

**Структура спектральных линий H_2^{16}O , форма контура,
самоуширение и их самосдвиг
в диапазоне 1,392 мкм**

***Многоспектральная обработка спектров с сильно
перекрывающимися линиями.***

В.А.Капитанов, А.Е.Протасевич, К.Ю.Осипов, Ю.Н.Пономарев

Цель работы

- Определение параметров сильно перекрывающихся линий поглощения H_2^{16}O
- Исследование влияния структуры линий и формы контура на точность описания спектров поглощения H_2^{16}O в диапазоне давлений 0.002÷0.0236 атм

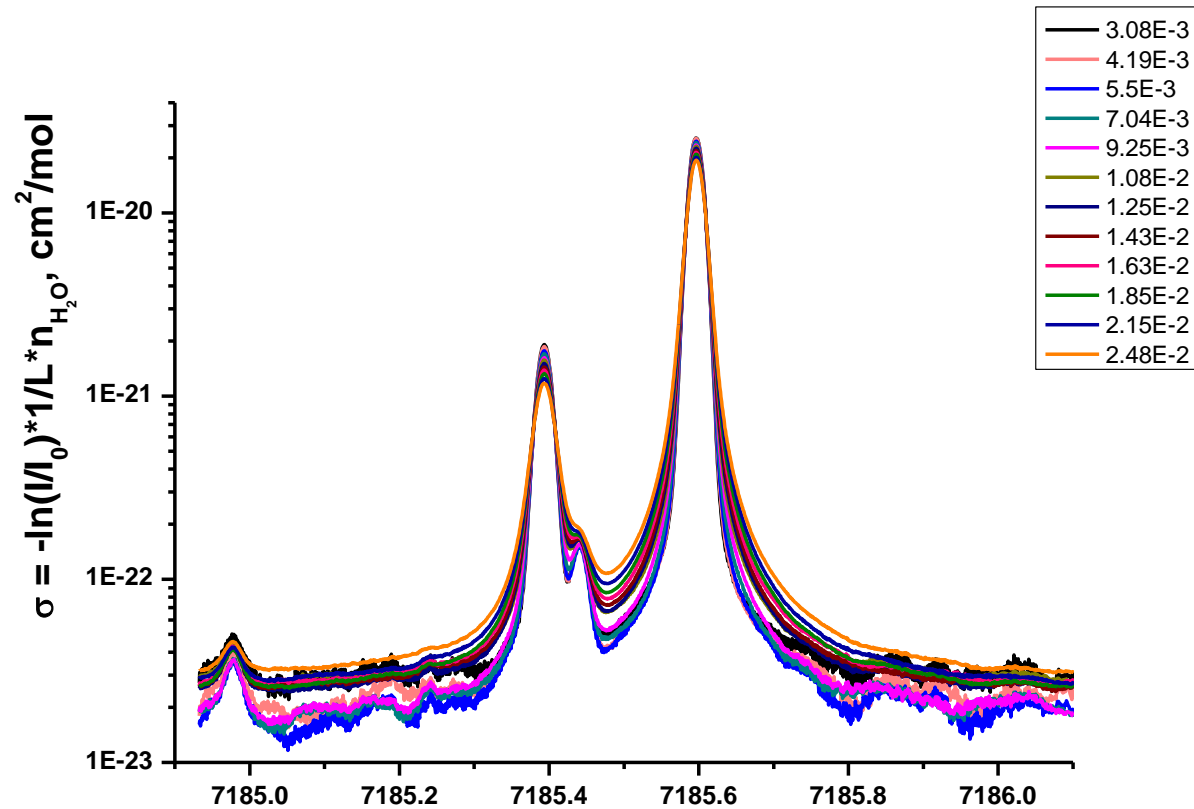
*B.A. Voronin, I.M. Nasrtdinov, A.B. Serebrennikov, T.Yu. Chesnokova,
Atmospheric Oceanic Opt. 16 (3) (2003) 272–276.*

*T. Yu. Chesnokova, B.A. Voronin, A.D. Bykov, T.B. Zhuravleva, A.V. Kozodoev, A.A.
Lugovskoy, J. Tennyson, JMS, 256 (2009) 41–44*

Экспериментальные спектры H₂O.

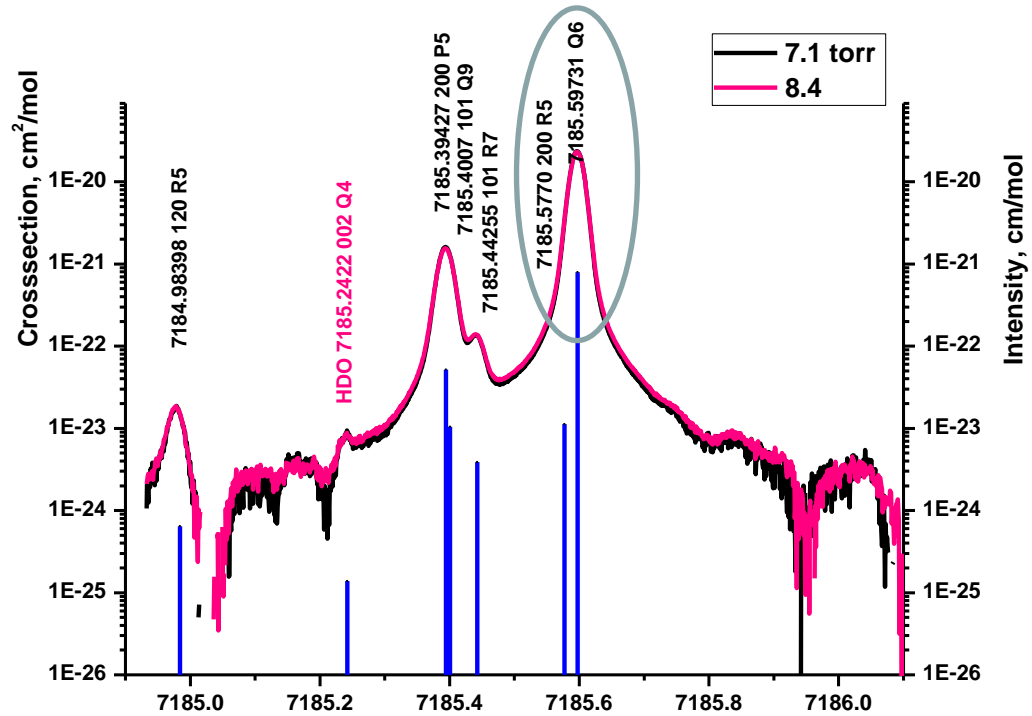
Диодный лазерный спектрометр.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г.Москва,



“Для решения обратной задачи определения параметров и формы контуров сильно перекрывающихся линий необходимо привлечение дополнительной информации в виде глобального расчета спектра (положение центров линий, соотношение интенсивностей) или привлечения экспериментальных данных полученных методами нелинейной внутридоплеровской спектроскопии”

HITRAN DATABASE

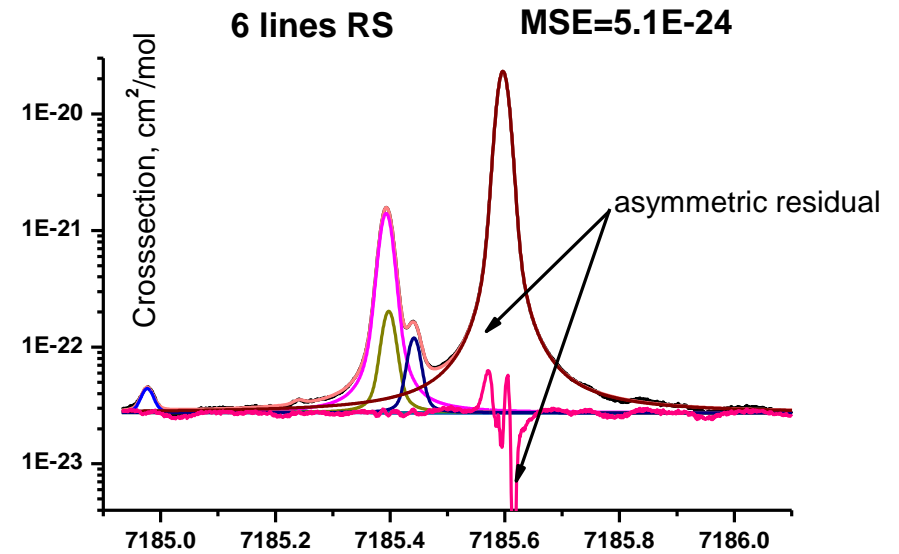
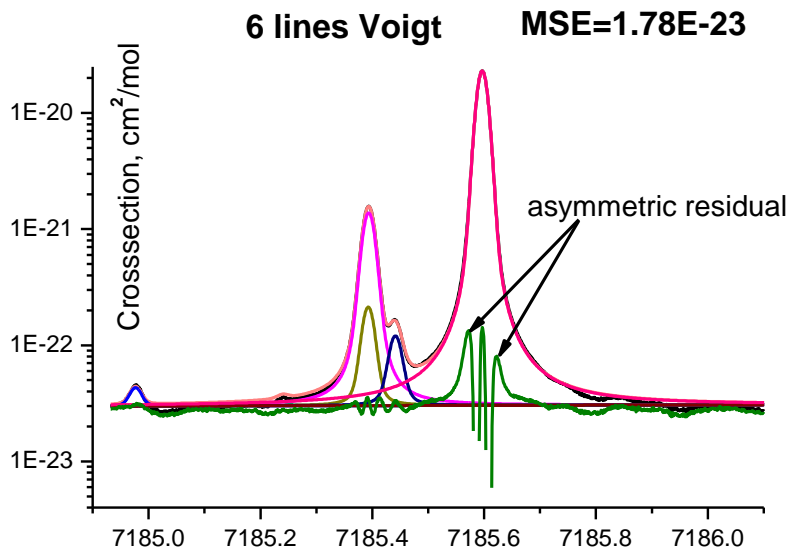


Total intensity = 8.729838E-22 (HITRAN)

ν , cm^{-1}	S , cm/mol	γ_{airr} , $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$	Γ_{self} , $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$	$\nu_1\nu_2\nu_3$	$\nu_1\nu_2\nu_3$	JKaKs	JKaKs
7184.983980	6.455e-25	0.3323	0.3330	120	000	651	542
7185.242220	1.380e-25	0.0919	0.4650	002	000	414	423
7185.394270	5.164e-23	0.4341	0.4350	200	000	523	616
7185.400770	1.049e-23	0.3003	0.3010	101	000	954	955
7185.442550	3.873e-24	0.4191	0.4200	101	000	808	725
7185.577000	1.130e-23	0.4281	0.4290	200	000	616	523
7185.597310	7.947e-22	0.1946	0.1950	101	000	660	661

Используя многоспектральную обработку и информацию представленную в базе данных HITRAN, нам не удалось определить параметры и форму контуров сильно перекрывающихся линий, описывающих всю совокупность экспериментальных спектров.

Определение параметров контура перекрывающихся линий из обработки каждого давления отдельно



Wavenumber, cm ⁻¹	Intensity*1e22, cm/mol	Lorentz width, cm ⁻¹
7184.976652	0.003824	0.0032
7185.239846	6.936E-4	0.002
7185.393639	0.41454	0.003988
7185.39281	0.053402	0.003276
7185.441352	0.028879	0.00454
7185.596602	5.945531	0.001761

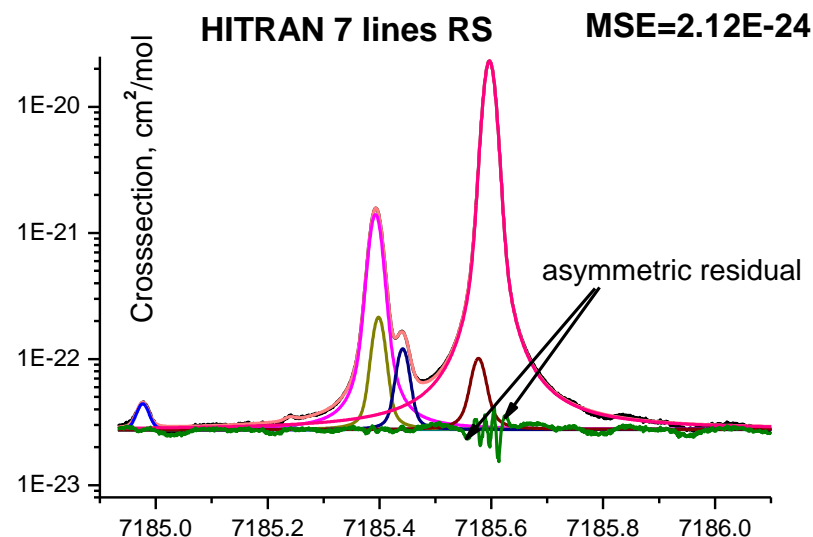
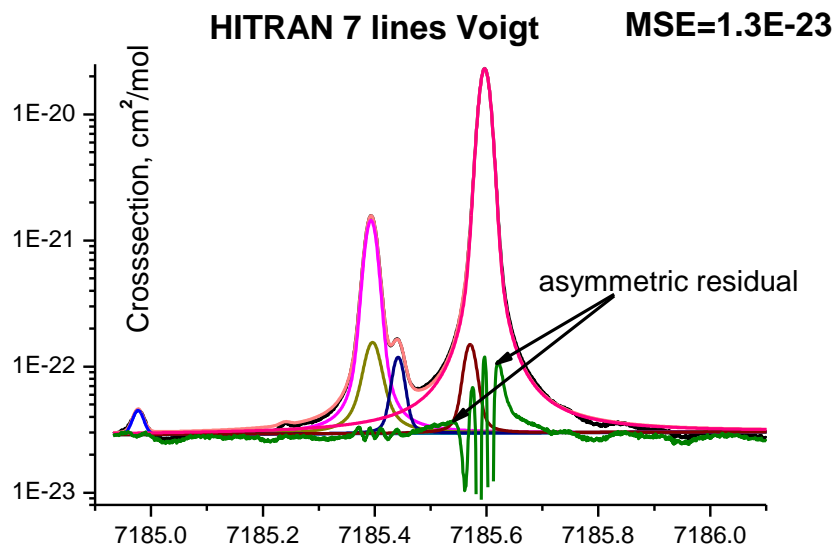
Wavenumber, cm ⁻¹	Intensity*1e22, cm/mol	Lorentz width, cm ⁻¹	Dicke narrowing, cm ⁻¹
7184.976682	0.004929	0.00338	0
7185.239519	6.3E-4	9.417E-5	0
7185.392921	0.374427	0.003859	4.32E-4
7185.396193	0.09715	0.004497	0
7185.441684	0.027395	0.003529	0
7185.596602	5.976606	0.001902	3.072E-4

Total intensity S= 6.445352e-22

Total intensity S= 6.480507e-22

$\Delta S = 0.6\%$

Определение параметров контура перекрывающихся линий из обработки каждого давления отдельно



Wavenumber, cm ⁻¹	Intensity*1e22, cm/mol	Lorentz width, cm ⁻¹
7184.97685	0.0039	0.00114
7185.23951	0.0006	9.410E-5
7185.39337	0.4146	0.00339
7185.39615	0.0585	0.01038
7185.44189	0.0258	0.00318
7185.57067	0.0370	0.00399
7185.59662	5.9137	0.001169

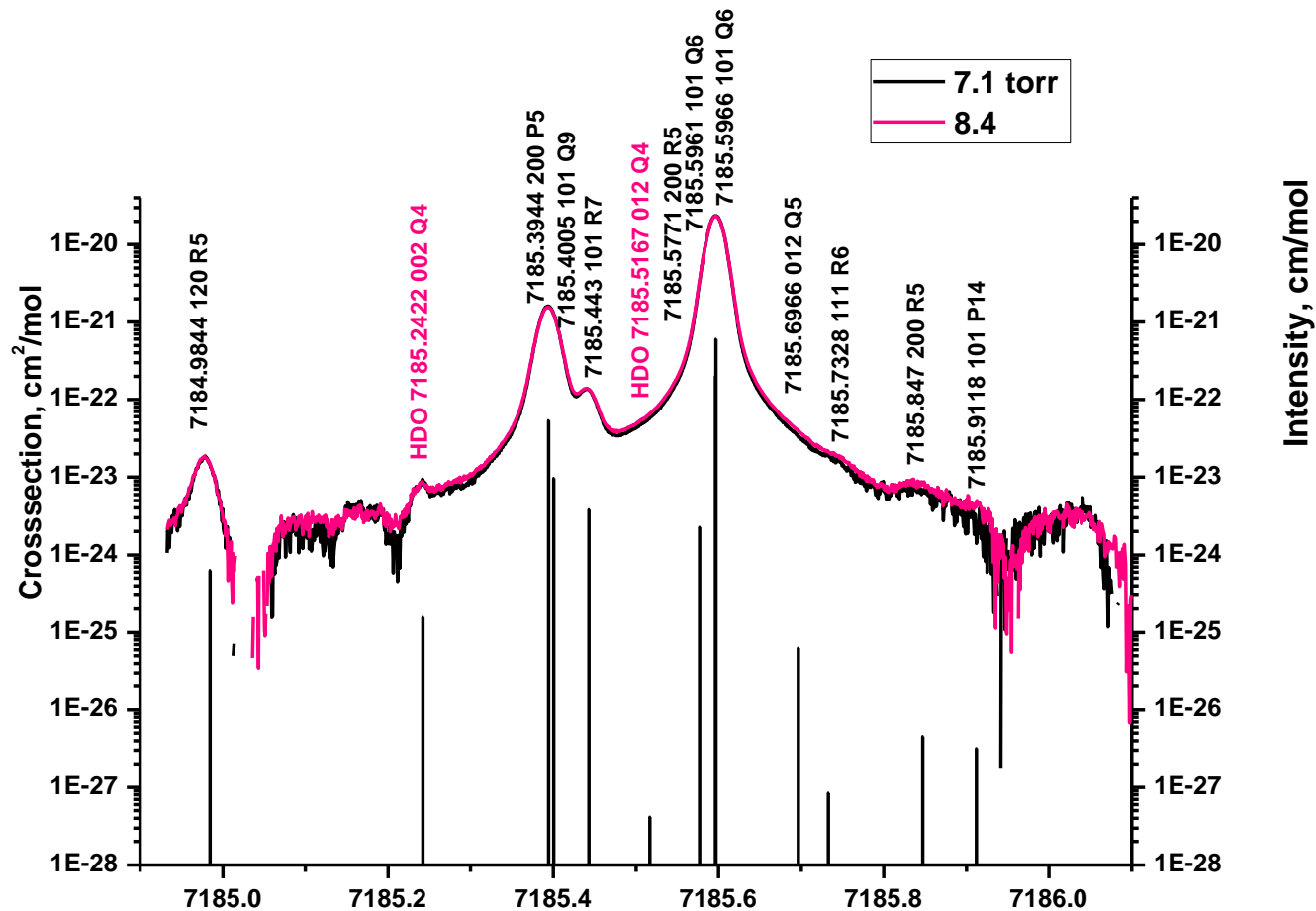
Wavenumber, cm ⁻¹	Intensity*1e22, cm/mol	Lorentz width, cm ⁻¹	Dicke narrowing, cm ⁻¹
7184.97667	0.00493	0.0033543	0.000000
7185.23951	0.00045	9.4109E-5	0.000000
7185.39292	0.41500	0.0039456	0.000489
7185.39827	0.05546	0.0035461	0.000000
7185.44158	0.02810	0.0037295	0.000000
7185.57689	0.02733	0.0068325	0.000500
7185.59662	5.94732	0.0018321	0.000273

Total intensity S= 6.4277e-22

Total intensity S= 6.447814e-22

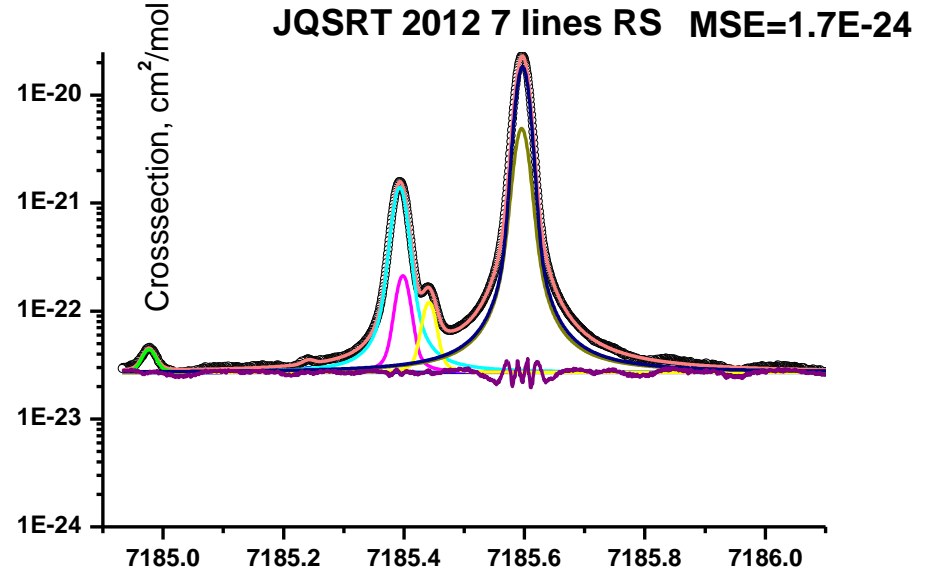
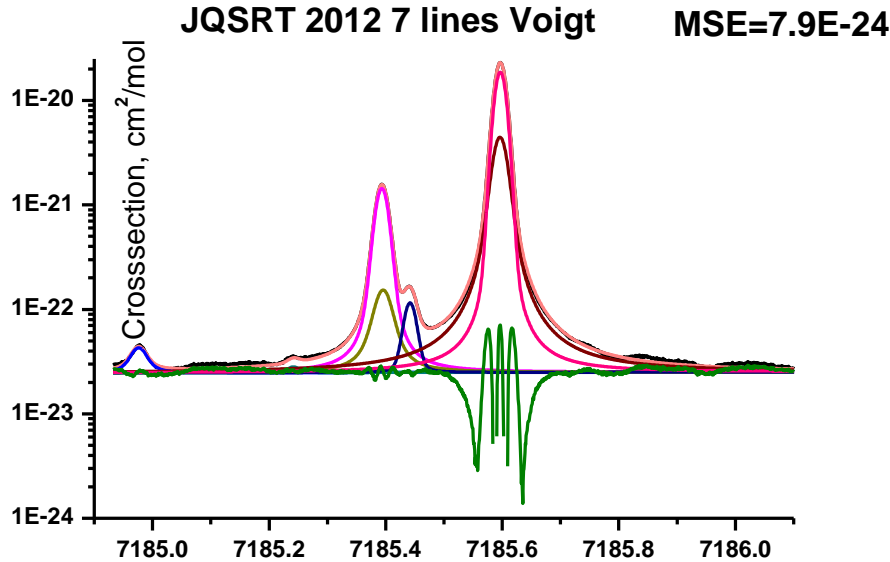
$\Delta S = 0.3\%$

- O. Leshchishina, S. Mikhailenko, D. Mondelain, S. Kassi, A. Campargue, CRDS of water vapor at 0.1 Torr between 6886 and 7406 cm^{-1} // JQSRT, 113, 2155-2166 (2012)
- O.Naumehko, A.Fazliev IUPAC critical evaluation of the rotational–vibrational spectra of water vapor, Part III: Energy levels and transition wavenumbers for H_2^{16}O // JQSRT (in print, private information)



Total intensity = $8.709191\text{E}-22$ (O. Leshchishina, S. Mikhailenko..JQSRT 2012)

Определение параметров контура перекрывающихся линий из обработки каждого давления отдельно



Wavenumber, cm ⁻¹	Intensity*1e22, cm/mol	Lorentz width, cm ⁻¹
7184.97619	0.0082	0.00995
7185.24179	0.0009	0.00221
7185.39340	0.4150	0.00340
7185.39562	0.0618	0.01112
7185.44185	0.0246	0.00238
7185.59607	1.4816	0.00602
7185.59670	4.4500	0.00076

Wavenumber, cm ⁻¹	Intensity*1e22, cm/mol	Lorentz width, cm ⁻¹	Dicke narrowing, cm ⁻¹
7184.976587	0.0054	0.004540	0.000000
7185.239519	0.0004	9.410E-5	
7185.392944	0.4160	0.003956	0.000492
7185.398224	0.0550	0.003649	
7185.441593	0.0275	0.003460	
7185.595394	1.4471	0.003711	0.000804
7185.596903	4.5299	0.001372	0.000184

Total intensity S= 6.4412e-22

Total intensity S= 6.480825e-22

$\Delta S = 0.6\%$

Влияние формы контура на точность описания спектров поглощения H_2^{16}O в диапазоне давлений 0.002÷0.0236 атм при обработке отдельных давлений

- Различия в суммарных интенсивностях и интенсивностях наиболее сильных линий при описании контурами Фойгта и Раутиана-Собельмана составляют $\sim 0.3 \div 0.6\%$.
- Форма контура наиболее сильных линий оказывает значительное влияние на спектроскопические параметры близкорасположенных слабых линий - смещения центров линий при описании контурами Фойгта и Раутиана-Собельмана достигает $0.001\sim 0.006 \text{ см}^{-1}$, а коэффициентов уширения 2 и более раз.
- **Основными факторами, определившими неудачную попытку использования многоспектральной обработки для определения параметров спектральных линий являются погрешности измерения давления водяного пара.**

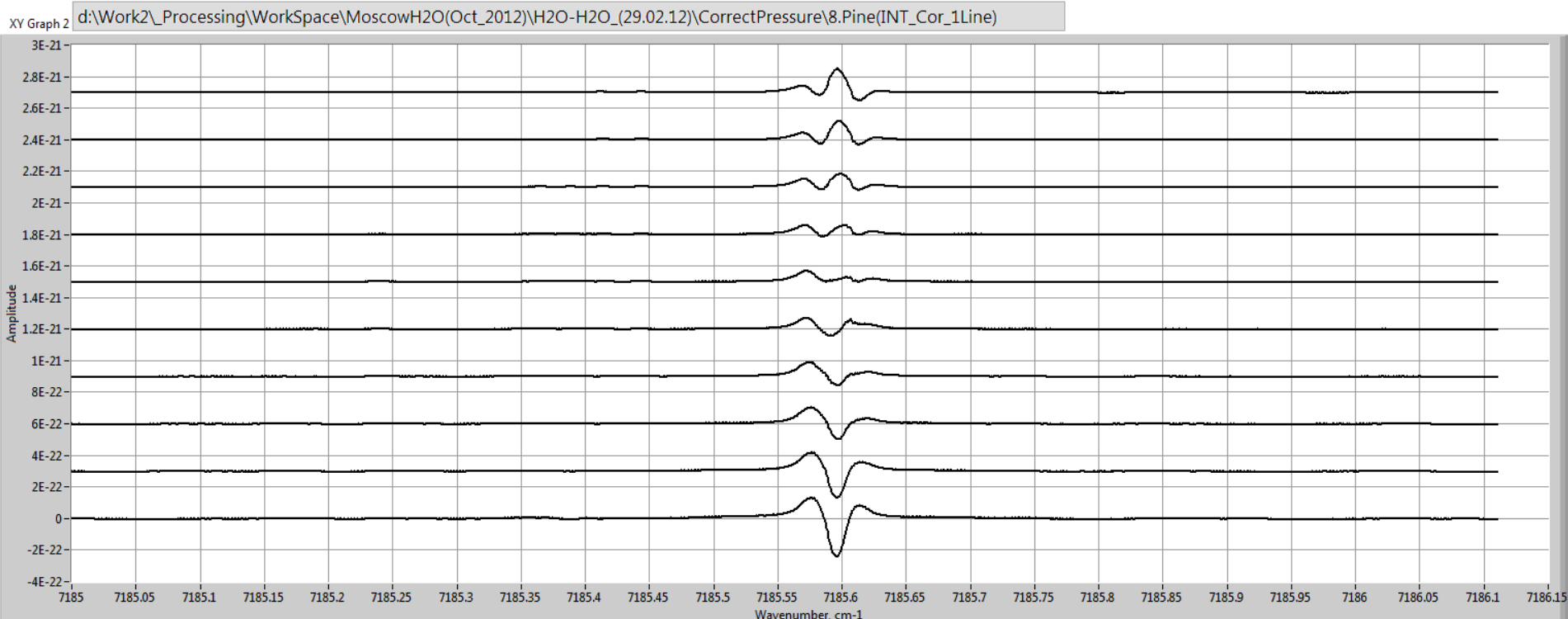
Корректировка давления H₂O из условия постоянства суммарной интенсивности (обработка каждого спектра отдельно, Раутиан-Собельман, 6 спектральных линий H₂O + 1 HDO)

Pressure Torr	Total Intensity	Pressure Torr
1.670728	6.612963	1.716597
2.344178	6.585673	2.398596
3.18487	6.635076	3.283251
4.181758	6.489576	4.216398
5.348539	6.482655	5.387094
7.01436	6.469313	7.050382
8.18699	6.480825	8.243677
9.521447	6.458882	9.554913
10.862529	6.398917	10.799504
12.36831	6.401352	12.301228
14.047637	6.42217	14.016884
16.327705	6.375041	16.172403
18.872874	6.383842	18.71917

$$\Delta S_{\text{total}} = 4\%$$

Результаты одновременной подгонки, продолжение

Модель из 5 линий, Rautian-Sobelman profile. (Описание суммы линий в районе 7185.596 одной линией)



XY Graph 2 d:\Work2_Processing\Workspace\MoscowH2O(Oct_2012)\H2O-H2O_(29.02.12)\CorrectPressure\8.Pine(INT_Cor_1Line)

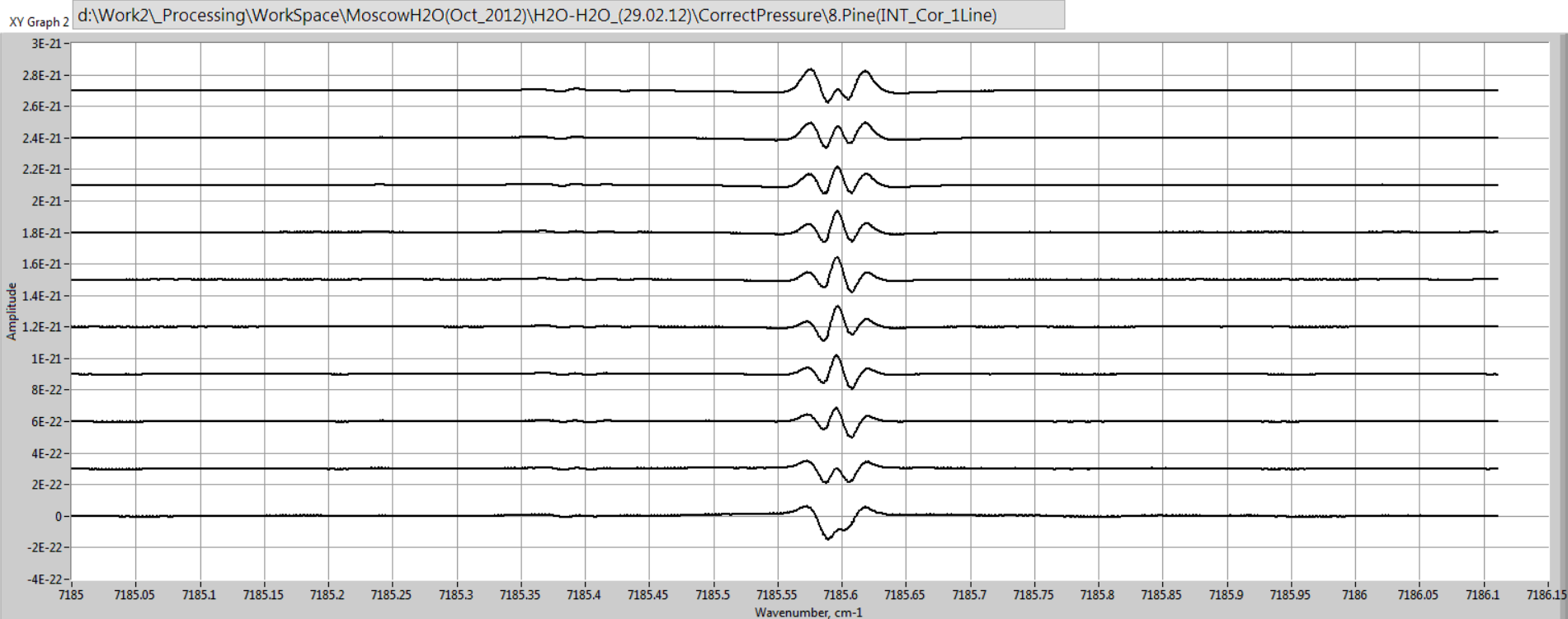
Wavenumber, Amplitude

7184.977299	0.005092	5.32E-25	0	0	0	0.402296	0.168248	-0.03499	0.402876	0	0
7185.392702	0.000115	4.1597E-23	0	0	0	0.357848	0.008204	0.006087	0.018189	0.048117	0.016416
7185.401417	0.000693	5.115986E-24	1.338507E-25	0	0	0.218951	0.061638	-0.172161	0.103375	0	0
7185.44163	0.000881	2.901305E-24	1.1986E-25	0	0	0.392051	0.048902	-0.032386	0.07119	0	0
7185.57931	0	0	0	0	0	0.30741	0	0.00573	0	0	0
7185.59628	0	0	0	0	0	0.29108	0	0.00701	0	0	0
7185.596493	3.141408E-6	5.953747E-22	8.725078E-26	0	0	0.166046	0.000187	0.010892	0.000225	0.02427	0.000361

Total intensity Voigt = 6.43157e-22 Total intensity RS = 6.45516e-22 $\Delta S = 0.37\%$

Результаты одновременной подгонки, продолжение

Модель из 6 линий, Voigt profile. (Описание суммы линий в районе 7185.5966 двумя линиями)



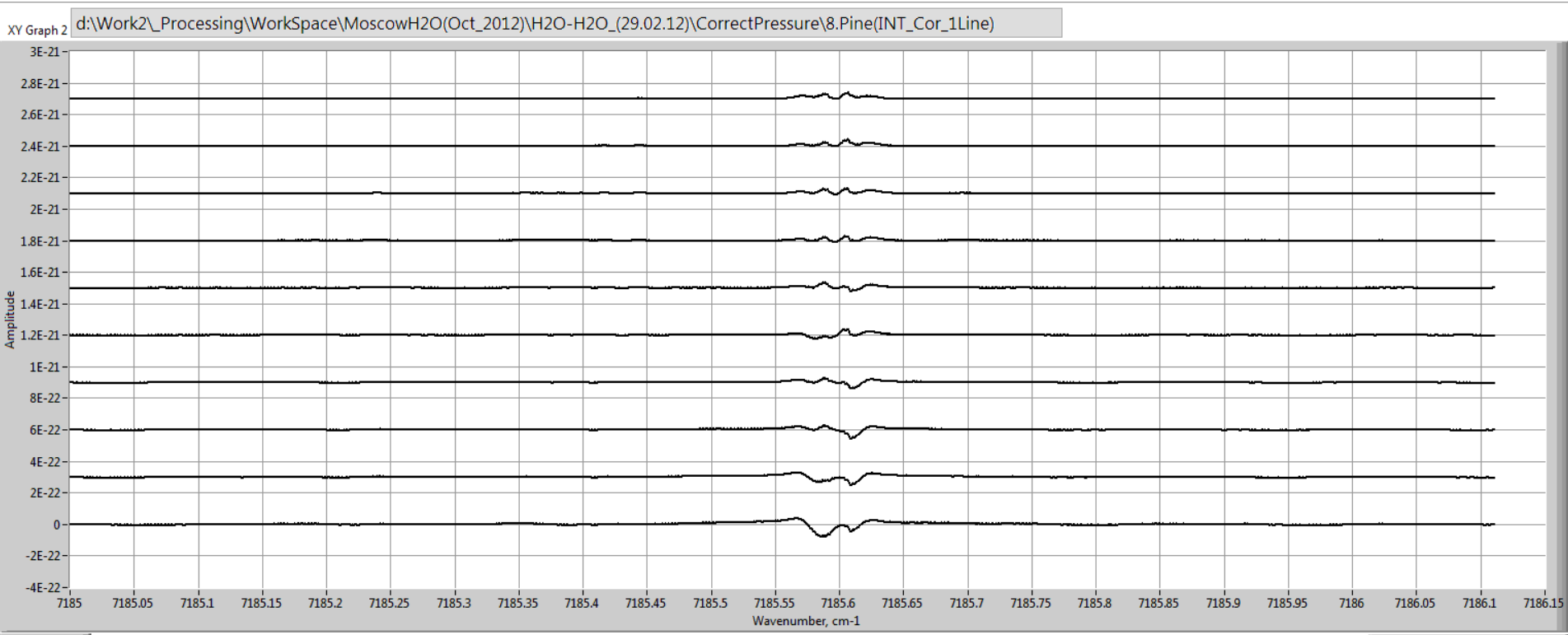
Wavenumber,

Amplitude

7184.9773	0.004521	5.32E-25	0	0	0	0.362349	0.146621	-0.026244	0.35247	0	0
7185.392611	0.000122	4.1597E-23	0	0	0	0.339911	0.008883	0.036255	0.014833	0	0
7185.402411	0.001012	5.15488E-24	1.06641E-25	0	0	0.357263	0.07894	-0.379148	0.123095	0	0
7185.441639	0.000804	2.832968E-24	1.060546E-25	0	0	0.350921	0.043467	-0.038121	0.062425	0	0
7185.57931	0	0	0	0	0	0.30741	0	0.00573	0	0	0
7185.595359	6.227341E-5	1.516523E-22	1.063126E-25	0	0	0.436536	0.002416	0.046837	0.003975	0	0
7185.59679	1.52715E-5	4.46842E-22	0	0	0	0.095657	0.00037	-0.000634	0.000853	0	0

Результаты одновременной подгонки, продолжение

Модель из 6 линий, Rautian-Sobelman profile. (Описание суммы линий в районе 7185.596 двумя линиями)



Wavenumber,
 Amplitude,

7184.977285	0.0018	5.32E-25	0	0	0	0.367418	0.058511	-0.026907	0.140576	0	0
7185.39204	0.000327	3.50446E-23	3.375997E-24	0	0	0.370433	0.006426	0.001847	0.009372	0.079274	0.013308
7185.398334	0.000924	1.176538E-23	3.375677E-24	0	0	0.253714	0.022223	-0.062701	0.025032	0	0
7185.44156	0.000318	2.944928E-24	4.383708E-26	0	0	0.381844	0.017278	-0.028776	0.025592	0	0
7185.57931	0	0	0	0	0	0.30741	0	0.00573	0	0	0
7185.593339	1.671369E-5	1.504741E-22	3.949525E-26	0	0	0.255815	0.00186	0.100273	0.002379	0.076478	0.001678
7185.597473	4.736765E-6	4.46842E-22	0	0	0	0.139875	0.000472	-0.019793	0.000629	0.022472	0.000372

Total intensity Voigt = 6.48611e-22 Total intensity RS = 6.4760e-22

Total intensity of 7 H₂O lines:

HITRAN 8.729838E-22, cm/mol

JQSRT 2012 8.709191E-22, cm/mol

ИОФ+ИОА 6.485217E-22+ 6.0 (1.8)E-26(HDO), cm/mol ?

$$k(\nu) = -1/L \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = S_{HDO} \cdot F(\nu_{HDO}) \cdot C_{HDO} + \sum_{i=0}^7 S_i \cdot F_i(\nu_i) \cdot C_{H_2O}$$

$$S_{HDO} = 1.573E-25, \text{ cm/mol};$$

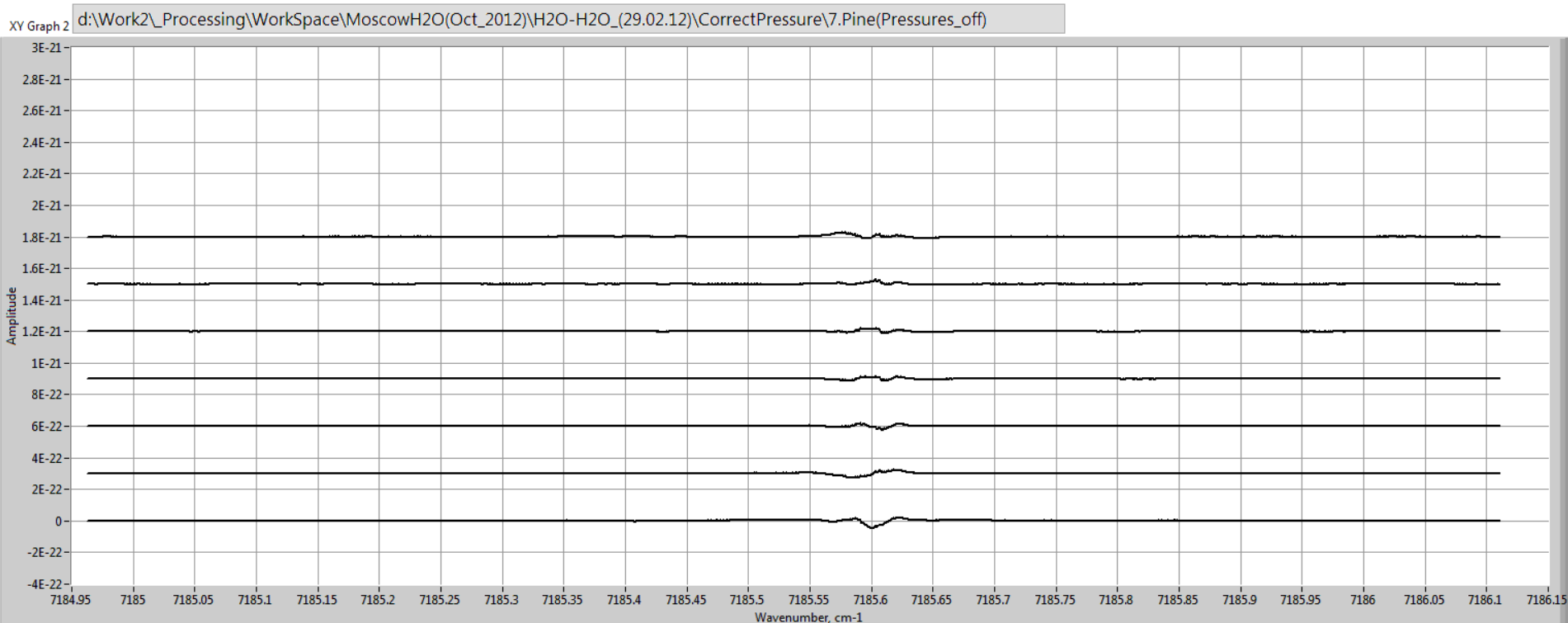
$$\sum_{i=0}^7 S_i = 8.709191E-22, \text{ cm/mol}$$

$$C_{HDO} + C_{H_2O} = 2.693e17 \text{ mol/cm}^3 \text{ (8.18Torr);}$$

$$C_{H_2O} / (C_{HDO} + C_{H_2O}) = 74.4\%$$

Результаты одновременной подгонки, продолжение

Модель из 7 линий H₂O + 1 линия HDO, Rautian-Sobelman profile. (Давления 8.18 – 18.87 Torr)



Wavenumber,	Amplitude											
7184.976979	0.002149	4.860053E-25	3.152945E-26	0	0	0.256889	0.058274	-0.002563	0.131013	0		
7185.2405	0	6.053176E-26	1.81062E-26	0	0	0.3	0	-0.032515	0.288758	0	0	
7185.392146	0.000355	3.6577E-23	3.503755E-24	0	0	0.370671	0.005981	0.004087	0.009456	0.078064	0.010709	
7185.398814	0.001129	1.042221E-23	3.50592E-24	0	0	0.252778	0.023701	-0.075432	0.026866	0	0	
7185.441604	0.000411	2.897066E-24	4.277176E-26	0	0	0.357839	0.012913	-0.018838	0.025924	0	0	
7185.575565	0.000573	2.697167E-24	1.162543E-25	0	0	0.119646	0.016563	0.05025	0.027649	0	0	
7185.596152	1.157654E-5	1.486073E-22	1.313428E-25	0	0	0.319406	0.001563	0.050189	0.00168	0.012421	0.002581	
7185.5966	0	4.46842E-22	0	0	0	0.120986	0.000345	0.002981	0.00029	0.020937	0.000398	

Total intensity RS = 6.4852e-22

Сравнение положений линий и интенсивностей GPI+IAO с данными JQSRT 2012

Wavenumber, cm ⁻¹ JQSRT 2012	Wavenumber, cm ⁻¹ GPI+IAO	Intensity, cm/mol JQSRT 2012	Intensity, cm/mol GPI+IAO
7184.9844	7184.9770(21)	6.301E-25	6.5(4)E-25
7185.2422	7185.240(2)	1.573E-25	2.3(7)E-25
7185.3944	7185.3921(3)	5.391E-23	4.9(4)E-23
7185.4005	7185.3988(11)	9.671E-24	1.4(5)E-23
7185.443	7185.4416(4)	3.822E-24	3.89(6)E-24
7185.5167	--	4.176E-28	--
7185.5771	7185.5756(5)	2.257E-24	3.62(15)E-24
7185.5961	7185.59615(1)	2.002E-22	1.995(3)E-22
7185.5966	7185.5966(1)	6.002E-22	6E-22
7185.6966	--	6.273E-26	--
7185.7328	--	8.505E-28	--
7185.847	--	4.56E-27	--

Сравнение положений линий, интенсивностей и коэффициентов самоширения GPI+IAO с данными HITRAN

Wavenumber, cm^{-1}	Wavenumber, cm^{-1} GPI+IAO	Intensity, cm/mol , HITRAN	Intensity, cm/mol GPI+IAO	γ_L , $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ HITRAN	γ_L , $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$ GPI+IAO			
7184.98398	7184.9770(21)	6.455E-25	6.5(4)E-25	0.333	0.257(58)	120	651	542
7185.24222	7185.240(2)	1.38E-25	2.3(7)E-25	0.465	0.3	002	414	423
7185.39427	7185.3921(3)	5.164E-23	4.9(4)E-23	0.435	0.371(6)	200	523	616
7185.40077	7185.3988(11)	1.049E-23	1.4(5)E-23	0.301	0.252(23)	101	954	955
7185.44255	7185.4416(4)	3.873E-24	3.89(6)E-24	0.42	0.358(13)	101	808	725
7185.577	7185.5756(5)	1.13E-23	3.62(15)E-24	0.429	0.120(16)	200	616	523
--	7185.59615(1)	--	1.995(3)E-22	--	0.319(2)	--	661	660
7185.59731	7185.5966(1)	7.947E-22	6E-22	0.195	0.1209(4)	101	660	661

Влияние структуры спектра, формы контура на точность описания спектров поглощения H_2^{16}O в диапазоне давлений $0.002 \div 0.0236$ атм при многоспектральной обработке

- **Различия в суммарных интенсивностях и интенсивностях наиболее сильных линий при описании спектра различным числом линий и моделями контурами Фойгта и Раутиана-Собельмана составляют $\sim 0.3 \div 0.83\%$.**
- **Форма контура наиболее сильных линий оказывает значительное влияние на спектроскопические параметры близкорасположенных слабых линий - смещения центров линий при описании контурами Фойгта и Раутиана-Собельмана достигает $0.001 \sim 0.006 \text{ см}^{-1}$, а коэффициентов уширения 2 и более раз.**
- **Описание суммы сильно перекрывающихся линий в районе $7185.5966 \text{ см}^{-1}$ одной линией, (Фойгт или Раутиан-Собельман), приводит к несимметричным невязкам (residual).**

Результаты

- С отношением сигнал/шум $\sim (4\div 8)\cdot 10^3$ диодным лазерным спектрометром зарегистрированы спектры поглощения H_2O
- С использованием многоспектральной обработки определены параметры контуров модельного спектра, описывающего с погрешностью менее 0.2% экспериментальный спектр водяного пара в диапазоне 8 – 18 Топ
- Впервые экспериментально разрешены переходы на квазивыврожденные уровни Q6 (101) - ?

**Работа выполнена при поддержке программы ОФН
РАН, проект 3.9.4. (эксперимент) и ООО “Брукер”
(разработка программного пакета), гранта РФФИ,
проект 10-05-00764-а.**

*Авторы выражают благодарность С.Н. Михайленко и О.В. Науменко
за представление расчетных данных и полезные консультации*

Благодарю за внимание

Результаты подгонки спектра H_2O ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 12 \text{ Torr}$), различными контурами

