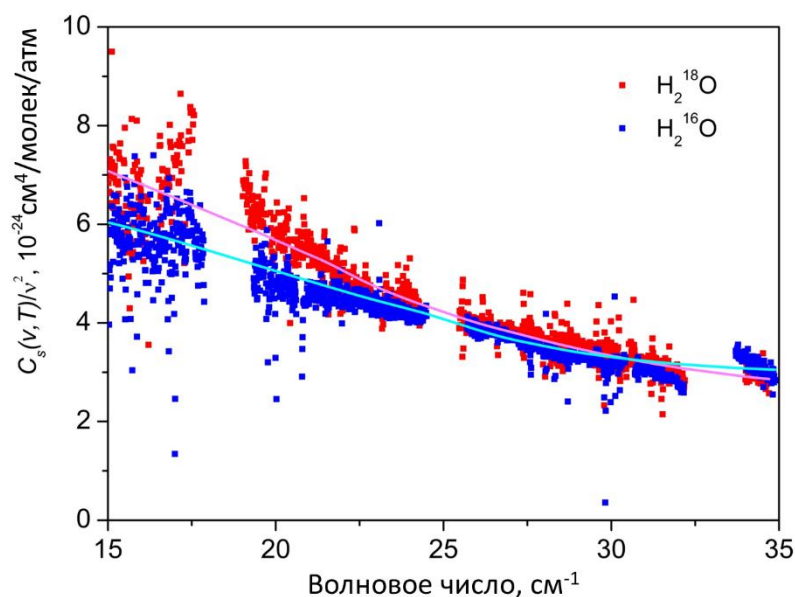


Рисунок 3.7 - сравнение спектральных функций собственного континуума H_2^{16}O и H_2^{18}O , $C_S(v)/v^2$ (синие и красные символы, соответственно). (Обе функции получены при регистрации спектра водяного пара при 12 Торр. Светло-голубая и розовая кривые соответствуют сглаженным данным H_2^{16}O и H_2^{18}O , соответственно).

Полученные сечения собственного континуума доступны в дополнительных материалах к [A2].

3.2.1.2. Супертерагерцовый диапазон (50-500 см⁻¹)

В диапазоне 50-500 см⁻¹ были зарегистрированы две серии спектров водяного пара с разным разрешением. Первая серия содержит 5 спектров при давлении от 2.25 до 4.5 Торр для водяного пара с естественной концентрацией изотопологов и 7 спектров при давлении от 1.5 до 4.5 Торр для водяного пара, обогащенной ¹⁸O, с разрешением 0.02 см⁻¹ (спектры низкого разрешения). Этот набор позволяет проверять зависимость континуума от давления и использовать ее для получения сечения континуума. Вторая серия включает в себя спектр при 4.5 Торр для водяного пара с естественной концентрацией изотопологов и два спектра при 2.99 и 4.49 Торр для водяного пара, обогащенного ¹⁸O, с разрешением 0.002 см⁻¹ (спектры высокого разрешения). Эта серия позволяет более детально увидеть форму полосы континуума водяного пара. Условия эксперимента обобщены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - условия экспериментов для изучения континуума в супертерагерцовом диапазоне

Объект	<i>P</i> , Торр	Разрешение, см ⁻¹	Количество усреднений
Водяной пар с естественной концентрацией изотопологов	4.50	0.02	200
	4.12		200
	3.75		200
	3.00		200
	2.25		200
	4.50		380
Водяной пар, обогащенный ¹⁸ O	4.51	0.02	200
	4.09		
	3.75		
	3.38		
	2.99		
	3.62		
	2.25		
	1.49	0.002	200
	2.99		
	4.49		

Континуум был получен как разница между измеренным поглощением и моделью резонансного спектра с использованием спектров низкого разрешения на 118 частотах, расположенных в микроокнах, для водяного пара с естественной концентрацией изотопологов и в 127 спектральных точках для водяного пара, обогащенного ¹⁸O. Рисунок 3.8 показывает типичную зависимость полученного континуума от давления в трех микроокнах, которая хорошо согласуется с ожидаемой линейной зависимостью континуума от квадрата давления (1.16). Сечение континуума было получено как угловой коэффициент этой линейной зависимости (1.16).

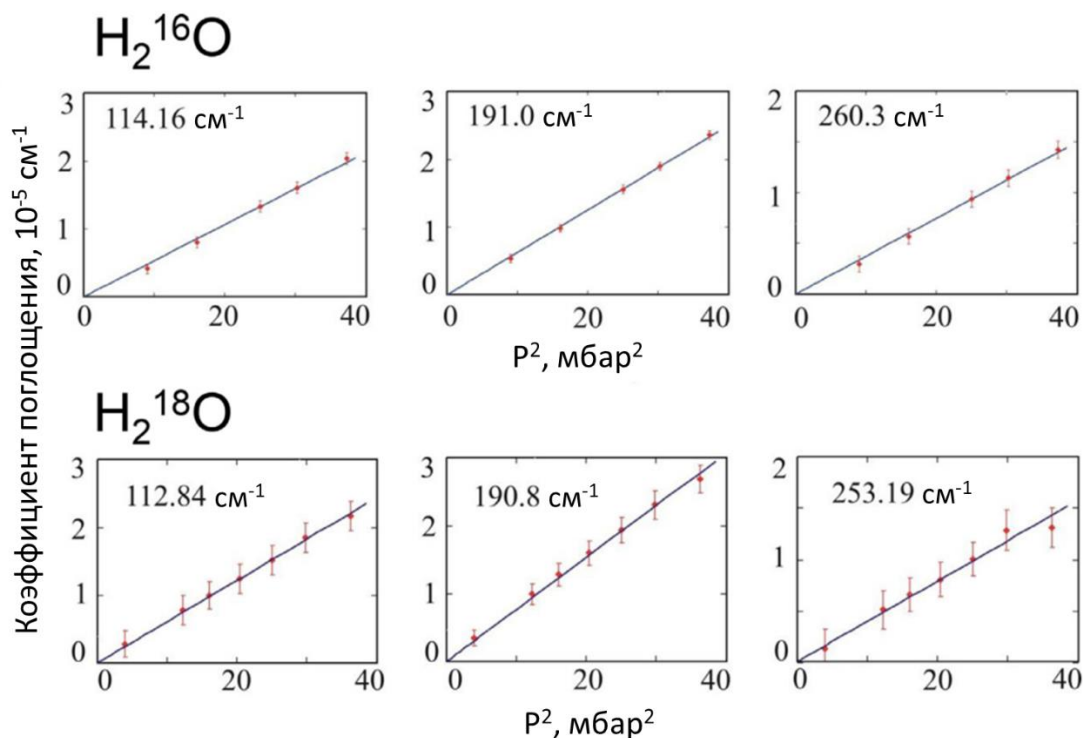


Рисунок. 3.8 - коэффициент собственного континуума для H_2^{16}O (верхний ряд) и H_2^{18}O (нижний ряд) в зависимости от квадрата давления в трех выбранных микроклетках. Погрешности соответствуют величине экспериментального шума в текущем микроклетке.

Также континуум был рассчитан по спектрам в высоком разрешении аналогичным образом, как в субтерагерцовом диапазоне (см. раздел 3.2.1.1.), как разница между наблюдаемым в эксперименте поглощением и вкладом резонансного спектра в микроклетках прозрачности. Более узкая аппаратная функция (см. раздел 1.2.1.2) позволила точнее учесть вклад мономера и увеличить количество спектральных точек (около 6000 для каждого спектра). На рисунке 3.9 показано превосходное согласие между сечениями континуума, полученными из спектров в низком и высоком разрешении. Это подтверждает правильность подходов к учету аппаратной функций спектрометра, описанного в разделе 1.2.1.2.

Как и ожидалось, континуальное поглощения H_2^{16}O и H_2^{18}O очень похоже по форме и величине. Это дополнительная проверка качества экспериментальных данных.

Полученные сечения поглощения собственного континуума представлены в приложении к статье [A2].

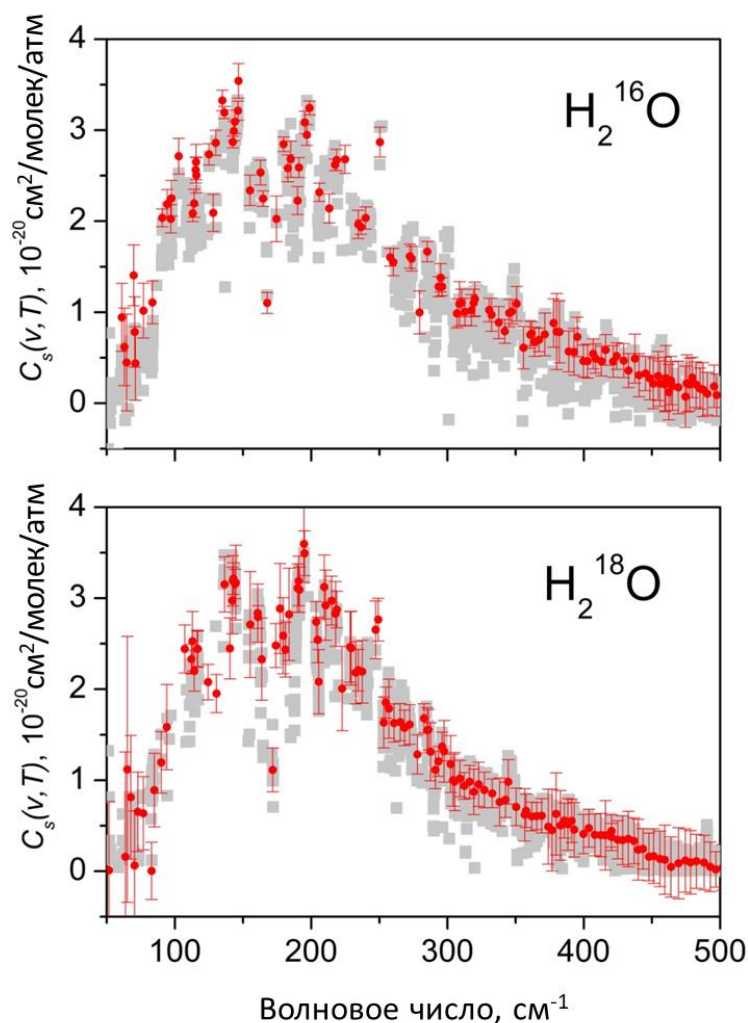


Рисунок 3.9. - коэффициенты собственного континуума, полученные из спектров водяного пара с высоким разрешением, записанных при 3 Торр (серые квадраты). Красные круги соответствуют значениям, полученным из спектров низкого разрешения.

3.2.1.3. Ближний инфракрасный диапазон (8290-8620 cm^{-1})

Как описано в разделе 3.1, измерения проводились на фиксированных частотах в микроокнах прозрачности для увеличения и уменьшения давления. На рисунке 3.10 показаны типичные зависимости полного поглощения от квадрата давления. Проиллюстрировано отличное совпадение между данными для увеличения и уменьшения давления. Это указывает на отсутствие потенциальных систематических ошибок.

Поглощение в микроокнах складывается из континуума и крыльев резонансных линий, которые зависят от давления H_2O квадратично при больших отстройках от центра линии. Потери, связанные с рэлеевским рассеянием (которые пропорциональны давлению) примерно на два порядка меньше, чем полное поглощение, и, следовательно, ими можно пренебречь. Это

подтверждается идеальной линейной зависимостью полного поглощения от квадрата давления (см. остатки на рисунке 3.10). Сечение полного поглощения соответствует угловому коэффициенту аппроксимирующих экспериментальные зависимости поглощения от квадрата давления линейных функций. Сечение собственного континуума получается в результате вычитания вклада резонансных линий из сечения полного поглощения.

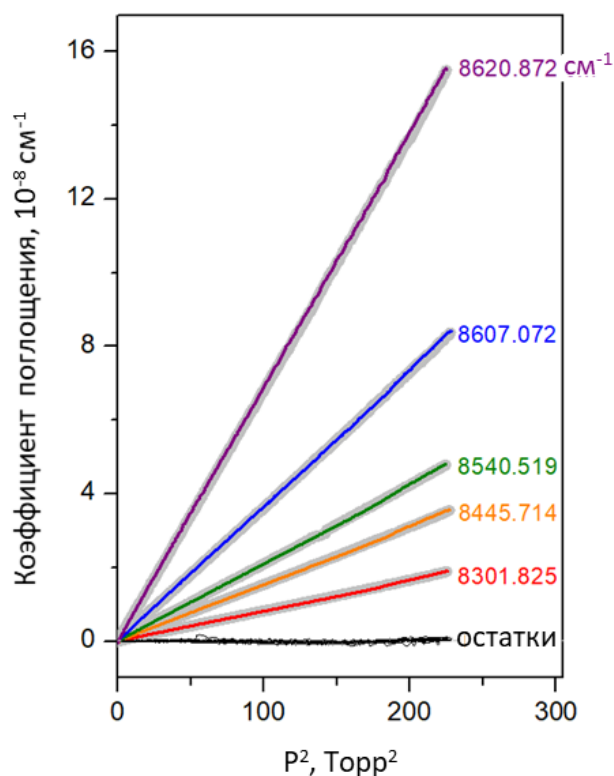


Рисунок 3.10. - Зависимость полного поглощения H_2O от квадрата давления при увеличении (серые линии) и уменьшении (цветные линии) давления до 15 Торр на разных частотах в окне прозрачности 1.25 мкм. Значения невязок (черные линии) соответствуют разностям между измерениями и соответствующими им подогаанными линейными функциями.

Рисунок 3.11 позволяет сравнить восстановленное сечение собственного континуума и сечение полного поглощения. Разница между ними соответствует вкладу резонансного спектра и составляет от 30 до 70% от полного поглощения в зависимости от частоты. Большие вариации сечения полного поглощения в исследуемом диапазоне в основном обусловлены резонансным спектром. После его вычитания частотная зависимость континуума становится более плавной.

Резонаторный спектрометр CRDS обеспечивает погрешность измерения полного поглощения, не превышающую 1%. Однако погрешность континуума намного больше из-за неопределенности параметров резонансных линий. Эта проблема будет подробно рассмотрена в разделе 3.4.

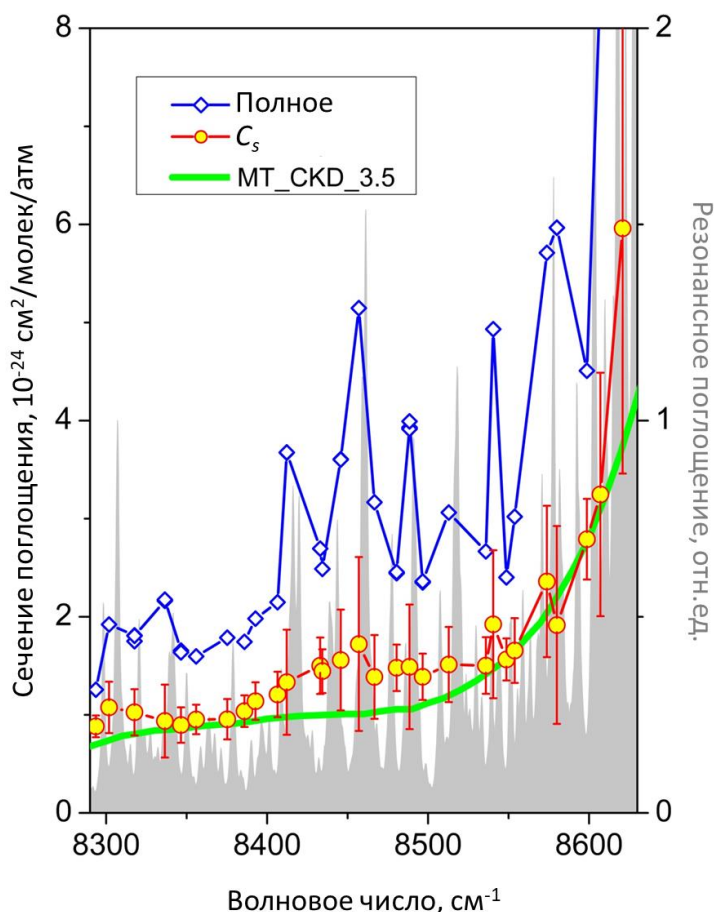


Рисунок 3.11. - сечение полного поглощения (синие точки) и собственного континуума (желтые точки) водяного пара при комнатной температуре в микроокнах прозрачности и модель собственного континуума MT_CKD_3.5 (зеленая линия) [175]. Для сравнения, модель резонансного спектра H₂O с низким разрешением представлена в виде серого фона в произвольном вертикальном масштабе.

Определенные сечения собственного континуума C_{self} представлены в таблице 3.3 для каждой частоты вместе с их неопределенностями, связанными с экспериментом и вычитанием резонансного спектра ($C_{self} Unc$), а также вкладом в полное поглощение резонансного спектра R_{WML} и количеством измерений (аналогично таблице 1 из [A7]).

Таблица 3.3 - сечения собственного континуума в диапазоне 8293-8621 см ⁻¹ .				
Частота, см ⁻¹	C_{self} 10 ⁻²⁴ см ² молекула ⁻¹ атм ⁻¹	R_{WML} %	$C_{self} Unc$ %	Количество измерений
8293.592	0.883(1)	29.7	12.6	1
8301.825	1.076(1)	44.0	24.3	2
8317.615	1.026(27)	42.7	22.8	3
8336.464	0.937(7)	56.8	39.7	2
8346.523	0.896(9)	45.6	20.2	2
8355.863	0.953(2)	40.3	15.7	1
8375.201	0.955(3)	46.6	21.6	1

8385.874	1.038(3)	40.5	15.5	1
8392.751	1.140(3)	42.5	16.8	1
8406.511	1.208(3)	42.5	19.2	1
8412.218	1.333(3)	63.7	40.2	2
8432.946	1.501(3)	44.3	19.2	1
8434.240	1.446(3)	41.9	15.4	1
8445.714	1.559(3)	56.8	33.0	2
8456.934	1.722(3)	66.5	51.5	1
8466.674	1.386(3)	56.3	30.8	1
8480.505	1.480(7)	39.6	16.0	2
8488.515	1.49(3)	62.2	42.6	4
8496.624	1.388(6)	41.1	17.0	2
8512.892	1.513(2)	50.6	25.3	2
8535.871	1.503(4)	43.6	19.2	1
8540.519	1.923(3)	61.0	39.2	1
8548.646	1.565(3)	34.9	13.7	2
8553.827	1.656(3)	45.2	19.9	1
8573.765	2.360(4)	58.7	32.7	1
8579.992	1.916(3)	67.9	52.7	2
8598.690	2.791(4)	38.1	14.7	1
8607.072	3.247(4)	61.9	38.2	1
8620.872	5.960(68)	62.8	41.9	3

3.2.2 Сравнение с литературными данными

Предшествующие экспериментальные исследования собственного континуума H_2O в рассматриваемых диапазонах частот обобщены в таблице 1.1. В дальнем ИК диапазоне сравнение проводится не только с измерениями [84, 85, 87, 176] и неопубликованными результатами Р. А. Боландера, частотные диапазоны которых перекрываются с рассматриваемым в этой работе диапазоном, но и с данными, полученные при более низких частотах [80-82]. В ближнем ИК диапазоне предыдущие измерения континуума были выполнены с помощью той же установки на более низких частотах [101]. На более высоких частотах доступны измерения с помощью фурье-спектрометра при более высоких температурах [60]. Для надлежащего сравнения данные о континууме, полученные при повышенных и пониженных температурах, пересчитывались до 296 К с использованием измеренных температурных зависимостей континуума.

Для дальнего ИК диапазона сравнение значений C_s показано на рисунке 3.12. Представленные результаты являются частью серии измерений собственного континуума на синхротроне SOLEIL [28, 29, A2]. Представленные данные согласуются с первыми результатами этой серии [28] в более узком диапазоне 40-200 cm^{-1} . Результаты, полученные в этой работе, заполняют промежуток в 200-350 cm^{-1} , где континуум водяного пара ранее не исследовался. Последующее измерение [29] подтверждает представленные данные вблизи

максимума полосы континуума. Однако спектры из [29] были записаны при более высоких давлениях H_2O до 12 Торр, благодаря чему они более точны в высокочастотной части исследуемого диапазона. Использование более высокого давления H_2O позволило также расширить диапазон непрерывных измерений до 700 см^{-1} .

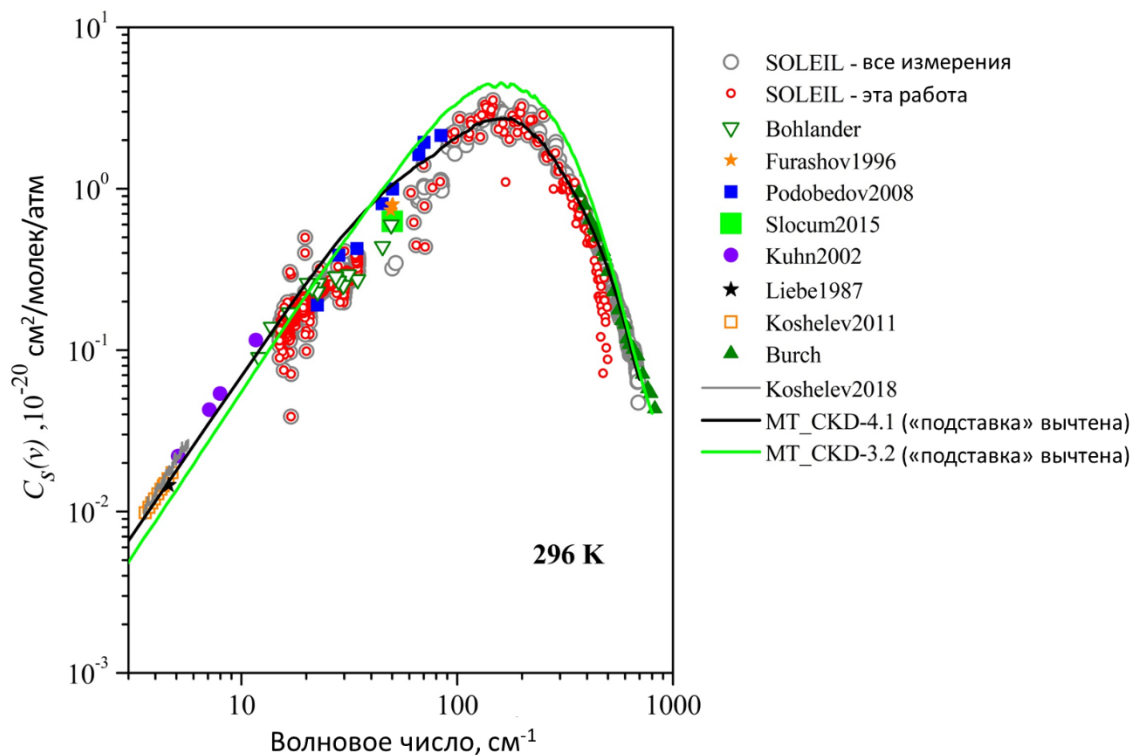


Рисунок 3.12 – сравнение сечений собственного континуума с литературными данными в дальнем ИК диапазоне [28, 29, 55, 80-82, 85, 87, 176, 177].

Рисунок 3.12 иллюстрирует удовлетворительное согласие между результатами этой работы и литературными данными из таблицы 1.1. В диапазоне $50.3\text{--}84.1\text{ см}^{-1}$ новые значения C_{self} меньше, чем в [85, 87, 176, 177], в 1.5- 2 раза. Эти отклонения могут быть объяснены погрешностями измерений: значения SOLEIL были получены из спектров с низким отношением сигнал/шум на границе рабочего диапазона синхротронного режима. Обратите внимание, что данные из [85] и [176] также показывают большой разброс, отражающий их неопределенность.

Измеренные данные C_{self} были использованы для уточнения модели MT_CKD [25]. Расчет с помощью обновленной MT_CKD-4.1 дает значение континуума на 30% меньше в области его максимума. Обратите внимание, что подставка под резонансными линиями была отнесена в этой работе к резонансному спектру водяного пара, а не к континууму, как это принято в модели MT_CKD (см. Раздел 1.1.1.2). Для правильного сравнения вклад этой подставки был вычтен из континуума MT_CKD на рисунке 3.12.

В ближнем ИК диапазоне сравнение C_{self} с предыдущими экспериментальными данными и моделью MT_CKD-3.5 представлено на рисунке 3.13. Первые три вновь измеренные спектральные точки совпадают с точками [101]. При этих волновых числах текущие результаты превышают предыдущие на 6.3, 8.4 и 6.5%. Примерно половина этой разницы обусловлена использованием различных версий HITRAN. Резонансное поглощение, смоделированное с помощью HITRAN2012 (как в [101]), больше примерно на 3% по сравнению с HITRAN2020. С учетом этого, новые измерения согласуются с предыдущими в пределах неопределенности (см. таблицу 3.3).

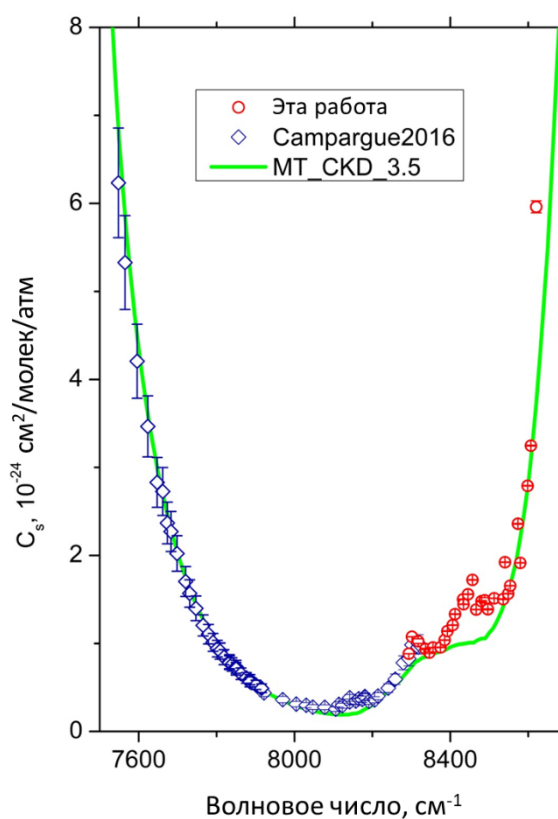


Рисунок 3.13 - сечения собственного континуума H_2O при комнатной температуре в ближнем ИК диапазоне. Результаты [101] и этой работы (синие и красные круги соответственно), сравниваются со значениями MT_CKD_3.5 (сплошная зеленая кривая). Обратите внимание, что построенные полосы ошибок не включают (большой) вклад, обусловленный параметрами резонансного спектра (в отличие от рисунка 3.11, где построена полная погрешность).

Измеренные данные C_{self} подтверждают результаты расчета с помощью модели MT_CKD-3.5 в окне прозрачности атмосферы на 1.25 мкм. Модель была доработана ниже 8300 cm^{-1} с учетом данных из [101], но на более высоких частотах она идентична предыдущей версии [25]. Сравнение с моделью MT_CKD выявляет спектральную особенность вблизи 8455 и 8300 cm^{-1} , которая будет обсуждаться в разделах 3.4 и 3.5.

Представленные измерения перекрываются с данными [60], полученными при 398 и 431 К в интервале $8500\text{--}8620\text{ см}^{-1}$ с помощью техники фурье-спектроскопии при нескольких давлениях от 750 до 3117 Торр. Также в работе [60] представлена модель континуума, предполагающая, что континуум образуется главным образом за счет поглощения димеров воды. Знание температурной зависимости спектра димера [117] позволяет экстраполировать высокотемпературные измерения [60] на комнатную температуру. На рис. 3.14 показано, что, аналогично наблюдениям вблизи 1.6 мкм [112], экстраполяции 398 К и 431 К близки друг к другу, но примерно в 2 раза выше данных для комнатной температуры. Это может быть объяснено наличием вклада другого механизма континуума, не связанного с димерами (включая крылья линий [23]), обладающего другой температурной зависимостью.

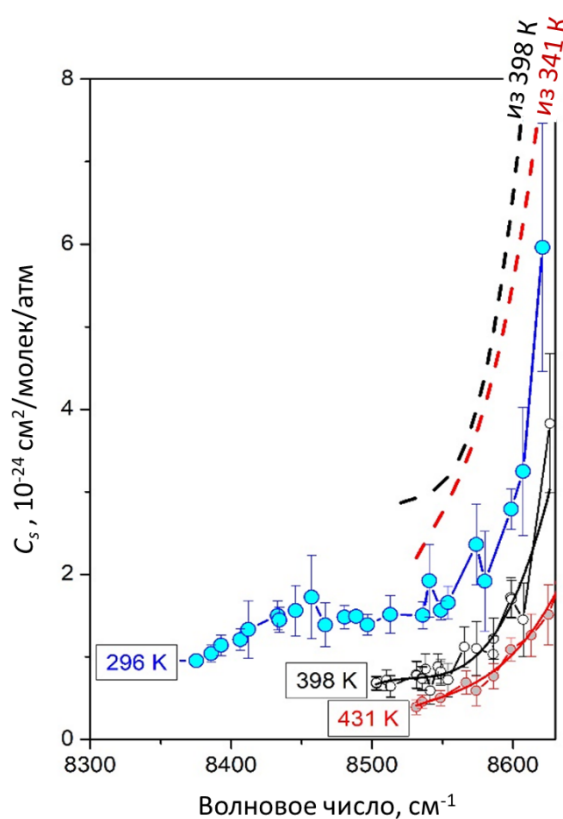


Рисунок 3.14 - сечения континуума H_2O в диапазоне частот $8375\text{--}8630\text{ см}^{-1}$, измеренные при комнатной температуре в этой работе (синие круги), в сравнении с данными из [60], полученными при 398 К и 431 К (черные и красные круги соответственно; сплошные кривые соответствуют их аппроксимациям плавными зависимостями). Черные и красные пунктирные линии представляют собой экстраполяцию наборов данных 398 К и 431 К на 294 К с использованием температурной зависимости димера воды. Погрешности включают вклад резонансных линий для всех наборов данных.

3.3. Сторонний континуум

3.3.1. Условия эксперимента и стабильность давления

Как было подчеркнуто в разделе 3.1, эксперименты по исследованию стороннего континуума в дальнем и ближнем ИК диапазонах значительно отличались друг от друга не только из-за различных экспериментальных установок, но и потому, что давление в ячейке приходилось изменять по-разному. Однако величина континуума определяется концентрацией водяного пара, и поэтому критически необходимы проверки влияния эффектов адсорбции и десорбции и контроль давления H_2O во время измерений. Это делалось с помощью определения интегрального коэффициента поглощения изолированных линий водяного пара в обоих частотных диапазонах. Однако из-за высокого давления сторонних газов и плотности резонансных линий только несколько десятков линий пригодны для определения давления воды как в дальнем, так и в ближнем ИК диапазонах.

Экспериментальные условия для записи данных в дальнем ИК диапазоне приведены в таблице 3.4. Было проведено пять серий экспериментов для смесей H_2O-N_2 , H_2O-O_2 , H_2O - воздух. Во время каждой серии записей ячейка заполнялась водяным паром, а затем постепенно добавлялся сторонний газ до максимального полного давления. После этого газовую смесь поэтапно откачивали. Как заполнение газом, так и откачка производились достаточно медленно для поддержания термодинамического равновесия. Спектры регистрировались после каждого изменения давления при увеличении и уменьшении давления. Предполагалось, что давление водяного пара и стороннего газа не зависят друг от друга при повышении давления и пропорциональны при понижении давления.

Таблица 3.4 - условия экспериментов по исследованию стороннего континуума в дальнем ИК диапазоне.

Сторонний газ Чистота газа, %	Азот 99.9999			Кислород 99.9995	Сухой воздух 99.999
Источник излучения	глобар	синхротрон			
Номер серии	1	2	3	4	5
Количество давлений	9	11	8	12	7
Максимальное давление H_2O , Торр	2.2	1.5	3	3	3
Мин./макс. давление смеси, Торр	15/75	30/150	75/323	150/300	150/300
Количество усреднений	200-400	200	100-200	200	200

Для проверки значения давления в дальнем ИК диапазоне были выбраны резонансные линии водяного пара из тех же экспериментальных записей, которые использовались для получения величины континуума. Ожидаемое давление воды, а также соотношение воды и

стороннего газа в целом подтверждается (рисунок 3.15). Однако изменение парциального давления воды в пределах нескольких процентов не удалось выявить даже для самой лучшей серии экспериментов из-за большой неопределенности полученных данных.

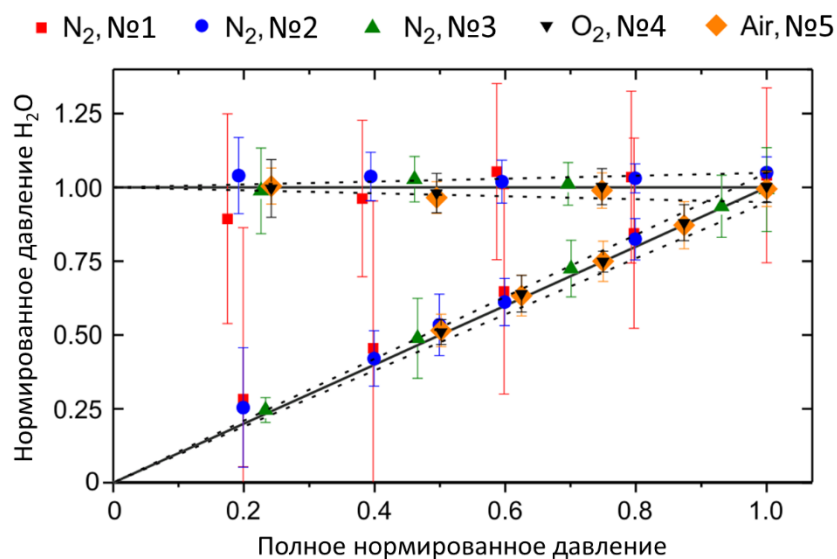


Рисунок 3.15 - ожидаемое (сплошные линии) и определенное спектроскопически (символы) парциальное давление водяного пара, нормированное на его ожидаемое значение, в зависимости от давлением газовой смеси, нормированного на его максимальное значение для напуска и откачки газа. Серии из таблицы 3.1. показаны разными символами. Пунктирные линии показывают неопределенность содержания воды, учтенную в анализе данных.

В ближнем ИК диапазоне генератор водяного пара вырабатывал газ с постоянной заданной влажностью в 1%, поэтому как во время напуска газа, так и при откачке ячейки отношение давления водяного пара к давлению стороннего газа было постоянным. Общее давление в ячейке изменялось со скоростью примерно 1 Торр/с до максимального давления в 750 Торр. Зависимость поглощения газа в ячейке от давления регистрировалась непосредственно на каждой фиксированной частоте. Для проверки концентрации воды в ячейке были сделаны дополнительные записи спектров в узких частотных интервалах (несколько cm^{-1}) при давлениях 250, 500 и 750 Торр. Их примеры показаны на левой панели рисунка 3.16.

В ячейке CRDS спектрометра давление воды систематически оказывалось меньше заданного значения на генераторе водяного пара. Предположительно, часть водяного пара адсорбировалась в тонких металлических трубках, используемых для подачи газа в ячейку спектрометра. Результат спектроскопического определения давления воды из интегральных интенсивностей резонансных линий воды при полном давлении смеси газов 750 Торр по восьми линиям, уширенных O_2 , N_2 и воздухом, показан на средней панели рисунка 3.16 в зависимости от интенсивности соответствующих линий. Полученное парциальное давление отличается от

заданного генератором (7.5 Торр) примерно на 15%. Средневзвешенное значение экспериментально определенного парциального давления воды использовалось для коррекции давления. Вес каждого определенного давления определялся его погрешностью, складывающейся из экспериментального шума, неопределенности интенсивности соответствующей линии и адаптации параметров контура. Сохранение физического вида зависимостей поглощения от давления допускало только линейную коррекцию. Функция коррекции давления показана на правой панели рисунка 3.16 вместе с экспериментально полученными значениями давления воды. Она была применена для анализа всех зависимостей от давления и оказала существенное влияние на полученное значение сечений стороннего континуума (см. раздел 3.3.4.2).

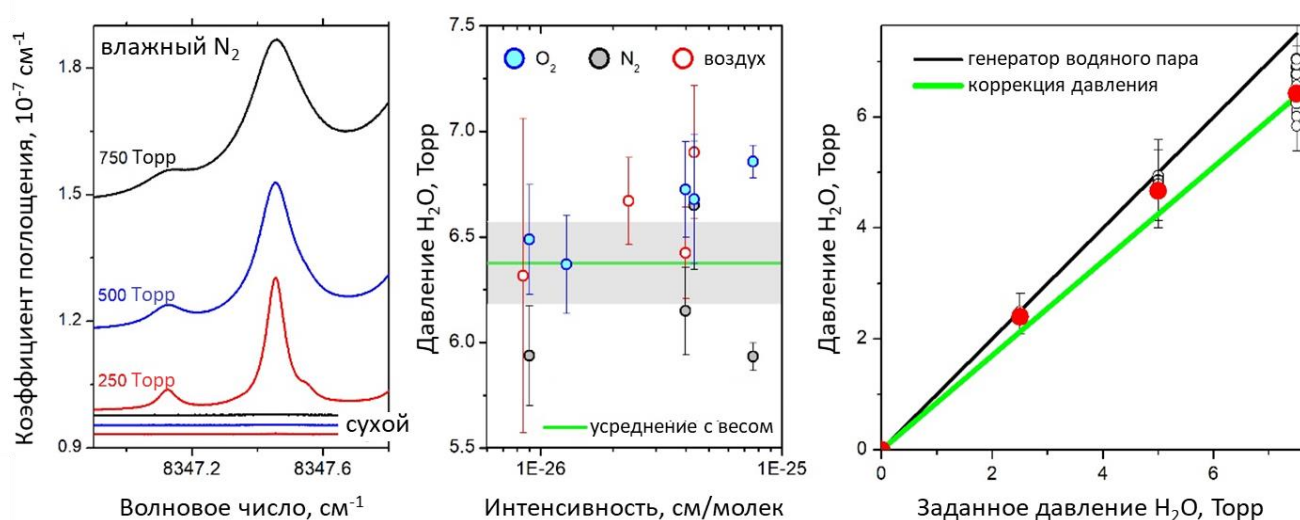


Рисунок 3.16 - поглощение влажного и сухого N_2 (левая панель); парциальные давления H_2O , полученные спектроскопически при 750 Торр влажных N_2 , O_2 и воздухе (центральная панель); парциальное спектроскопически определенное давление водяного пара (красными точками выделен результат для линии при 8347.46 cm^{-1} с левой панели) и коррекция давления в сравнении с номинальным парциальным давлением (правая панель).

3.3.2. Определение коэффициентов уширения линий водяного пара давлениями N_2 и O_2

Для моделирования резонансных линий водяного пара, уширенных азотом и кислородом, необходимы соответствующие коэффициенты уширения. Были использованы результаты расчетов, основанные на полуэмпирическом модифицированном комплексном формализме Робера-Бонами (MCRB) [178-180]. Этот же подход был использован для расчета коэффициентов воздушного уширения для HITRAN.

На момент анализа данных в дальнем ИК диапазоне были доступны только данные из [178, 179]. Коэффициенты уширения азотом и кислородом были доступны только для ограниченного числа резонансных линий водяного пара, хотя в HITRAN были все необходимые (рассчитанные) коэффициенты их уширения воздухом. Для азота в [179] представлены расчеты коэффициентов уширения для трех наиболее распространенных изотопологов воды (H_2^{16}O , H_2^{18}O и H_2^{17}O) для переходов в основном колебательном состоянии для вращательных квантовых чисел $J < 23$. Коэффициенты уширения линий воды давлением кислорода были получены для чисто вращательных переходов основного изотополога, H_2^{16}O , с $J < 10$ [178].

Для получения коэффициентов уширения N_2 и O_2 для всех остальных линий, наблюдаемых в записанных спектрах, были использованы два приближения. Для линий изотопологов H_2O и вращательных переходов в возбужденных колебательных состояниях, не учтенных в [178, 179], коэффициенты уширения считались такими же, как для соответствующих линий H_2^{16}O в основном колебательном состоянии. Для получения коэффициентов уширения для более высоких значений J для каждого изотополога был использован подход, основанный на оценке эффективности уширения [81]. Отношения уширения сторонним газом к уширению воздухом были определены для линий с известными коэффициентами уширения (калибровочные линии) и предполагались одинаковыми для всех переходов (рис. 3.17). Интенсивность линий учитывалась в качестве весовых коэффициентов для соответствующих коэффициентов уширения линий в процедуре усреднения.

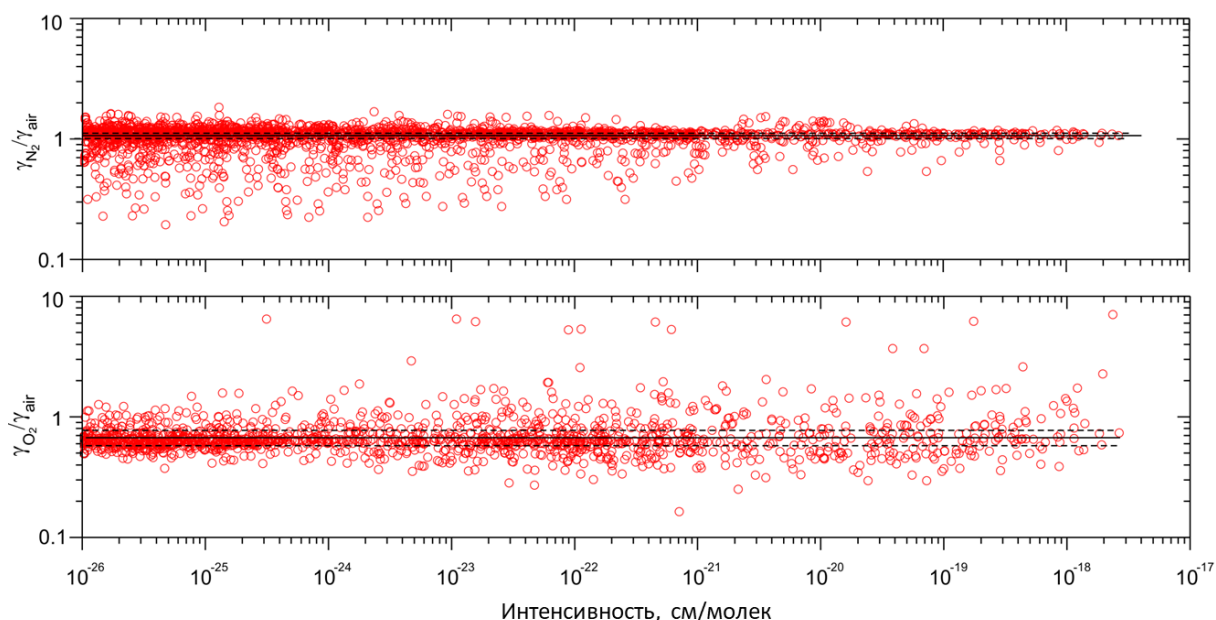


Рисунок 3.17 - отношение коэффициентов уширения давлением азота (верхняя панель) и кислорода (нижняя панель) к коэффициенту уширения воздухом в зависимости от интенсивности линий. Черные сплошные и пунктирные линии обозначают определенные средневзвешенные значения отношения и его неопределенности.

Результирующие отношения равны 1.064(57) и 0.67(10) для N_2 - и O_2 -уширения соответственно. Так как отношение давлений кислорода и азота в атмосфере $O_2/N_2 = 21/79$, коэффициент уширения воздухом может быть вычислен как $\gamma_{\text{воздух}} = 0.79 \cdot \gamma_{N_2} + 0.21 \cdot \gamma_{O_2} = 0.67(10) \cdot 0.21 + 1.064(57) \cdot 0.79 = 0.98(7)$. Близость результата к единице говорит о согласованности данных. Таким же образом проверялась согласованность коэффициентов уширения для всех калибровочных линий. Средневзвешенное значение $0.79 \cdot \gamma_{N_2} + 0.21 \cdot \gamma_{O_2}$ составило 0.971(43) (см рисунок 3.18). Отклонение от единицы составляет менее 10% для большинства линий, но для некоторых из них оно увеличивается до 50%. Эти отклонения указывают на необходимость точного вычисления соответствующих коэффициентов уширения.

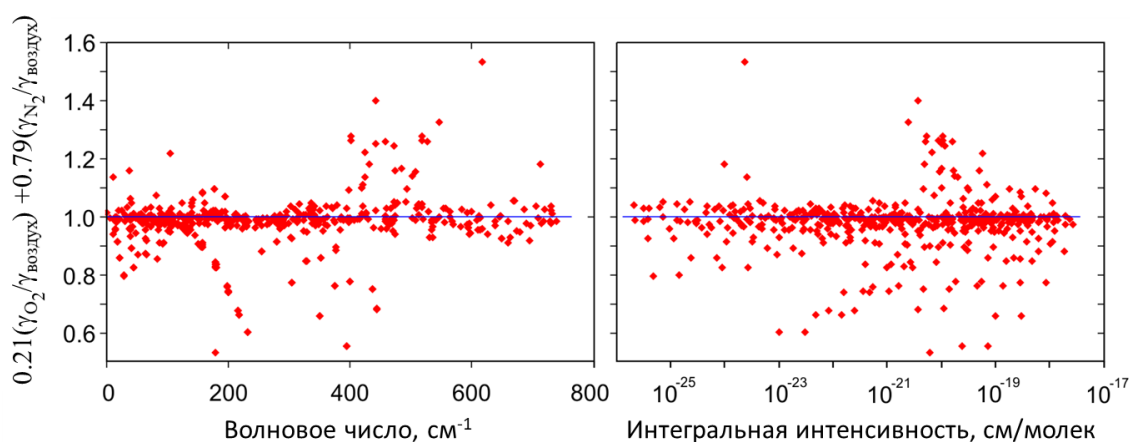


Рисунок 3.18 - Значение $0.21(\gamma_{O_2}/\gamma_{\text{воздух}}) + 0.79(\gamma_{N_2}/\gamma_{\text{воздух}})$ для всех калибровочных линий (точки) и его среднее значение (линии) в зависимости от частоты на левой панели и от интенсивности на правой панели.

Результаты расчетов MCRB были обновлены в [180]. В дополнительных материалах [180] представлен список линий в формате HITRAN, включающий коэффициенты уширения линий водяного пара давлением азота. Он был использован для моделирования резонансного спектра влажного азота в ближнем ИК диапазоне без каких-либо дополнений. Коэффициенты уширения давлением кислорода для каждой резонансной линии водяного пара были рассчитаны с использованием уравнения $\gamma_{\text{воздух}} = 0.79 \cdot \gamma_{N_2} + 0.21 \gamma_{O_2}$ с использованием $\gamma_{\text{воздух}}$ и γ_{N_2} из HITRAN2020 [8] и [180] соответственно.

3.3.3. Составляющие полного поглощения N_2 , O_2 и воздуха

В случае влажных азота, кислорода и воздуха полное поглощение состоит из поглощения сухого газа $\alpha_{dry\ gas}$ и поглощения, связанного с влажностью α_{wet} . Как было рассмотрено в пункте 1.1.2.2, для сухого азота, сухого кислорода и сухого воздуха стабильные

димеры и электродипольные резонансные линии мономеров практически отсутствуют в выбранных экспериментальных условиях (магнитодипольные линии O_2 значительно слабее линий мономера воды в обоих рассматриваемых частотных диапазонах). Вклады линий примесных газов (CO_2 , NH_3) в сухом воздухе пренебрежимо малы на частотах, выбранных для измерения континуума.

В дальнем ИК диапазоне записи поглощения в сухих газах (те же спектры, что использовались для анализа базовой линии в разделе 1.2.1.3) позволяют оценить, что $\alpha_{dry\ gas}$ находится в пределах 1.5% от наблюдаемого поглощения вблизи максимума вращательной полосы водяного пара при давлениях, рассмотренных в данной работе (таблица 3.1), что находится в пределах экспериментального шума во всем рассматриваемом частотном диапазоне. Однако даже небольшой вклад СИП учитывается автоматически, так как эталонные спектры регистрируются с использованием того же сухого газа при том же давлении, что и спектр влажного газа.

На рисунке 3.19 показаны составляющие α_{total} в ближнем ИК диапазоне для N_2 , O_2 и воздуха. $\alpha_{dry\ gas}$ (СИП, рэлеевское рассеяние α_R и возможный вклад механических потерь из-за изменения юстировки резонатора при повышении давления) и α_{wet} (резонансные линии, собственный и сторонний континуум) показаны на левой и правой панелях вместе с типичными зависимостями от давления. В этом диапазоне частот наблюдаемое поглощение влажного кислорода значительно больше, чем для азота и воздуха, из-за вклада полосы СИП с центром около 7900 см^{-1} [181]. Также в ближнем ИК диапазоне заметный вклад в общее поглощение вносит рэлеевское рассеяние. Оно было рассчитано на основе значений показателя преломления, приведенных в [182]. Рэлеевское рассеяние линейно зависит от давления, а его вклад делает полную зависимость поглощения от квадрата давления нелинейной.

Поглощение сухого газа регистрировалось дополнительно и использовалось в качестве базовых линий в ближнем ИК диапазоне по аналогии с эталонными спектрами в дальнем ИК диапазоне, чтобы учесть вклады сухого континуума и рэлеевского рассеяния. После вычитания рэлеевского рассеяния наблюдается физически обоснованная квадратичная зависимость поглощения от давления, так как концентрация водяного пара поддерживается постоянной и, следовательно, пропорциональной общему давлению.

Несмотря на то, что экспериментальные условия и положения микроокон были выбраны таким образом, чтобы максимизировать измеряемый сторонний континуум, вклад резонансных линий в наблюдаемое поглощение превышает 50% в обоих частотных диапазонах. Вклад собственного континуума водяного пара в полное поглощение относительно невелик (около 10% вблизи максимума континуума в дальнем ИК диапазоне и менее 5% в ближнем ИК диапазоне). Правая панель рисунка 3.19 показывает, что в ближнем ИК диапазоне измеряемый

сторонний континуум очень мал (в пределах 15% от полного поглощения для воздуха и азота и менее 1.5% для кислорода), что затрудняет измерения и обработку данных и приводит к высокой неопределенности полученных сечений стороннего континуума (см. разделы 3.3.4.2 и 3.4).

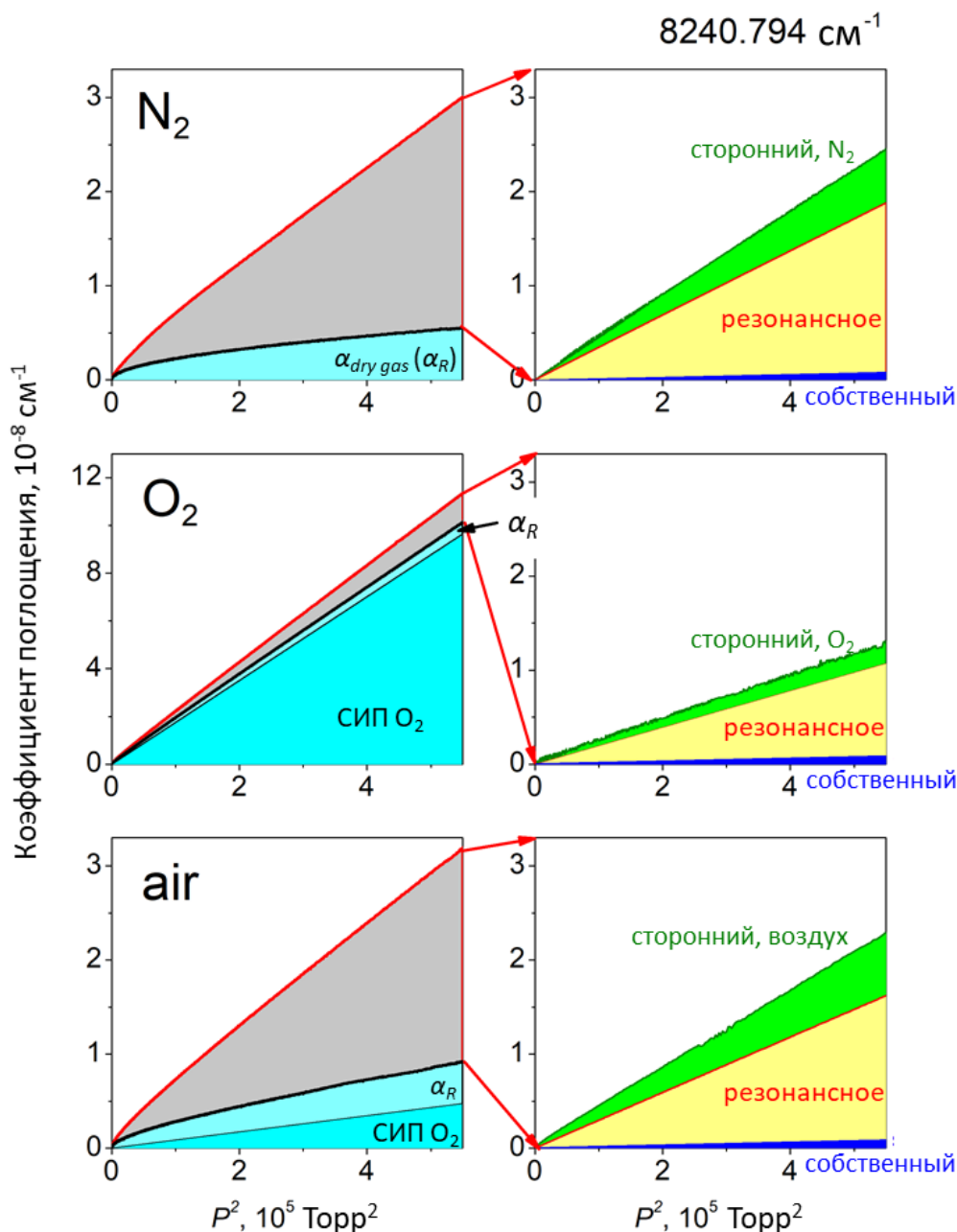


Рисунок 3.19 – составляющие полного поглощения в зависимости от квадрата давления на частоте 8240.794 cm^{-1} для сухих (черные линии на левой панели) и влажных (красные линии на левой панели) газов. Поглощение, связанное с влажностью (серая область на левой панели и правые панели) вычислялось как разность поглощения сухого и влажного газа. Оно включает в себя вклады резонансного спектра (желтая область), а также собственного и стороннего континуума (синяя и зеленая области, соответственно).

3.3.4. Определение сечений поглощения стороннего континуума

3.3.4.1. Дальний инфракрасный диапазон (50-500 cm^{-1})

В каждом из выбранных микроокон континуум рассчитывался как разность между поглощением, наблюдаемым в эксперименте, и резонансным спектром, смоделированным с помощью выражений (1.7-1.9). На рисунке 3.20 приведены типичные примеры зависимостей континуума от давления для напуска и откачки газа на верхней и нижней панелях соответственно.

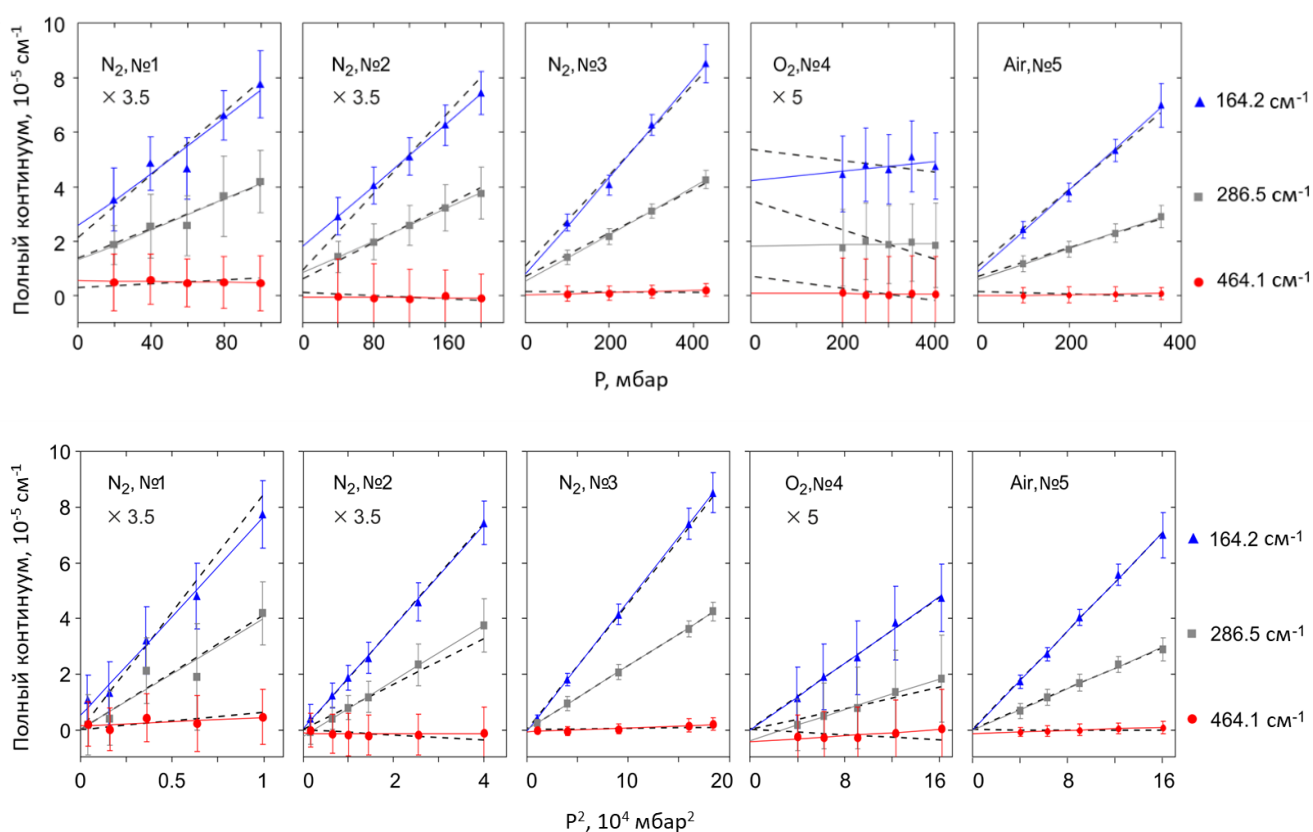


Рисунок 3.20 - зависимость континуума от давления для $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ и H_2O -воздуха для трех типичных микроокон в дальнем ИК диапазоне для увеличения давления (верхняя панель) и его уменьшения (нижняя панель). Столбцы погрешности соответствуют стандартному шумовому отклонению сигнала от его среднего значения в пределах микроокна. Сплошные и пунктирные прямые соответствуют аппроксимации данных линейной функции с эмпирическим поправочным членом $\Delta\alpha$ и без него (см. далее в тексте).

Независимость концентрации воды и сторонних газов при напуске газа приводит к линейной зависимости полного континуума от давления. Поскольку давление воды является постоянным (см. раздел 3.3.1), собственный континуум не изменяется при увеличении полного

давления и соответствует экстраполяции наблюдаемой зависимости континуума от давления на нулевое давление. Полученные таким образом сечения собственного континуума согласуются в пределах 3σ погрешности с последними измерениями [29] в чистом водяном паре (рисунок 3.21). Это подтверждает правильность использованного подхода и позволяет использовать более точные C_S [29] для поиска стороннего континуума.

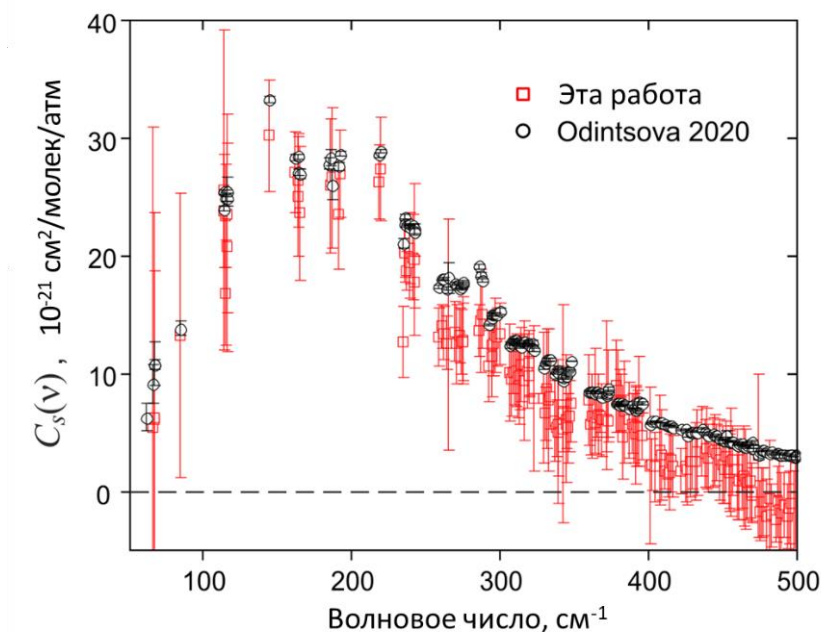


Рисунок 3.21 - Сечение собственного континуума водяного пара, усредненное по всем данным, полученным в этой работе, (открытые красные квадраты) и аналогичные данные из [29] (открытые черные круги).

Сторонний континуум вычислялся с помощью следующей формулы:

$$\begin{aligned} \alpha_{for}(\nu, P) &= \alpha_{cont}(\nu, P) - C_S^{[29]} P_{H_2O}^2 / kT = \\ &= \Delta\alpha(\nu) + C_f P_{H_2O} P_{foreign} / kT, \end{aligned} \quad (3.1)$$

где $\Delta\alpha$ – эмпирическая константа для учета рассмотренных в разделе 1.2.1.3 вариаций базовой линии. Ее влияние на обработку данных отражается в разнице между сплошными и пунктирными прямыми на рисунке 3.20, соответствующими аппроксимациям с $\Delta\alpha$ и без нее. Обе линии проходят в пределах погрешностей экспериментальных точек, но поправка улучшает среднеквадратичное отклонение аппроксимации в 3 раза. В экспериментальных условиях, выбранных в данной работе, величина коррекции составляет от 1% до 10 % от полного континуума.

Для данных для откачки газа постоянная величина $P_{H_2O} / P_{foreign}$ (1-15% в зависимости от номера серии) приводит к линейной зависимости континуума от квадрата полного давления:

$$\alpha_{cont}(\nu, P) = \Delta\alpha(\nu) + \frac{\beta(\nu)P^2}{kT}, \quad (3.2)$$

$$\beta(\nu) = C_s^{[29]} \left(\frac{P_{H_2O}}{P} \right)^2 + C_f \left(\frac{P_{H_2O}}{P} \right) \left(1 - \frac{P_{H_2O}}{P} \right), \quad (3.3)$$

где $\Delta\alpha$ соответствует вариациям базовой линии. Сечения стороннего континуума C_f были рассчитаны по значениям β , полученным из линейной аппроксимации зависимостей полного континуума $\alpha_{cont}(\nu, P)$ от P^2 с использованием C_s из [29].

Согласованность результатов определения стороннего континуума, полученных при увеличении и уменьшении полного давления, проиллюстрирована на рисунке 3.22. Большая погрешность измерений данных, зарегистрированных с использованием глобара в качестве источника излучения (серия 1 из таблицы 3.4), объясняется меньшей мощностью излучения источника в сравнении с синхротроном (рис. 1.4), а в серии 2 меньшим давлением водяного пара (таблица 3.4). В обоих случаях это приводит к уменьшению отношения сигнал/шум по сравнению с другими сериями. Наличие периодических вариаций на высоких частотах для серий 3 и 4 указывает на несовершенную коррекцию базовой линии с $\Delta\alpha$, так как она учитывает изменение базовой линии не для каждого давления, а в среднем. Согласие в пределах погрешности между данными для увеличения и уменьшения давления позволяет проводить их усреднение для дальнейшего использования и сравнения с литературой.

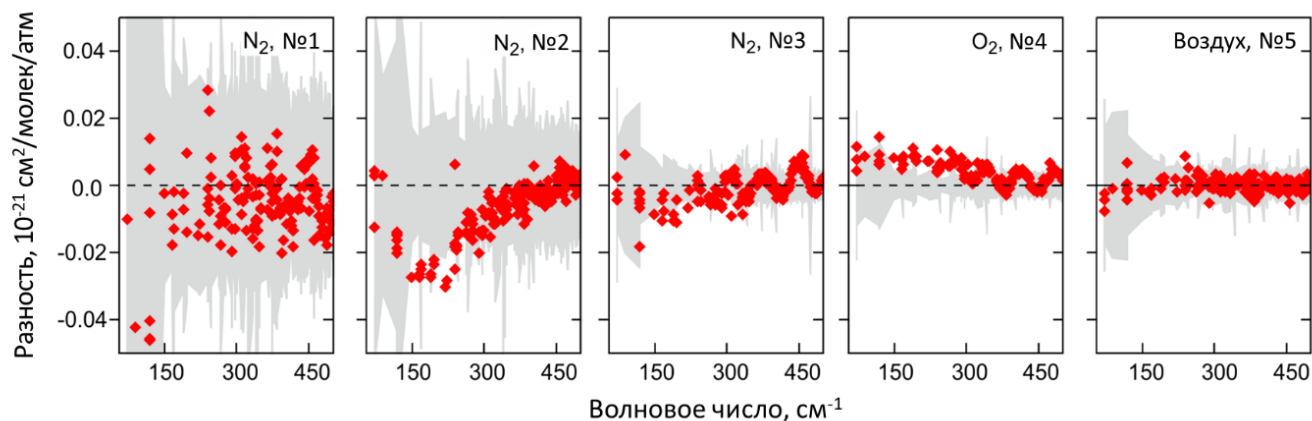


Рисунок 3.22 - разность между полученными значениями C_f для напуска и откачки газа. Серые области представляют $\pm 1\sigma$ погрешность двух наборов данных.

На рисунке 3.23 показана согласованность стороннего континуума H_2O-N_2 , полученного из разных экспериментальных серий (см. таблицу 3.4). Результатом определения стороннего континуума H_2O-N_2 стало усреднение этих данных.

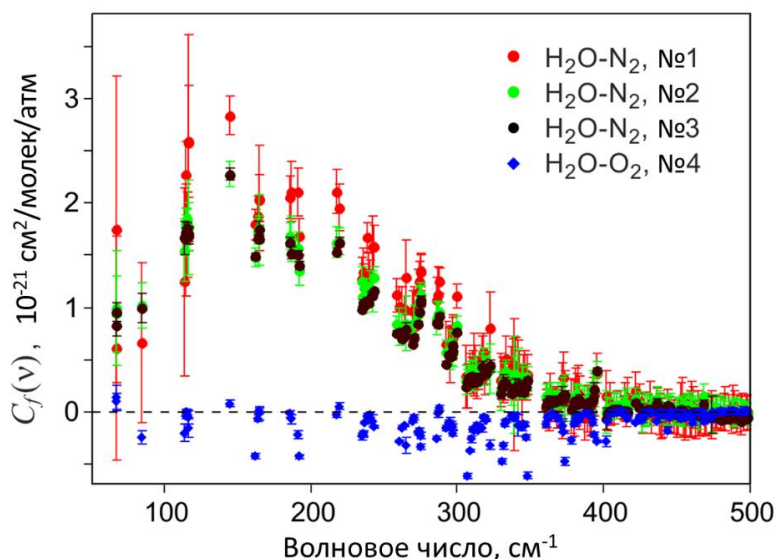


Рисунок 3.23 - сечения стороннего континуума $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ (серии №1-3) и $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ (серия №4), усредненные по данным для напуска и откачки газа. Погрешности соответствуют суммарной 1σ неопределенности двух наборов данных

Сторонний континуум $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ оказался слишком мал для определения (рисунок 3.23). Он примерно на порядок меньше, чем сторонний континуум $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$. Совпадение между данными для увеличения и уменьшения давления (рисунок 3.22) в несколько раз лучше, чем амплитуда флуктуаций величины континуума между микроокнами, что указывает на то, что и большой разброс точек, и отрицательные значения континуума обусловлены неопределенностями коэффициентов уширения линий H_2O .

На рисунке 3.24 представлены результаты определения сечения стороннего континуума воздуха вместе с усредненными сечениями N_2 -континуума (умноженными на 0.78 с учетом концентрации N_2 в воздухе). Продемонстрировано хорошее количественное согласие между этими двумя наборами данных. Следует отметить, что подставка под резонансными линиями (см. Раздел 1.1.3 и рисунок 1.5) относится к резонансному поглощению водяного пара, а не к континууму, как это принято в MT_CKD (по аналогии с собственным континуумом в дальнем ИК диапазоне). Для корректного сравнения из MT_CKD был вычтен вклад этой подставки, что привело к появлению острых пиков из-за обрезания крыльев линий. На момент выполнения анализа была доступна версия MT_CKD-3.2. Текущая версия модели (4.1) совпадает с версией 3.2 для стороннего континуума.

Полученные сечения стороннего континуума доступны в приложении к [A3].

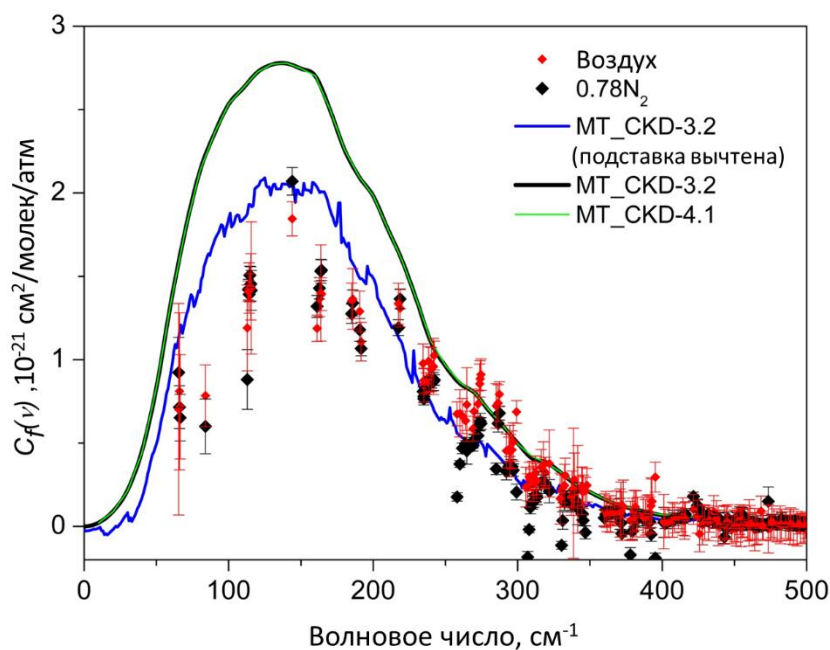


Рисунок 3.24. – сечения стороннего континуума для смесей H_2O -воздух (красные ромбы) и H_2O - N_2 (черные ромбы, умножен на 0.78), полученные в этой работе. Синяя сплошная линия – модель MT_CKD-3.2 с вычитенной подставкой (подробнее см. текст). Черные и зеленые линии соответствуют неизменным данным MT_CKD-3.2 и MT_CKD-4.1.

3.3.4.2. Ближний инфракрасный диапазон ($8100\text{-}8600\text{ см}^{-1}$)

Сторонний континуум был получен после вычитания вкладов резонансных линий воды и собственного континуума из поглощения, связанного с влажностью (рисунок 3.19). Несмотря на то, что континуум был получен в микроокнах в экспериментальных условиях, оптимальных для его измерений, вклад резонансных линий превышает 50% во всех выбранных микроокнах. Сторонний континуум очень мал и сильно зависит от неопределенности давления и неточностей параметров резонансных линий.

Ожидаемая линейная зависимость стороннего континуума от квадрата полного давления (так как концентрация водяного пара была пропорциональна полному давлению) наблюдается для всех рассматриваемых газов. Типичные примеры показаны на рисунке 3.25 (данные для напуска и откачки наложены друг на друга и показаны одним и тем же цветом). Сечения стороннего континуума были получены как коэффициенты линейной аппроксимации зависимостей от давления с помощью уравнения (1.16).

На рисунке 3.26 показаны полученные сечения стороннего континуума. Погрешности на рисунке соответствуют экспериментальному шуму, погрешности линейной аппроксимации и неопределенности (скорректированного) парциального давления воды (около 3%) (см. раздел

3.4). Следует отметить, что упомянутая выше коррекция парциального давления водяного пара оказывает сильное влияние на получаемые значения C_f . Без нее значения стороннего континуума был бы меньше в 2-3 раза, а в кислороде стал бы слишком слабым, чтобы его можно было оценить.

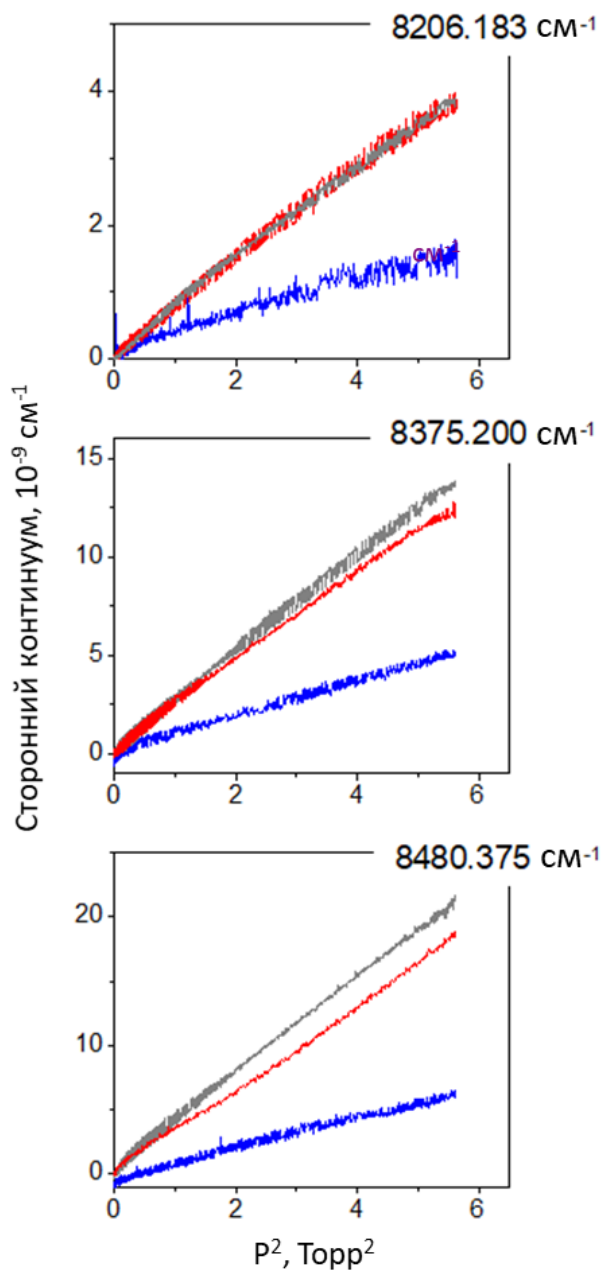


Рисунок 3.25 - зависимости стороннего континуума от квадрата полного давления для напуска и откачки газа для трех типичных микроокон. Серые, синие и красные линии соответствуют влажным N_2 , O_2 и воздуху, соответственно.

Полученные сечения стороннего континуума представлены в таблице 3.5 (аналог таблицы 1 из [A8]) вместе с их неопределенностями, связанными с экспериментом и с

неопределенностями параметров резонансных линий, а также вкладом резонансного спектра в поглощение, связанное с влажностью.

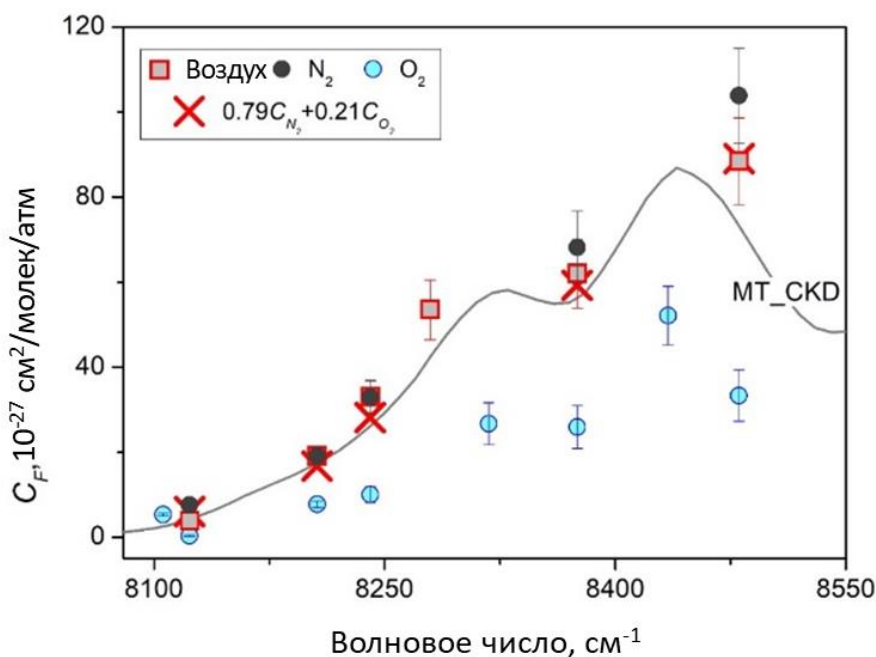


Рисунок 3.26 - C_f для N_2 (черные точки), O_2 (синие точки) и воздуха (красные квадраты), в сравнении с моделью MT_CKD-4.1 для воздуха. Красные кресты соответствуют значениям C_{air} , полученным из $C_{air} = 0.79C_{N_2} + 0.21C_{O_2}$.

Table 3.5 - сечения стороннего континуума (C_F) в диапазоне частот 8100-8500 cm^{-1} .									
Частота, cm^{-1}	C_F $10^{-27} cm^2 молекула^{-1} атм^{-1}$			Вклад резонансного поглощения, %			Неопределенность из-за резонансного спектра, $10^{-27} cm^2 молекула^{-1} атм^{-1}$		
	N_2	O_2	воздух	N_2	O_2	воздух	N_2	O_2	воздух
8105.865	-	5.3(3)	-	-	49.6	-	-	2.1	-
8123.155	7.6(1.1)	0.3(2)	3.8(9)	68.6	82.6	77.0	2.3	3.8	4.4
8206.183	19(2)	7.7(8)	19.1(1.9)	63.1	67.2	61.3	4.1	6.3	7.6
8240.794	33(4)	10.1(1.9)	33.0(3.7)	69.8	77.7	67.6	8.8	14.2	16.9
8279.585	-	-	53.5(7.0)	-	-	72.4	-	-	34.3
8317.615	-	26.7(4.7)	-	-	76.1	-	-	32.3	-
8375.200	68.2(8.5)	25.9(5.1)	62.0(8.0)	71.4	78.0	71.8	14.3	33.8	32.3
8434.240	-	52.1(6.9)	-	-	68.8	-	-	40.2	-
8480.505	104(11)	33.3(6)	88.4(10.0)	66.5	74.2	67.8	12.9	37.5	42.0

3.3.5. Обсуждение и сравнение с литературой

Сторонний континуум водяного пара в атмосфере Земли в основном обусловлен столкновениями молекул воды с азотом (78.084 %), кислородом (20.95 %) и аргоном (0.934 %):

$$\begin{aligned} \alpha_{H_2O-air} &= C_{H_2O-air} \frac{P_{H_2O} P_{air}}{kT} = \\ &= C_{H_2O-N_2} \frac{P_{H_2O} P_{N_2}}{kT} + C_{H_2O-O_2} \frac{P_{H_2O} P_{O_2}}{kT} + C_{H_2O-Ar} \frac{P_{H_2O} P_{Ar}}{kT} \end{aligned} \quad (3.4)$$

где C_{H_2O-air} , $C_{H_2O-N_2}$, $C_{H_2O-O_2}$ и C_{H_2O-Ar} – соответствующие сечения континуума.

Ожидается, что вклад пар H_2O-Ar в атмосферный континуум будет незначительным из-за малой концентрации аргона и того, что из-за сферически симметричной структуры молекул аргона при их столкновениях с H_2O индуцируется меньший дополнительный дипольный момент, чем при столкновениях N_2-H_2O и O_2-H_2O . Это подтверждается тем фактом, что сечение континуума H_2O-Ar в несколько раз меньше, чем сечение H_2O-N_2 на частоте 239 ГГц, согласно измерениям [83]. С учетом концентрации газов в воздухе, это приводит к соотношению

$$C_{H_2O-air} = 0.78C_{H_2O-N_2} + 0.21C_{H_2O-O_2} \quad (3.5)$$

На рисунке 3.26 показано хорошее совпадение между измеренными значениями C_{H_2O-air} и значениями, рассчитанными с помощью уравнения (3.5), в ближнем ИК диапазоне. В дальнем ИК диапазоне континуум H_2O-O_2 намного слабее, чем континуум H_2O-N_2 . Уравнение 3.5 можно упростить до

$$C_{H_2O-air} = 0.78C_{H_2O-N_2} \quad (3.6)$$

На рисунке 3.24 показано хорошее согласие между измеренным C_{H_2O-air} и $C_{H_2O-N_2}$ с учетом этого соотношения. Отклонения, наиболее заметные в диапазоне от 250 до 400 cm^{-1} , связаны с неточностью параметров резонансных линий, в основном коэффициентов их уширения давлениями сторонних газов (см. обсуждение в разделе 3.4.2). Согласованность измерений для разных сторонних газов в обоих диапазонах частот говорит о высоком качестве полученных результатов.

При интерпретации континуума водяного пара как поглощения дальних крыльев линий ожидается, что отношение $C_{H_2O-N_2}$ и $C_{H_2O-O_2}$ будет таким же, как для соответствующих коэффициентами уширения. Коэффициенты уширения водяного пара давлением кислорода в среднем на 30% меньше, чем для азота, что согласуется с разницей в величинах азотного и кислородного стороннего континуума в ближнем ИК диапазоне (рисунок 3.26). В дальнем ИК диапазоне это не так, возможно, из-за вклада гетеродимеров в сторонний континуум [102].

Для сравнения с литературными данными в дальнем ИК диапазоне использовалось средневзвешенное значение определенных в этой работе $0.78C_{H_2O-N_2}$ и C_{H_2O-air} . Кроме того, все предыдущие измерения в азоте были пересчитаны к воздуху с использованием уравнения

(3.6). На рисунке 3.27 показано в целом хорошее согласие представленных сечений стороннего континуума в дальнем ИК диапазоне с предыдущими измерениями в верхнем [183] ($350\text{--}500\text{ см}^{-1}$) и нижнем [85, 87] ($22\text{--}84\text{ см}^{-1}$) крыльях полосы.

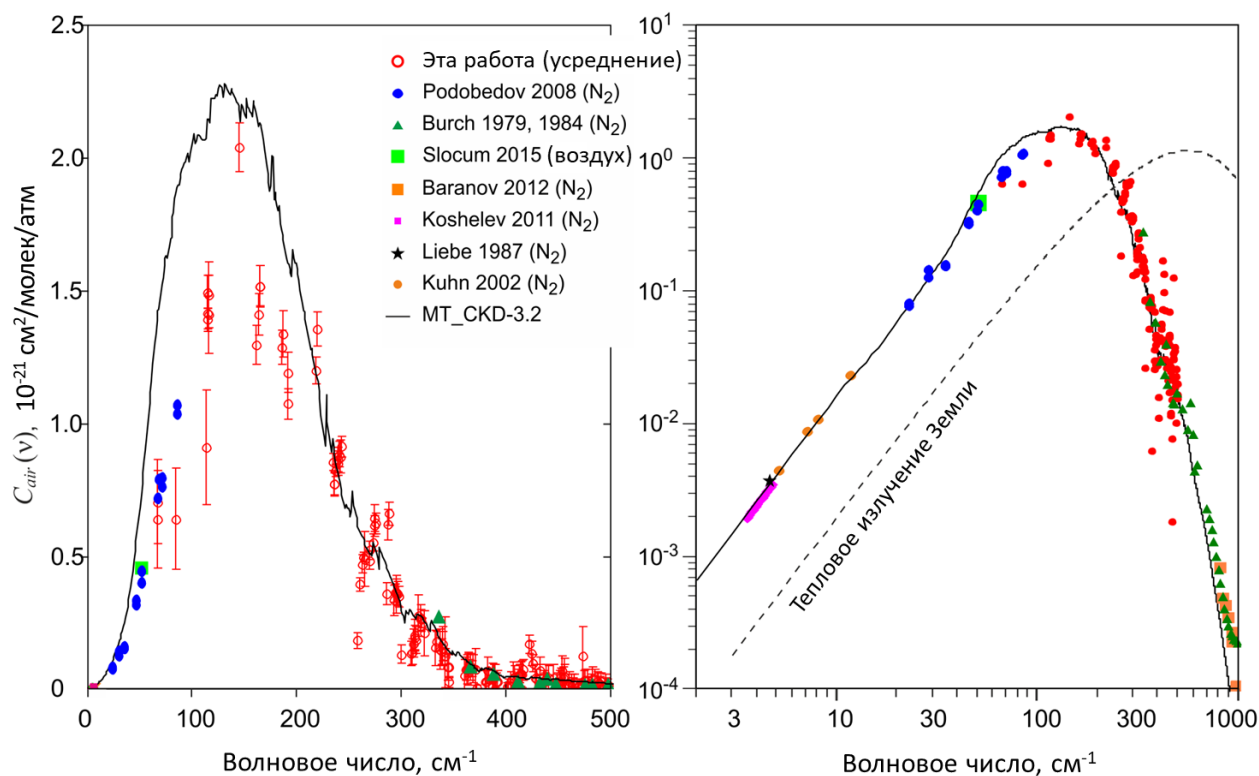


Рисунок 3.27. - сравнение результатов данной работы с литературными лабораторными данными по сечениям стороннего континуума H_2O -воздух при 296 К в линейном (слева) и логарифмическом (справа) масштабах. Пунктирная кривая на правой панели — это формула Планка для теплового излучения Земли (в условных единицах).

Единственными измерениями стороннего континуума в ближнем ИК диапазоне частот - высокотемпературные данные CAVIAR [99]. Принимая во внимание тот факт, что температурная зависимость стороннего континуума очень слаба [99], результаты этой работы согласуются с предшествующими измерениями по порядку величины (рисунок 3.28). Большие погрешности CAVIAR (порядка 100%) не позволяют провести качественное сравнение.

Сравнение экспериментальных и расчетных значений C_{air} с моделью MT_CKD показывает в целом хорошее согласие в обоих частотных диапазонах, хотя модель несколько переоценивает континуум (рисунок 3.27) вблизи максимума вращательной полосы H_2O ($60\text{--}200\text{ см}^{-1}$), где предыдущие экспериментальные данные отсутствовали. В ближнем ИК диапазоне частотная зависимость согласуется с двумя максимумами модели MT_CKD ($C_{\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2}$ на рисунке 3.26).

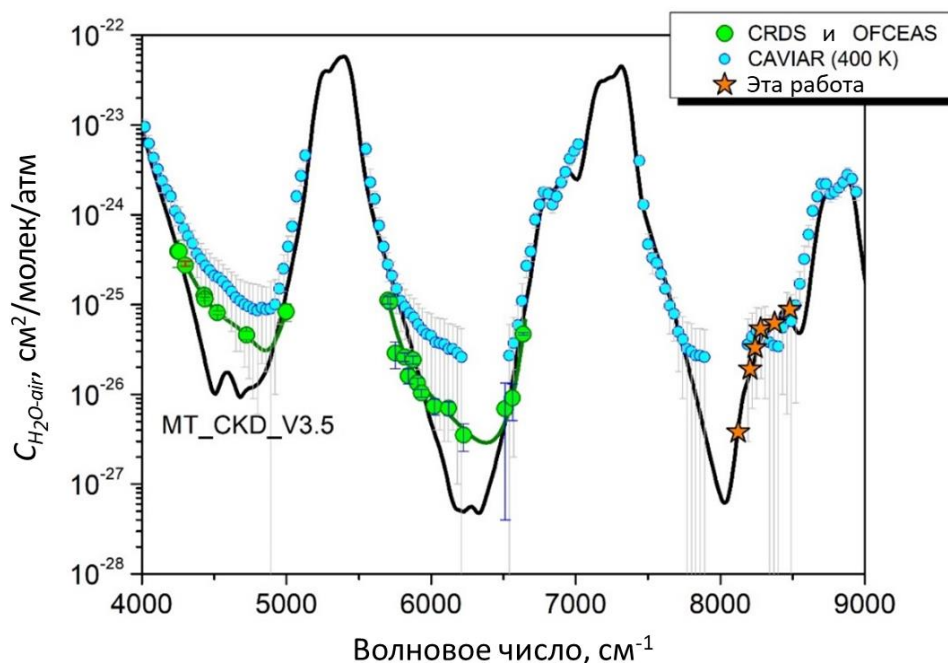


Рисунок 3.28. - сечениям стороннего континуума H_2O -воздух между 4000 и 9000 cm^{-1} , полученные в данной работе и из [110, 112, 119] (CRDS и OFCEAS), в сравнении с моделью MT_CKD-3.5. Экспериментальные значения CAVIAR [99] получены при 400 К, остальные данные относятся к комнатной температуре.

3.4. Анализ погрешностей сечений поглощения континуума

Несмотря на существенную разницу между установками CRDS и FTS и разницу в деталях обработки данных, в обоих частотных диапазонах точность определенных в ходе работы сечений континуума ограничена следующими факторами:

- Шум детектора
- Стабильность базовой линии
- Стабильность температуры и давления газа во время измерений
- Метод обработки данных
- Корректность модели резонансного спектра, включая форму линии и точность ее параметров
- Подход к моделированию дальних крыльев

Пункты а-с могут быть отнесены к «технической» стороне и обсуждаются в разделе 3.4.1. Точки d-f, относящиеся к анализу данных и моделированию резонансного спектра, рассмотрены в разделе 3.4.2.

3.4.1. Погрешности, связанные с экспериментом

В микроокнах прозрачности, где измерялся континуум, на фоне малого поглощения становится заметным экспериментальный шум, особенно при низких давлениях. Вариации базовой линии не были выявлены нигде, за исключением измерений стороннего континуума в дальнем ИК диапазоне (см. раздел 1.2.1.3). Эти вариации учитывались введением эмпирической поправки $\Delta\alpha$ (уравнения 3.1 и 3.2) и не влияли на результирующее значение сечений стороннего континуума. Таким образом, экспериментальный шум определяется шумом детектора в обоих частотных диапазонах.

В дальнем ИК диапазоне величина шума отражена на рисунках 3.8 и 3.20 для чистого водяного пара и газовых смесей, где построенные погрешности соответствуют уровню шума в микроокнах. Как для собственного, так и стороннего континуума в дальнем ИК диапазоне экспериментальный шум является одним из основных источников неопределенности. В ближнем ИК диапазоне в записанных зависимостях поглощения от давления (рисунки 3.10, 3.19, 3.25) уровень шума на порядки ниже уровня поглощения даже при малой величине стороннего континуума (рисунок 3.25).

Кроме того, неопределенность континуума может возникать из-за отклонений от квадратичной зависимости континуума от давления (1.16). В дальнем ИК диапазоне использование $\Delta\alpha$ также улучшает соответствие экспериментальных данных ожидаемым зависимостям от давления (рисунки 3.8 и 3.20).

Потенциально заметное систематическое влияние на сечения континуума могут оказывать неопределенности давления и температуры, особенно в случае стороннего континуума, поскольку датчики давления измеряют полное давление газовой смеси, а влажность газа в ячейке спектрометра отдельно не измерялась. Температура была стабильной во время всех записей спектров в пределах 1 К, и неопределенность, связанная с температурой, пренебрежимо мала. Применяемые барометры имеют точность 0.25% показаний для обоих спектральных диапазонов (см. 1.2.1.1 и 1.2.2). Неопределенность, связанная с давлением, также считается небольшой для измерений собственного континуума и стороннего континуума в дальнем ИК диапазоне, что подтверждает совпадение ожидаемого давления водяного пара с давлением, определенным спектроскопически по записанным спектрам.

При измерениях стороннего континуума в ближнем ИК диапазоне парциальное давление водяного пара в ячейке было примерно на 15% меньше заданного значения (рисунок 3.16). Несмотря на высокое отношение сигнал/шум регистрируемых спектров и тщательный анализ около двадцати записей поглощения резонансных линий водяного пара, сильное уширение

линий при высоком давлении затрудняет точное определение интегральных интенсивностей. Это приводит к неопределенности применяемой коррекции давления около 3%, хотя влияние этой коррекции давления на наблюдаемый континуум было значительно сильнее. Это учитывалось при расчете погрешности C_f .

3.4.2. Погрешность, связанная с параметрами резонансного спектра

В обоих диапазонах частот резонансный спектр водяного пара составляет значительную долю от наблюдаемого поглощения. Это приводит к погрешности определения континуума, связанной с неточностью параметров резонансных линий, которая оказалась сопоставимой или даже превышающей погрешности, связанные с экспериментом. Последнее относится к H_2O континууму в ближнем ИК диапазоне, где экспериментальные неопределенности C_S составляют менее 1%, а неопределенности, обусловленные параметрами резонансных линий, составляют десятки процентов (C_S построены с полными погрешностями на рисунке 3.11 и только с экспериментальными неопределенностями на рисунке 3.13).

Интегральное поглощение резонансных линий можно грубо оценить как произведение ширины линии на коэффициент поглощения в максимуме линии. Величина континуума в основном зависит от интегральной интенсивности линий, коэффициентов самоуширения и уширения воздухом линий в соответствующем спектральном диапазоне. Увеличение каждого из этих параметров приводит к уменьшению континуума и наоборот. Неопределенность, связанная с ними, может быть оценена с помощью кодов ошибок, предоставленных HITRAN. На рисунке 3.27 показаны параметры HITRAN2020 разными цветами в зависимости от соответствующего им кода ошибки HITRAN. В обоих частотных диапазонах точность интенсивностей линий выше, чем коэффициентов уширения. Неопределенность интенсивностей, представленная в HITRAN, находится в пределах 2-5% в дальнем ИК диапазоне и 5-10% в ближнем ИК диапазоне для большинства линий, в то время как неопределенность коэффициентов уширения составляет от 10 до 20% для большинства линий. Неопределенности коэффициентов N_2 -уширения были взяты из [179, 180]. Они в 2-3 раза меньше, чем для коэффициентов уширения воздухом HITRAN (которые основаны на [180]). Это указывает на то, что коды ошибок HITRAN очень консервативны. Неопределенности коэффициентов уширения O_2 были взяты из [178] для дальнего ИК диапазона и вычислены из неопределенностей коэффициентов N_2 -уширения и уширения воздухом так же, как и для расчета коэффициентов уширения O_2 ($\gamma_{air} = 0.79\gamma_{N_2} + 0.21\gamma_{O_2}$) для ближнего ИК диапазона.

Неопределенности сечений континуума, связанные с параметрами резонансных линий, оценивались путем увеличения или уменьшения параметров всех линий одновременно в пределах их погрешностей. Такая процедура позволяет оценить их максимальное влияние на

континуум и показать чувствительность величины континуума к модели резонансного спектра. Вариации стороннего континуума в дальнем ИК диапазоне из-за изменения коэффициентов уширения линий водяного пара давлением воздуха в пределах неопределенностей HITRAN показаны на рисунке 3.28.

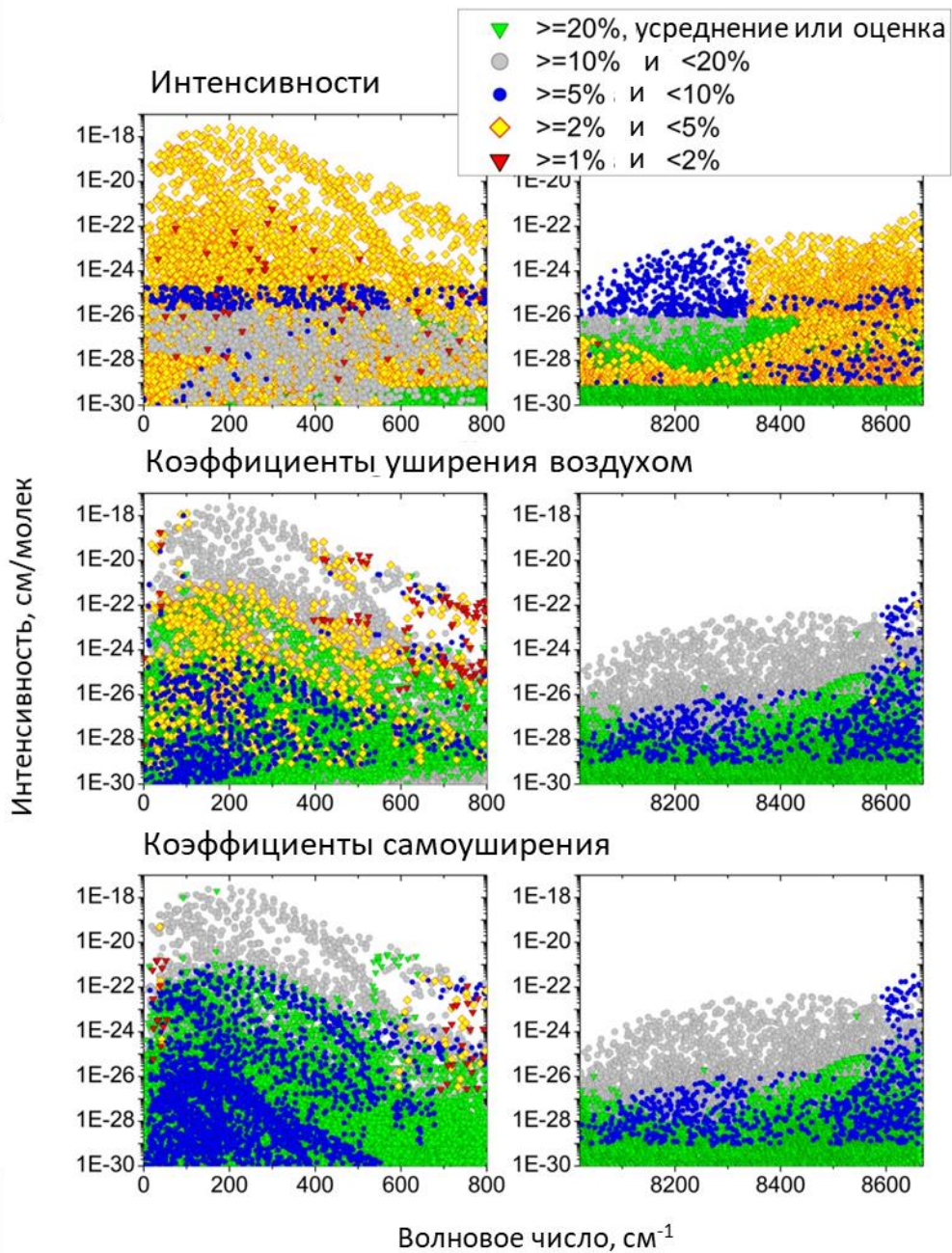


Рисунок 3.27. - обзор данных HITRAN2020 [8] для водяного пара в исследуемых частотных диапазонах с цветами, соответствующими погрешностям интенсивностей и коэффициентов самоуширения линии (левая и правая панели, соответственно).

Помимо сильного влияния на величину C_{air} , изменение параметров резонансных линий приводит к вариациям частотной зависимости континуума, делая ее менее гладкой (правая

панель рисунка 3.28). Это иллюстрирует влияние резонансного поглощения на континуум и указывает на то, что параметры линии HITRAN являются разумными, и еще раз подтверждает консервативность кодов ошибок HITRAN.

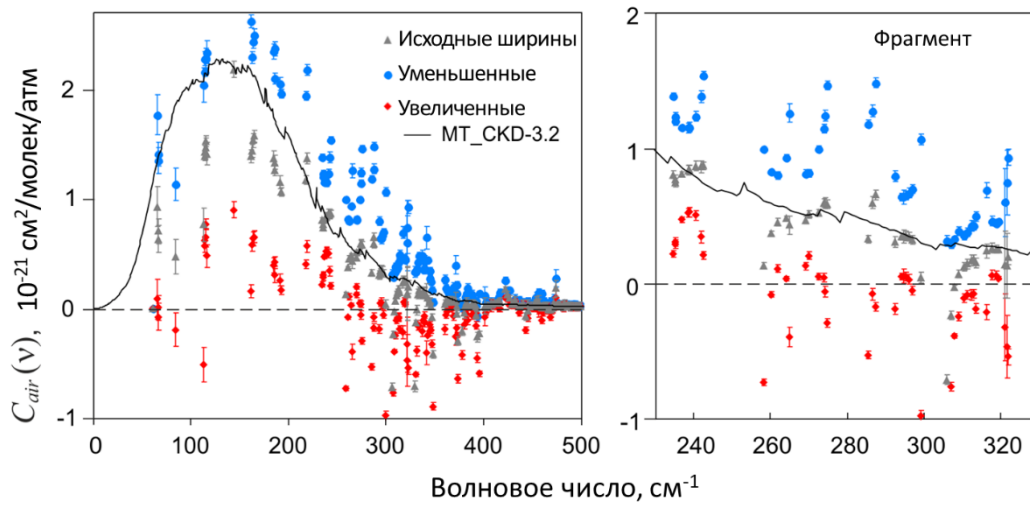


Рисунок 3.28. - C_{air} при номинальных (серые точки), минимальных (голубые точки) и максимальных (красные точки) значениях коэффициентов уширения воздухом всех линий водяного пара в пределах их заявленной неопределенности HITRAN. Погрешности C_{air} соответствуют 1σ экспериментальной неопределенности. Континуум MT_CKD-3.2 показан сплошной линией для сравнения.

В дальнем ИК диапазоне такая оценка дает неопределенность сечений собственного и стороннего континуума около 20% и около 80% соответственно, а в ближнем ИК - до 50% и более 100%.

Модель резонансного спектра (включая список линий, контур линии, его численные параметры и подход к моделированию крыльев линий) и данные о континууме должны быть согласованными, чтобы правильно воспроизводить полное поглощение. Измеренное в микроокнах поглощение хорошо воспроизводится моделью даже при коэффициентах континуума, полученных при чрезмерно завышенных или заниженных параметрах резонансного спектра (синие и красные точки на рисунке 3.28). Это проиллюстрировано на рисунке 3.29, где поглощение в микроокнах (точки) показано вместе с экспериментальными спектрами, записанными в SOLEIL (сплошные кривые, серия 5 из таблицы 3.4). Полное поглощение рассчитывалось с использованием уравнений. (1.7-1.9) для моделирования резонансного спектра, значений C_s из [29] и тремя наборами значений C_f , представленных черным, синим и красным символами на рисунке 3.28, каждый набор используется вместе с соответствующим списком линий. В каждом микроокне три соответствующих символа

сливаются в один в масштабе рисунка 3.29 и могут быть различимы только после значительного увеличения. Таким образом, изменение коэффициентов уширения в пределах их заданной неопределенности (около 20%) приводит к изменению величины рассчитанного полного поглощения в пределах 0.1% в рассматриваемых микроокнах во всем спектральном диапазоне 50-500 см^{-1} при условии использования согласованных с параметрами линий данных о континууме. Любое изменение в списке линий приведет к систематической ошибке в расчете общего поглощения, если коэффициенты континуума не будут пересмотрены.

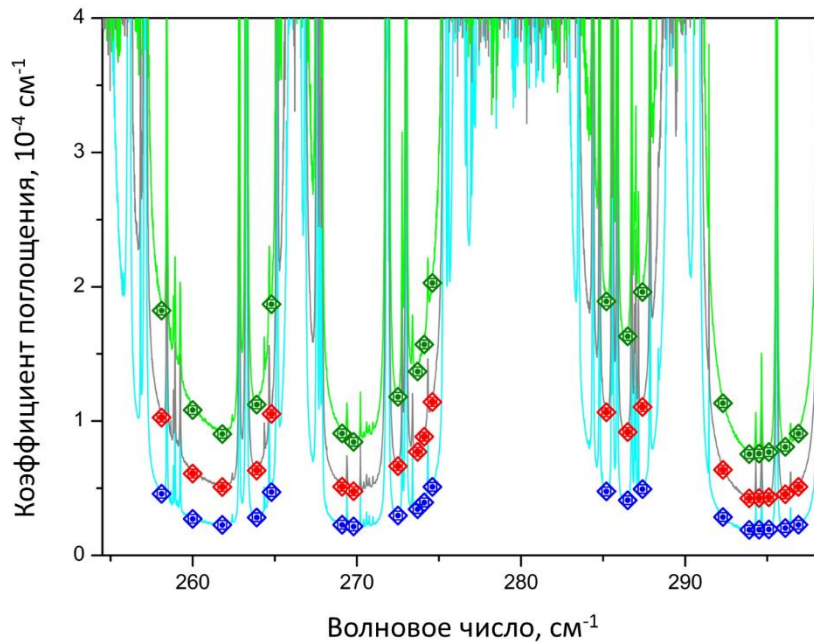


Рисунок 3.29 - фрагменты трех экспериментальных спектров поглощения влажного воздуха (сплошные линии, серия 5 из таблицы 3.4) и полного поглощения, рассчитанного в выбранных микроокнах на основе полученных коэффициентов континуума (символы).

3.5. О природе континуума водяного пара

Поглощение собственного континуума водяного пара (в рассматриваемых условиях) состоит из поглощения молекулярных парам (стабильных и метастабильных димеров, а вклад свободных пар пренебрежимо мал) и поглощения, связанного дальними крыльями резонансных линий H_2O (см. раздел 1.1.3). Наличие квантово-химического расчета спектра димера воды для дальнего ИК диапазона [51] позволяет попытаться разделить все эти компоненты и построить модель континуума. В настоящее время такой анализ в ближнем ИК диапазоне невозможен, но вклад поглощения димера воды в наблюдаемый континуум может быть выявлен на основе сравнения с моделью MT_CKD и расчета спектра колебательного обертона O - H димера воды [52] (см., например, [60]).

3.5.1 Моделирование собственного континуума в дальнем инфракрасном диапазоне

Для построения физически обоснованной модели поглощения континуума необходимо оценить вклады крыльев резонансных линий $W(T)$ и бимолекулярного поглощения, включающего, в соответствии с уравнением (1.14), спектры стабильных и метастабильных димеров ($BD(\nu, T)$ и $MD(\nu, T)$) вместе с их константами равновесия K_{BD} и K_{MD} . (Вклад свободных пар пренебрежимо мал, как обсуждалось в Разделе 1.1.2). Таким образом, сечение поглощения континуума $C_{self}^{calc}(\nu, T)$ (в $\text{см}^2 \text{молек}^{-1} \text{атм}^{-1}$) может быть смоделировано как

$$C_{self}^{calc}(\nu, T) = \alpha_{self} kT/P_{H_2O}^2 = K_{BD}BD(\nu, T) + K_{MD}MD(\nu, T) + W(\nu, T)/P_{H_2O}. \quad (3.7)$$

Расчеты из первых принципов спектра стабильного димера воды (BD) в диапазоне частот 0–600 см^{-1} представлены в [51]. Они подтверждены в работе [184] с более надежным молекулярно-динамическим подходом и экспериментальными наблюдениями вращательно разрешенного спектра димера воды с вращательным разрешением в интервале 3.5–8.4 см^{-1} [45, 54, 55]. Константа равновесия стабильного димера $K_{BD} = 0.036 \text{ атм}^{-1}$ была получена из интенсивности спектра димера при комнатной температуре [54]. Это значение K_{BD} соответствует энергии диссоциации 1144(19) см^{-1} , что согласуется с *ab initio* расчетом [185] и с экспериментальными результатами [186] (1108 см^{-1} и 1105(10) см^{-1} , соответственно). Однако оценки из [187] указывают на то, что это значение K_{BD} может быть несколько завышенным.

Спектр метастабильного димера был смоделирован как суперпозиция двух граничных случаев MD_1 и MD_2 , описанных в разделе 1.1.2.1 [61] (первый и второй типы метастабильных димеров). Ожидается, что это приближение будет хорошо работать в диапазоне вращательной полосы H_2O из-за общего сходства спектров MD_1 и MD_2 (оба имеют колоколообразную форму, и их максимумы совпадают). Разница между ними заметна вблизи максимума, связанного с поглощением стабильного димера (около 10 см^{-1}), который отсутствует, если рассматривать метастабильный димер как два мономера, почти свободно вращающиеся рядом друг с другом. Константа равновесия метастабильного димера может быть рассчитана как $K_{MD} = b_0/RT - B(T)/RT - K_{BD}$ с использованием эмпирических приближений для $B(T)$ и $b_0(T)$ из [117] и [188] соответственно.

Для вычисления вклада крыльев резонансных линий $W(T)$ использовалась эмпирическая χ -функция, модифицирующая лоренцевы крылья резонансных линий, из [23]:

$$\chi(\nu - \nu_0) = \left(1 + A \frac{|\nu - \nu_0|}{d\nu_{wing}}\right) \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{d\nu_{wing}^2}\right), \quad (3.8)$$

где ν_0 – центральная частота линии, A (в условных единицах) и $d\nu_{wing}$ (в см^{-1}) — параметры, соответствующие амплитуде и характерной ширине крыла линии. Они определяются

потенциалом взаимодействия и зависят от температуры, так как с температурой возрастают как относительная скорость движения молекул, так и внутренняя энергия, характеризующая взаимодействие между молекулами при соударении. A может зависеть от вращательного состояния молекулы и быть разной для разных линий, но теоретических расчетов пока нет. Модель предполагает, что A и dv_{wing} одинаковы для всех линий в пределах вращательной полосы.

При относительно небольших изменениях температуры, рассматриваемых в данной работе, температурная зависимость каждой составляющей континуума может быть аппроксимирована с помощью степенного закона:

$$X(T) = X(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n_x}, \quad (3.9)$$

где X соответствует BD , MD_1 , MD_2 или W , n_x - показатель температурной зависимости, который для измеренного континуума может быть определен как

$$n = \frac{\ln\left(\frac{C_S^{calc}(T)}{C_S^{calc}(T_0)}\right)}{\ln\left(\frac{T_0}{T}\right)}, \quad (3.10)$$

И аналогично для всех составляющих континуального поглощения:

$$n_x = \frac{\ln\left(\frac{X(T)}{X(T_0)}\right)}{\ln\left(\frac{T_0}{T}\right)}. \quad (3.11)$$

В результате сечение собственного континуума может быть выражено так:

$$C_S^{calc}(T) = K_{BD}BD(v,T) + K_{MD}(kMD_1(v,T) + (1-k)MD_2(v,T)) + W(v,T)/P, \quad (3.12)$$

где k – относительная доля метастабильных димеров первого типа (MD_1) в их общем количестве ($0 \leq k \leq 1$).

Эта модельная функция была оптимизирована к имеющимся экспериментальным данными о собственном континууме в дальнем ИК диапазоне (см. таблицу 1.1). Параметры модельной функции приведены в таблице 3.6 (которая воспроизводит таблицу 2 из [A4]).

Таблица 3.6 - параметры модели континуума во вращательной полосе.

	K_{BD} , атм ⁻¹ [Serov_2014]	K_{MD} , атм ⁻¹	w , см ⁻¹	k	A	dv_{wing} , см ⁻¹
296 K	0.036	0.016	20	1	19	15
326 K	0.017	0.011	30	1	14	15

На рисунках 3.30 и 3.31 показано, что модель хорошо воспроизводит экспериментальные данные. (Наилучшее совпадение модели с экспериментом было достигнуто при $k=1$). Наибольшие отклонения от измерений континуума в SOLEIL наблюдаются в интервале 35 – 84 см⁻¹, где расчетные значения идут между данными SOLEIL и данными [85]. Однако отклонение находится в пределах разброса экспериментальных точек.

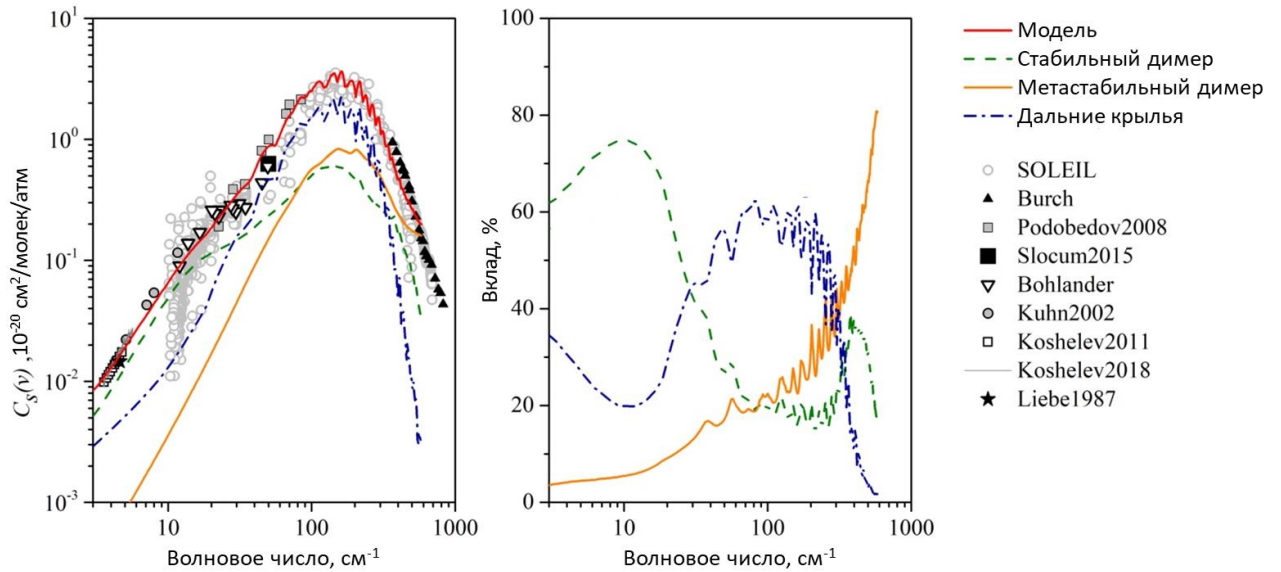


Рисунок 3.30 – сравнение данных о континууме в супертерагерцовом диапазоне и вклад в континуум его составляющих.

Экспериментальные и расчетные показатели температурной зависимости континуума также согласуются с имеющимися (скудными) экспериментальными данными, показанными на рисунке 3.31 в пределах (значительного) разброса экспериментальных точек. Частотная зависимость показателя температурной зависимости модели MT_CKD-4.1 качественно очень похожа на наблюдаемую, но слегка его переоценивает.

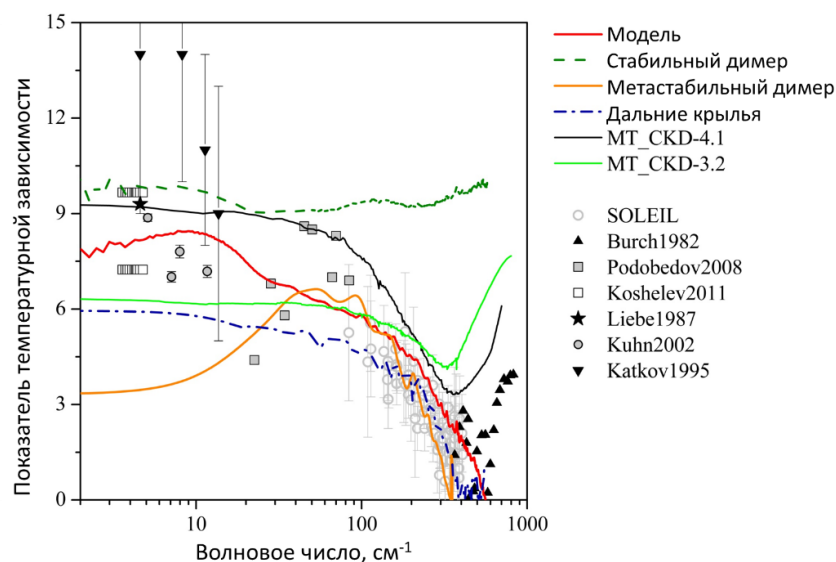


Рисунок 3.31 – показатель температурной зависимости собственного континуума: экспериментальные данные и модели.

Таким образом, модель позволяет воспроизвести экспериментально наблюдаемый континуум в области вращательной полосы H_2O . Вклад стабильных димеров преобладает в мм-субмм диапазоне ($10\text{--}40\text{ см}^{-1}$), составляя там 50-75%, но уменьшается примерно до 20% в диапазоне максимума интенсивности вращательной полосы H_2O ($100\text{--}300\text{ см}^{-1}$), в то время как вклад метастабильных димеров возрастает с увеличением частоты от 20% до 40% в этом диапазоне. Анализ спектральной функции C_S/ν^2 (рисунок 3.32) выявляет характерный крутой наклон вблизи 20 см^{-1} . Частотная зависимость континуума воспроизводит спектральную функцию димера воды, предсказанную расчетами *ab initio* [51] (зеленая пунктирная кривая на рисунке 3.32). Крылья резонансных линий отвечают за остальную часть поглощения и оказывают наибольшее влияние на континуум вблизи максимума вращательной полосы H_2O .

Исключение любой из составляющих континуума из модели приведет к существенным отклонениям от эксперимента.

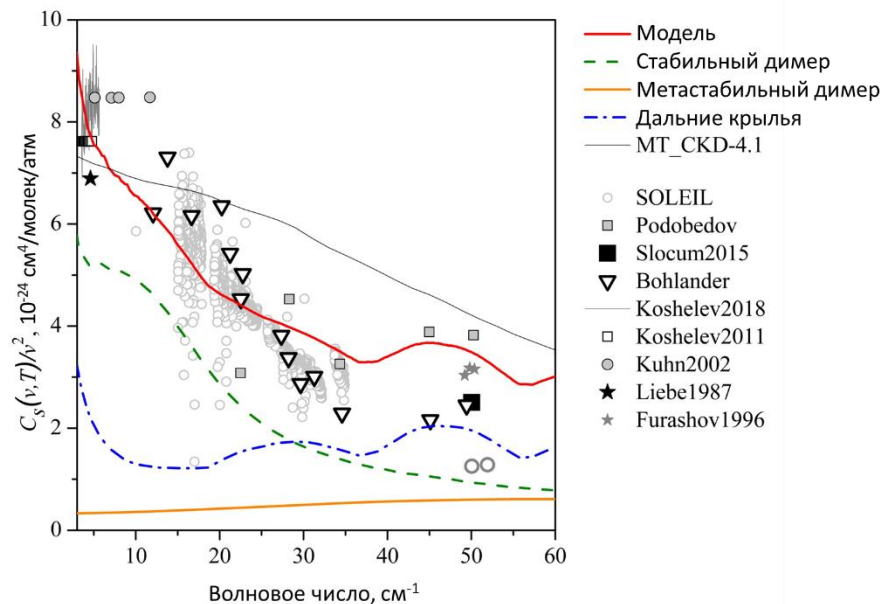


Рисунок 3.32. - сечение собственного континуума в субтерагерцовом диапазоне: сравнение экспериментальных данных с моделью континуума и его составляющими.

3.5.2 Предположительное наблюдение спектра димера воды в ближнем инфракрасном диапазоне

Сравнение измеренного собственного континуума с моделью MT_CKD (рисунок 3.13) позволяет обнаружить дополнительную спектральную особенность в районе 8455 см^{-1} , дающую отклонение от MT_CKD около 60%. (Другая спектральная особенность, более слабая, около 8300 см^{-1} , совпадает с локальным максимумом MT_CKD).

Говоря о возможном объяснении наблюдаемой структуры, не следует полностью исключать упомянутую в Разделе 3.4.2 высокую неопределенность параметров резонансного спектра. Континуум также очень чувствителен к изменению отстройки частоты от центра линии, на которой обрезаются крылья. Однако изменение модели резонансного поглощения слабо влияет на форму наблюдаемой спектральной структуры на 8455 см^{-1} , из чего можно заключить, что эта спектральная особенность имеет происхождение, связанное не с мономолекулярным поглощением, а с бимолекулярным.

В работе [52] представлен расчет колебательного спектра димера воды на частотах до 17000 см^{-1} с помощью рассмотрения димера в виде двух связанных, но индивидуально колеблющихся мономеров. Для расчета интенсивностей димерных полос использовалась вычисленная поверхность дипольного момента. Согласно этим расчетам, одна из полос поглощения стабильных димеров воды находится вблизи 8530 см^{-1} . Она идентифицируется как $|0\rangle|f/2\rangle|b/1\rangle$, что соответствует колебанию донорной молекулы H_2O димера $(\text{H}_2\text{O})_2$ с двойным возбуждением колебания растяжения свободной связи OH и однократным возбуждением изгибных колебаний H_2O . Несмотря на то, что эта полоса смещена примерно на 75 см^{-1} от центра наблюдаемой спектральной особенности (см. рисунок 3.33), в этом частотном диапазоне она единственная. Неопределенность расчета [52] достаточно близка к величине этого сдвига (разные методы, представленные в статье, дают результаты, отличающиеся до 50 см^{-1}).

Интегральное сечение поглощения связанного димера воды в заданной полосе может быть оценено как произведение интенсивности полосы S_{band} (см/молекула) и константы равновесия связанного димера K_{BD} (атм⁻¹):

$$\int C_s dv = K_{BD} S_{band}. \quad (3.8)$$

Согласно пересчету из [60], интенсивность димерной полосы на частоте 8530 см^{-1} [52], составляет 2.35×10^{-21} см/молек. Что касается K_{BD} , в [60] использовалось среднее значение оценки из [191] (пересчитанное с более точным значением энергии диссоциации $D_0 = 1105 \text{ см}^{-1}$ вместо 1234 см^{-1}) и [187]. Это дает K_{BD} около 0.025 атм^{-1} при комнатной температуре. Это приводит к расчетному значению $5.87 \times 10^{-23} \text{ см} \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ для интегрального сечения поглощения этой полосы. Адаптация контура Гаусса к наблюдаемой спектральной структуре дает $(4.89 \pm 1.3) \times 10^{-23} \text{ см} \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ (и центр полосы $8455.2 \pm 3.4 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, как положение наблюдаемой полосы, так и ее экспериментальное интегральное сечение поглощения согласуются с предсказанными значениями, что позволяет предположить, что именно эта полоса димеров воды могла быть выявлена в экспериментальных спектрах.

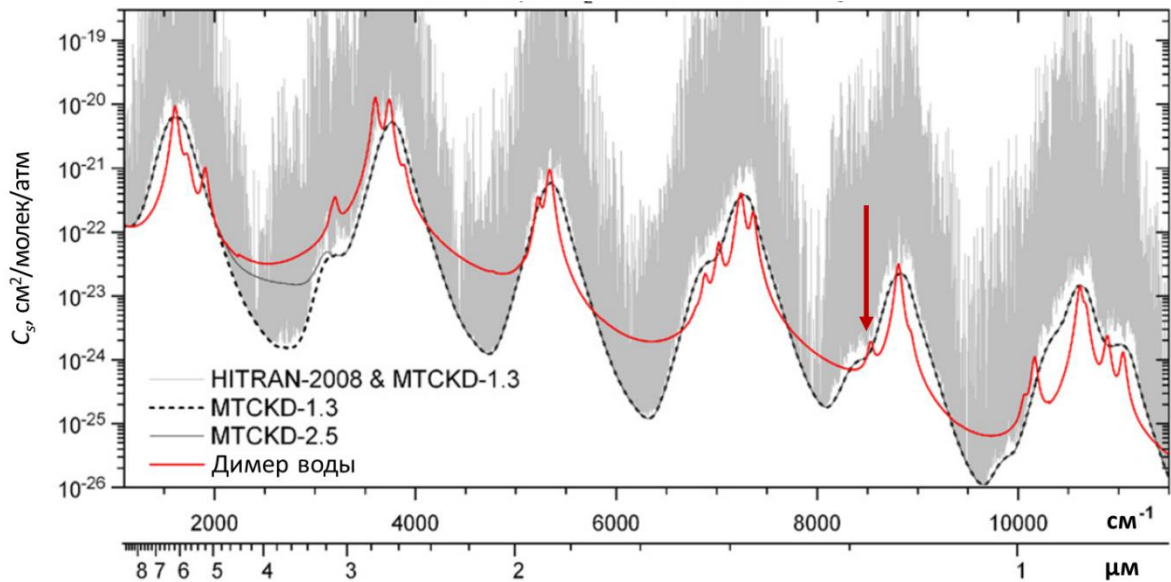


Рисунок 3.33 (из [100]) - сравнение MT_CKD и ожидаемого поглощения стабильными димерами воды. Последнее моделируется в данной работе с использованием теоретических данных из [53] (VPT2) и частично экспериментальных данных [189, 190] для интенсивностей и положений полос димера воды и их константы равновесия $K_{eq}(296\text{ K})=0.04\text{ атм}^{-1}$. Форма полосы димера воды моделируется с помощью профиля Фойгта с отсечкой крыльев $\text{FWHM}=60\text{ см}^{-1}$ и 1500 см^{-1} .

Совместно с предшествующими обнаружениями димерных особенностей в спектре водяного пара [A4, 45, 50, 54, 55-60, 100, 192], представляемые результаты позволяют заключить, что поглощение димера воды вносит вклад во всем спектральном диапазоне, важном для радиационного баланса Земли, несмотря на то, что на частотах с соответствующими энергиями, превышающими энергию диссоциации, интенсивность димерных полос должна спадать.

Выводы к Главе 3

Получены количественные данные о спектре связанного с влажностью атмосферного континуума при комнатной температуре в дальнем и ближнем ИК диапазонах ($15\text{-}500\text{ см}^{-1}$ и $8100\text{-}8620\text{ см}^{-1}$) с использованием фурье-спектрометра с синхротронным излучением в качестве источника и резонаторного спектрометра с лазерным источником излучения.

Продемонстрированы ожидаемые зависимости собственного и стороннего континуума от давления. Они использовались для получения сечений континуума в выбранных микроокнах. Представленные данные согласуются с предыдущими экспериментальными исследованиями континуума и позволяют проверить корректность расчетов с помощью модели MT_CKD в ближнем ИК диапазоне. В дальнем ИК диапазоне результаты этой работы совместно с данными

[28, 29] были использованы для обновления коэффициентов собственного континуума водяного пара в MT_CKD. Разница между обновленной (4.1) и предыдущей (3.2) версиями модели вблизи максимума континуума составила около 30%.

Проанализированы наиболее важные факторы, влияющие на неопределенность определения сечений собственного и стороннего континуума. Показано, что неопределенности параметров резонансных линий значительно влияют на величину континуума. Влияние погрешностей коэффициентов уширения является доминирующим. Выделена взаимосвязь между сечениями континуума и списком линий, используемым для его получения. Показано, что неточности параметров резонансного спектра и связанные с ними неопределенности континуума не оказывают существенного влияния на точность определения *суммарного* поглощения в микроокнах при совместном использовании списка линий и связанных с ним данных о континууме.

В ближнем ИК диапазоне частот наблюдается дополнительная спектральная особенность вблизи 8455 см^{-1} , отсутствующая в модели MT_CKD. Она может быть интерпретирована как возможный вклад в наблюдаемое поглощение связанных димеров $(\text{H}_2\text{O})_2$.

Представленные в данной главе результаты отражены в публикациях [A2] – разделы 3.2.1.1 и 3.2.1.2, [A3, A8] – разделы 3.3. и 3.4, [A7] – разделы 3.2.1.3 и 3.5.2, [A4, A5] – разделы 3.2.2 и 3.5.1.

Заключение

Данная работа вносит вклад в изучение поглощения электромагнитного излучения водяным паром в двух частотных диапазонах, важных для атмосферных и астрофизических приложений, таких как мониторинг парниковых газов, расчет радиационного баланса, изучение атмосфер планет Солнечной системы. Обе составляющие поглощения водяного пара (резонансные линии и континуум) были изучены на основе экспериментальных данных, зарегистрированных двумя различными экспериментальными методами.

В ходе измерений были получены высокоточные данные о поглощении водяного пара и о его зависимости от давления. Каждая серия экспериментов была проведена в заранее выбранных термодинамических условиях, оптимизированных для определения резонансного спектра или характеристик континуума с учетом необходимости минимизации влияния аппаратных эффектов. Выполнялись многочисленные проверки воспроизводимости данных.

В обоих частотных диапазонах были определены центральные частоты и интенсивности 8400 резонансных линий H_2O на основе оптимизации параметров теоретических функций профиля линии к зарегистрированным спектральным линиям. Проведена идентификация спектральных линий. Измеренные частоты позволили уточнить (а в некоторых случаях определить впервые) энергии уровней молекулы воды. Результатом этой части работы являются списки линий, содержащие информацию о параметрах линий (частотах и интенсивностях) с их неопределенностями, квантовыми числами перехода и значениями энергии нижнего уровня перехода. Благодаря высокой чувствительности спектрометров и (в дальнем ИК диапазоне) широкому интервалу давлений диапазон интенсивностей представленных в списках линий достигает 7 и 4 порядков величины в дальнем и ближнем ИК диапазонах, соответственно.

Полученные параметры линий в целом хорошо согласуются с предшествующими экспериментальными и теоретическими работами. В ближнем ИК диапазоне удалось увеличить точность определения частот переходов H_2O на 1-2 порядка и получить параметры линий с интенсивностями на 2 порядка меньшими, чем при предыдущих измерениях в том же диапазоне частот. В обоих рассматриваемых спектральных диапазонах анализ записанных спектров выявил большое количество неточностей в идентификации линий H_2O , их положениях и интенсивностях в широко используемой спектроскопической базе данных HITRAN.

Получены высокоточные лабораторные данные о связанном с влажностью атмосферном континууме при комнатной температуре и давлениях до 1 атм. Это первые измерения в диапазонах частот 200-350 и 8300-8500 см^{-1} . Измерения выполнены в микроокнах прозрачности

между линиями H_2O в чистом водяном паре и его смеси с воздухом, а также с его основными составляющими азотом и кислородом.

Разброс предшествующих измерений континуума на более низких частотах, достигающий в некоторых атмосферных окнах прозрачности нескольких порядков, требует уделить внимание проверкам возможных систематических ошибок при получении и анализе данных. Их минимизация в представляемой работе подтверждается (1) демонстрацией ожидаемых зависимостей континуума от парциальных давлений атмосферных газов при различных методах регистрации спектра, (2) совпадением результатов для двух однотипных изотопологов молекулы воды со сходными свойствами (в дальнем ИК диапазоне) и (3) согласованностью измерений континуума во влажном азоте и кислороде с измерениями во влажном воздухе.

Полученные результаты согласуются с предшествующими измерениями собственного континуума водяного пара. Вместе с предшествующими и последующими измерениями при других температурах представленные данные позволяют получить информацию о температурной зависимости континуума.

В дальнем ИК диапазоне представленные результаты подтверждены последующими измерениями при более высоких давлениях водяного пара. Эти два набора данных использованы для уточнения модели MT_CKD (учтены в версии 4.1) [25], что привело, в частности, к уменьшению модельного континуума на 30% в области максимума вблизи 180 см^{-1} . Измерения континуума в ближнем ИК диапазоне в основном подтверждают корректность современной версии MT_CKD.

Проведен подробный анализ погрешности измеренного континуума. Показано, что неопределенность параметров линии H_2O является одним из основных источников ошибок, значительно превышающим неопределенности, связанные с экспериментальной техникой и методом анализа данных. Анализ записей при разных давлениях подтверждает, что неточности в вычитании резонансного спектра приводят к негладкой частотной зависимости континуума, могут искажать его величину и сказываться на точности физической интерпретации данных. Тем не менее, из полученных результатов следует, что оценки неопределенности параметров линий в HITRAN несколько завышены. Для уточнения данных о спектре континуума необходимо существенное повышение точности расчета коэффициентов столкновительного уширения. Однако неточности, связанные с параметрами резонансного спектра, не отразятся на практическом использовании полученных данных, если они будут применяться совместно с той же моделью резонансного спектра, с которой были получены, в рамках рассмотренных в работе термодинамических условий.

Результаты представленной работы показывают, что совместное исследование резонансного поглощения и континуума открывает путь к построению физически обоснованной модели полного поглощения. (Выбор модели резонансных линий и неточности их параметров влияют на величину континуума, а достоверное экспериментальное извлечение вклада крыльев линий в континуум невозможно без корректного моделирования других его составляющих.) Полученные данные о собственном континууме в дальнем ИК диапазоне позволили продемонстрировать возможность построения модели континуума с учетом всех механизмов его формирования (бимолекулярное поглощение и поглощение крыльев резонансных линий) на основе квантово-химического расчета спектра димера воды [51].

В спектре собственного континуума водяного пара в ближнем ИК выявлен пик, отсутствующий в модели MT_CKD, с центром около 8455 см^{-1} . Он предварительно интерпретируется как колебательно-вращательная полоса связанных димеров, $(\text{H}_2\text{O})_2$. Ранее подобные пики наблюдались вблизи 1600 , 3610 и 3750 см^{-1} и также были идентифицированы как димерные. Таким образом, представленное в этой работе обнаружение спектра димера подтверждает, что димерные особенности проявляются во всем спектральном диапазоне, важном для радиационного баланса Земли.

Исследование параметров резонансных линий водяного пара будет продолжено в обоих частотных диапазонах на основе записей спектров водяного пара с различными концентрациями его изотопологов (включая ранее скудно исследованные H_2^{17}O , HDO , HD^{17}O , D_2O). Это позволит уточнить положения и интенсивности слабых линий или дублетов и неразрешенных групп линий, а также получить новую информацию о значениях энергии уровней изотопологов молекулы воды. Кроме того, необходимы измерения коэффициентов самоуширения и уширения давлениями азота, кислорода и воздуха для линий воды.

Уточнение параметров резонансного спектра позволит значительно уменьшить неопределенности экспериментально определяемых сечений континуума, что уменьшит трудность анализа получаемых результатов. Тем не менее, для получения физически обоснованной модели континуума в широком диапазоне частот необходимы теоретические расчеты констант равновесия димеров, всех составляющих бимолекулярного поглощения (спектров стабильных и метастабильных димеров и свободных пар) и их температурных зависимостей. Эти расчеты должны быть поддержаны экспериментальными измерениями континуума при разных температурах.

Список литературы

1. Kiehl J., Trenberth K.E. Earth's annual global mean energy budget // Bull. Am. Meteor. Soc. – 1997. – V. 78. – P. 197–208
2. Sizov F., Rogalski A. THz detectors // Prog. Quantum Electron. – 2010. – V. 34, №5. – P. 278–347.
3. Consolino L., Bartalini S., De Natale P. Terahertz frequency metrology for spectroscopic applications: a review // J. Infrared Millim. Terahertz Waves. – 2017. – V. 38, № 11. P. 1289–1315.
4. FORUM mission website // <https://www.forum-ee9.eu> (дата обращения 21.02.2024).
5. Mendonca J., et al. Using a speed-dependent Voigt line shape to retrieve O₂ from total carbon column observing network solar spectra to improve measurements of XCO₂ // Atmos. Meas. Tech. – 2019. – V. 12. – P. 35–50. – DOI: 10.5194/amt-12-35-2019.
6. Firsov K.M., Chesnokova T.Yu., Razmolov A.A. Impact of Water Vapor Continuum Absorption on CO₂ Radiative Forcing in the Atmosphere in the Lower Volga Region // Atmospheric and Oceanic Optics. – 2023. – V. 36, №2. – P. 162–168. – DOI: 10.1134/S1024856023030053.
7. Shine K.P., Ptashnik I.V., Rädcl G. The water vapour continuum: brief history and recent developments // Surv. Geophys. – 2012. – V. 33. – P. 535–555. doi:10.1007/s10712-011-9170-y.
8. Gordon I.E., et al. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2022. – V. 277. – 107949. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107949.
9. 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. – P. 4618–4639. – DOI: 10.1063/1.473987.
10. Schwenke D.W., Partridge H. Convergence testing of the analytic representation of an *ab initio* dipole moment function for water: improved fitting yields improved intensities // J. Chem. Phys. – 2000 – V. 113. – P. 6592–6597. – DOI: 10.1063/1.1311392.
11. Polyansky O.L., Zobov N.F., Mizus I.I., Lodi L., Yurchenko S.N., Tennyson J., Császár A.G., Boyarkin O.V. Global spectroscopy of the water monomer // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. – 2012. – V. 370. – P. 2728–2748. – DOI: 10.1098/rsta.2011.0259.
12. Conway E.K., Kyuberis A.A., Polyansky O.L., Tennyson J., Zobov N. A highly accurate *ab initio* dipole moment surface for the ground electronic state of water vapour for spectra extending into the ultraviolet // J. Chem. Phys. – 2018. – V. 149. – P. 084307. – DOI: 10.1063/1.5043545
13. Mizus I.I., Kyuberis A.A., Zobov N.F., Makhnev V.Y., Polyansky O.L., Tennyson J. High accuracy water potential energy surface for the calculation of infrared spectra // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. – 2018. – V. 376. – P. 20170149. – DOI: 10.1098/rsta.2017.0149.

14. Furtenbacher T., Tóbiás R., Tennyson J., Polyansky O.L., Császár A.G. W2020: A Database of Validated Rovibrational Experimental Transitions and Empirical Energy Levels of H₂¹⁶O // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2020. – V. 49. – P. 033101. – DOI: 10.1063/5.0008253.
15. Mikhailenko S.N. Kassi S., Mondelain D., Campargue A. Water vapor absorption between 5690 and 8340 cm⁻¹: Accurate empirical line centers and validation tests of calculated line intensities // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2020. – V. 245. – P. 106840. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.106840.
16. Furtenbacher T., Császár A.G., Tennyson J. MARVEL: measured active rotational-vibrational energy levels // *J. Mol. Spectrosc.* – 2007. – V. 245. – P. 115–25. – DOI: 10.1016/j.jms.2007.07.005.
17. Coudert L.H., Martin-Drumel M.-A., Pirali O. Analysis of the high-resolution water spectrum up to the second triad // *J. Mol. Spectrosc.* – 2014. – V. 303. – P. 36–41. – DOI: 10.1016/j.jms.2014.07.003.
18. Conway E.K., Gordon I.E., Kyuberis A.A., Polyansky O.L., Tennyson J., Zobov N.F. Calculated line lists for H₂¹⁶O and H₂¹⁸O with extensive comparisons to theoretical and experimental sources including the HITRAN2016 database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2020. – V. 241. – P. 106711. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.106711.
19. Ovsyannikov R.I., Tretyakov M.Yu., Koshelev M.A., Galanina T.A. On the uncertainty of the calculated intensities of the water vapor lines in the sub-THz frequency range // *Atmospheric and oceanic optics.* – 2023. – V. 36, №7. – P. 1. – DOI: 10.15372/AOO20230701.
20. Elsasser W.M. Far infrared absorption of atmospheric water vapor // *Astrophys. J.* – 1938. – V. 87. – P. 497–507.
21. Viktorova A.A., Zhevakin S.A. Absorption of micro-radiowaves in air by water vapor dimers // *Rep. Acad. Sci. USSR.* – 1966. – V. 171. – P. 1061–1064.
22. Vigasin A.A. Bimolecular absorption in atmospheric gases // *Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere.* – 2003. – P. 23–48. – DOI: 10.1007/978-94-010-0025-3_2.
23. Serov E.A., Odintsova T.A., Tretyakov M.Yu., Semenov V.E. On the origin of the water vapor continuum absorption within rotational and fundamental vibrational bands // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2017. – V. 193. – P. 1. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.02.011.
24. Mlawer E.J., Payne V.H., Moncet J.L., Delamere J.S., Alvarado M.J., Tobin D.C. Development and recent evaluation of the MT-CKD model of continuum absorption // *Philos. Trans. R. Soc. A. Math. Phys. Eng. Sci.* – 2012. – V. 370. – P. 2520–2556. – DOI: 10.1098/rsta.2011.0295.

25. Mlawer E.J., Cady-Pereira K.E., Mascio J., Gordon I.E. The inclusion of the MT_CKD water vapor continuum model in the HITRAN molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2023. – V. 306. – P. 108645. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2023.108645.
26. Hartmann J.-M. et al. Recent advances in collisional effects on spectra of molecular gases and their practical consequences // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2018. – V. 213. – P. 178. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.03.016
27. Hartmann J.-M., Boulet Ch., Robert D. Collisional effects on molecular spectra. Laboratory experiments and models. Consequences for applications. 2nd edition. – Amsterdam: Elsevier; 2021.
28. Odintsova T.A., Tretyakov M.Yu., Pirali O., Roy P. Water vapor continuum in the range of rotational spectrum of H₂O molecule: new experimental data and their comparative analysis // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2017. – V. 187. – P. 116–123. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.09.009.
29. Odintsova T.A., Tretyakov M.Yu., Simonova A., Ptashnik I., Pirali O., Campargue A. Measurement and temperature dependence of the water vapor self-continuum in the 70–700 cm⁻¹ range // *J. Mol. Structure.* – 2020. – V. 1210. – P. 128046. – DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128046.
30. Hartmann J.-M., Boulet Ch., Robert D. Collisional effects on molecular spectra. Laboratory experiments and model. Consequences for applications. – Amsterdam: Elsevier; 2008.
31. Townes C.H., Schawlow W. Microwave spectroscopy // N. Y. : McGraw-Hill, 1955. — 699 p.
32. Vasilchenko S. Development of an ultrasensitive cavity ring down spectrometer in the 2.10-2.35 μ m region : application to water vapor and carbon dioxide. Instrumentation and Detectors // PhD thesis. – Université Grenoble Alpes. – 2017. ffNNT : 2017GREAY037ff. fftel-01704680ff.
33. Van Vleck J.H., Weisskopf V.F. On the shape of collision-broadened lines // *Revs. Modern Phys.* – 1945. – V. 17. – P. 227—236.
34. Van Vleck J.H., Huber D.L. Absorption, emission, and linebreadths: A semihistorical perspective // *Rev. Mod. Phys.* – 1977. – V. 49, №4. – P. 939—959.
35. Dicke R. H. The effect of collisions upon the Doppler width of spectral line // *Phys. Rev.* – 1953. – V. 89. – P. 472—473.
36. Раутиан С.Г. Универсальный асимптотический контур спектральной линии при малом доплеровском уширении // *Оптика и спектроскопия.* – 2001. – Т. 90, № 1. – С. 36—47.
37. Ngo N.H., Tran H., Gamache R.R., Bermejo D., Domenech J.-L. Influence of velocity effects on the shape of N₂ (and air) broadened H₂O lines revisited with classical molecular dynamics simulations // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 137, №6. – P. 064302. – DOI: 10.1063/1.4739467.

38. Ma Q., Boulet C., Tipping R.H. Effects on calculated half-widths and shifts from the line coupling for asymmetric-top molecules // *J. Chem. Phys.* – 2014. – V. 140. – P. 244301. – DOI: 10.1063/1.4883058.
39. Clough S.A., Kneizys F.X., Davies R. Line shape and water vapor continuum // *Atmospheric Research.* – 1989. – V. 23. – P. 229-241.
40. Tvorogov S.D., Nesmelova L.I. Radiation processes in band wings of atmospheric gases // *Izv. Ros. Akad. Nauk. SSSR, Fiz. Atmos. Okeana.* – 1976. – V. 12. – P. 627–633
41. Klimeshina T.E., Rodimova O.B. Temperature dependence of the water vapour continuum absorption in the 3–5 μ m spectral region // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2013. – V. 119. – P. 77–83. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2012.12.020.
42. Tipping R.H., Ma Q. Theory of the water vapor continuum and validations // *Atmos. Res.* – 1995. – V. 36. – P. 69–94. – DOI: 10.1016/0169-8095(94)00028-C.
43. Ma Q., Tipping R., Leforestier C. Temperature dependences of mechanisms responsible for the water-vapor continuum absorption. I. Far wings of allowed lines // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 128. – P. 124313. – DOI: 10.1063/1.2839604.
44. Rodimova O.B. Carbon dioxide and water vapor continuum absorption in the infrared spectral region // *Atmos. Ocean. Opt.* – 2018. – V. 31. – P. 564–569. – DOI: 10.1134/S1024856018060143.
45. Tretyakov M.Yu., Serov E.A., Koshelev M.A., Parshin V.V., Krupnov A.F. Water dimer rotationally resolved millimeter-wave spectrum observation at room temperature // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – V. 110. – P. 093001. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.110093001.
46. MT_CKD в базе данных HITRAN // <https://hitran.org/mtckd/> (дата обращения 27.02.2024)
47. Hirschfelder J.O., Curtiss C.H., Bird R.B. *Molecular theory of gases and liquids* // NY: Jon Wiley & Sons, Inc. – 1954.
48. Vigasin A.A. Bound, metastable and free states of bimolecular complexes // *Infrared Phys.* – 1991. – V. 32. – P. 461-470. – DOI: 10.1016/0020-0891(91)90135-3.
49. Krupnov A.F., Tretyakov M.Yu., Leforestier C. Possibilities of observation of discrete spectrum of water dimer at equilibrium in millimeter-wave band // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2009. – V. 110. – P. 427—434.
50. Ptashnik I., Shine K.P., Vigasin A.A. Water vapor self-continuum and water dimers: 1. Analysis of recent work // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2011. – V. 112. – P. 1286–1303. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2011.01.012.
51. Scribano Y., Leforestier C. Contribution of water dimer absorption to the millimeter and far infrared atmospheric water continuum // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 126. – P. 1–12. doi:10.1063/1.2746038.

52. Salmi T., Hänninen V., Garden A.L., Kjaergaard H.G., Tennyson J., Halonen L. Calculation of the O - H stretching vibrational overtone spectrum of the water dimer // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – P. 6305–6312. – DOI: 10.1021/jp800754y.
53. Kjaergaard H.G., Garden A.L., Chaban G.M., Gerber R.B., Matthews D.A., Stanton J.F. Calculation of vibrational transition frequencies and intensities in water dimer: comparison of different vibrational approaches // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – P. 4324–4335. – DOI: 10.1021/jp710066f.
54. Serov E.A., Koshelev M.A., Odintsova T.A., Parshin V.V., Tretyakov M.Yu. Rotationally resolved water dimer spectra in atmospheric air and pure water vapor in the 188–258 GHz range // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 26221. – DOI: 10.1039/c4cp03252g.
55. Koshelev M.A., Leonov I.I., Serov E.A., Chernova A.I., Balashov A.A., Bubnov G.M., Andriyanov A.F., Shkaev A.P., Parshin V.V., Krupnov A.F., Tretyakov M.Yu. New frontiers in modern resonator spectroscopy // *IEEE Trans. on Terahertz Sci. Technol.* – 2018. – V. 8, №6. – P. 773–783. – DOI: 10.1109/TTHZ.2018.2875450.
56. Ptashnik I., Smith K., Shine K., Newnham D. Laboratory measurements of water vapor continuum absorption in spectral region 5000 –5600 cm^{-1} : evidence for water dimers // *Q. J. R. Meteorol. Soc.* – 2004. – V. 130. – P. 2391–2408. – DOI: 10.1256/qj.03.178.
57. Paynter D., Ptashnik I., Shine K., Smith K. Pure water vapor continuum measurements between 3100 and 4400 cm^{-1} : evidence for water dimer absorption in near atmospheric conditions // *Geophys. Res. Lett.* – 2007. – V. 34. – P. L12808. – DOI: 10.1029/2007GL029259.
58. Ptashnik I.V. Evidence for the contribution of water dimers to the near-IR water vapor self-continuum // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2008. – V. 109. – P. 831–852. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2007.09.004.
59. Birk M., Wagner G., Loos J., Shine K.P. 3 μm Water vapor self- and foreign- continuum: new method for determination and new insights into the self- continuum // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2020. – V. 253. – P. 107134. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107134.
60. Simonova A.A., Ptashnik I.V., Eelsey J., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M. Water vapor self-continuum in near-visible IR absorption bands: measurements and semiempirical model of water dimer absorption // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2022. – V. 277. – P. 107957. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107957.
61. Vigasin A.A. On the possibility to quantify contributions from true bound and metastable pairs to infrared absorption in pressurised water vapour // *Mol. Phys.* – 2010. – V. 108, №18. – P. 2309–2313. – DOI: 10.1080/00268971003781563.

62. Odintsova T.A., Tretyakov M.Yu. Evidence of true bound and metastable dimers and trimers presence in high temperature water vapor spectra // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2013. – V. 120. – P. 134–137. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.01.015.
63. Vigasin A.A. Water vapor continuum: Whether collision-induced absorption is involved? // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2014. – V. 148. – P. 58–64. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2014.06.019.
64. Karman T., Milirdos E., Hunt K. Groenenboom G.C., derAvoird A. Quantum mechanical calculation of the collision-induced absorption spectra of N₂-N₂ with anisotropic interactions // *J. Chem. Phys.* – 2015. – V. 142. – P. 084306. – DOI: 10.1063/1.4907917.
65. Chistikov D.N., Finenko A.A., Lokshtanov S.E., Petrov S.V., and Vigasin A.A. Simulation of collision-induced absorption spectra based on classical trajectories and *ab initio* potential and induced dipole surfaces. I. Case study of N₂-N₂ rototranslational band // *J. Chem. Phys.* – 2019. – V. 151. – P. 194106. – DOI: 10.1063/1.5125756.
66. Stogryn D.E., Hirschfelder J.O. Contribution of bound, metastable, and free folecules to the second virial coefficient and some properties of double molecules // *J. Chem. Phys.* – 1959. – V. 31. – P. 6.
67. Whitmore M.D., Goodings D.A. Calculation of second virial coefficients for nitrogen and carbon monoxide // *Canadian Journal of Physics.* – 1980. – V. 58, №6. – P. 820-827. – DOI: 10.1139/p80-112.
68. El-Kader M.S.A. Theoretical Calculation of the Rototranslational Collision-Induced Absorption (CIA) Spectra in O₂-O₂ Pairs // *Z. Phys. Chem.* – 2016. – V. 230, №8. – P. 1099-1109. – DOI: 10.1515/zpch-2015-0674.
69. Tretyakov M.Yu., Serov E.A., Odintsova T.A. Equilibrium Thermodynamic State of Water Vapor and the Collisional Interaction of Molecules // *Radiophysics and Quantum Electronics.* – 2011. – V. 54, №10. – P. 700-716. – DOI: 10.1007/s11141-012-9332-x.
70. Kjaergaard H.G., Robinson W., Howard D.L., Daniel J.S., Headrick J.E., Vaida V. Complexes of importance to the absorption of solar radiation // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – V. 107. – P. 10680-10686. – DOI: 10.1021/jp035098t.
71. Svishchev I.M., Boyd R.J. Van der Waals complexes of water with oxygen and nitrogen: Infrared spectra and atmospheric implications // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V. 102. – P. 7294–7296.
72. Vaida V., Headrick J.E. Physicochemical properties of hydrated complexes in the Earth's atmosphere // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104, №23. – P. 5401–5412.
73. Robinson T.W., Kjaergaard H.G. High level *ab initio* studies of the low-lying excited states in the H₂O-O₂ complex // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. – P. 3717–3720. – DOI: 10.1063/1.1591733.

74. Halpern A.M. Thermodynamics of the van der Waals dimers of O₂, N₂ and the heterodimer (N₂)(O₂) and their presence in Earth's atmosphere // *J. Phys. Chem. A.* – 2023. – V. 127. – P. 10375–10381
75. Chistikov D.N., Finenko A.A., Kalugina Y.N., Lokshtanov S.E., Petrov S.V., Vigasin A.A. Simulation of collision-induced absorption spectra based on classical trajectories and ab initio potential and induced dipole surfaces. II. Case study of CO₂–Ar rototranslational band // *J. Chem. Phys.* – 2021. – V. 155. – P. 064301. – DOI: 10.1063/5.0060779.
76. Meshkov A.I., De Lucia F.C. Laboratory measurements of dry air atmospheric absorption with a millimeter wave cavity ringdown spectrometer // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2007. – V. 108. – P. 256–276. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2007.04.001.
77. Boissoles J., Boulet C., Tipping R.H., Brown A., Ma Q. Theoretical calculation of the translation-rotation collision-induced absorption in N₂–N₂, O₂–O₂, and N₂–O₂ pairs // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2003. – V.82. – P. 505–516. doi:10.1016/S0022-4073(03)00174-2.
78. Bignell K.J. Water-vapour infra-red continuum // *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* – 1970. – V. 96. – P. 390, – DOI: 10.1002/qj.49709640904.
79. Shine K.P., Campargue A., Mondelain D., McPheat R.A., Ptashnik I.V., Weidmann D. The water vapour continuum in near-infrared windows – current understanding and prospects for its inclusion in spectroscopic databases // *Journal of Molecular Spectroscopy.* – 2016. – V. 327. – P. 193–208. – DOI: 10.1016/j.jms.2016.04.011.
80. Koshelev M.A., Serov E.A., Parshin V.V., Tretyakov M.Yu. Millimeter wave continuum absorption in moist nitrogen at temperatures 261–328K // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2011. – V. 112. – P. 2704–2712. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2011.08.004.
81. Liebe H.J., Layton D.H. Millimeter-wave properties of the atmosphere: laboratory studies and propagation modelling // *NTIA Report.* – 1987. – № 87-224.
82. Kuhn T., Bauer A., Godon M., Buehler S., Kuenzi K. Water vapor continuum: absorption measurements at 350 GHz and model calculations // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2002. – V. 74. – P. 545–62. – DOI: 10.1016/S0022-4073(01)00271-0.
83. Bauer A., Godon M., Carlier J., Gamache R.R. Continuum in the windows of the water vapour spectrum. Absorption of H₂O–Ar at 239 GHz and line width calculations // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 1998. – V. 59, № 3-5. – P. 273–85. – DOI: 10.1016/S0022-4073(97)00111-8.
84. Burch D.E. Continuum absorption by H₂O. // *Report No AFGL-TR-81-03001982.* – 1982
85. Podobedov V.B., Plusquellic D.F., Siegrist K.E., Fraser G.T., Ma Q. Tipping R.H. New measurements of the water vapor continuum in the region from 0.3 to 2.7 THz // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2008. – V. 109. – P. 458–467. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2007.07.005.

86. Podobedov V.B., Plusquellic D.F., Siegrist K.E., Fraser G.T., Ma Q., Tipping R.H. Continuum and magnetic dipole absorption of the water vapor—oxygen mixtures from 0.3 to 3.6 THz // *J. Mol. Spectrosc.* – 2008. – V. 251. – P. 203–209. – DOI: 10.1016/j.jms.2008.02.021.
87. Slocum D.M., Giles R.H., Goyette T.M. High-resolution water vapor spectrum and line shape analysis in the terahertz region // *J. Quant. Spectros. Radiat. Transf.* – 2015. – V. 159. – P. 69–79. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.03.006.
88. Burch D.E., Alt R.L. Continuum absorption by H₂O in the 700–1200 cm⁻¹ and 2400–2800 cm⁻¹ windows // MA, USA: Hanscom Air Force Base. – 1984. – US Air Force Geophysics Laboratory report AFGL-TR-84–0128.
89. Baranov Yu.I., Lafferty W.J. The water vapour self- and water–nitrogen continuum absorption in the 1000 and 2500 cm⁻¹ atmospheric windows // *Philos. Trans. R. Soc. A.* – 2012. – V. 370. – P. 2578–89. – DOI: 10.1098/rsta.2011.0234.
90. Baranov Yu.I., Lafferty W.J., Ma Q., Tipping R.H. Water-vapor continuum absorption in the 800–1250 cm⁻¹ spectral region at temperatures from 311 to 363 K. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2008. – V. 109. – P. 2291–2302. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2008.03.004.
91. Cormier J.G., Ciurylo R., Drummond J.R. Cavity ringdown spectroscopy measurements of the infrared water vapor continuum // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 116. – P. 1030–1034. – DOI: 10.1063/1.1425825.
92. Cormier J.G., Hodges J.T., Drummond J.R. Infrared water vapor continuum absorption at atmospheric temperatures // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 122. – P. 114309. – DOI: 10.1063/1.1862623.
93. Paynter D.J., Ptashnik I.V., Shine K.P., Smith K.M., McPheat R., Williams R.G. Laboratory measurements of the water vapor continuum in the 1200–8000 cm⁻¹ region between 293 K and 351 K // *J. Geophys Res.* – 2009. – V. 114. – P. D21301. – DOI: 10.1029/2008JD011355.
94. Ptashnik I.V., Petrova T.M., Ponomarev Y.N., Shine K.P., Solodov A.A., Solodov A.M. Near-infrared water vapor self-continuum at close to room temperature // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2013. – V. 120. – P. 23–35. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.02.016.
95. Hartmann J.-M., Perrin M.Y., Ma Q., Tipping R.H. The infrared continuum of pure water vapor: calculations and high-temperature measurements // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 1993. – V. 49. – P. 675. – DOI: 10.1016/0022-4073(93)90010-F.
96. Baranov Yu.I., Lafferty W.J. The water-vapor continuum and selective absorption in the 3–5 μm spectral region at temperatures from 311 to 363 K // *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer.* – 2011. – V. 112. – P. 304. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2011.01.024.

97. Baranov Yu.I. The continuum absorption in H₂O+N₂ mixtures in the 2000–3250 cm⁻¹ spectral region at temperatures from 326 to 363 K // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2011. – V. 112. – P. 2281. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2011.06.005.
98. Ptashnik I.V., Petrova T.M., Ponomarev Y.N., Solodov A.A., Solodov A.M. Water vapour continuum absorption in near-IR atmospheric windows // *Atmos. Oceanic. Opt.* – 2015. – V. 28. – P. 115–20. – DOI: 10.1134/S102485601502009.
99. Ptashnik I.V., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M., Williams R.G. Water vapour foreign-continuum absorption in near-infrared windows from laboratory measurements // *Philos. Trans. R. Soc. A. Math. Phys. Eng. Sci.* – 2012. – V. 370. – P. 2557–2577. – DOI: 10.1098/rsta.2011.0218.
100. Ptashnik I.V., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M., Williams R.G. Water vapor self continuum absorption in near-infrared windows derived from laboratory measurements // *J. Geophys. Res.* – 2011. – V. 116. – P. D16305. – DOI: 10.1029/2011JD015603.
101. Campargue A., Kassi S., Mondelain D., Vasilchenko S., Romanini D. Accurate laboratory determination of the near infrared water vapor self-continuum: a test of the MT_CKD model // *J. Geophys Res. Atmos.* – 2016. – V. 121, №13. – P. 180. – DOI: 10.1002/2016JD025531.
102. Baranov Yu.I., Buryak I.A., Lokshtanov S.E., Lukyanenko V.A., Vigin A.A. H₂O-N₂ collision-induced absorption band intensity in the region of the N₂ fundamental: ab initio investigation of its temperature dependence and comparison with laboratory data // *Phil. Trans. R. Soc. A.* – 2012. – V. 370. – P. 2691–709. – DOI: 10.1098/rsta.2011.0189.
103. Richard L., Vasilchenko S., Mondelain D., Ventrillard I., Romanini D., Campargue A. Water vapor self-continuum absorption measurements in the 4.0 and 2.1 μm transparency windows // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2017. – V. 201. – P. 171–179. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.06.037.
104. Fleurbaey H., Grilli R., Mondelain D., Campargue A. Measurements of the water vapor continuum absorption by OFCEAS at 3.50 μm and 2.32 μm // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2022. – V. 278. – P. 108004. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.108004.
105. Burch D.E., Alt R.L. Continuum absorption by H₂O in the 700 –1200 cm⁻¹ and 2400 –2800 cm⁻¹ windows // MA: Air Force Geophys Laboratory, Hanscom AFB. – 1984. – Report AFGL-TR-84-0128.
106. Lechevallier L., Vasilchenko S., Grilli R., Mondelain D., Romanini D., Campargue A. The water vapor self-continuum absorption in the infrared atmospheric windows: new laser measurements near 3.3 and 2.0 μm // *Atmos. Meas. Tech.* – 2018. – V. 11. – P. 2159–2171. – DOI: 10.5194/amt-11-2159-2018.

107. Mondelain D., Vasilchenko S., Cermák P., Kassi S., Campargue A. The self- and foreign-absorption continua of water vapor by cavity ring-down spectroscopy near 2.35 μm // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – P. 17762–17770. – DOI: 10.1039/c5cp01238d.
108. Ventrillard I., Romanini D., Mondelain D., Campargue A. Accurate measurements and temperature dependence of the water vapor self-continuum absorption in the 2.1 μm atmospheric window // *J. Chem. Phys.* – 2015. – V. 143. – P. 134304. – DOI: 10.1063/1.4931811.
109. Bicknell W.E., Cecca S.D., Griffin M.K. Search for low-absorption regimes in the 1.6 and 2.1 μm atmospheric windows // *J. Direct Energy.* – 2006. – V. 2. – P. 151–161.
110. Vasilchenko S., Campargue A., Kassi S., Mondelain D. The water vapor self- and foreign-continua in the 1.6 μm and 2.3 μm windows by CRDS at room temperature // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2019. – V. 227. – P. 230–238. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.02.01.
111. Mondelain D., Aradj A., Kassi S., Campargue A. The water vapour self-continuum by CRDS at room temperature in the 1.6 μm transparency window // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2013. – V. 113. – P. 381–391. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.07.006.
112. Mondelain D., Manigand S., Kassi S., and Campargue A. Temperature dependence of the water vapour self-continuum by cavity ring-down spectroscopy in the 1.6 μm transparency window // *J. Geophys. Res. Atmos.* – 2015. – V. 17. – P. 17762–17770. doi:10.1039/c5cp01238d.
113. Fulghum S.F., Tilleman M.M. Interferometric calorimeter for the measurement of water vapour absorption // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1991. – V. 8. – P. 2401. – DOI: 10.1364/JOSAB.8.002401.
114. Reichert L., et al. First CRDS measurements of water vapor continuum in the 940 nm absorption band // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2007. – V. 105. – P. 303. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2006.10.010.
115. Aldener M., et al. Near-IR absorption of water vapor: pressure dependence of line strengths and an upper limit for continuum absorption // *J. Mol. Spectrosc.* – 2005. – V. 232. – P. 223. – DOI: 10.1016/j.jms.2005.04.011.
116. Tikhomirov A.B., Ptashnik I.V., Tikhomirov B.A. Measurements of the continuum absorption coefficient of water vapour near 14400 cm^{-1} (0.694 μm) // *Opt. Spectrosc.* – 2006. – V. 101. – P. 80. – DOI: 10.1134/S0030400X06070150.
117. Leforestier C., Water dimer equilibrium constant calculation: A quantum formulation including metastable states. // *J. Chem. Phys.* – 2014. – V. 140. – P. 074106. – DOI: 10.1063/1.4865339.
118. Rocher-Casterline B.E., Ch'ng L.C., Mollner A.K., Reisler H. Determination of the bond dissociation energy (D_0) of the water dimer, $(\text{H}_2\text{O})_2$, by velocity map imaging // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 134. – P. 211101. – DOI: 10.1063/1.3598339.

119. Mondelain D., Vasilchenko S., Kassi S., Campargue A. The water vapor foreign continuum in the 1.6 μm window by CRDS at room temperature // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2020. – V. 246. – P. 106923. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.106923.
120. Romanini D., Kachanov A.A., Sadeghi N., Stoeckel F. CW cavity ring down spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 264. – P. 316–322. – DOI: 10.1016/S0009-2614(96)01351-6.
121. Romanini D., Ventrillard I., Méjean G., Morville J., Kerstel E. Introduction to Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy // *Springer Series in Optical Sciences.* – 2014. – V. 179. – P. 1–60. – DOI: 10.1007/978-3-642-40003-2-1.
122. Kassi S., Campargue A. Cavity ring down spectroscopy with $5 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$ sensitivity // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 137. – P. 234201, – DOI: 10.1063/1.4769974.
123. ИК Фурье спектроскопия // <https://findlab.ru/news/ik-fure-spektrometrija-preobrazovanie-izmenivshee-mir/> (дата обращения 27.02.2024) Лаборатория
124. AILES при синхротроне SOLEIL // <https://www.synchrotron-soleil.fr/en/beamlines/ailes> (дата обращения 27.02.2024)
125. Konefał M., Mondelain D., Kassi S., Campargue A. High sensitivity spectroscopy of the O₂ band at 1.27 μm : (I) pure O₂ line parameters above 7920 cm^{-1} // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2020. – V. 241. – P. 106653. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.106653.
126. Fleurbaey H., Campargue A., Carreira Mendès Da Silva Y., Grilli R., Kassi S., Mondelain D. Characterization of the H₂O+CO₂ continuum within the infrared transparency windows // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2022. – V. 282. – P. 108119. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2022.108119.
127. Mikhailenko S.N., Béguier S., Odintsova T.A., Tretyakov M.Yu., Pirali O., Campargue A. The far-infrared spectrum of ¹⁸O enriched water vapour (40 – 700 cm^{-1}) // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2020. – V. 253. – P. 107105. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107105.
128. Campargue A., Mikhailenko S.N., Lohan B.G., Karlovets E.V., Mondelain D., Kassi S. The absorption spectrum of water vapor in the 1.25 μm atmospheric window (7911 – 8337 cm^{-1}) // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2015. – V. 157. – P. 135-152. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.02.011.
129. Régalia L., Oudot C., Mikhailenko S., Wang L., Thomas X., Jenouvrier A., Von der Heyden P. Water vapor line parameters from 6450 to 9400 cm^{-1} // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2014. – V. 136. – P. 119-136. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.11.019.
130. Mikhailenko S., Kassi S., Wang L., Campargue A. The absorption spectrum of water in the 1.25 μm transparency window (7408–7920 cm^{-1}) // *J. Mol. Spectrosc.* – 2011. – V. 269. – P. 92–103. doi:10.1016/j.jms.2011.05.005.

131. Колебательно-вращательный список линий для молекулы воды // <https://spectra.iao.ru/molecules/simlaunch?mol=1>. (дата обращения 27.02.2024)
132. Furtenbacher T., Tóbiás R., Tennyson J., Polyansky O.L., Kyuberis A.A., Ovsyannikov R.I., Zobov N.F., Császár A.G. The W2020 database of validated rovibrational experimental transitions and empirical energy levels of water isotopologues. II. H₂¹⁷O and H₂¹⁸O with an update to H₂¹⁶O // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2020. – V. 49, – P. 043103. – DOI: 10.1063/5.0030680.
133. Zobov N.F., Shirin S.V., Ovsyannikov R.I., Polyansky O.L., Barber R.J., Tennyson J., Bernath P.F., Carleer M., Colin R., Coheur P.-F. Spectrum of hot water in the 4750–13 000 cm⁻¹ wavenumber range (0.769–2.1 μm) // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* – 2008. – V. 387. – P. 1093–1098. – DOI: 10.1111/j.1365-2966.2008.1323
134. База данных HITRAN // <https://hitran.org/> (дата обращения 27.02.2024)
135. База данных GEISA // <https://geisa.aeris-data.fr/> (дата обращения 27.02.2024)
136. База данных ExoMol // <https://www.exomol.com/> (дата обращения 27.02.2024)
137. Cologne Database // <https://cdms.astro.uni-koeln.de/> (дата обращения 11.01.2024)
138. База данных Spectra // <https://spectra.iao.ru/> (дата обращения 27.02.2024)
139. Список линий AER // <https://github.com/AER-RC> (дата обращения 27.02.2024)
140. Polyansky O.L., Kyuberis A.A., Zobov N.F., Tennyson J., Yurchenko S.N., Lodi L. ExoMol molecular line lists XXX: a complete high-accuracy line list for water // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* – 2018. – V. 480. – P. 2597–608. – DOI: 10.1093/mnras/sty1877.
141. Kauppinen J., Kärkkäinen T., Kyrö E. High-resolution spectrum of water vapor between 30 and 720 cm⁻¹ // *J. Mol. Spectrosc.* – 1978. – V. 71. – P. 15–45. – DOI: 10.1016/0022-2852(78)90073-5.
142. Kauppinen J., Jolma K., Hornaman V.M. New wave-number calibration tables for H₂O, CO₂, and OCS lines between 500 and 900 cm⁻¹ // *Appl. Opt.* – 1982. – V. 21. – P. 3332–3336. – DOI: 10.1364/AO.21.003332.
143. Johns J.W.C. High-resolution far infrared (20–350 cm⁻¹) spectra of several species of H₂O // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1985. – V. 2. – P. 1340–1354. – DOI: 10.1364/JOSAB.2.001340.
144. Paso R., Horneman V.M. High-resolution rotational absorption spectra of H₂¹⁶O, HD¹⁶O, and D₂¹⁶O between 110 and 500 cm⁻¹ // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1995. – V. 12. – P. 1813–1838. – DOI: 10.1364/JOSAB.12.001813.
145. Matsushima F., Odashima H., Iwasaki T., Tsunekawa S., Takagi K. Frequency measurement of pure rotational transition of H₂O from 0.5 to 5 THz // *J. Mol. Struct.* – 1995. – V. 352. – P. 371–378. – DOI: 10.1016/0022-2860(94)08531-L.

146. De Natale P., et al. Accurate frequency measurements for H₂O and ¹⁶O₃ in the 119 cm⁻¹ OH atmospheric window // *Appl. Opt.* – 1997. – V. 36. – P. 8526–8532. – DOI: 10.1364/AO.36.008526.
147. Toth R.A. Water vapor measurements between 590 and 2582 cm⁻¹: line positions and strengths // *J. Mol. Spectrosc.* – 1998 – V. 190. – P. 379–396. – DOI: 10.1006/jmsp.1998.7611.
148. Chen P., Pearson J.C., Pickett H.M., Matsuura S., Blake G.A. Submillimeter-wave measurements and analysis of the ground and v₂=1 states of water // *Astrophys. J. Suppl. Series.* – 2000. – V. 128. – P. 371–385. – DOI: 10.1086/313377.
149. Horneman V.M., Anttila R., Alanko S., Pietilä J. Transferring calibration from CO₂ laser lines to far infrared water lines with the aid of the v₂ band of OCS and the v₂, v₁-v₂, and v₁+v₂ bands of ¹³CS₂: molecular constants of ¹³CS₂ // *J. Mol. Spectrosc.* – 2005. – V. 234. – P. 238–254. – DOI: 10.1016/j.jms.2005.09.011.
150. Matsushima F., Tomatsu N., Nagai T., Moriwaki Y., Takagi K. Frequency measurement of pure rotational transitions in the v₂=1 state of H₂O // *J. Mol. Spectrosc.* – 2006. – V. 235. – P. 190–195. – DOI: 10.1016/j.jms.2005.11.003.
151. Cazzolli G., Puzzarini C., Buffa G., Tarrini O. Pressure-broadening of water lines in the THz frequency region: improvements and confirmations for spectroscopic databases. Part II // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2009. – V. 110, – P. 609–618. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2008.12.001.
152. Drouin B.J., Yu S.S., Pearson J.C., Gupta H. Terahertz spectroscopy for space applications: 2.5–2.7 THz spectra of HD, H₂O and NH₃ // *J. Mol. Structure.* – 2011. – V. 1006. – P. 2–12. – DOI: 10.1016/j.molstruc.2011.05.062.
153. Yu S.S., et al. Measurement and analysis of new terahertz and far-infrared spectra of high temperature water // *J. Mol. Spectrosc.* – 2012. – V. 279. – P. 16–25. – DOI: 10.1016/j.jms.2012.07.011.
154. Polyansky O.L., Busler J.R., Guo B., Zhang K., Bernath P.F. The emission spectrum of hot water in the region between 370 and 930 cm⁻¹ // *J. Mol. Spectrosc.* – 1996. – V. 176. – P. 305–315. – DOI: 10.1006/jmsp.1996.0091.
155. Polyansky O.L., Tennyson J., Bernath P.F. The spectrum of hot water: rotational transitions and difference bands in the (020), (100), and (001) vibrational states // *J. Mol. Spectrosc.* – 1997. – V. 186. – P. 213–221. – DOI: 10.1006/jmsp.1997.7443.
156. Polyansky O.L., Zobov N.F., Viti S., Tennyson J., Bernath P.F., Wallace L. Hightemperature rotational transitions of water in sunspot and laboratory spectra // *J. Mol. Spectrosc.* – 1997. – V. 186. – P. 422–447. – DOI: 10.1006/jmsp.1997.7449.

157. Coudert L.H., Pirali O., Vervloet M., Lanquetin R., Camy-Peyret C. The eight first vibrational states of the water molecule: measurements and analysis // *J. Mol. Spectrosc.* – 2004. – V. 228. – P. 471–498. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2012.02.023
158. Coheur P.-F., Bernath P.F., Carleer M., Colin R., Polyansky O.L., Zobov N.F., Shirin S.V., Barber R.J., Tennyson J.A. 3000 K laboratory emission spectrum of water // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 122. – P. 074307. – DOI: 10.1063/1.1847571.
159. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Narahari Rao K., Chen D.-W., Hoh Y.-S., Maillard J.-P. Spectrum of water vapor between 8050 and 9370 cm^{-1} // *J. Mol. Spectrosc.* – 1979. – V. 75. – P. 339-362. – DOI: 10.1016/0022-2852(79)90081-X.
160. Mandin J.-Y., Chevillard J.-P., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. H_2^{16}O : line positions and intensities between 8000 and 9500 cm^{-1} : the second hexad of interacting vibrational states {(050), (130), (031), (210), (111), (012)} // *Can. J. Phys.* – 1988. – V. 66. – P. 997-1011. – DOI: 10.1139/p88-162.
161. Bykov A., Naumenko O., Sinitsa L., Voronin B., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Lanquetin R. High-order resonances in the water molecule // *J. Mol. Spectrosc.* – 2001. – V. 205. – P. 1-8. – DOI: 10.1006/jmsp.2000.8231.
162. Hu S.-M., He S.-G., Zheng J.-J., Wang X.-H., Ding Y., Zhu Q.-S. High-resolution analysis of the $\nu_2+2\nu_3$ band of HDO // *Chinese Physics.* – 2001. – V. 10. – P. 1021-7. – DOI: 10.1088/1009-1963/10/11/306.
163. Naumenko O.V., Voronina S., Hu S.-M. High resolution Fourier transform spectrum of HDO in the 7500 – 8200 cm^{-1} region: revisited // *J. Mol. Spectrosc.* – 2004. – V. 227. – P. 151-157. – DOI: 10.1016/j.jms.2004.06.002.
164. Tolchenov R.N., Tennyson J. Water line parameters for weak lines in the range 7400 – 9600 cm^{-1} // *J. Mol. Spectrosc.* – 2005. – V. 231. – P. 23-7. – DOI: 10.1016/j.jms.2004.12.001.
165. Liu A.-W., Hu S.-M., Camy-Peyret C., Mandin J.-Y., Naumenko O., Voronin B. Fourier transform absorption spectra of H_2^{17}O and H_2^{18}O in the 8000 – 9400 cm^{-1} spectral region // *J. Mol. Spectrosc.* – 2006. – V. 237. – P. 53-62. – DOI: 10.1016/j.jms.2006.02.008.
166. Mikhailenko S.N., Tashkun S.A., Putilova T.A., Starikova E.N., Daumont L., Jenouvrier A., Fally S., Carleer M., Hermans C., Vandaele A.C. Critical evaluation of rotation-vibration transitions and an experimental dataset of energy levels of HD^{18}O // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2009. – V. 110. – P. 597-608. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2009.01.012.
167. Mikhailenko S.N., Tashkun S.A., Daumont L., Jenouvrier A., Carleer M., Fally S., Vandaele A.C. Line positions and energy levels of the 18-O substitutions from the HDO/D₂O spectra between 5600 and 8800 cm^{-1} // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2010. – V. 111. – P. 2185-2196. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2010.01.028.

168. Oudot C., Wang L., Thomas X., Von der Heyden P., Daumont L., Régalia L. Intensity measurements of H_2^{16}O lines in the spectral region $8000 - 9350 \text{ cm}^{-1}$ // *J. Mol. Spectrosc.* – 2010. – V. 262. – P. 22-29. – DOI: 10.1016/j.jms.2010.04.011.
169. Bordet B., Kassi S., Campargue A. Line parameters of the 4-0 band of carbon monoxide by high sensitivity cavity ring-down spectroscopy near $1.2\mu\text{m}$ // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2021. – V. 260. – P. 107453. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107453.
170. Sironneau V.T., Hodges J.T. Line shapes, positions and intensities of water transitions near $1.28\mu\text{m}$ // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2015. – V. 152. – P. 1–15. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2014.10.020.
171. Lodi L., Tennyson J. Line lists for H_2^{18}O and H_2^{17}O based on empirical line positions and *ab initio* intensities // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2012 – V. 113. – P. 850-858. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2012.02.023.
172. Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R., Campargue A., Császár A.G., Daumont L., Gamache R.R., Hodges J.T., Naumenko O.V., Polyansky O.L., Rothman L.S., Toth R.A., Vandaele A.C., Zobov N.F., Fally S., Fazliev A.Z., Furtenbacher T., Gordon I.E., Hu S.-M., Mikhailenko S.N., Voronin B.A. IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part II. Energy levels and transition wavenumbers for HD^{16}O , HD^{17}O , and HD^{18}O // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2010 – V. 111. – P. 2160-84. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2010.06.012.
173. Kyuberis A.A., Zobov N.F., Naumenko O.V., Voronin B.A., Polyansky O.L., Lodi L., Liu A., Hu S.-M., Tennyson J. Room temperature line lists for deuterated water // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2017 – V. 203, – P. 175-185. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.06.026.
174. Gordon I.E., et al. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2017. – V. 203. – P. 3–69. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.06.038.
175. Последняя версия модели MT_CKD // https://github.com/AER-RC/MT_CKD/ (дата обращения 27.02.2024)
176. Burch D.E. Continuum absorption by atmospheric H_2O // *Proc. SPIE.* – 1981. – V. 277. – P. 28–39
177. Furashov N.I., Sverdlov B.A., Chernyaev S.N. Absorption of electromagnetic radiation by pure water vapor at frequencies near 1.5 THz // *Radiophysics and Quantum electronics.* – 1996. – V. 39, №9. – P. 754–759. – DOI: 10.1007/BF02120857.
178. Gamache R. Private communication, 2019.
179. Vispoel B., Cavalcanti J.H., Gamache R.R. Modified complex Robert-Bonamy calculations of line shape parameters and their temperature dependence for water vapour in collision with N_2 // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2019. – V. 228. – P. 79–89. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.02.023.

180. Vispoel B., Cavalcanti J.H., Paige E.T., Gamache R.R. Vibrational dependence, temperature dependence, and prediction of line shape parameters for the H₂O-N₂ collision system // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2020. – V. 253. – P. 107030. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107030.
181. Mondelain D., Kassı S., Campargue A. Accurate laboratory measurement of the O₂ collision-induced absorption band near 1.27 μm // *J. Geophys. Res. Atmos.* – 2018. – V. 124. – P. 1414–1423. – DOI: 10.1029/2018JD029317.
182. Thalman R., Zarzana K., Tolbert M.A., Volkamer R. Rayleigh scattering cross-section measurements of nitrogen, argon, oxygen and air // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2014. – V. 147. – P. 171–177. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2014.05.030.
183. Burch D.E., Gryvnak D.A. Method of calculating H₂O transmitting between 333 and 633 cm⁻¹ // Report No AFGL-TR-79-0054. – 1979.
184. Lee M.S., Baletto F., Kanhere D.G., Scandolo S. Far-infrared absorption of water clusters by first-principles molecular dynamics // *J. Chem. Phys.* – 2018 – V. 128, – P. 214506. – DOI: 10.1063/1.2933248.
185. Leforestier C., Szalewicz K., van der Avoird A. Spectra of water dimer from a new ab initio potential with flexible monomers // *J. Chem. Phys.* – 2012 – V. 137, – P. 014305. – DOI: 10.1063/1.4722338.
186. Rocher-Casterline B.E., Mollner A.K., Ch'ng L.C., Reisler H. Imaging H₂O photofragments in the predissociation of the HCl-H₂O hydrogen-bonded dimer // *J. Phys. Chem. A.* – 2011 – V. 115, №25. – P. 6903–6909. – DOI: 10.1021/jp112024s.
187. Buryak I., Vıgasin A. A. Classical calculation of the equilibrium constants for true bound dimers using complete potential energy surface // *J. Chem. Phys.* – 2015. – V. 143, – P. 234304. – DOI: 10.1063/1.4938050.
188. Tretyakov M.Yu., Serov E.A., Odintsova T.A., Equilibrium thermodynamic state of water vapor and the collisional interaction of molecules // *Radiophys. Quantum Electron.* – 2012. – V. 54, №10. – P. 700–716. – DOI: 10.1007/s11141-012-9332-x.
189. Bouteiller Y., Perchard J.P. The vibrational spectrum of (H₂O)₂: comparison between anharmonic ab initio calculations and neon matrix infrared data between 9000 and 90 cm⁻¹ // *Chem. Phys.* – 2004. – V. 305, – P. 1–12. – DOI: 10.1016/j.chemphys.2004.06.028.
190. Kuyanov-Prozument K., Choi M.Y., Vilesov A.F. Spectrum and infrared intensities of OH-stretching bands of water dimers // *J. Chem. Phys.* – 2010 – V. 132, – P. 014304. – DOI: 10.1063/1.3276459.
191. Scribano Y., Goldman N., Saykally R.J., Leforestier C. Water dimers in the atmosphere III: equilibrium constant from a flexible potential // *J. Phys. Chem. A.* – 2006 – V. 110, – P. 5411–5419. – DOI: 10.1021/jp056759k.

192. Suas-David N., et al. The water dimer investigated in the 2OH spectral range using cavity ring-down spectroscopy // *J. Phys. Chem. A.* – 2015. – V. 119, №39. – P. 10022–10034. – DOI: 10.1021/acs.jpca.5b06746.

Список работ автора по теме диссертации

Статьи

- A1. Tretyakov M.Yu., Zibarova A.O. On the problem of high-accuracy modeling of the dry air absorption spectrum in the millimeter wavelength range // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2018. – V. 216. – P. 70–75. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.05.008.
- A2. Odintsova T.A., Tretyakov M.Yu., Zibarova A.O., Pirali O., Roy P., Campargue A. Far-infrared self-continuum absorption of H₂O and H₂¹⁸O (15–500 cm⁻¹) // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2019. – V. 227. – P. 190–200. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.02.012.
- A3. Koroleva A.O., Odintsova T.A., Tretyakov M.Yu., Pirali O., Campargue A. The foreign-continuum absorption of water vapour in the far-infrared (50–500 cm⁻¹) // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2021. – V. 261. – P. 107486. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107486.
- A4. Odintsova T.A., Koroleva A.O., Simonova A.A., Campargue A., Tretyakov M.Yu. The atmospheric continuum in the “terahertz gap” region (15–700 cm⁻¹): Review of experiments at SOLEIL synchrotron and modeling // *J. Mol. Spectrosc.* – 2022. – V. 386. – P. 111603. – DOI: 10.1016/j.jms.2022.111603.
- A5. Galanina T.A., Koroleva A.O., Simonova A.A., Campargue A., Tretyakov M.Yu. The water vapor self-continuum in the “terahertz gap” region (15–700 cm⁻¹): Experiment versus MT_CKD-3.5 model // *J. Mol. Spectrosc.* – 2022. – V. 389. – P. 111691. – DOI: 10.1016/j.jms.2022.111691.
- A6. Toureille M., Koroleva A.O., Mikhailenko S.N., Pirali O., Campargue A. Water vapor absorption spectroscopy in the far-infrared (50–720 cm⁻¹). Part 1: Natural water // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2022. – V. 291. P. 108326. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2022.108326.
- A7. Koroleva A.O., Kassi S., Campargue A. The water vapor self-continuum absorption at room temperature in the 1.25 μm window // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2022. – V. 286. – P. 108206. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2022.108206.
- A8. Koroleva A.O., Kassi S., Mondelain D., Campargue A. The water vapor foreign continuum in the 8100–8500 cm⁻¹ spectral range // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2023. – V. 296. – P. 108432. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2022.108432.
- A9. Koroleva A.O., Mikhailenko S.N., Kassi S., Campargue A. Frequency comb-referenced cavity ring-down spectroscopy of natural water between 8041 and 8633 cm⁻¹ // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2023. – V. 298. – P. 108489. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2023.108489.

Труды и тезисы конференций

- A10. Koroleva A., Kassi S., Mondelain D., Campargue A. Room temperature water vapour continuum measurements in the 1.25 μm atmospheric window // The Twenty-eighth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, 2023. P.96.
- A11. Koroleva A., Mikhailenko S., Kassi S., Campargue A. The water vapour selective absorption spectrum in the 8040-8630 cm^{-1} range // The 26th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic, 2022. D5.
- A12. Koroleva A., Kassi S., Mondelain D., Campargue A. The water vapour self- and foreign-continuum absorption at room temperature in the 1.25 μm window // The 26th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic, 2022. G3.
- A13. Koroleva A., Mikhailenko S., Kassi S., Campargue A. The water vapour selective absorption spectrum in the 8040-8630 cm^{-1} range // 15th ASA Conference, Reims, France, 2022. P. 30.
- A14. Campargue A., Kassi S., Mondelain D., Vasilchenko S., Fleurbaey H., Toureille M., Koroleva A., Mikhailenko S. Water absorption spectroscopy: Continua measurements and Validation tests of spectroscopic databases// 15th ASA Conference, Reims, France, 2022. P. 8.
- A15. Koroleva A., Kassi S., Mondelain D., Campargue A. The water vapour self- and foreign-continuum absorption at room temperature in the 1.25 μm window // 75th international symposium on molecular spectroscopy 2022, Urbana-Champaign, IL, USA, 2022. P. 287.
- A16. Одинцова Т.А., Королева А.О., Серов Е.А., Кошелев М.А., Третьяков М.Ю. Природа нерезонансного поглощения в газах: обзор недавних результатов // Двадцать шестая научная конференция по радиофизике. Нижний Новгород. 2022. С. 306-309.
- A17. Campargue A., Mikhailenko S., Kassi S., Koroleva A., Vasilchenko S. Validation tests of the W2020 energy levels of water vapour// 27th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (HRMS Cologne 2021), P. 114.
- A18. Odintsova T.A., Koroleva A.O., Simonova A. A., Pirali O., Campargue A., Ptashnik I.V. and Tretyakov M.Yu. On the origin of the water vapor continuum absorption within H₂O rotational band// 27th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (HRMS Cologne 2021), P. 209.
- A19. Koroleva A.O., Odintsova T.A., Tretyakov M.Yu, Pirali O. and Campargue A. Foreign water vapour continuum in the far-infrared (50-500 cm^{-1})// 27th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (HRMS Cologne 2021), P. 213.
- A20. Королева А.О., Одинцова Т.А., Третьяков М.Ю., Пирали О., Кампруге А. Исследование поглощения водяного пара в дальнем ИК диапазоне для атмосферных

- приложений// Двадцать четвертая научная конференция по радиофизике. Нижний Новгород. 2020. С. 248-251.
- A21. Зибарова А.О., Одинцова Т.А., Третьяков М.Ю., Roy P., Pirali O., Campargue A. H₂O-N₂ континуум в области вращательного спектра мономера// 24-я Нижегородская сессия молодых ученых. Нижний Новгород, 2019. С. 90-92.
- A22. Зибарова А.О., Одинцова Т.А., Третьяков М.Ю., Roy P., Pirali O., Campargue A. Анализ современных представлений о континууме водяного пара// Двадцать третья научная конференция по радиофизике. Нижний Новгород. 2019. С. 334-337.
- A23. Odintsova T.A., Zibarova A.O., Tretyakov M.Yu., Pirali O., Campargue A. Foreign water vapor continuum data in the far infrared // XIX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus2019, Nizhny Novgorod, Russia, 2019. P.82.
- A24. Odintsova T.A., Zibarova A.O., Tretyakov M.Yu. On a problem of water self-continuum frequency dependence // XIX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus2019, Nizhny Novgorod, Russia, 2019. P.164.
- A25. Зибарова А.О., Третьяков М.Ю. Природа сухого атмосферного континуума в миллиметровом диапазоне длин волн // 23-я Нижегородская сессия молодых ученых. Нижний Новгород, 2018. Т. 2. С. 18-20.
- A26. Odintsova T.A., Tretyakov M.Yu, Zibarova A.O., Pirali O., Roy P., and Campargue A. Far IR continuum absorption of H₂16O and H₂18 // 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Bilbao, Spain, 2018. P.272.
- A27. Serov E., Balashov A., Odintsova T., Koshelev M., Zibarova A., Tretyakov M. Bimolecular absorption in dry atmospheric gases at millimeter waves: new experimental data and high accuracy modeling // 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Bilbao, Spain, 2018. P.277.
- A28. Odintsova T.A., Tretyakov M.Yu, Zibarova A.O., Pirali O., Roy P. and Campargue A. Far IR continuum absorption of H₂16O and H₂18 // 3rd International Conference Terahertz and Microwave Radiation: Generation, Detection and Applications, Nizhny Novgorod, Russia, 2018. S06, P. 36-37.
- A29. Зибарова А.О., Третьяков М.Ю. Природа сухого атмосферного континуума в миллиметровом диапазоне длин волн // Двадцать вторая научная конференция по радиофизике. Нижний Новгород. 2018. С. 310-312.
- A30. Зибарова А.О., Одинцова Т.А., Третьяков М.Ю., Roy P., Pirali O., Campargue A. Континуум водяного пара в области вращательного спектра мономера// Двадцать вторая научная конференция по радиофизике. Нижний Новгород, 2018. С. 313-316.

- A31. Zibarova A.O., Tretyakov M.Yu. To the question of high accuracy modelling of dry air absorption spectrum in the millimetre wave range // The 25th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Helsinki, Finland. 2017 .P. 278.
- A32. Зибарова А.О., Третьяков М.Ю. «Сухой» атмосферный континуум: новый взгляд на известные микроволновые измерения // Двадцать первая научная конференция по радиофизике. Нижний Новгород, 2017. С. 301-304.